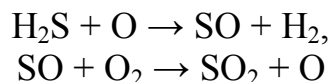


1 РОЗРАХУНОК ВИКИДІВ ПРИ ЗГОРЯННІ ПАЛИВА

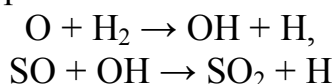
При згорянні палива, в якому присутня залишкова, кількість органічних та неорганічних сульфідів, сірка перетворюється на SO_2 та SO_3 , які потрапляють в атмосферу. При спалюванні вугілля утворюється близько 70% від загальної кількості діоксиду сірки, що надходить у атмосферу у всьому світі. Вміст сірки у вугіллі в залежності від родовища змінюється у широких границях. Звичайно масова доля сірки у вугіллі складає 1,0 – 4,0 % [8].

Співвідношення кількості органічних та неорганічних сульфідів у вугіллі змінюється від 4:1 до 1:3 при середньому співвідношенні 2:1 [9]. Неорганічна сірка присутня в основному у вигляді дисульфідів та сульфатів. Після подрібнення: вугілля частина цих мінеральних сполук може бути видалена механічними методами. Органічна сірка зв'язана з вуглеводневою матрицею вугілля та знаходиться у вигляді сульфідів та похідних тіофену. Органічні сполуки сірки можуть бути видалені тільки газифікацією.

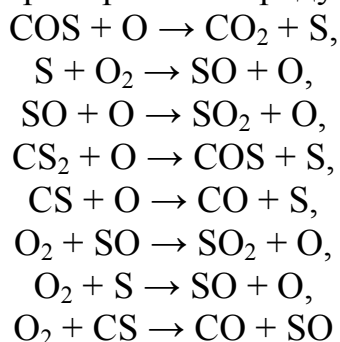
При нагріванні вугілля відбувається випар органічних речовин та в меншому ступені неорганічних сполук, при цьому утворюються H_2S , деяка кількість CS_2 , COS , домішки похідних тіофену, тіоли та органічні сульфіди. Основними стадіями, які протікають при згорянні сірководню, є перетворенню H_2S та SO_2 за рівняннями [9]:



Після витрати сірководню концентрація атомів кисню збільшиться та відбудеться утворення гідроксильних радикалів, які приймають участь у подальшому окисленні сполук сірки:



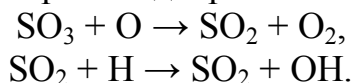
Дослідження процесу спалювання COS показали, що ця сполука перетворюється на CO , SO_2 та CO_2 [10, 11]. Аналогічно продуктом спалювання CS_2 є CO , який утворюється через проміжні продукти COS та CS :



Триоксид сірки представляє собою важливий проміжний продукт ланкового окислення сірки, який приводить до утворення сірчаної кислоти та сульфатів. Триоксиду сірки при спалюванні вугілля утворюється по реакції:



При високих температурах триоксид сірки може вступити в реакції:



Низький вміст триоксиду сірки у газах, які утворюються при згорянні,

зв'язаний із співвідношенням швидкостей утворення та витрати його за реакціями, які приведені вище.

Розглянемо приклад розрахунку викидів при згорянні палива при енергетичному блоці 200 МВт, питомій витраті палива (антрацит) - 320 г/кВт*год, калорійності палива - 4200 ккал/кг, зольності палива – 25%, вміст сірки у паливі – 3,5%.

Як вже згадувалося, сірка, що присутня у паливі може бути у трьох модифікаціях — сірка піритна, сірка органічна та сірка сульфатна. Всі ці сполуки сірки неоднаково приймають участь у процесі забруднювання навколишнього середовища. Сірка сульфатна, тобто сірка, зв'язана у вигляді SO_4^2 з неорганічними елементами (магнієм, залізом, кальцієм) при згорянні палива переходить у шлак, шлам та попіл. Вона практично не бере участі у потенційно кислих сполуках сірки. Потенційно кислі сполуки сірки - це сполуки піритної та органічної сірки, витрату яких при згорянні палива можна визначити за формулою:

$$G_{SO_2} = \frac{G_{РП} * 2 * (S_{ОРГ} + S_{ПР})}{100 * a}, \quad (1.1)$$

де $G_{РП}$ - витрата реального палива;

a - коефіцієнт, що враховує вологість палива; $a = 1$, якщо паливо сухе;

$S_{ОРГ}$ та $S_{ПР}$ - вміст в паливі відповідно органічної та піритної сірки.

Витрату реального палива можна визначити за формулою:

$$G_{РП} = G_{УП} * \frac{Q_{НУП}^P}{Q_{НРП}^P}, \quad (1.2)$$

де $Q_{НУП}^P$ - калорійність умовного палива, $Q_{i oi}^D = 7000$ ккал/кг;

$Q_{НРП}^P$ - калорійність реального палива;

$G_{УП}$ - витрата умовного палива.

Споживання умовного палива визначається за формулою:

$$G_{УП} = \tau * B * N * 10^{-6}, \quad (1.3)$$

де τ - час роботи енергетичного обладнання, години;

B - питома витрата палива, г/кВт*год;

N - електричне навантаження теплоелектростанції.

$$G_{УП} = 720 * 320 * 10^3 * 200 * 10^{-6} = 46080 \text{ т/міс} = 64 \text{ т/рік};$$

$$G_{РП} = 46080 * \frac{7000}{4200} = 76800 \text{ т/міс} = 106,67 \text{ т/рік}$$

$$G_{SO_2} = \frac{76800 * 3,5 * 0,9 * 2}{1 * 100} = 4838,4 \text{ т/міс} = 6,72 \text{ т/рік}.$$

Для оцінки кількості золи, яка буде викидатися при згорянні палива, треба знати зольність палива. Більша частина золи, яка отримується після виробітки електроенергії має вигляд летючої золи (95%), а 5 % потрапляє в шлак. Летюча зола представляє собою високодисперсну сполуку оксиду кремнію з оксидами заліза, кальцію та магнію. Кількість золи можна визначити за формулою:

$$G_{ЛЗ} = \frac{G_T * A * \beta}{100}, \quad (1.4)$$

де G_T - кількість палива, що згоряє;

A - зольність палива, $A = 25\%$;

β - доля летючої золи, $\beta = 0,95$.

$$G_{ЛЗ} = \frac{76800 * 25 * 0,95}{100} = 18240. \text{ т/міс} = 25,3 \text{ т/рік}$$

Об'єм: димових газів, які утворюються при згорянні заданої кількості палива, визначається за формулою:

$$V_{ДГ} = V * G_{РП}, \quad (1.5)$$

де V - повний об'єм димових газів на 1 кг палива, що згоряє, $V = 7,54 \text{ м}^3/\text{кг}$.

$$V_{Г} = 7,54 * 106,67 * 10^3 = 804292 \text{ м}^3/\text{рік} = 8,04 * 10^5 \text{ м}^3/\text{рік}.$$

2 ХАРАКТЕРИСТИКА РІЗНОМАНІТНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВГД ДІОКСИДУ СІРКИ

2.1 Очищення палива

Сірка присутня у вугіллі у двох основних формах органічній та піритній. В органічній формі сірка хімічно зв'язана з вуглецем вугілля на молекулярному рівні, тому вона може бути видалена, якщо зв'язки будуть розірвані в результаті хімічних процесів. Сірка у формі піриту (мінералу) присутня у вугіллі у вигляді дискретних частинок, які розподілені по всій структурі вугілля. Піритна сірка може бути видалена із вугілля фізичними методами [9, 12, 13].

Фізичне очищення

Фізичне очищення вугілля застосовують для того, щоб зменшити вміст у цьому золи та сірки і таким чином, зменшити потенційні викиди SO_2 , які утворюються при згорянні палива. Фізичне очищення вугілля, яке інколи називають вимиванням, представляє собою процес подрібнення вугілля до такого стану, коли матеріал, що вкраплюється, звільняється із структури вугілля. Потім мінеральні та вугільні частки розподіляють методами, які ґрунтуються на різниці в їх щільності або поверхових властивостях. Ступінь десульфурації в результаті подрібнення та розподілення в результаті різниці у щільності залежить від вмісту сірки у вугіллі, форми сірки, а також від матеріалів, що використовуються для приготування вугілля. В результаті очищення потенційні викиди діоксиду сірки при спалюванні вугілля можуть бути зменшені на 10 - 50% в залежності від різновиду вугілля та процесів його обробки.

Фізичні методи очищення вугілля основані на розподіленні з використанням різниці по відносній щільності або поверховим властивостям. Для розподілення, яке ґрунтується на відносній щільності, використовуються гідравлічні очищувачі, сепаратори щільного середовища та повітряні збагачувачі [9, 14]. Серед гідравлічних очищувачів найбільш широко використовуються відсаджувальні машини, гідроциклони та збагачувальні майданчики. Із них найбільш широко використовуються відсаджувальні машини для очищення вугілля. Ці машини застосовують для видалення мінеральних речовин, а також відходів процесу добування від крупних та середніх шматків вугілля. Дія відсаджувальних машин ґрунтується на періодичних гідравлічних пульсаціях, в результаті чого у шарі вугілля та жильної породи утворюються пласти. Більш важкі матеріали відходів видаляються із дну шару, а чисті частинки вугілля - із верхньої частини шару. За допомогою відсаджувальних машин можна проводити попередню обробку великої кількості вугілля при невисокій вартості процесу, але не можна з великою ефективністю виділяти органічні частинки вугілля від мінеральних частинок, у яких відносна щільність майже така ж. Якщо у суміші є велика кількість піритного вугілля та речовин, які близькі за щільністю, то ефективність видалення сірки може бути досить низькою.

Столи мокрого збагачення (столи Дейсера) представляють собою вібраючі ребристі поверхні, на які подається суспензія вугілля. Розподілення

вугілля по фракціям відбувається вздовж поверхні; в результаті в різних місцях поверхні стола опиняються відносно різна кількість вугільних та мінеральних частинок різного розміру та відносної щільності. Збагачувальні столи використовують, як правило, для вимивання частинок вугілля середніх та малих розмірів (середній діаметр 9,5 – 0,075 мм). Хоча ефективність столів достатньо висока, вони потребують великих площ для розміщення у порівнянні з гідроциклонами тієї ж продуктивності.

Гідроциклони використовують для обробки вугільних часток середніх та малих розмірів. Однак, вони потребують великої кількості води та відходи містять в собі велику кількість невиданого вугілля, яке треба видалити при подальшій обробці. Незважаючи на ці недоліки, циклони отримали досить широке поширення, тому що вони можуть оброблювати велику кількість продукції при відносно невисоких капітальних вкладеннях.

Сепаратори щільного середовища включають ємності, в яких це середовище знаходиться, та циклони щільного середовища. Основна маса вугілля при обробці його в сепараторах щільного середовища відбувається в суспензії магнезиту. Камери з щільним середовищем представляють собою статичні ванни, в яких відбувається розподілення частинок, завдяки різниці щільностей. Для грубих частинок вугілля розміром більше 6,3 мм ефективність розподілення та енергія очищеного вугілля складає 95 - 99%. Для відмивання частинок вугілля середніх та малих розмірів використовують циклони: щільного середовища. Гарне видалення вугільних та мінеральних частинок може бути досягнуте для всіх частинок розміром більше 0.6 мм. При розмірі частинок менше 0,3 мм ефективність розподілення різко знижується [15].

До розподілення, яке ґрунтується на поверхових властивостях відноситься пінна флотація та масляна агломерація. Пінна флотація використовується для очищення мілкового вугілля з розміром частинок менше 0,6 мм. Суспензію сильно подрібненого вугілля та мінеральної речовини спінюють у присутності повітря та води з невеликою кількістю реагенту, що сприяє утворенню маленьких повітряних бульбашок, які підхоплюють гідрофобні частинки вугілля та виносять їх на поверхню. Очищені у піні частки вугілля видаляються із верхньої частини відсіків, а гідрофільні мінеральні речовини опускаються на дно, звідки їх потім видаляють. Бітумінозне вугілля з низьким вмістом летючих легше піддається флотації, ніж з високим їх вмістом. Важче за все піддається флотації антрацит, потім йде бітумінозне вугілля та лігніт [16].

Флотацію в першу чергу використовують для того, щоб видалити золу із подрібненого вугілля. Але її широко не застосовують для видалення піритної сірки із вугілля, що пояснюється тим, що поверхові властивості вугілля та піриту суттєво не відрізняються та потребується використання спеціальних депресантів або інша попередня обробка [17]. Середнє зменшення золи при флотації в камерах - 65 - 81%, піриту - 48 - 65% [17, 18].

В методах масляної агломерації використовують рідини, які не змішуються з водою, - вуглеводні, які дозволяють змочувати вугільні частинки та агрегувати їх. Маленькі гідрофільні мінеральні частинки залишаються у

суспензії, а найбільш крупні агрегати масляно-вугільного складу відділяються. Методи масляної агломерації перспективні для видалення мілких частинок вугілля і особливо для селективного виділення піриту [9, 17].

Традиційне фізичне очищення вугілля саме по собі не може забезпечити виконання вимог стандартів по відношенню до кількості викидів SO₂. Але в деяких випадках фізичне очищення вугілля разом з десульфурацією димових газів із димоходу може опинитися найбільш ефективним: та економічним методом.

Електростатичне та магнітне очищення

Ці методи є найбільш важливими, тому що з їх допомогою можна очищувати дуже маленькі частинки вугілля (розміром 0.075 мм), при цьому можуть звільнюватися різноманітні домішки.

Електростатичне очищення вугілля в багатьох випадках залежить від електрофізичних властивостей частинок, їх розміру, поверхневої вологості, форми, конструкції сепаратору та категорії вугілля [15]. При використанні електростатичних методів для очищення вугілля з високим вмістом сірки вміст сірки на одиницю енергії, що при цьому виділяється, зменшується на 37 - 68%, зменшення кількості золи на одиницю теплової енергії для того ж вугілля складає 25 - 59% [9, 19].

Для магнітного розподілення використовуються сепаратори з високим магнітним градієнтом, а також попередня обробка вугілля, яка дозволить здійснити процес за допомогою традиційних магнітних сепараторів. Більша частина піриту може бути видалена, але відбувається значна втрата вугілля. Крім того, вартість попередньої підготовки вугілля для магнітної сепарації та наступної обробки сепарованого вугілля набагато більше, ніж самої магнітної сепарації,

У 1990 р. були проведені дослідження по розробці технології десульфурації енергетичного вугілля Криворізької ГРЕС перед його спалюванням. Були розроблені та використані у лабораторних та промислових умовах варіанти технологічних схем збагачення та десульфурації вугілля з використанням магнітних методів. При магнітному збагачення вугільного пилу Криворізької ГРЕС його зольність знизилася з 29,6 до 13,2%, сірка загальна - з 2,69 до 1,71%.

Магнітно-флотаційна схема збагачення Криворізького вугілля дозволяє виділити низькозольний та низькосірчаний концентрат (відповідно 9.9 та 1,83%) при його виході 67,75%. При цьому отримано 12,8% низькозольних відходів (зольність 85,5%) та промпродукт зольністю 41,3% (вміст загальної сірки 5,15%).

Гравітаційно-флотаційно-магнітна схема збагачення вугільної шихти Криворізької ГРЕС передбачає відокремлене збагачення гравітаційними методами класу + 3,0 мм та флотаційними класу – 3,0 мм. Гравітаційні та флотаційні концентрати прямують після подрібнення на магнітну сепарацію В результаті досліджень для вугілля марки Т виділився низькозольний та низькосірчаний концентрат зольністю 7,47%, сіркою загальною 1,88% та сіркою піритною 1,04%. Вихід хвостів склав 28,68% зольністю 74,47%, сіркою

загальною 3,87%, видобуття в хвості золи та сірки загальної відповідно склало 71,06% та 38,94%. В результаті магнітної сепарації із концентратів Гравітаційно-флотаційної схеми був виділений високосірчаний промпродукт із вмістом золи 34,72%, сірки загальної 5,08%, сірки піритної - 4.21%. Отриманий концентрат є висококалорійним паливом, із якого здобуто 85% золи та 60% сірки загальної. При цьому калорійність палива збільшується з 4800 ккал до 6350 ккал.

Розроблені схеми збагачення та десульфурації енергетичного вугілля дозволяють знизити викиди сірчаних газів в атмосферу на 200000 т/рік (65 - 70%), знизити корозію та зношування котельного обладнання, зменшити витрати на транспортування, підвищити потужність енергоблоків на 15 - 20% за рахунок зниження зольності палива до 9 - 12%. Дослідження розподіленню таких шкідливих елементів як ртуть, свинець та миш'як у продуктах магнітної сепарації показали можливість зниження викидів їх в атмосферу на 55 – 70%. Результати досліджень можуть використовуватися при створюванні високопродуктивного сепаратора для десульфурації енергетичного вугілля.

Хімічне очищення

Процеси хімічного очищення обмежені можливістю достатнього подрібнення вугілля та протікання реакцій з мілкими частинками при участі хімічних реагентів або без них при певних температурах та тисках. Сірка, яка міститься у вугіллі, перетворюється на елементарну сірку або сполуки сірки, які можуть бути видалені із структури вугілля. Найбільш вдалі процеси мають такі характеристики:

- 1) розчинення більшої частини мінеральної та органічної сірки;
- 2) перетворення сірки у форми, які можна легко видалити із структури вугілля;
- 3) мінімальні втрати енергії вугілля та мінімальна вартість його обробки.

Найбільш перспективними методами з точки зору зниження загального вмісту сірки є обробка лужними рідинами. Важливу додаткову роль при очищенні грають механізми термічного розкладу вугілля.

При обробці окисленням використовують повітря, кисень, хлор, азот або сульфат заліза. При найбільш ефективній лужній обробці використовують водні розчини та розплави гідроксиду натрію, кальцію або калію [17, 20]. Найбільш ефективні процеси забезпечують перетворення більше 95% сірки, піриту та більше 50% органічної сірки у форми, яка піддається видаленню. Органічна сірка присутня в багатьох функціональних формах, а гетероциклічні групи, які вносять великий вклад у загальний вміст органічної сірки, опираються хімічному впливу, поки не зруйнується структура вугілля, що потягне за собою втрату хімічної енергії.

До найменш вивчених сторін хімічного очищення вугілля відноситься видалення: або вимивання звільнених в результаті сірки та золи, а також реагентів із структури, що прореагувала. Видалення цих складових із структури вугілля та наступне видалення води, а також осушення вугілля можуть опинитися найбільш коштовними в усьому процесі хімічного очищення вугілля від сірки [9, 21].

Очищення вугілля не можливе без видалення води, для чого використовують віброуючі сита, центрифуги, вакуум-фільтри або фільтри, які працюють під тиском. Інколи використовують термічне осушування для зменшення маси вугілля, що транспортується, а також для збільшення теплоти згоряння; однак завдяки тому, що вартість осушування досить велика, а також у зв'язку з необхідністю задовольнити нормативи на викиди забруднень в атмосферу, термічне осушення замінюють фізичним, використовуючи вакуум-фільтри або фільтри, що працюють під тиском.

2.2 Суха технологія очищення димових газів від діоксиду сірки

Димові гази очищуються реакцією газоподібних забруднювачів (SO_2 , HCl , HF та SO_3) з сухим сорбентом, який додається шляхом вприскування. Продукти, що отримуються в процесі очищення видаляються як сухі солі за допомогою пиловловлювача (фільтру).

Вапно ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), вапняк (CaO) та доломіт ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) використовуються як присадки. Вони можуть додаватися у паливо, додаткову повітря та над областю згоряння. При цьому перша можливість додаванню присадок у паливо використовується досить рідко або взагалі не використовується.

Рисунок 2.2 показує принципову схему очищення димових газів з використанням сухого методу [22, 23].

Додатковими компонентами процесу очищення є:

- склад для зберігання присадок та / або продуктів та буферний бункер;
- система вприскування та дозування.

Система вприскування та дозування призначена для розподілення присадок та створювання постійної та гомогенної течії присадок та димових газів. Кількість форсунок та рівнів вприскування залежить від специфічних умов котлу, наприклад, може використовуватися сажа, яка утворюється у процесі згоряння палива. Швидкість вприскування (більше за 60 м/с) потрібно регулювати для того, щоб струмінь присадки (абсорбенту) мав можливість битися об поверхню стін топки.

Абсорбент вприскується разом з постійною кількістю повітря у топку, де дисперсні частинки вступають до контакту з димовим газом. Діоксид сірки реагує з сухими твердими частинками абсорбенту, при цьому цей процес залежить від наступних параметрів:

1) температура димового газу. Максимальна швидкість реакції для вапна та вапняку складає 850 °C. Сорбент додається головним чином при температурі 800 – 1000 °C. На поверхні присадки утворюється окалина при температурі вище 1250 °C, крім того сама присадка може реагувати з золою. Як результат, ефективність видалення SO_2 зменшується. Ось чому температура димових газів не повинна перевищувати 1250 °C на стадії вприскування. Присадки самі по собі зменшують температуру в котлі на 60 °C, при цьому їх ефективність підвищується на 20% [22];

2) час, за який відбувається реакція присадок з діоксидом сірки. Головним чином, він не перевищує 1-2 секунди у границях температур, при яких відбувається ця реакція [22];

3) тип присадки та розмір її частинок. У порівнянні з карбонатом кальцію гідроксид кальцію має більшу специфічну поверхню та реакційність. Завдяки мінімізації енергії, яка використовується для розмелювання та максимізації специфічної поверхні, розмір частинок гідроксиду кальцію будуть складати 5 мкм. При використанні карбонату кальцію діаметр частинок буде складати 20 мкм [22];

4) якість присадки. Ефективність видалення залежить головним чином від вмісту сірки у паливі та навантаження котлу. Рисунок 2.1 показує вплив на ці параметри ефективності видалення SO_2 .

Робоче молярне значення відношення Ca/S складає 2-4,5, завдяки чому ефективність видалення діоксиду сірки дорівнює 50%. Підвищення значення відношення Ca/S , тобто збільшення кількості присадки, приводить до значного зниження рівня температури та потужності котлу. Тому підтримання значення Ca/S на рівні вище за 4,5 необхідно [22].

Склад шлаку не залежить від присадки, тому що присадка та продукти реакції виносяться з димовими газами.



Рисунок 2.1 - Вплив сорбенту та навантаження котлу на абсорбційну ефективність діоксиду сірки

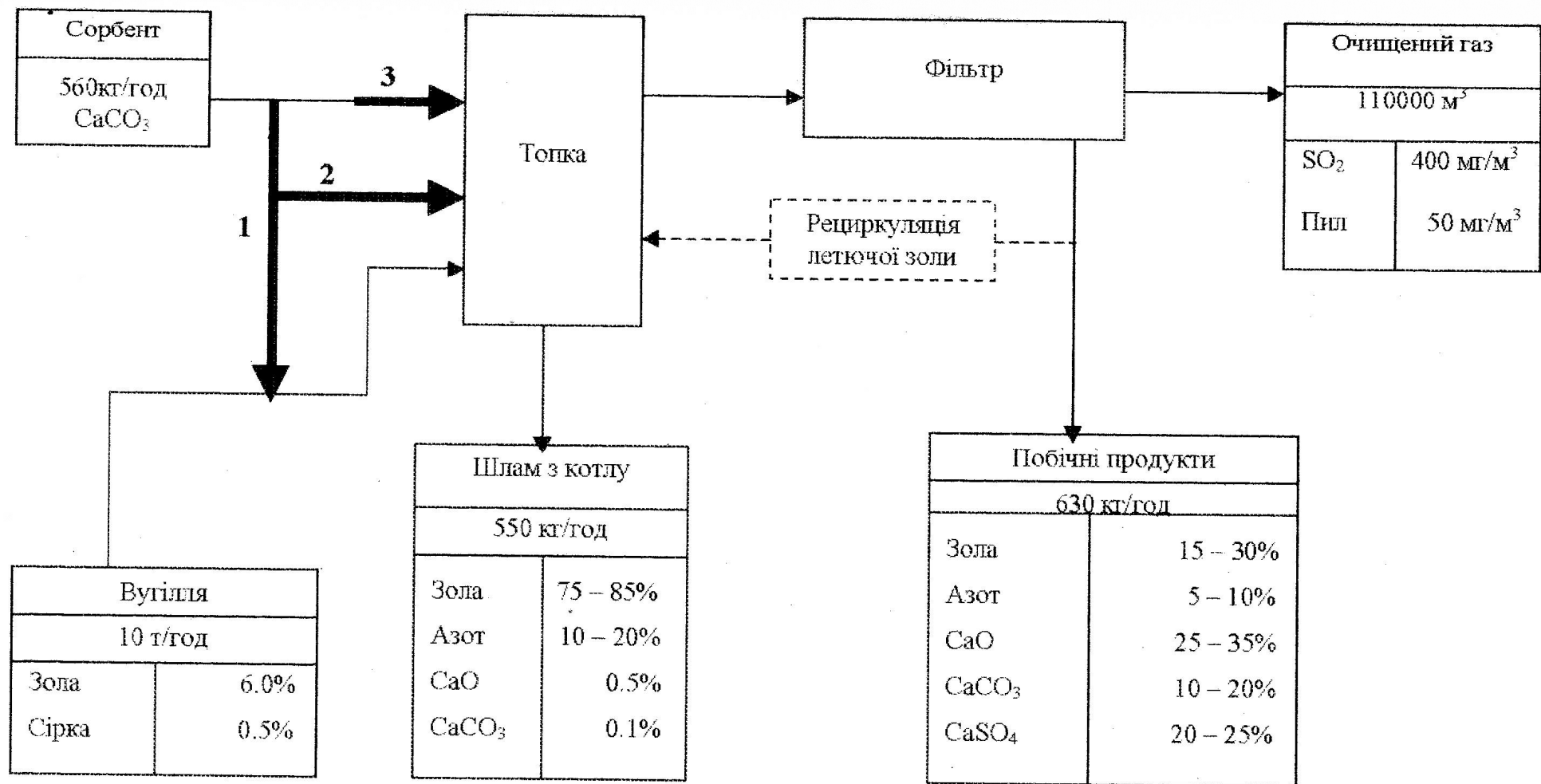


Рисунок 2.2 – Принципова схема очищення димових газів від діоксиду сірки з використанням сухого методу

- 1 – додавання присадки до палива
- 2 – додавання додаткового повітря
- 3 – додавання над площею горіння

Побічні продукти, сульфат кальцію, карбонат кальцію та сорбент, який не прореагував, видаляються за допомогою пиловловлювачів. Звичайно в якості пиловловлювачів використовують електрофільтри, деякі з яких не треба поліпшувати у зв'язку з тим, що вони можуть працювати з додатковою кількістю твердих частинок. Перед тим, як потрапити до димової труби димові гази потрібно повторно нагріти.

Частина побічних продуктів (до 50%) можна рециркулювати в котел для підвищення ефективності присадок, тобто для зниження складу присадки, що не прореагувала.

Зола, яка входить до складу побічного продукту, головним чином залежить від золи, яка входить до складу палива. Залишок побічного продукту (40-80% за вагою) складають солі кальцію, кількість якого залежить від робочих умов та операційних параметрів сухого процесу очищення.

Таблиця 2.1 - Склад побічного продукту сухого методу очищення

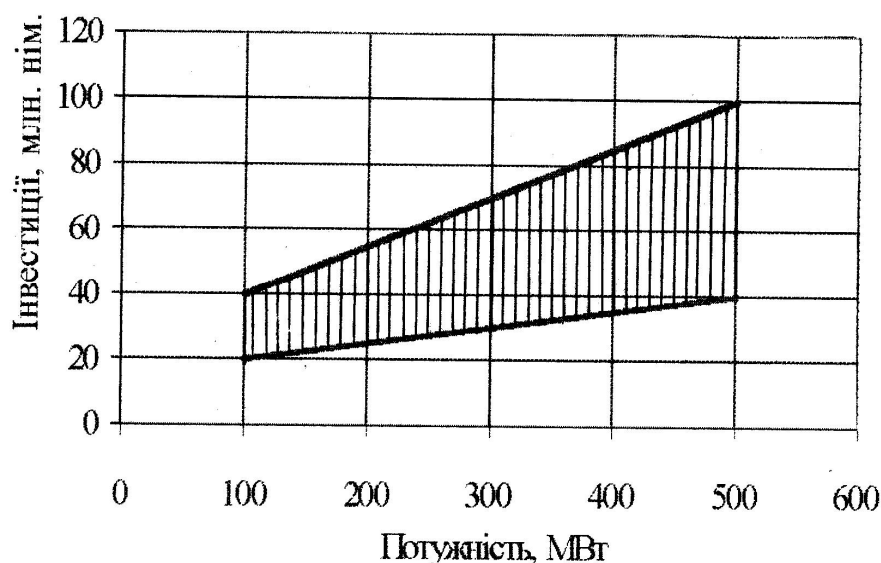
| Фаза сорбенту | CaCO ₃ | Ca(OH) ₂ |
|-------------------|-------------------|---------------------|
| Летюча зола | 20-40 | 25-50 |
| CaCO ₃ | 10-20 | 5-15 |
| CaSO ₄ | 20-25 | 25-30 |
| CaO | 25-35 | 25 - 35 |

На сьогодні побічний продукт сухого методу очищення димових газів від SO₂ може використовуватися як:

- матеріал для будівництва доріг;
- нейтралізуючий агент у промислових процесах

Параметри, які характеризують сухий процес очищення димових газів показані в таблиці 2.2.

Зміни навантаження котлу та температури у топці мають негативний вплив на ефективність видалення діоксиду сірки. Для того, щоб уникнути такого впливу присадки повинні вприскуватися на різних рівнях, згідно з навантаженнями котлу. Сухий метод очищення знижує ефективність котлу щ 0,7-1,0%.



Рисунк 2.3 – Інвестиції для сухого методу очищення димових газів від

SO₂.



Рисунок 2.4 – Загальні кошти для сухого методу очищення димових газів від SO₂.

Таблиця 2.2 — Характеристичні параметри сухого процесу очищення димових газів від діоксиду сірки

| Параметр | Одиниця виміру | Числове значення |
|---|---|---|
| Вміст сірки у паливі | % | 0,5-1 |
| Витрата димових газів | м ³ /год | До 300000 |
| Значення відношення Ca/S (ефективність видалення SO ₂ 50%) | - | Ca(OH) ₂ : 2-2,5 CaCO ₃ : 2,5-3,5 Доломіт: >3,5 |
| Ефективність видалення SO ₂ | % | Максимально 50% |
| Витрата енергії | кВт/МВт | Приблизно 1,0 |
| Ефективність | % | Більше 98 |
| Побічний продукт | кг побічного продукту / кг осадженого SO ₂ | 5-8 |

Інвестиції для сухого методу очищення димових газів від діоксиду сірки (рисунок 2.3) містять в собі, головним чином, інвестиції на:

- системи дозування та вприскування;
- вентилятори для подачі димових газів;
- пиловловлювачі;
- системи для видалення побічних продуктів (система транспортування, силосні башти та ін.).

Загальні кошти на більшість устаткувань з високою витратою димових газів містять в собі кошти на сорбенти (до 50% загальної кількості коштів) та кошти для видалення побічних продуктів (до 40%) [22, 23].

Летюча зола, продукти реакції та присадка, що не прореагувала, видаляються разом, тому склад палива (Cl, F, важкі метали) та присадки (наприклад, силікати) прямо впливає на склад побічного продукту. Системи

дозування та вприскування повинні встановлюватися в залежності від специфічних умов котлу, завдяки тому, що особливості спалювання палива у топці котлу та розподілення сорбенту по димовим газам можуть привести до зменшення ефективності видалення діоксиду сірки.

2.3 Напівсуха технологія очищення димових газів від діоксиду сірки

Напівсуха технологія призначена для очищення димових газів від таких газових забруднювачів, як діоксид сірки (SO_2), триоксид сірки (SO_3), хлористого водню (HCl), фтористого водню (HF), шляхом проходження реакції із суспензією вапна у абсорбері, негашене вапно (CaO) використовується як сировинний матеріал, який змішується з технічною водою для отримання абсорбційної суспензії.

Процес очищення димових газів з використанням напівсухої технології будується на чотирьох операційних одиницях (рисунки 2.5):

- 1) фільтр для попереднього очищення від пилу;
- 2) ємність, що живить абсорбер;
- 3) абсорбер;
- 4) головний пиловловлювач.

Крім того, устаткування для очищення має такі частини, як ємності для вапна та побічних продуктів, систем) вприскування суспензії, систему транспортування та апарати дозування.

Фільтр для попереднього очищення від пилу не є необхідним. Він потрібен у випадку, якщо треба утилізувати летючу золу та/ або побічні продукти. Однак, перевага фільтру для попереднього очищення димових газів від пилу в видаленні з них грубої золи.

Побічний продукт, що рециркулюється, додається в суспензію, яка знаходиться у ємності, що живить абсорбер. А потім ця суспензія з підживлювальної ємності надходить у розпилювальний абсорбер.

Суспензія вапна вприскується до розпилювального абсорберу за допомогою системи розподілення (ротаційні диски, системи форсунок). Крапельки суспензії змішуються з гарячими димовими газами. За допомогою спеціальних розподільвачів димових газів, які є важливою вимогою для підтримування достатньої ефективності видалення діоксиду сірки, відбувається гарне змішування крапельок абсорбуючої суспензії з димовими газами. Температура димових газів на вході в абсорбер звичайно змінюється в границях 120-160 °C [22].

Рідинна фаза у суспензії, яка зростає абсорбер, випарюється протягом часу її знаходження у розпилювальному абсорбері, завдяки чому димові гази охолоджуються до температури 65-80 °C в залежності від типу абсорберу та його роботи. Тому немає необхідності нагрівати димові гази ще раз.

Час знаходження суміші в абсорбері звичайно складає 10-50 секунд. Частина сухого та дрібнозернистого побічного продукту збирається на дні абсорберу. Однак, головна частина виносить димовими газами та осаджується у головному пиловловлювачі. Такий метод очищення не призводить до утворення стічних вод.

В якості пиловловлювачів можуть бути використані електрофільтри або

рукавні фільтри. Рукавні фільтри мають перевагу подальшої реакції суміші, що не прореагувала, з залишковим діоксидом сірки у фільтраційному кекові. Ця реакція сприяє підвищенню загальної ефективності видалення SO₂ на 20%. При використанні електрофільтрів ця ефективність значно нижча. Однак, падіння тиску в електрофільтрах суттєво менше, ніж у рукавних фільтрах. Крім того, досвід використання електрофільтрів довів, що вони корозійно стійкі.

Вихідна температура димових газів у розпилювальному абсорбері на 10 - 30 К вище адіабатичної температури насичення. Тому для того, щоб уникнути падіння температури нижче точки роси, необхідна достатня термічна ізоляція пиловловлювачів.

Частина побічних продуктів (близько 8-15%) рециркулюється у ємність, що живить абсорбер, та додається в вапняну суспензію. Остаточна підвищена концентрація твердих речовин у суспензії (SO - 50%) покращує процес осушення, так, що залишкова вологість побічного продукту зменшується. Крім того, ефективність суміші (CaO) збільшується.

Кількість побічного продукту залежить від концентрації діюсиду сірки у димових газах та від кількості вапняної суспензії. Числові значення вказані на рисунку 2.5.

Побічний продукт головним чином містить сульфід та сульфат кальцію, а також карбонати та вапно, що не прореагувало. Вміст летучої золи змінюється у границях 1-80% в залежності від існування попереднього очищення від пилу. Склад побічного продукту залежить від якості абсорбуючої суспензії та вулю. Таблиця 2.3 показує склад типового побічного продукту без летючої золи [22, 23].

Таблиця 2.3 - Склад побічного продукту напівсухого методу очищення без вмісту летючої золи

| Фаза | Частка, % за вагою |
|--|--------------------|
| CaSO ₃ *0,5H ₂ O | 40-70 |
| CaSO ₄ *2H ₂ O | 5-20 |
| Ca(OH) ₂ | 10-20 |
| CaCO ₃ | 1-10 |
| CaCl ₂ | 1-5 |
| CaF ₂ | 1-5 |

Побічний продукт може бути використаний таким чином:

- сировинний матеріал для технічного ангідриту;
- присадка або наповнювач у цементній промисловості та промисловості будівельних матеріалів;
- матеріал, який використовується в шахтах для пневматичного пакування.

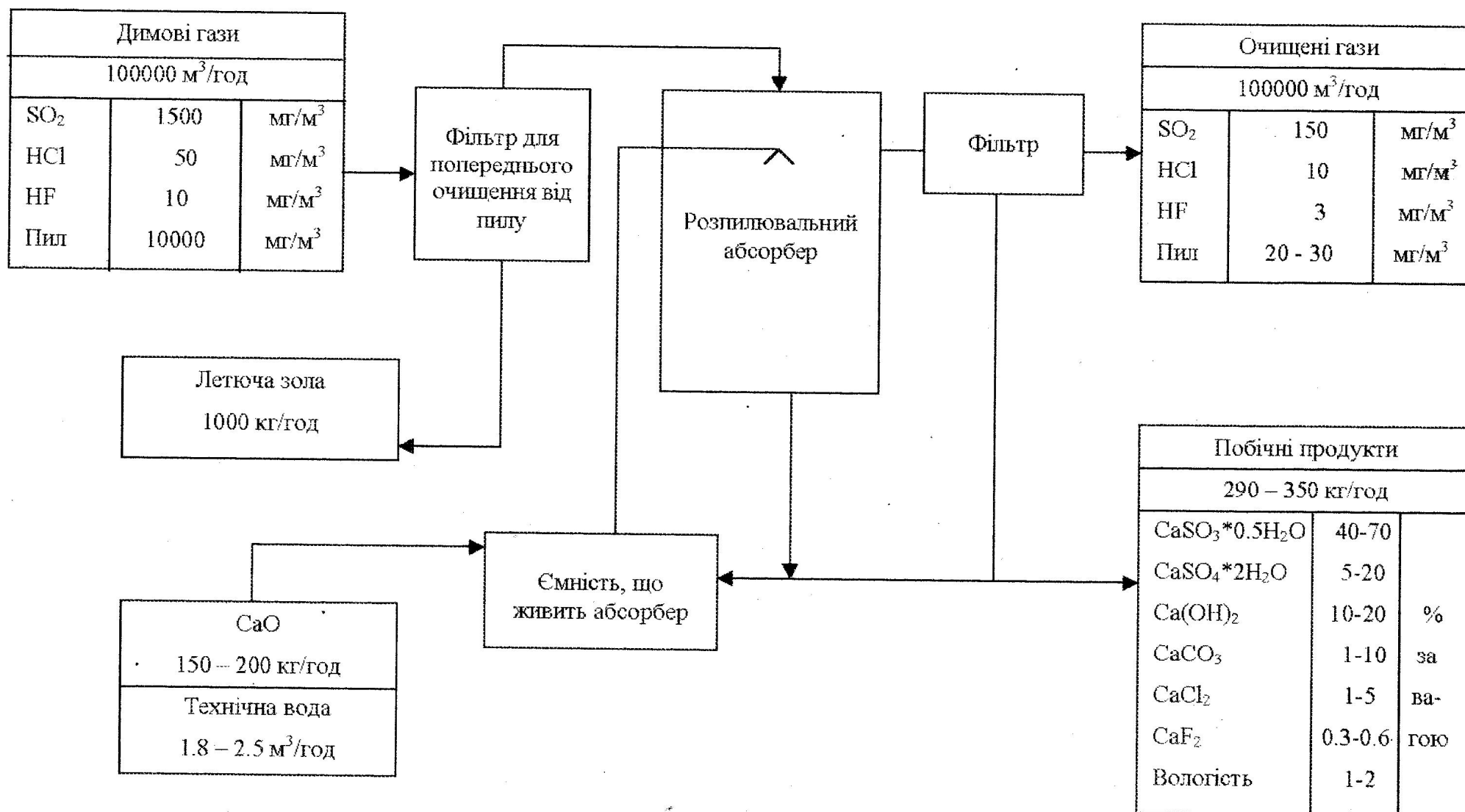


Рисунок 2.5 - Принципова схема напівсухого процесу очищення димових газів від діоксиду сірки

Характеристичні параметри роботи обладнання по очищенню димових газів від діоксиду сірки з використанням напівсухої технології показані в таблиці 2.4 [22].

Буферні здатності цього процесу значно нижчі у порівнянні з іншими методами очищення димових газів від діоксиду сірки, особливо при використанні електрофільтрів.

Кількість інвестицій головним чином залежить від об'ємної витрати димових газів, а також від типу та планування абсорберу та системи вприскування. Різноманітні варіанти процесу, тобто тип: головного пиловловлювача, модель абсорберу та ін., можуть привести до достатньо широкої області інвестицій (рисунок 2.6) [22].

Вартість очищення головним чином залежить від річної кількості робочих годин при повному навантаженні, від концентрації діоксиду сірки, варіанту процесу та поліпшення побічного продукту (тобто його перетворення на технічний ангідрид). Без процесу поліпшення побічного продукту вартість напівсухого процесу очищення димових газів від SO₂ значно нижче, ніж вартість мокрого вапнякового.

У котлоагрегатах, димові гази яких очищуються напівсухою технологією, спалюється тверде вугілля з вмістом в ньому сірки менш за 1.4%. Однак, напівсухий метод очищення димових газів від SO₂ в деяких країнах (США, Данія, Швеція) може використовуватися і при вмісті сірки у паливі більше за 3.5% [22, 23].

Такі забруднювачі як галогени, важкі метали у вугіллі, які не видаляються разом з летючою золою, реагують із суспензією вапна або ні і тоді потрапляють до побічного продукту. На сьогодні видалення цих забруднювачів (CaCl₂, CaF₂, важкі метали, пил) на подальших стадіях очищення не є економічно вигідними.

Таблиця 2.4 - Основні характеристичні параметри роботи устаткування по очищенню димових газів від SO₂ з використанням напівсухої технології

| Параметр | Одиниця виміру | Числове значення |
|--|-------------------------------------|-----------------------|
| Вміст сірки у паливі | % | до 1,5 |
| Витрата газу на нитку | м ³ /Год | до 500000 на абсорбер |
| Ca/S | - | 1,05-1,4* |
| Вхідна температура | °C | 120-170 |
| Вихідна температура | °C | 65-80 |
| Ефективність видалення SO ₂ | % | більше 85-90 |
| Витрата електроенергії | кВт/МВт | 4-7 |
| Готовність обладнання до роботи | л/1000 м ³ димових газів | 20-40 |
| Відхід | кг відходу/кг SO ₂ ** | 2-2,5 |
| Діапазон навантажень | % | 30-100 |
| Швидкість набору навантажень | %/хвил. | 10 |

Примітки:

*) якість абсорбенту, який потрібен для процесу очищення, залежить від ступеню осадження SO_2 , що вимагається, кількості рециркуляційного побічного продукту, а також від пост-реакції у пиловловлювачі;

***) у кілограмах осадженого SO_2 .

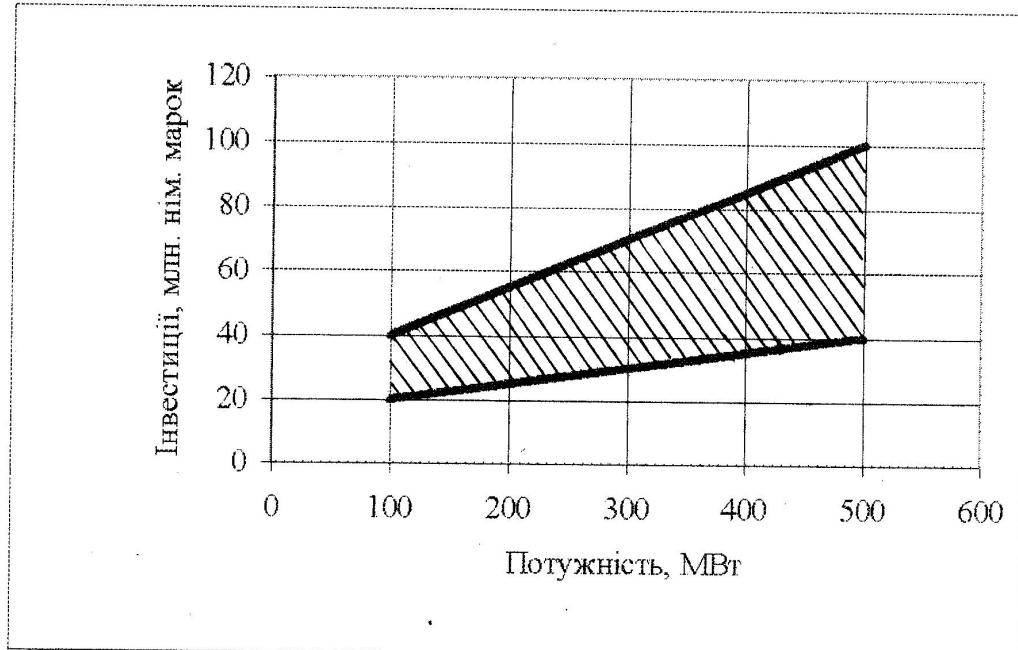


Рисунок 2.6 - Інвестиції для напівоного методу очищення димових газів від діоксиду сірки

Єдиною присадкою при використанні напівоного методу є вапно. Такі домішки, як силікати, що приносяться разом з присадкою, залишаються у побічному продукті.

На сьогодні витрата димових газів, що підлягають очищенню, звичайно складає $500000 \text{ м}^3/\text{год}$ на розпилювальний абсорбер. При більшій витраті димових газів використовуються паралельно декілька абсорберів [22].

2.4 Мокра технологія очищення газів від діоксиду сірки

Забруднювачі такі, як діоксид та триоксид сірки, хлориди та фториди, невелика кількість твердих частинок видаляється з димових газів шляхом абсорбції лужною рідиною. Продуктом цього процесу є гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

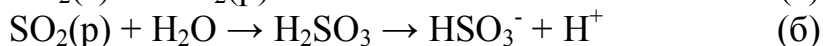
Принципова схема мокрої вапнякової процесу показана на рисунку 2.7. Головними стадіями схеми очищення є:

- 1) осаджування для сировинних матеріалів;
- 2) абсорбція забруднювачів;
- 3) регулювання рівня рН у суспензії абсорберу;
- 4) окислення сульфіту у сульфат;
- 5) видалення гіпсу;
- 6) відведення стічних вод.

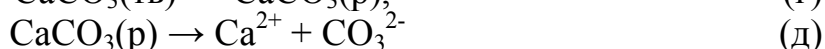
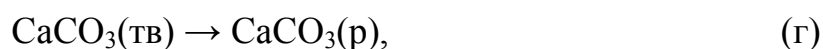
В якості суспензії для абсорбції у мокрому методі використовується вапнякова або вапняна суспензія. З економічних причин саме вапнякова суспензія найчастіше використовується, завдяки меншій реактивній здібності вапняку.

Вапняк, який використовується як абсорбент, змішується з технічною водою до гомогенної суспензії. Суспензія, яка надходить у абсорбер, містить 20% CaCO₃ за вагою та має величину рН близько 7. Суспензія вапняку надходить у абсорбер, при цьому її рН контролюється рідиною, яка зрошує абсорбер.

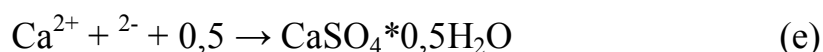
При абсорбції діоксиду сірки розпиленою суспензією вапняку протікають наступні реакції [9, 24]:



При цьому іон кальцію звільнюється таким чином:



Сульфат іон, який утворюється за рівнянням реакції (в), з'єднується з іоном кальцію, що утворюється за рівнянням (д), з утворенням нерозчиненого напівгідрату сульфату кальцію:



В кінці кінців сульфат іон перетворюється на гіпс:



В абсорбері з прескрубером або без нього діоксид сірки, що міститься у димових газах, а також HCl, HF та тверді частинки вимиваються суспензією вапняку. Завдяки цьому величина рН знижується до 3,5 – 4,5.

Одним з найважливіших операційних параметрів мокрої вапнякової технології є відношення витрати абсорбційної рідини до витрати димових газів – L/G, значення якого змінюється у границях 8-16 л/м³ при використанні для очищення устаткування з прескрубером. Рідина надходить у абсорбер крізь розподілювальну систему, наприклад крізь розпилювальні сушарки, для того, щоб отримати велику специфічну поверхню, тому що абсорбція лінійно залежить від співвідношення L/G. Ефективність абсорберу також залежить від часу прямого контакту.

Бризкоуловлювач потрібно встановлювати зверху абсорберу для того, щоб запобігти осадження капелек димовими газами. Після повторного нагріву димові гази (вище 72 °С), вони транспортуються у димову трубу.

При видаленні SO₂ з димових газів величина рН у абсорбційній рідині зменшується. У зв'язку з тим, що швидкість абсорбції головним чином залежить від величини рН, при низьких значеннях рН абсорбційна суспензія нейтралізується свіжою порцією рідини. Величина рН у існуючому

устаткуванні по очищенню димових газів від діоксиду сірки складає 5-6,5 [22].

Велике значення має те, що значення рН залишається постійним у вищезгаданих границях, тому відбувається достатня хімічна абсорбція, та якість гіпсу, що отримується у процесі очищення, зберігається.

Сульфід кальцію, що формується у процесі очищення, повинен бути окисленим у сульфат. У зв'язку з тим, що у багатьох випадках існуючі умови у традиційних абсорберах не дозволяють досягти повного окислення, у нижню частину абсорберу додається повітря.

З метою поліпшити умови окислення та кристалізації рідини, що обробляється, змішується з кислотними домішками (наприклад, сірчаною кислотою), і, таким чином, установлюється потрібне значення рН. Звичайно стадія окислення відбувається у самому абсорбері. Заводи без стадії окислення, тобто без виробництва корисного гіпсу, працюють з маленькою потужністю [25].

Гіпсова суспензія, що відводиться з відстійника абсорберу, звичайно має у своєму складі тверді речовини (7-18% за вагою) та величину рН 5-6.

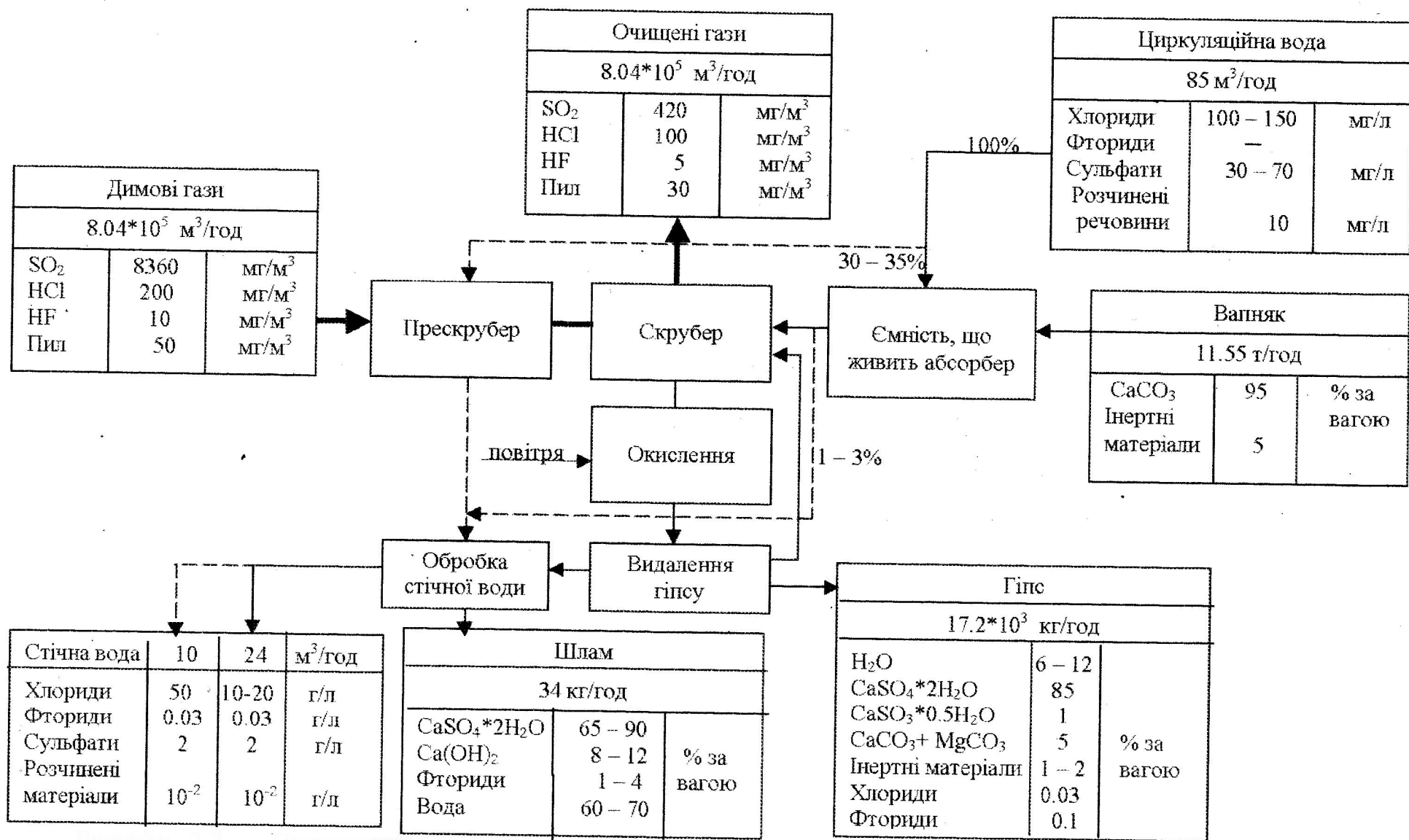


Рисунок 2.7 – Принципова схема очищення димових газів від діоксиду сірки з використанням мокрого вапнякового методу

Розглянемо приклад розрахунку матеріального балансу мокрого вапнякового методу десульфурації димових газів. Як вже було знайдено раніше, об'єм димових газів при згорянні $106,67 \cdot 10^3$ кг/год палива складає $8,04 \cdot 10^3$ м³/год, витрата діоксиду сірки – $6,72 \cdot 10^3$ кг/год. При цьому концентрація діоксиду сірки в димових газах до очищення визначається за формулою [26]:

$$(SO_2)_П = \frac{G_{SO_2}^П}{V_Г} \quad (2.1)$$

де $G_{SO_2}^П$ - початкова витрата діоксиду сірки;

$V_Г$ - об'єм димових газів, що утворюються при згорянні палива.

Концентрація діоксиду сірки у димових газах після очищення можна визначити за формулою [26]:

$$(SO_2)_К = (1 - \eta) * (SO_2)_П \quad (2.2)$$

де η - ефективність видалення діоксиду сірки, $\eta = 0,95$.

$$(SO_2)_П = 6,72 \cdot 10^3 / (8,04 \cdot 10^3) = 8,36 \text{ г/м}^3;$$

$$(SO_2)_К = (1 - 0,95) * 8,36 = 0,42 \text{ г/м}^3.$$

Початкова концентрація вапняку, потрібного для очищення заданої кількості діоксиду сірки, визначається за формулою [26]:

$$C_{ВАП}^П = \frac{G_{ВАП}^П}{L} \quad (2.3)$$

де $G_{ВАП}^П$ - початкова витрата вапняку,

L - витрата рідини для виготовлення абсорбційної суспензії.

$$G_{ВАП}^П = \alpha * \beta * G_{SO_2}^П \quad (2.4)$$

де α - стехіометричний коефіцієнт для вапняку, $\alpha = M_{ВАП} / M_{SO_2}$;

β - коефіцієнт надлишку вапняку, $\beta = 1,1$.

$$L = V_Г * (L/G), \quad (2.5)$$

Кінцева концентрація вапняку, потрібного для очищення, визначається за формулою [26]:

$$C_{\text{ВАП}}^K = \frac{G_{\text{ВАП}}^K}{L}, \quad (2.6)$$

де $G_{\text{ВАП}}^K$ - кінцева витрата вапняку, яка визначається за формулою:

$$G_{\text{ВАП}}^K = \alpha * \beta * G_{\text{SO}_2}^K, \quad (2.7)$$

де $G_{\text{SO}_2}^K$ - кінцева витрата діоксиду сірки:

$$\begin{aligned} G_{\text{ВАП}}^{\text{II}} &= 100/64 * 1,1 * 6,72 * 10^3 = 11,55 * 10^3 \text{ кг/год}; \\ L &= 8,04 * 10^5 * (8 * 16)^{0,5} * 10^{-3} = 9088,5 \text{ м}^3/\text{год}; \\ C_{\text{ВАП}}^{\text{II}} &= 11,55 * 10^3 / 9088,5 = 1,27 \text{ кг/м}^3; \\ G_{\text{SO}_2}^K &= (1 - 0,95) * 6,72 * 10^3 = 0,5775 * 10^3 \text{ кг/год}; \\ G_{\text{ВАП}}^K &= 100/64 * 1,1 * 0,336 * 10^3 = 0,5775 * 10^3 \text{ кг/год}; \\ C_{\text{ВАП}}^K &= 0,5775 * 10^3 / 9088,5 \text{ кг/м}^3. \end{aligned}$$

Кількість утвореного в процесі очищення гіпсу визначається за формулою:

$$G_{\text{ГП}} = (G_{\text{SO}_2}^K - G_{\text{SO}_2}^{\text{II}}) * \alpha_{\text{Г}} \quad (2.9)$$

де $\alpha_{\text{Г}}$ - стехіометричний коефіцієнт для гіпсу, $\alpha_{\text{Г}} = M_{\text{Г}} > M_{\text{SO}_2}$.

З метою використання гіпсу, що утворюється у нижній частині скрубера, більшість води, яка входить до його складу, треба видалити. Для того, щоб досягти максимального складу хлоридів та інших мікроелементів, що вимагаються, у процес зневоднювання включається стадія вимивання.

Надлишок рідини з гідроциклонів рециркулюється у ємність, що живить абсорбер, у той час, коли центрифуги та/або фільтри (у багатьох випадках рукавні) використовуються для видалення води з гіпсу до остаточної її кількості 10% за вагою [22].

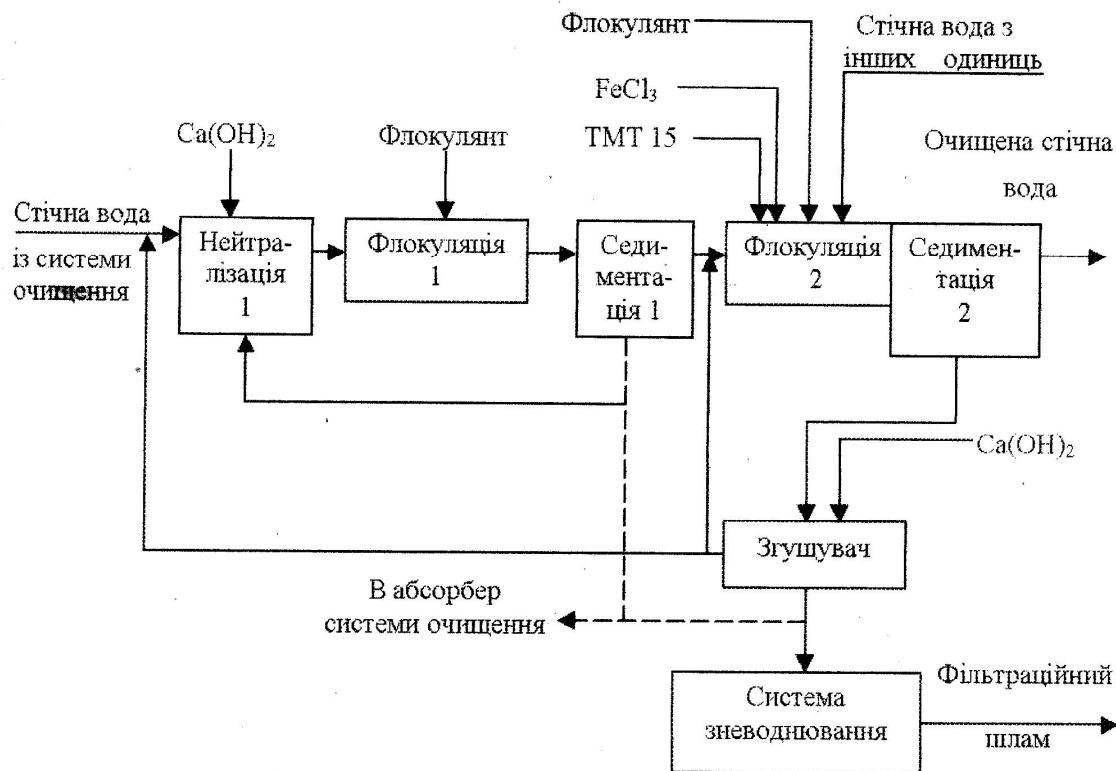
Подальше поліпшення гіпсу, тобто термічне осушення або ущільнення, залежить від намірів використання виробленого гіпсу.

Високий вміст зважених речовин та інших мікроелементів у стічних водах потребує спеціального очищення у апаратах по виділенню. У багатьох системах по зневоднюванню найбільш поширеними стадіями є флокуляція та седиментація (рисунок 2.8).

На першій стадії (нейтралізація) необроблена стічна вода очищується від зваженого гіпсу шляхом додавання $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або суспензії зі стадії седиментації 1.

Завдяки підвищенню величини рН сульфат кальцію, а також інші мікроелементи осаджуються. Флокулянти прискорюють цей процес на стадії 2 (флокуляція 1). Суспензія седиментації 1 рециркулюється або прямо, або після ущільнювача на стадії нейтралізації. Надлишок зі стадії седиментації I може

бути очищеним разом із іншими стічними водами на стадії седиментації 2. Суспензія, яка отримується, концентрується, а потім зневоднюється у камерних фільтр пресах. Отриманий у результаті спресований кек видаляється, а очищена вода відводиться у водовідвід.



TMT 15 - присадка для осаджування

Рисунок 2.8 - Принципова схема обробки стічної води

Оптимізація основних важливих принципів роботи устаткування по очищенню димових газів від діоксиду сірки з використанням мокрого вапнякового методу привела до наступних варіантів процесу [22]:

1) процес очищення без прескрубера.

Він включає абсорбер; ємність, яка живить абсорбер; систем}' зневоднювання та обробки стічної води. Попереднє очищення і саме очищення відбувається у башті абсорберу. Для попереднього очищення димових газів використовується стічна вода, що рециркулюється. Хлориди та інші мікроелементи виносяться з гіпсу шляхом інтенсивного промивання для того, щоб він міг відповідати стандартам якості. Головною перевагою цього процесу є простота його установки та контролю.

2) процес очищення з використанням прескрубера.

Він включає у додаток до скрубера ще й прескрубер, який живиться частиною абсорбційної суспензії. Головною перевагою цього процесу є дуже мала кількість стічної води та значна ефективність видалення хлоридів та пилу в димових газах.

3) процес очищення з використанням відокремленого прескрубера

На відміну від попереднього у цьому процесі використовується прескрубер, який живиться окремою живильною суспензією. Тому можна рециркулювати велику кількість стічних вод. До того ж хлориди, які

вимиваються у прескрубері, не змішуються з гіпсом. Ось чому головною перевагою процесу такого типу є висока якість гіпсу.

4) процес з використанням двоступеневого скрубера.

Цей процес характеризується двоступеневою абсорбційною баштою з відокремленими циклами живильної суспензії, при цьому нижня частина башти працює як прескрубер, тому відокремленого прескруберу не існує. При використанні цього типу процесу треба встановити оптимальні параметри (значення рН, відношення L/G) для кожного циклу живильної суспензії. Кількість стічної води, яка утворюється у процесі очищення, аналогічна другому процесу.

Кількість побічних продуктів (гіпсу) пропорційна кількості діоксиду сірки, що видаляється з димових газів. Якість гіпсу визначається часткою забруднювачів, що містяться в ньому, - силікати, сполуки алюмінію, заліза та магnezіальні речовини. Ці сполуки потрапляють до побічного продукту із летючої золи та/ або із абсорбентів.

Хлориди та фториди у гіпсі, головним чином, є результатом палива, що використовується. Таблиця 2.5 показує мінералогічний склад типового гіпсу, який отримується у процесі мокрого вапнякового методу очищення димових газів від діоксиду сірки [22].

Таблиця 2.5 - Мінералогічний склад типового гіпсу, який отримується при використанні мокрої вапнякової технології

| Фаза | Частка, % |
|--|------------------|
| CaSO ₄ *2H ₂ O | 94-96 |
| Летюча зола | 0,1 -2 |
| Кальцит | Максимум 5 |
| Силікати, глина, кварц, гематит, доломіт, сидерит, магнезит, флюорит | Разом максимум 5 |

Таблиця 2.6 - Характеристичні параметри мокрого вапнякового процесу очищення димових газів від SO₂

| Параметр | Одиниця виміру | Числове значення |
|--|-------------------------------------|------------------------------------|
| Вміст сірки у паливі | % | до 3,5 |
| Витрата димових газів | м ³ /год | до 1,2*10 ⁶ на абсорбер |
| Значення L/G | л/м ³ | 8-16 |
| Значення Ca/S | - | 1,0-1,15* |
| Температура димових газів в абсорбері | °C | 45-50 |
| Ефективність видалення SO ₂ | % | >85-90 |
| Витрата електроенергії | кВт/МВт | 10-18 |
| Витрата води | л/1000 м ³ димових газів | 40-60 |
| Побічний продукт | кг гіпсу/кг SO ₂ ** | 2,2-3,5 |
| Ефективність | % | >95 |
| Діапазон навантажень | % | 30-105 |

Примітки:

*) Для абсорбції SO₂ значення Ca/S повинно прямувати до одиниці. При

використанні як абсорбенту вапняку значення Ca/S повинно бути більше на 5-15%;

**) кілограм осажденного SO₂.

В основному, мокрий вапняковий процес може використовуватися у будь-якому котельному обладнанні. Для досягнення високої ефективності видалення SO₂ абсолютно необхідне попереднє очищення димових газів від пилу [27, 28]. Характеристичні параметри мокрого вапнякового процесу показані в таблиці 2.6 [22].

Інвестиції для мокрого вапнякового процесу головним чином залежать від витрати димових газів. Модифікації процесу, потужність котлу та властивості палива також впливають на вартість очищення. На рисунку 2.9 відображені інвестиції, які потрібні для мокрого вапнякового процесу очищення димових газів від SO₂.

Важливий вплив на величину інвестицій мають такі процеси, як видалення гіпсу (окислення, зневоднювання та осушення) та обробка стічної води.

Підвищення якості котельного обладнання шляхом використання в ньому мокрого вапнякового методу підвищує інвестиції на 16%, завдяки необхідності переобладнання котлу.

На кошти, які використовуються на роботу обладнання, впливає кількість робочих годин при повному навантаженні за рік, а також витрата SO₂, що видаляється з димових газів, та витрата димових газів.

Кількість абсорбентів, що використовується, залежить головним чином від витрати SO₂, що видаляється, та варіанту процесу очищення. Витрата димових газів також впливає на витрату енергії (для вентиляторів, насосів та виробництва пару). Рисунок 2.10 показує загальні кошти для мокрого вапнякового процесу.

Головними умовами, від яких залежить мокрий вапняковий процес очищення є:

- використання палив та присадок з різною якістю та складом;
- здійснення процесу на електростанціях з різною потужністю. Мокрий вапняковий процес може використовуватися на електростанціях з різною якістю палива, що згоряє, та різним його складом (тобто вмістом сірки, хлоридів, золи, води). Для того, щоб уникнути різних проблем та труднощів, використовують той варіант процесу очищення, який відповідає конкретному випадку та конкретним умовам:

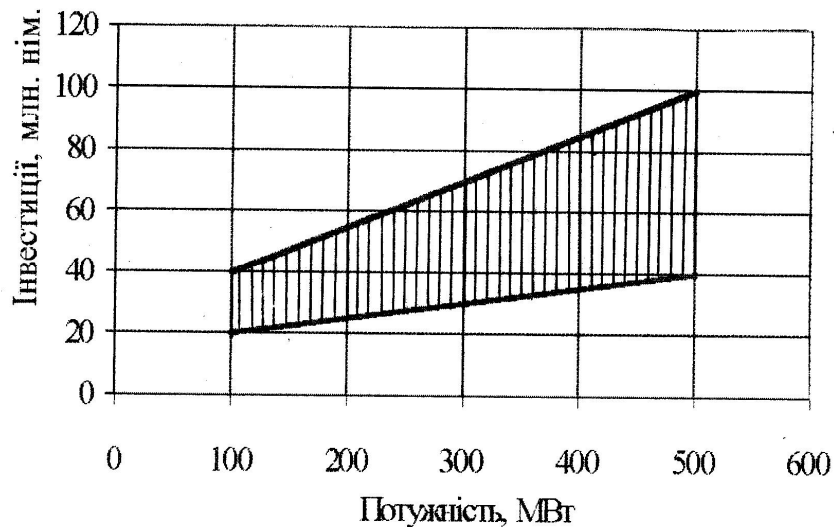


Рисунок 2.9 - Інвестиції для мокрого вапнякового методу

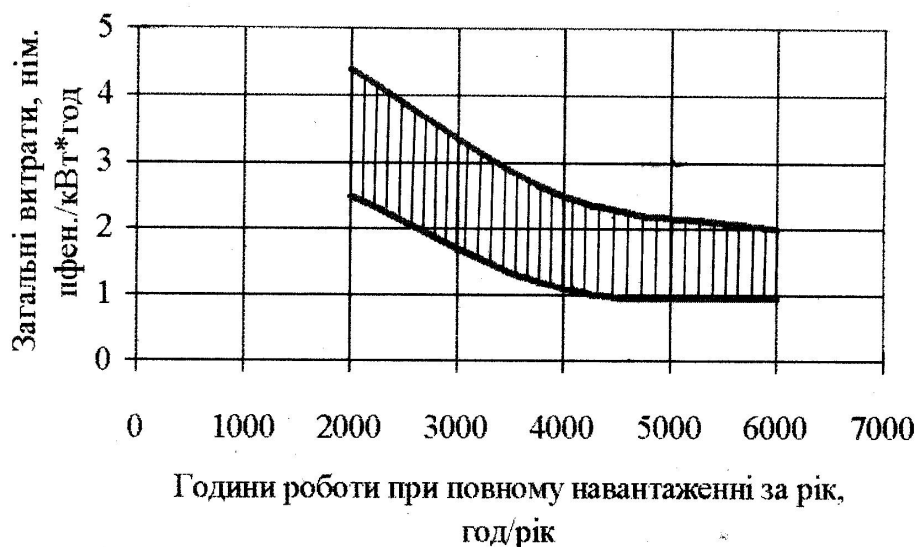


Рисунок 2.10 - Загальні витрати для мокрого вапнякового методу

Якість абсорбенту (вапняку) суттєво залежить від зовнішніх іонів, які можуть бути присутніми у абсорбційній суспензії. З метою підтримання концентрації зовнішніх іонів на низькому рівні, незважаючи на можливо погану якість абсорбенту, потрібно осушити велику кількість абсорбційної рідини та обробити гіпс на додатковому ступені очищення.

Максимальна витрата димових газів, які потребують очищення від діоксиду сірки мокрим вапняковим методом, зазвичай складають максимум $1,2 \cdot 10^3$ м³/ч на абсорбер. При більш високій витраті димових газів потрібно встановлювати дві або більше ліній по очищенню [22, 27, 28].

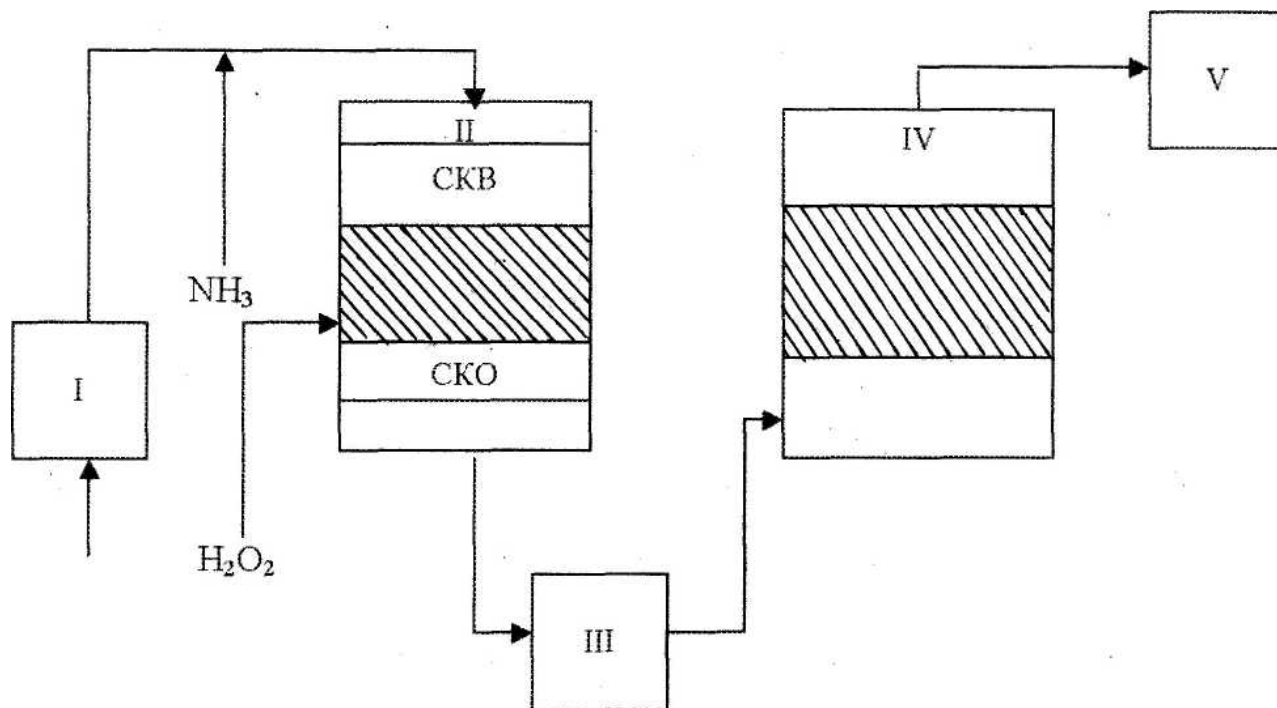
2.5 Комбінація методів очищення

У багатьох країнах в останній час розробляються альтернативні методи очищення, що комбінують очищення димових газів від діоксиду сірки та оксидів азоту. Одним із таких методів є процес Десонокс. Очищення газів по цьому методі ґрунтується на послідовному каталітичному перетворенні NO в азот (відновлення NO) і каталітичному окислюванні SO₂ у SO₃. Кінцевим продуктом процесу є сірчана кислота. Вона має концентрацію 70% за вагою

[22, 29].

Десонокс процес містить у собі наступні основні елементи: високотемпературний електрофільтр, реактор відновлення NO або NO_x підігрівач і скруббер для одержання сірчаної кислоти. Комбінований процес очищення димових газів від діоксиду сірки та оксидів азоту (Десонокс) можна зобразити наступним чином (рисунок 2.11).

Димові газы надходять через високотемпературний електрофільтр I в каталітичний реактор II, III - проміжний підігрівач, IV - скруббер для витягнення з димових газів триоксиду сірки та одержання сірчаної кислоти, V-вологий електрофільтр.



СКВ - селективне каталітичне відновлення

СКО - селективне каталітичне окислення

Рисунок 2.11 - Схема комбінованого методу очищення димових газів від оксидів азоту та діоксиду сірки (Десонокс)

Витрата газів складає 125000 м³/ч, SO₂ - 1700. мг/м³, NO_x - 850 мг/м³, пилу - 50 мг/м³; гази на вході мають той же склад, за винятком того, що концентрація пилу складає 1500 мг/м³ [22, 29]. Після високотемпературного електрофільтру видаляється: приблизно 180 кг/год летучої золи. У селективному каталітичному реакторі на першій стадії процесу відбувається відновлення NO_x за рахунок проходження газів через стільниковий каталізатор, комірки якого приблизно дорівнюють 4,2 мм. У реакторі встановлено два типи каталізаторів: перший - стільниковий, для відновлення NO_x, і другий, що складається з двох шарів - для окислювання SO₂ у SO₃. Об'ємна швидкість пропуску газів на однім каталізаторі складає 4200 м³/м³год. Температура на першому каталізаторі підтримується на рівні 400-460 °С, а на другому - 390-450 °С. Біля 70 % SO₂, проходячи крізь шари каталізатора, окислюється в SO₃, при цьому реакція сильно залежить від температурних умов (оптимальні температурні умови для каталізатора 400-460 °С). Каталізатор окислює аміак, що проходить після першої частини каталітичного реактора, у такий спосіб виключаються

небезпека забруднення газових викидів аміаком. При зазначеній витраті димових газів, що очищуються, витрата аміаку дорівнює 27 кг/год.

Димові гази, що покидають каталітичний реактор, містять пари води, SO_3 , крім: цього вони мають високу температуру. При охолодженні газів нижче точки роси SO_3 виділяється у формі сірчаної кислоти. Сірчана кислота дуже агресивна, тому виникає необхідність використання дорогих конструкційних матеріалів, наприклад, титану.

Охолодження димових газів відбувається в дві стадії: на першій стадії до температури 460-140 °С, при якій виділяється до 25 % сірчаної кислоти, що сконденсувалася; на другій стадії 120-100 °С [22, 29]. Розподілення охолодження на дві стадії зумовлено необхідністю зниження витрат високо корозійностійких конструкційних матеріалів. На першій стадії можуть бути використані конструкційні матеріали з вуглецевих сталей.

Друга стадія охолодження на більшості установок іноземних фірм виконується з використанням: скляних труб. Реактор або скруббер для одержання сірчаної кислоти виконується із скловолокняних матеріалів, ламінованих пластиком. Збірник сірчаної кислоти звичайно виконується з матеріалів, у середині покритих свинцем.

Скрубер складається із трьох стадій поглинання: на першій стадії димові гази охолоджуються, при цьому відбувається подальше поглинання SO_3 ; зрошення першої стадії здійснюється сепаратором. Між першою та другою стадіями скрубберу встановлюється бризкоуловлювач для видалення концентрованої частини сірчаної кислоти. На другій стадії скрубберу відбувається: видалення соляної та плавикової кислоти; які містяться у димових газах. Цей процес закінчується при температурі 50 °С. HCl та HF видаляються за рахунок сепарації та нейтралізуються лужними агентами (CaCO_3 , Ca(OH)_2).

SO_3 та пари кислоти формують аерозолі, які відносно летючі та досить складно видаляються із скрубберу. Для дотримання норм на викиди треба видалити аерозолі в електрофільтрах, які працюють у вологому режимі, при цьому концентрація парів кислоти знижується до 10 мг/м³ [22, 29].

На третій стадії димові гази підігріваються до 80 °С за рахунок теплообміну із сірчаною кислотою, отриманої після першої стадії. Звичайно сірчана кислота використовується в промисловості для одержання мінеральних добрив. Очищений газ містить $\text{SO}_2 < 220$ мг/м³, $\text{NO}_x - 150$ мг/м³ і пилу < 20 мг/м³. Витрата очищеного газу 125000 м³/ч на нитку. Ця технологія дозволяє одержати відносно дорогий продукт, що значною мірою компенсує витрати на очищення газів.

Таблиця 2.7-Характеристичні параметри процесу Десонокс

| Параметр | Одиниця виміру | Числове значення |
|---|---------------------|-------------------------|
| Витрата газів на нитку очищення | м ³ /год | 120000-130000 |
| Температура газів в реакторі II | °С | 450 |
| Об'ємна швидкість проходження газів крізь | 1/год | Каталізатор СКВ - 4200, |

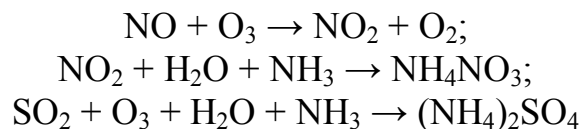
| | | |
|--|---|--------------|
| каталізатор | | СКО - 2800 |
| Ступінь перетворення SO ₂ у SO ₃ | % | 93 (для СКО) |
| Дозування NH ₃ та NO _x | моль/моль | 0,8-0,9 |
| Ступінь зниження NO _x | % | 95 |
| Витрата енергії на очищення газів | кВт*год/1000 м ³ димових газів | 9-10 |
| Вміст сірки у паливі | % | 1-1,2 |

Для виконання процесу Десонокс для блоків приблизно 100 МВт встановленої потужності вимагаються витрати 28-30 млн. німецьких марок [22, 29]. Замість свинцевих підігрівачів III і ємностей, ламінованих свинцем, можуть бути використані графітові підігрівачі та ємності. Із зазначених витрат капітальні витрати складають 3,9 млн. німецьких марок щорічно, змінні витрати - 1 млн. німецьких марок щорічно, витрати на каталізатор 450000 німецьких марок.

Цей процес придатний для установок середньої потужності для витрат газу 120-150 тис. м³/год газу при вмісті сірки в паливі 1-1,5 %. При дезактивації каталізатору у самому реакторі найчастіше застосовують дозування перекису водню, що дозволяє окислити SO₂ у SO₃ навіть на дезактивованому каталізаторі. Переваги процесу Десонокс:

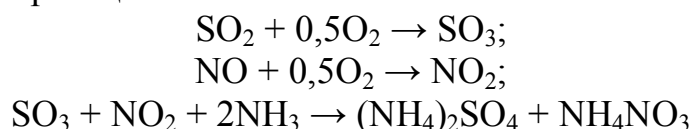
- можливість пристосування цих установок для старого устаткування;
- відносна простота конструкцій і апаратів;
- високий ступінь видалення NO_x і SO₂;
- висока селективність каталізаторів NO_x;
- дорогий кінцевий продукт - сірчана кислота;
- відсутність стоків.

У методі Вальтера в якості поминального розчину використовується аміак, при цьому в скруберах зрошення здійснюється аміачною водою. Кінцевим продуктом реакції є сульфат і нітрат амонію. Цей модифікований метод був використаний на Молдавській ГРЕС. На цій установці димові гази пропускалися через апарат, у якому відбувалося окислювання NO_x і SO₂ озоном. При цьому продукти реакції NO₂, NH₃ і пари води реагували з утворенням NH₄ та NO₃.



Для окислювання токсичних компонентів димових газів використовується озон, що утворюється на озонаторах.

Крім розглянутих методів комбінації очищення димових газів від діоксиду сірки та оксидів азоту застосовується ще електронно-променева технологія, яка на сьогодні працює на Слов'янській ТЕС. При цьому методі відбуваються наступні реакції:



Недоліками цієї технології є:

- високі витрати енергії;
- небезпека опромінення персоналу;
- висока корозійна активність газів, що отримуються в процесі очищення;
- складність апаратного оформлення і як результат цього високі капітальні витрати;
- для отримання товарних добрив із продуктів очищення потрібне упарювання поглинаючих розчинів;
- добрива, що утворюються мають граничну область застосування.

3 ОБГРУНТУВАННЯ ВИБРАНОГО НАПРЯМКУ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Вплив різноманітних факторів на ефективність мокрого методу очищення газів котельного обладнання від SO_2

За кордоном, а саме в США та Німеччині, були проведені дослідження впливу різноманітних факторів на ефективність очищення димових газів від діоксиду сірки з використанням мокрого вапнякового методу. Взагалі були проведені 16 основних досліджень на пілотному устаткуванні з мокрою вапняковою системою очищення з метою забезпечення базису для порівняння результатів подальших Досліджень із суттєвими розходженнями у проектуванні мокрих вапнякових систем по десульфурації димових газів від базових систем (тобто без присадок, розпилювальної башти абсорберу, з природним окисленням) [30]. Крім того, ці дослідження також забезпечили можливість розуміння основних механізмів, які контролюють важливі процеси, що відбуваються у мокрій вапняковій системі очищення димових газів від діоксиду сірки. В ході цих досліджень були визначені такі основні впливи:

- фактори, які впливають на утилізацію вапняку;
- фактори, які впливають на окислення сульфїту в системі,
- вплив об'єму ємності на показники продуктивності процесу;
- вплив вхідної концентрації SO_2 на продуктивність процесу.

Нові дані по окисненню сульфїту кальцію, утилізації вапняку та впливів на ключові проектні змінні можуть використовуватися як проектувальниками системи очищення, так і інженерами, які працюють з цими системами.

Рисунок 3.1 представляє собою схему піотної системи очищення димових газів від діоксиду сірки. Димові гази спочатку надходять у протитечійному режимі до електрофільтру, а потім, через вентилятор із швидкістю обертання, що регулюється, - у абсорбер. Проходячи проти течії через абсорбер, димові гази охолоджуються сумішшю технічної води та робочої рідини, що рециркулюється. В пілотному абсорбері димові гази контактують з суспензією вапняку, що розбризкується за допомогою двох рівнів розпилювання, які розташовані у верхній частині абсорберу. Кожна розпилювальна головка має чотири спіральні розпилювальні форсунками. форсунка розташована у центрі кожного квадранту абсорберу під кутом до центру абсорберу з метою зменшення кількості суспензії, що розбризкується на стінки абсорберу. Над верхньою розпилювальною головою димові гази проходять крізь двоступеневий бризкоуловлювач перед поверненням у димову трубу.

Суспензія вапняку подається у абсорбер за допомогою двох насосів із швидкістю, що регулюється (один на кожну розпилювальну головку). Суспензія, що витікає із абсорберу, повертається до ємності, що живить абсорбер. Протягом проведення досліджень величина відношення L/G змінювалася за допомогою виведення однієї з розпилювальних головок з роботи, хоча управляти витратами газу та робочої рідини можливо шляхом використання насосів з різними швидкостями.

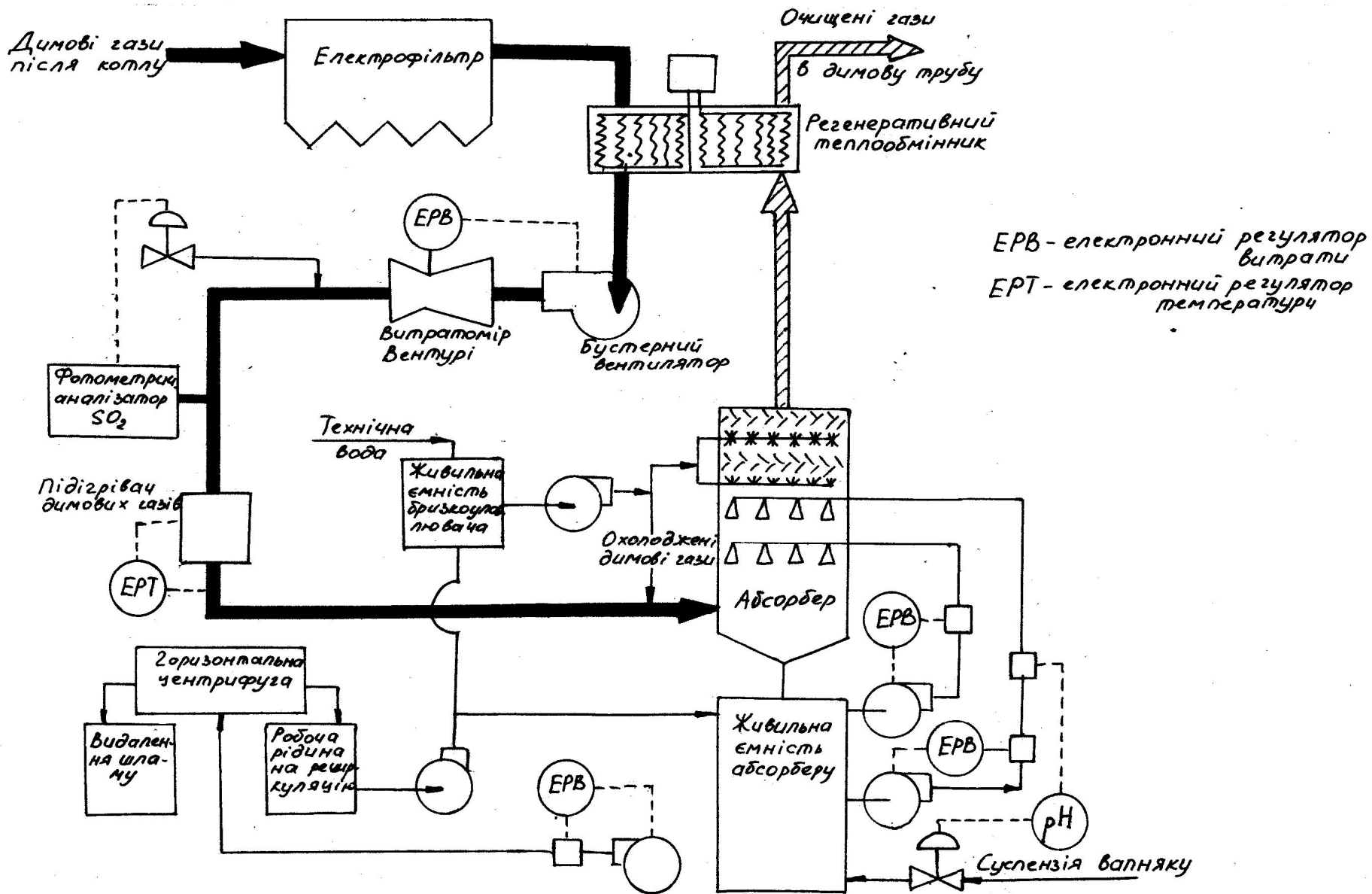


Рисунок 3.1 – Пілотна схема очищення димових газів від діоксиду сірки з використанням мокрої вапнякової технології

Абсорбуючий реагент (вапняк) для пілотної системи готується на місці в замкненому циклі розмелювання, де використовуються кульові млини. Цей цикл має класифікатори гідроциклонів різних розмірів, щоб забезпечити широкий діапазон розміру розмелювання реагенту.

Кальцієво-сірчані тверді відходи видаляються із системи з потоком, що витікає із ємності, яка живить абсорбер. Розведений потік надходить до горизонтальної центрифуги, де тверді частинки концентруються з 12 до 60%, а потім вивантажуються у бункера для відходів. Чистий розчин із центрифуги повертається до ємності, яка живить абсорбер, а також змішується з технічною водою. Ця суміш використовується для омивання бризкоуловлювача та охолодження димових газів.

Як видно з рисунку 3.1, конфігурація пілотної системи відносно проста, що дає можливість зменшити кількість проблем з її роботою та управлінням умов процесу очищення. Використання горизонтальної центрифуги як для початкового, так і для наступного зневоднювання твердих частинок відходу, зменшує до мінімуму об'єм робочого розчину і тому допомагає зберегти постійними концентрації кальцію та хлоридів. Використання технічної води для приготування робочого розчину реагенту також допомагає звести до мінімуму об'єм робочого розчину, однак це може ускладнити роботу зачиненого циклу.

Рисунок 3.1 також визначає цикли управління для ключових робочих елементів пілотної системи очищення. Управління: зворотнім живленням використовується для підтримки витрати газу, вхідної температури, вхідної концентрації діоксиду сірки, рН та витрати суспензії, що живить абсорбер, на постійному рівні. Концентрація розчиненого кальцію підтримується постійною шляхом щоденного додавання хлориду кальцію [30]. Об'єм ємності, що живить абсорбер, регулюється шляхом додавання технічної води у систему. Концентрація твердих речовин у суспензії змінюється за допомогою регулювання рівня живлення центрифуги. Зразки твердої та рідинної фаз із ємності, що живить абсорбер, дозволяють вимірити ступінь використання вапняку, відносне насичення гіпсу, окислення сульфїту кальцію, швидкість осадження та фільтрації твердих частинок. Ефективність видалення діоксиду сірки визначається постійним управлінням вхідних та вихідних концентрацій кисню та SO₂.

Ключовим вимірювачем продуктивності мокрого вапнякового процесу десульфурації димових газів є утилізація вапняку. Утилізація важлива за рядом причин. Наприклад, бідна утилізація: збільшує вартість роботи системи десульфурації димових газів шляхом збільшення кількості реагенту, який треба обробити у циклі розмелювання. Бідна утилізація також збільшує об'єм відходів, які утворюються в процесі очищення, і, таким чином, збільшують вартість видалення відходів. Крім того, як довели дослідження, бідна утилізація веде до утворення проблем закупорювання та заростання бризкоуловлювачів.

Утилізація вапняку може бути і занадто високою. Робота при дуже високих рівнях утилізація вапняку вимагає низьких значень рН суспензії, що живить абсорбер. При низьких значеннях рН ефективність видалення SO₂ буде впливати на вартість системи при бажанні досягнути підвищеного рівня видалення. Дослідження довели, що оптимальний діапазон для: утилізації

вапняку складає 85-95% [30]. З урахуванням факторів, які контролюють утилізацію реагенту в системі десульфурації димових газів, існуючі системи можна зробити більш ефективними та надійними, а нові системи очищення можна було б запроєктувати більш точно.

В багатьох мокрих вапнякових системах очищення димових газів від SO₂ рН суспензії із ємності, що живить абсорбер, є єдиною змінною, яку можна регулювати для контролю утилізації вапняку. Змінною, яка дуже сильно залежить від рН, є відносне насичення карбонату кальцію. Як показали дослідження, один з найважливіших факторів, які впливають на утилізацію вапняку, є відносне насичення карбонату кальцію, в ємності, що живить абсорбер, яке визначається за формулою [30]:

$$CaCO_3 B.H. = \frac{[a_{Ca^{2+}}] * [a_{CO_3^{2-}}]}{PP_{CaCO_3} * [CaCO_3(s)]} \quad (3.1)$$

де CaCO₃B.H. - відносне насичення карбонату кальцію;

$[a_{Ca^{2+}}]$ - активність кальцій іонів в робочому розчині системи очищення;

$[a_{CO_3^{2-}}]$ - активність карбонат іонів в робочому розчині системи очищення;

PP_{CaCO_3} - добуток розчинності для вапняку.

Рисунок 3.2 показує співвідношення між ступенем використання вапняку та відносним насиченням CaCO₃, який живить абсорбер, при постійних концентрації твердих речовин в суспензії, подрібнення вапняку та об'ємі ємності. Робочі умови, що змінювалися протягом дослідження включають рН, L/G, вхідну концентрацію SO₂ та концентрацію розчиненого кальцію. Як видно, залежність утилізації вапняку від відносного насичення карбонату кальцію близька до лінійної на достатньо широкому проміжку.

У випадку підвищеної концентрації хлоридів у вугіллі буде спостерігатися висока концентрація розчинених хлоридів у замкненому циклі системи очищення. Високі рівні хлоридів викличуть відповідно високі концентрації кальцію, які збільшують відносне насичення карбонату кальцію і, тому, зменшують ступінь використання вапняку. У випадку посиленого окислення повітря існує тенденція до видалення CO₂ із робочого розчину, тому спостерігається зниження відносного насичення CaCO₃ та збільшення ступеню використання вапняку.

Дані з рисунку 3.2 можуть бути корисними в ситуації, коли контроль над відносним насиченням карбонату кальцію в деякому ступені може бути виконаний у ємності. Може бути можливим досягнення корисного впливу видалення CO₂, яке спостерігається при посиленому окисленні з використанням частини повітря, яке звичайно застосовується при окисленні. Наприклад, якщо невелика кількість повітря впорскується в реакційну ємність, може бути можливим поліпшення утилізації та відшкодування витрат на систему додавання повітря.

Іншим результатом співвідношення між відносним насиченням карбонату кальцію та утилізацією реагенту є вплив вхідної концентрації SO_2 на ступінь використання вапняку. Рисунок 3.3 показує яким чином зміни вхідної концентрації діоксиду сірки в димових газах впливає на відносне насичення карбонату кальцію у ємності, що живить абсорбер. Як видно, збільшення вхідної концентрації SO_2 викликає відповідне збільшення відносного насичення карбонату кальцію, тобто несприятливо впливає на ступінь використання вапняку [30].

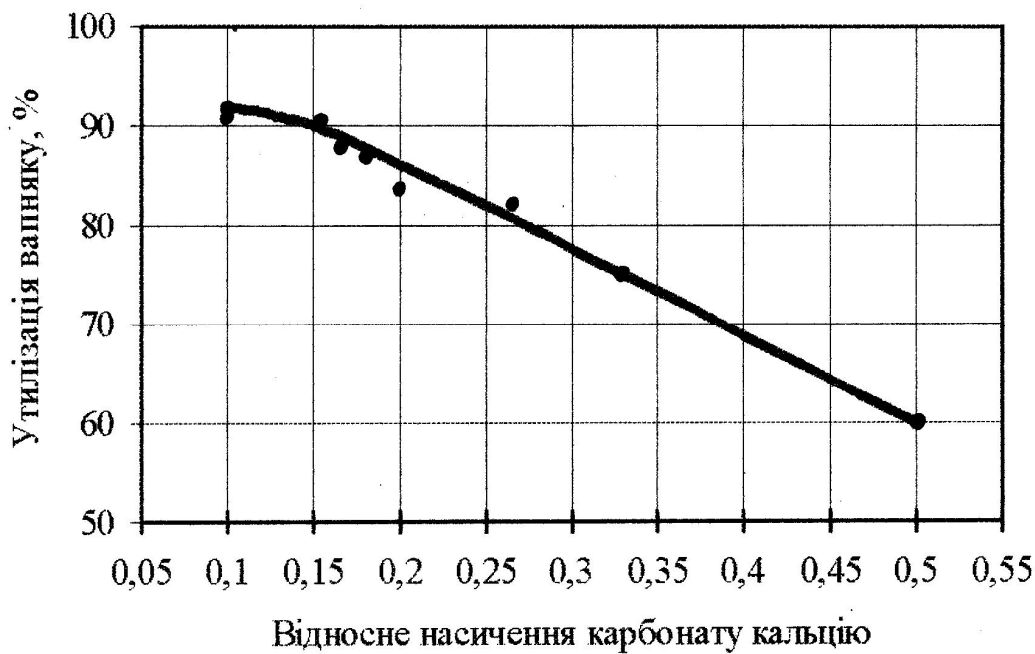


Рисунок 3.2 - Співвідношення відносного насичення карбонату кальцію та утилізації вапняку

Чому ж так відбувається? Матеріальний баланс ємності, яка живить абсорбер, показує, що при збільшенні вхідної концентрації діоксиду сірки кількість вапняку, який розчиняється в ємності, повинна також збільшитися. Приймаючи до уваги те, що концентрація карбонату в суспензії, яка виходить із абсорберу, залишається відносно постійною (тобто у рівновазі із димовими газами), а збільшення розчиненого вапняку у ємності, що живить абсорбер, викличе збільшення відносного насичення карбонату кальцію в ємності, відбудеться зменшення ступеню використання. Зменшення утилізації повинно бути прямою функцією від того, наскільки багато додаткового вапняку повинно розчинитися у ємності, що живить абсорбер.

На надійність роботи систем: очищення димових газів від діоксиду сірки впливає швидкість, з якою SO_2 , що абсорбується, окислюється у сульфат іон. Якщо площа поверхні кристалів гіпсу, що знаходяться в суспензії, яка живить абсорбер, досить мала, то гіпс із пересиченого розчину може нарощуватися на стінках абсорберу, поверхні розподільчої системи та живильної ємності. Такі відкладення мають тенденцію наростати та в кінці кінців можуть привести до зупинки роботи обладнання по очищенню димових газів від SO_2 . Це звичайно відбувається, коли доля окислення сульфїту кальцію у сульфат складає більше 15%. Однак, якщо доля окислення сульфїту підтримується на рівні менше 15%, то система не буде насиченою відносно до гіпсу, в результаті чого гіпс не буде

формуватися, а існуючі відкладення гіпсу будуть розчинятися.

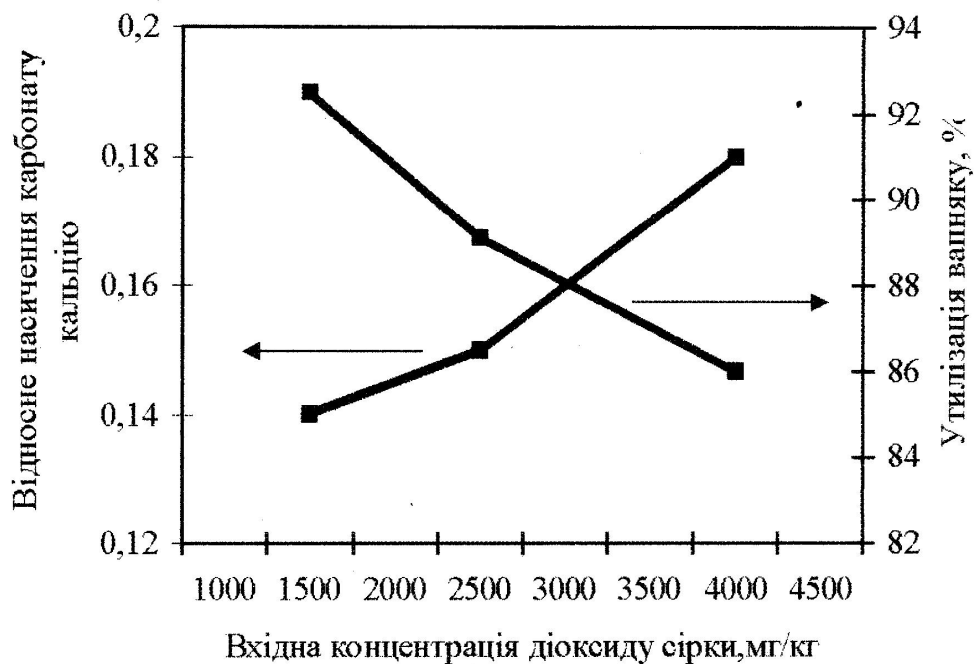


Рисунок 3.3 - Вплив вхідної концентрації діоксиду сірки на відносно насичення карбонату кальцію та утилізацію вапняку

Мірою потенційного наростання гіпсу в системі очищення димових газів від SO_2 з використанням мокрого вапнякового методу є відносно насичення розчину гіпсу, яке можна визначити за формулою: [30]

$$CaSO_4 * 2H_2O_{B.H.} = \frac{[a_{Ca^{2+}}] * [a_{SO_4^{2-}}] * [a_{H_2O}]^2}{PP_{гпс} * [CaSO_4 * 2H_2O(s)]} \quad (3.2)$$

$CaSO_4 * 2H_2O_{B.H.}$ - відносне насичення гіпсу;

$[a_{Ca^{2+}}]$ - активність кальцій іону;

$[a_{SO_4^{2-}}]$ - активність сульфат іону;

$[a_{H_2O}]$ - активність води у робочому розчині системи очищення;

$PP_{гпс}$ - добуток розчинності для гіпсу;

$[CaSO_4 * 2H_2O(s)]$ - концентрація гіпсу у розчині.

Гіпс має тенденцію до розчинення, якщо відносне насичення гіпсу менше 1,0. При цьому доля окислення сульфіту менше 15% [30].

За кордоном в останній час експериментують з використанням присадок тіосульфатів ($S_2O_3^{2-}$), які уповільнюють окислення сульфіту. Додаток достатньої кількості $S_2O_3^{2-}$ у розчин дає можливість утримувати долю окислення сульфіту на рівні менше 15% і, таким чином, зберігати робочі умови, в яких гіпс не буде осідати у системі очищення.

Ще один параметр, який впливає на швидкість окислення сульфіту кальцію в сульфат в мокрій вапняковій системі очищення димових газів від

SO₂, є рН суспензії, що живить абсорбер. Зменшення рН викликає зміну концентрації речовин, які вступають в реакцію окислення сульфїту кальцію. Концентрація сульфїт іону збільшується при збільшенні рН, при цьому концентрація розчинених металів, таких як залізо та марганець, які каталізують реакцію окислення, зменшується. В деякому ступені ці дві зміни компенсують одна одну. Однак, у мокрих вапнякових системах очищення димових газів від діоксиду сірки зменшення концентрації розчинених металів може придушити зміну концентрації сульфїт іонів.

Рисунок 3.4 ілюструє вплив значення рН на швидкість окислення сульфїту кальцію для двох величин L/G. Як видно, значення рН має незначний вплив на швидкість окислення. Крім того, вплив значення рН на швидкість окислення відрізняється при різних значеннях L/G. Однак, цей результат міг бути і наслідком низької активності сульфат іону, яка була виміряна в процесі проведених досліджень; специфічної області рН або типу та концентрації розсіяних металів, розчинених у робочій рідині системи очищення. Активність сульфат іону зменшується із збільшенням іонної сили робочої суспензії. Для втримання вмісту хлоридів у димових газах значення іонної сили повинно дорівнювати 0,4-0,5 [30].

Рисунок 3.4 також ілюструє вплив густини зрошення L/G на швидкість окислення сульфїту кальцію. Як видно, L/G має достатньо сильний вплив на швидкість окислення сульфїту кальцію - при зменшенні L/G зі 16/1000 м³ до 8/1000 м швидкість окислення зменшується на 50% [30].

На швидкість окислення та на долю окисленого сульфїту кальцію, що абсорбується, також впливає вхідна концентрація діоксиду сірки. Доля окисленого сульфїту значно знижується при збільшенні вхідної концентрації SO₂. Зміни настільки суттєві, що система переходить від роботи у режимі з наявністю кристалів гіпсу в суспензії до роботи у режимі, де гіпс відсутній. Однак, найбільш цікавим є вплив вхідної концентрації на швидкість, з якою сульфїт кальцію, що абсорбується, окислюється. При наявності великих змін в долі окисленого сульфїту кальцію немає суттєвих змін у швидкості його окислення. Це означає, що навіть при суттєвих змінах швидкості видалення SO₂ немає змін у факторах, які контролюють швидкість окислення сульфїту кальцію.

Ці результати можуть дозволити дизайнерам систем мокрого вапнякового очищення димових газів від діоксиду сірки більш точно передбачити долю сульфїту кальцію, який повинен окислитися у системі очищення. Крім того, можливо спроектувати системи, які будуть мати низькі рівні окислення сульфїту кальцію. Наприклад, система, спроектована для низьких величин L/G та високої концентрації SO₂ може дати природну швидкість окислення та може бути можливою робота таких систем без появи гіпсу. Цей тип системи може задовольнити поточні границі викидів SO₂ шляхом змішування адипінової кислоти або інших присадок, які видаляють діоксид сірки. Звичайно, вартість подібних присадок повинна бути виправдана економією, яка пов'язана з роботою при зменшеному значенні співвідношення L/G.

Проведені дослідження також дають розуміння впливу зміни навантаження на швидкість окислення. Якщо швидкість окислення залишається

постійною, зміна долі окислення сульфїту кальцію можна передбачити за зміною концентрації SO_2 . Цей тип аналізів може бути використаний для визначення часу, коли можливість осадження гіпсу велика. Наприклад, може бути можливим зменшення L/G у абсорбері, в той час, коли концентрація SO_2 зменшується та це може забезпечити достатню гнучкість для компенсації зменшення вхідної концентрації діоксиду сірки [30].

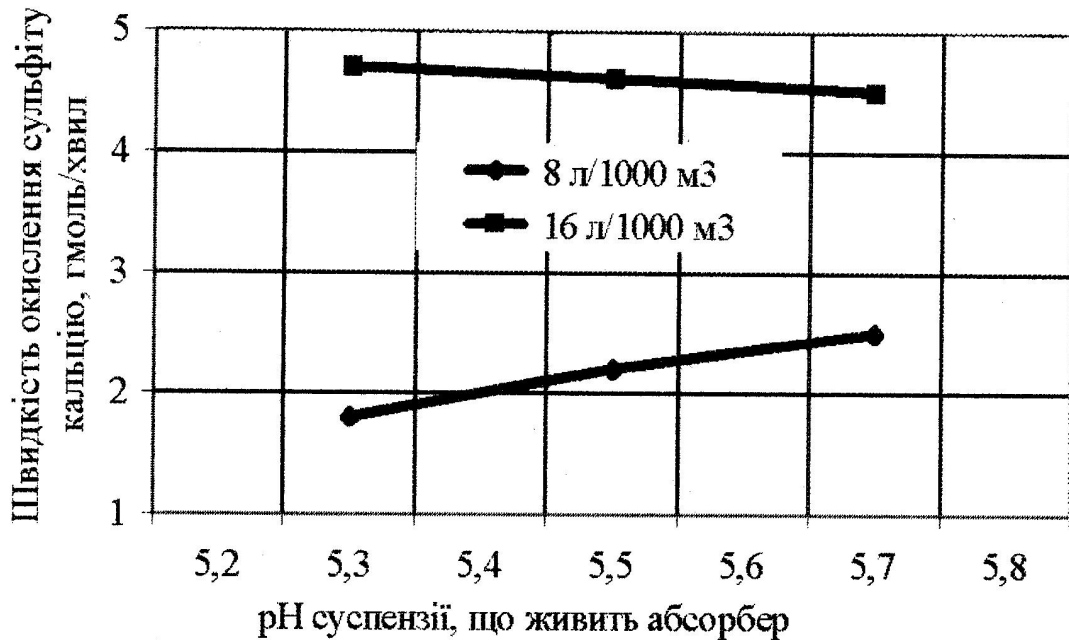


Рисунок 3.4 - Вплив pH та L/G на швидкість окислення сульфїту кальцію

Таким чином, є можливість виключення проблеми налипання гіпсу у системі очищення або шляхом модифікації роботи системи, тобто використання тіосульфат іону, або шляхом більш: точного проектування нових систем.

Об'єм акумулюючого баку, що живить абсорбер, є ключовим проектним параметром для мокрої вапнякової технології очищення димових газів від діоксиду сірки, оскільки в цій ємності відбувається численні важливі хімічні реакції. З метою забезпечення достатнього часу для розчинення частинок вапняку та для осадження частинок сульфїту кальцію потрібно визначити об'єм ємності, що живить абсорбер. При дуже малому об'ємі ємності спостерігається слаба утилізація вапняку. Інший можливий наслідок маломірної ємності - це збільшення відносного насичення сульфїту та сульфату кальцію у суспензії, що живить абсорбер. З іншого боку ємність повинна забезпечувати високу продуктивність з хімічної точки зору, але це викликає підвищення витрат на абсорбер.

Для оцінки впливу зміну об'єму ємності, що живить абсорбер, на продуктивність пілотної системи очищення димових газів від діоксиду сірки проведені досліді із величиною ємності 23 м³. Цей об'єм був вибраний із метою забезпечення часу перебування для суспензії на рівні біля п'яти хвилин, а часу перебування для твердих речовин - біля двох годин (при концентрації завислих речовин 10%). Ці величини знаходяться у границях можливостей більшості систем очищення димових газів від діоксиду сірки, хоча час перебування для суспензії знаходиться у нижній частині границі, завдяки високому рівню відношення L/G, яке використовується у пілотному скрубєрі. Інші досліді були

проведені з об'ємами ємності 75 та 50% від наведеного. Метою цих досліджень було визначення того, які параметри змінюються при зменшенні об'єму акумулюючого баку в системі десульфурації димових газів.

При зменшенні об'єму ємності відносно насичення $\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зменшується. Для розуміння важливості цих результатів повинен бути розглянутий вираз швидкості реакції осадження сульфїту та сульфату кальцію.

Швидкість осадження сульфїту та сульфату кальцію у границях відносних насичень, які є характерними для мокрих вапнякових систем очищення з достатньою для практичних цілей надійністю описується рівнянням [30]:

$$r_p = K_p * A * (B.N. - 1), \quad (3.3)$$

де r_p - швидкість осадження;

K_p - константа швидкості осадження;

A - площа поверхні кристалів, які придатні для осадження;

$B.N.$ - відносне насичення речовин, що осаджуються.

В системі очищення димових газів від SO_2 при зменшенні об'єму реакційної ємності маса кристалів також зменшується. Це може привести до зменшення площі поверхні кристалів. Оскільки на швидкість осадження (в тому числі на швидкість видалення діоксиду сірки) не впливають зміни об'єму ємності, можна очікувати збільшення відносного насичення речовин, що осаджуються згідно до формули 3.3.

Причина того, що відносне насичення сульфїту і сульфату кальцію не зменшуються при зменшенні об'єму ємності наступна. Очевидно, навіть якщо загальна маса кристалів у реакційній ємності зменшиться при більш низьких її об'ємах, загальна площа поверхні кристалів повинна трохи збільшитися.

На рисунку 3.5 представлені експериментальні дані, які показують як об'єм ємності, що живить абсорбер, впливає на швидкість фільтрації та швидкість осадження частинок сульфату кальцію. Як видно, швидкість фільтрації зменшується з 960 до 615 $\text{кг/год} \cdot \text{м}^2$ в той час, коли площа поверхні ущільнювача збільшується з 1,95 до 3,15 $\text{м}^2/\text{т}$ в день. Таким чином, одним з найбільш важливих впливів зменшених об'ємів ємності, що живить абсорбер, є не збільшення потенціалу утворення відкладень гіпсу в системі, а зниження продуктивності систем зневоднювання гіпсу.

Як згадувалося раніше, на об'єм ємності також впливає на ступінь використання вапняку. Рисунок 3.6 показує як зменшиться утилізація при зменшенні об'єму ємності, що живить абсорбер. Як видно, початкове зменшення об'єму ємності (з 24 до 18 м^3) не викликає впливу на утилізацію реагенту. Однак, наступна зміна об'єму (з 18 до 12 м^3) вже викликає значну падіння ступеню використання вапняку [30].

Взагалі результати дослідження впливу об'єму ємності, що живить абсорбер, дають додаткове розуміння ролі, яку грає об'єм ємності у проектуванні та плануванні системи очищення димових газів від діоксиду сірки

з використанням мокрої вапнякової технології. З одного боку, дані досліджень показують, що можлива робота з об'ємами ємності, які є набагато меншими, ніж ті, які використовуються у існуючих системах очищення без урахування проблем налипання гіпсу. Це може залежати від специфічної енергії, яка передається від насосів та мішалок до суспензії.

Концентрація діоксиду сірки, який надходить до системи очищення, представляє собою основний проектний параметр, особливо при високому вмісті сірки, коли ступінь уловлення діоксиду сірки повинна перебільшувати 90%.

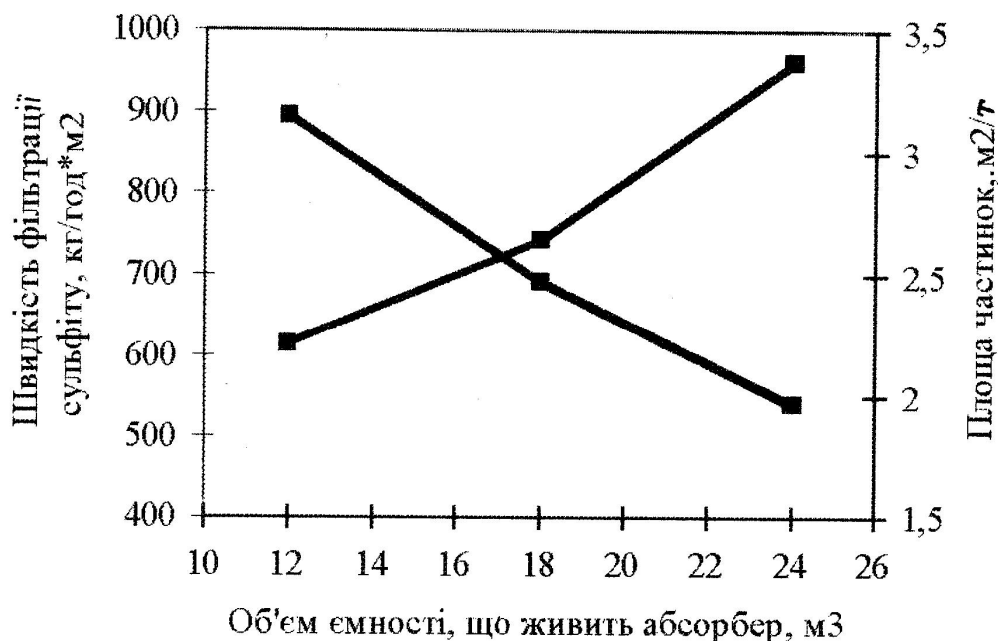


Рисунок 3.5 - Залежність властивостей твердих частинок від об'єму ємності, що живить абсорбер

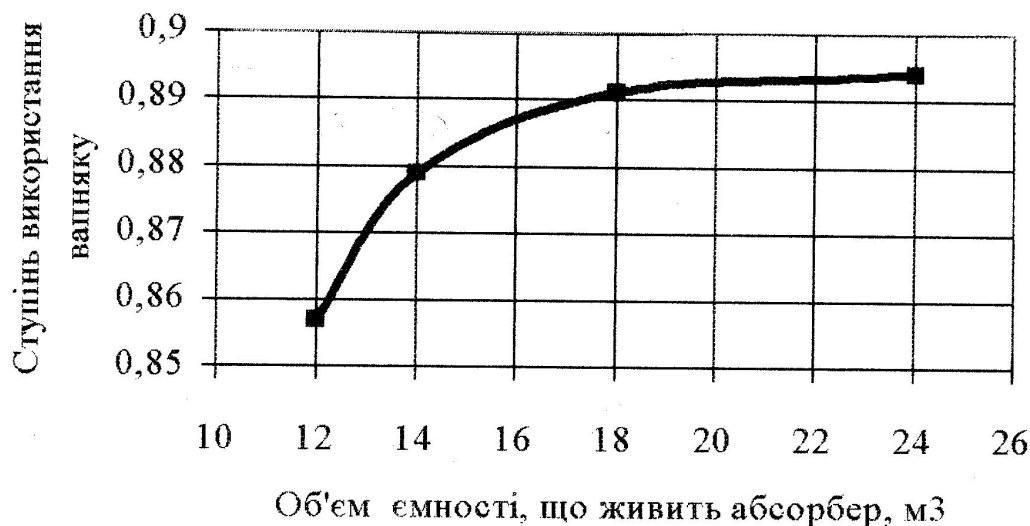


Рисунок 3.6 - Залежність утилізації вапняку від об'єму ємності, що живить абсорбер

З використанням спеціальних математичних комп'ютерних програм була оброблена крива, зображена на рисунку 3.6, з метою отримання ц рівняння. Відомо, що загальна залежність ступеню використання вапняку а від об'єму

ємності, що живить абсорбер, V має вигляд:

$$\alpha = \frac{k * V}{V + m} \quad (3.4)$$

Задачею в даному випадку є визначення констант k та m . Спочатку було знайдене рівняння прямої лінії $1/\alpha = a + b*1/V$ за заданими значеннями ступеню використання вапняку та об'ємів ємності, що живить абсорбер з використанням методу найменших квадратів. А потім за допомогою знайдених коефіцієнтів a та b були знайдені необхідні коефіцієнти k та m та побудований графік за отриманою залежністю утилізації реагенту від об'єму ємності, що живить абсорбер.

$$n := 5$$

$$i := 1 .. n$$

$$V_i :=$$

| |
|-------|
| 11.36 |
| 14.0 |
| 17.03 |
| 20.0 |
| 22.71 |

$$\alpha_i :=$$

| |
|--------|
| 0.857 |
| 0.879 |
| 0.891 |
| 0.8915 |
| 0.893 |

$$x_i := \frac{1}{V_i}$$

$$x_i =$$

| |
|-------|
| 0.088 |
| 0.071 |
| 0.059 |
| 0.05 |
| 0.044 |

$$y_i := \frac{1}{\alpha_i}$$

$$y_i =$$

| |
|-------|
| 1.167 |
| 1.138 |
| 1.122 |
| 1.122 |
| 1.12 |

$$A := \begin{bmatrix} n & \sum_i x_i \\ \sum_i x_i & \sum_i (x_i)^2 \end{bmatrix}$$

$$B := \begin{pmatrix} \sum_i y_i \\ \sum_i y_i \cdot x_i \end{pmatrix}$$

$$X := A^{-1} \cdot B$$

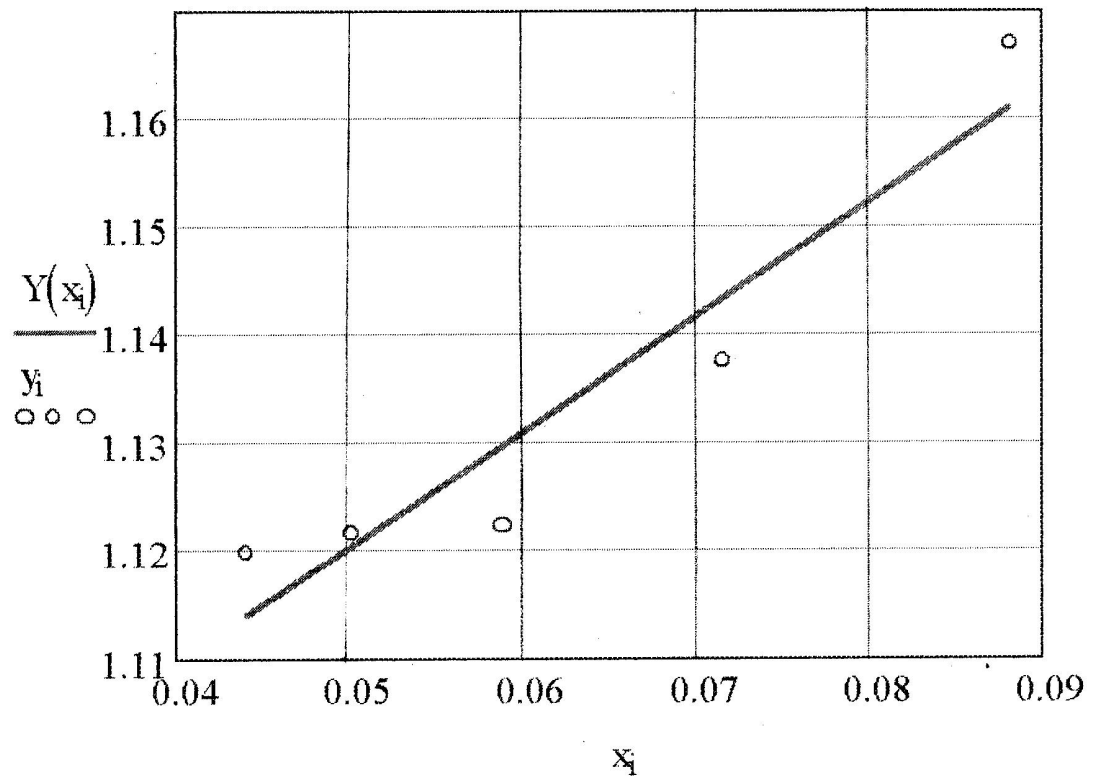
$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} := X$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.067 \\ 1.071 \end{pmatrix}$$

$$k := \frac{1}{a} \quad k = 0.937$$

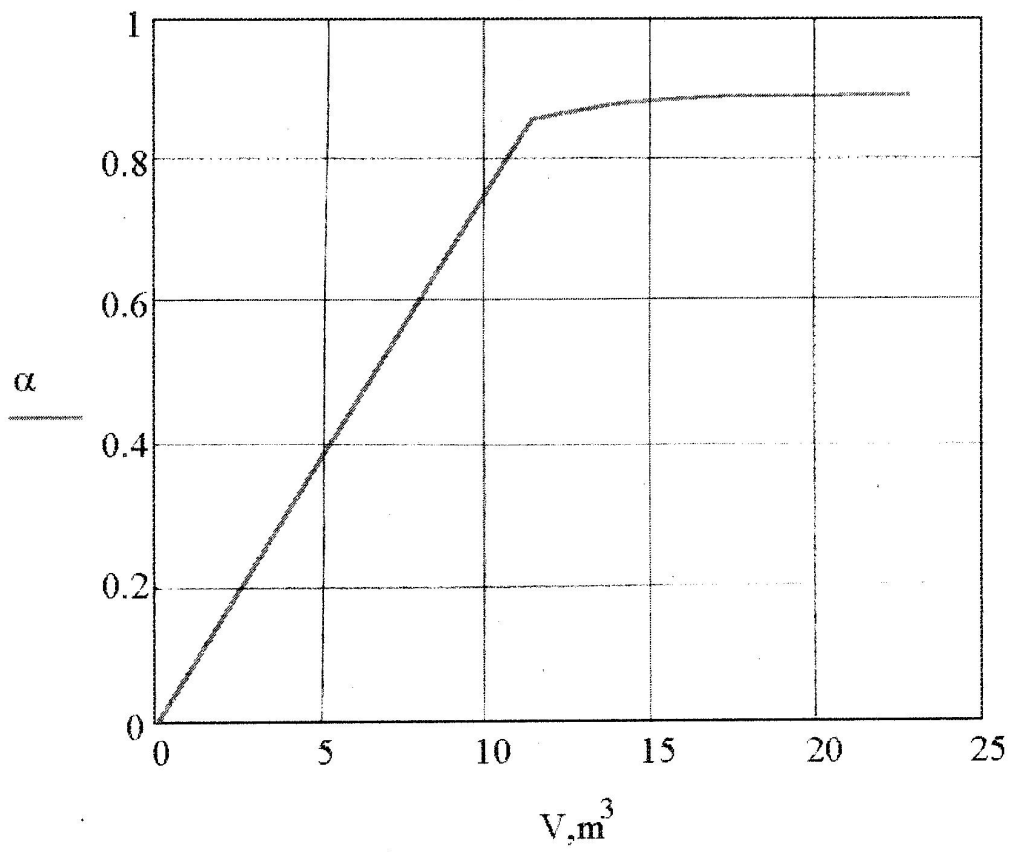
$$m := \frac{b}{a} \quad m = 1.004$$

$$Y(x) := a + b \cdot x$$



$$\alpha := \frac{k \cdot V}{V+m}$$

$$\alpha := \frac{0.937 \cdot V}{V+1.004}$$



Були проведені дослідження з метою оцінки впливу вхідної концентрації SO_2 на продуктивність системи очищення, тобто на ефективність видалення SO_2 . Як обговорювалося раніше, зміна концентрації діоксиду сірки впливає як на утилізацію вапняку, так і на долю сульфїту кальцію, який окислюється. Рисунок 3.7 представляє результати дослідів, які вимірюють зміни у видаленні діоксиду сірки при зміні його вхідної концентрації. Кількість поглинутого діоксиду сірки суспензією, яка рециркулюється через абсорбер, визначається за формулою [30]:

$$SO_2^{злов} = \frac{K * Q_{дг} * C_{SO_2}^{BX} * E}{Q_c} \quad (3.5)$$

де K - константа переводу кількості зовненої діоксиду сірки у милімолях;

$Q_{дг}$ - витрата димових газів;

Q_c - витрата суспензії;

$C_{SO_2}^{BX}$ - вхідна концентрації діоксиду сірки;

E - ефективність видалення діоксиду сірки.

Як показує рисунок 3.7, зміни у кількості поглинутого діоксиду сірки є лінійною функцією його вхідної концентрації у межах досліджених концентрацій SO_2 . Цей результат є важливим, оскільки він дозволяє досить надійно визначити ефективність видалення SO_2 для будь-якої його концентрації. Він може принести користь у плануванні впливу зміни рівня вмісту сірки у вугіллі на продуктивність існуючих систем очищення димових газів від діоксиду сірки. При переході від знижених концентрацій SO_2 (1500 та 2500 мг/л) до підвищених величина ефективності видалення SO_2 змінюється від 86,1 до 56,6%. Фактичні значення ефективностей видалення SO_2 при цьому складають відповідно 85,2 та 57,0% [30].

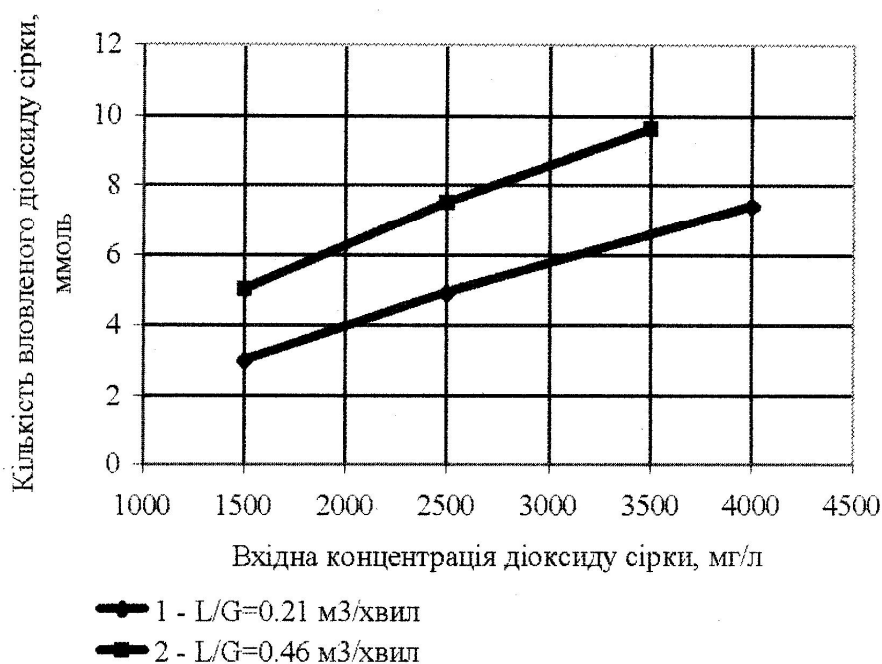


Рисунок 3.7 - Вплив вхідної концентрації SO₂ на кількість вловленого діоксиду сірки

3.2 Шляхи збільшення ефективності роботи скруберів

Прогресивна мокра система очищення димових газів від діоксиду сірки повинна мати ефективність видалення SO₂ більше 90% при надійності системи більше 99% [30, 31, 32]. Вона повинна більш ефективно використовувати абсорбент (вапняк), при цьому ступінь використання вапняку повинно складати більше 95%. Крім того бажано, щоб споживання енергії складало менш 2% від потужності електростанції. Для повторного підігріву димових газів не повинен використовуватися додатковий пар із котлу з метою дозволу роботи енергоблоку з більшою потужністю.

Прогресивна мокра система очищення димових газів повинна виробляти корисний побічний продукт. З економічної точки зору бажано виробляти корисний для гіпсової промисловості гіпс, який може знизити витрати на видалення: відходів. Там, де ринок для гіпсу, що отримується в процесі очищення, не існує, сульфід кальцію або твердий гіпс виробляється за спрощеною схемою зневоднювання.

З метою поліпшення системи очищення димових газів та збільшення ефективності роботи скруберів можна використовувати більші за розміром абсорбційні башти, які економлять місце; мають меншу кількість додаткових елементів, зв'язаних з абсорберами, таких, як насоси, трубопроводи, вентилі, мішалки, бризкоуловлювачі та ін.; крім того, вони можуть працювати з димовими газами при високих швидкостях (до 6 м/с) [31, 32].

Конструкція абсорберу та реакційної ємності впливає на конструкцію системи зневоднювання. Система зневоднювання впливає в свою чергу на конструкцію вихідних трубопроводів. Ступінь розмелювання вапняку впливає на ефективність видалення діоксиду сірки та можливість зарощування бризкоуловлювача. Джерело поповнення води може негативно впливати на забивання бризкоуловлювача та зміну хімії процесу.

Одним із важливих шляхів збільшення ефективності роботи абсорберів для очищення димових газів від діоксиду сірки є розвиток поверхні контакту між робочою суспензією вапняку та газу, що очищується. Однак, при цьому збільшуються витрати на розпилювання. Ступінь розпилювання збільшується при перепаді тиску. Для розвитку поверхні контакту можуть використовуватися більш складні розпилювальні форсунки та масообмінні насадки. Складність використання форсунок полягає у тому, що суспензія вапняку не є гомогенним середовищем, ось чому вони можуть забиватися та становитися непридатними до роботи. Масообмінні насадки здатні до зарощування та відкладень гіпсу, що отримується в процесі очищення. Для підвищення: ефективності роботи абсорберів також застосовують нетрадиційні рішення: присадка в суспензію абсорбенту таких реагентів, які забезпечують запобігання кристалізації гіпсу; фізичний вплив на поглинаючу рідину та на процеси поглинання діоксиду сірки (збудження в потоці ультразвукових коливань, за рахунок чого збільшується вірогідність контакту SO₂ з абсорбентом та зменшується інтенсивність кристалізації), а також магнітна обробка поглинаючої рідини. Ці методи ще не

вийшли за межі лабораторних та напівпромислових дослідів. Таким чином, інновації, пов'язані з поліпшенням системи очищення димових газів в цілому т/а абсорберів зокрема збільшують ефективність видалення SO_2 та надійність роботи [33, 34].

3.3 Основні напрямки використання відходів

На сьогодні в центрі уваги знаходиться проблема утилізації побічного продукту процесу десульфурації димових газів. Як вже згадувалось раніше, основним побічним продуктом процесу очищення димових газів від діоксиду сірки з використанням мокрого вапнякового методу, є гіпс, при чому кількість гіпсу, що отримується в процесі очищення, пропорційна витраті SO_2 . Основні напрямки використання гіпсу показані на рисунку 3.8 [22].



Рисунок 3.8 - Основні напрямки використання гіпсу як побічного продукту очищення димових газів від SO_2

Треба зазначити, що гіпс в гіпсовій промисловості використовується для виготовлення штукатурки та будівельних розчинів для різних цілей. Як

добриво, гіпс найкраще за все використовувати на засолених ґрунтах, особливо для поливного землеробства, У шахтах він може застосовуватися для улаштування пристроїв для запобігання поширення вогню при пожарах. Крім того гіпс може використовуватися в таких галузях, як медицина, хімія, паперова промисловість. В паперовій промисловості гіпс використовується в якості наповнювача. Від гіпсової сировини, яка використовується в якості наповнювача паперу, вимагають: відсоток білизни - 98-99%, домішки піску у гіпсі не припускаються, оскільки пісок шкодить паперовим машинам та абразивно діє на шрифт; крім того, гіпс повинен бути більш тонкого помолу та однорідним за розміром частинок [35]. В хімічній промисловості гіпс використовується при комплексному виробництві портландцементу та сірчаної кислоти, при виготовленні сульфату амонію та ін. Тобто, побічний продукт мокрої вапнякової технології очищення димових газів від діоксиду сірки є цілком корисним та може використовуватися у багатьох галузях народного господарства.

3.4 Визначення ефективності різноманітних присадок

У зв'язку з тим, що використання тіосульфату, як ефективного засобу для управління процесом осадження гіпсу, у багатьох системах очищення димових газів від діоксиду сірки з використанням мокрої вапнякової технології отримало досить широке поширення, американськими та німецькими вченими були проведені дослідження ефективності цієї присадки на міні-пілотному устаткуванні. Метою проведення цих досліджень було визначення того, як ефективність та витратна швидкість присадки тіосульфату впливають на базові робочі показники - рН, концентрацію тіосульфату, вхідну концентрацію SO₂, відношення витрати робочої рідини до витрати димових газів які зрошуються цією рідиною, (L/G) та хімію процесу розчинення. Протягом дослідження були виміряні такі показники, як відносне насичення гіпсу, утилізація вапняку, окислення сульфіту та концентрація побічних продуктів тіосульфату (трітійонат іон - S₂O₆²⁻).

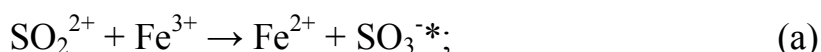
Концентрація SO₂ у димових газах, які надходять до абсорберу, міні-пілотного устаткування, звичайно складає 2500 мг/кг [36, 37]. В абсорбері димові гази охолоджуються сумішшю технічної та рециркуляційної води перед тим, як вони підіймуться та прореагують із лужною суспензією вапняку. Абсорбер міні-пілотного устаткування по очищенню мав невеликий діаметр (45 мм) та містив в собі розпилювальну форсунку зверху для забезпечення контакту димових газів, які подавались знизу абсорберу, з вапняковою суспензією. Після розпилювача димові гази проходять крізь бризкоуловлювач.

Система контролю зворотного живлення регулює витрату димового газу, вхідну концентрацію діоксиду сірки, вхідну температуру димового газу, рН та витрату суспензії, що живить абсорбер. Об'єм ємності, що живить абсорбер, контролюється шляхом ручного регулювання додавання технічної води у головну ємність; концентрація твердих речовин у суспензії контролюється шляхом регулювання живлення центрифуги. Концентрація розчиненого кальцію залишається постійною за допомогою додавання технічного хлориду кальцію у систему очищення або шляхом видування із циклу робочої рідини.

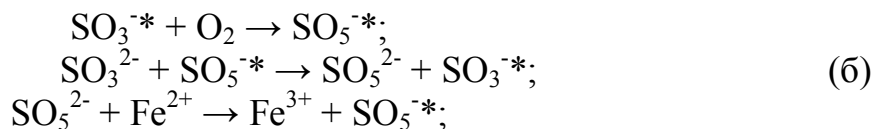
У міні-пілотній системі проводять два типи досліджень. В першому типі досліджень концентрацію присадки тіосульфату, яка додається у ємність, що живить абсорбер, підтримують постійною. В другому - присадка тіосульфату у твердому стані у великій кількості додається у ємність, що живить абсорбер, для підвищення концентрації тіосульфату у суспензії до певного рівня. Згодом концентрацію тіосульфату зменшують та слідкують за реакцією системи на цю зміну. Другим типом досліджень більш просто управляти, він забезпечує більш корисну та ефективну інформацію, ніж перший.

Попередні дослідження довели, що окислення сульфіту відбувається під впливом вільних радикалів, при цьому ланцюгова реакція включає три стадії - початкову стадію, стадію розмноження та кінцеву стадію [30, 38]:

1) початкова стадія:



2) стадія розмноження:

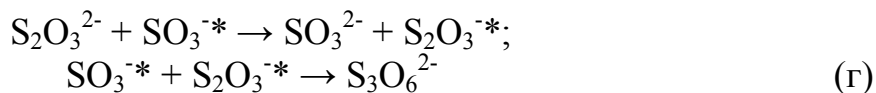


3) кінцева стадія:

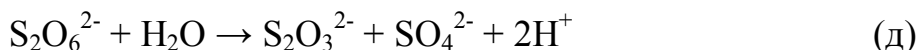


SO_3^{-*} - вільний сульфит радикал (сульфит іон мінус один електрон).

Тіосульфат іон уповільнює ланцюгові реакції шляхом затримки стадії розмноження:



Основний побічний продукт реакції затримки є тритіонат іон ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) який згодом реагує з водою, утворюючи тіосульфат іон:



Співвідношення концентрацій тіосульфату та тритіонату, згідно реакції (д), буде залежати від відносних швидкостей реакцій затримки (г) та регенерації (д). Якщо реакція затримки відбувається швидше за реакцію регенерації, то співвідношення концентрацій тіосульфату та тритіонату зменшується та навпаки. Фактична концентрація тритіонату значно менша за розрахункову, що пов'язано з втратою тіосульфату при його перетворенні на тритіонат та з втратою тіосульфату і тритіонату у стічних водах.

У пошуках альтернативних механізмів втрати тіосульфату був проведений хроматографічний аналіз зразків робочих водних розчинів з метою

визначити інші види речовин, які можуть бути сформовані при деградації тіосульфату. Ні одної речовини, крім тіосульфату не було знайдено. Це може показувати або те, що тіосульфат руйнується до таких речовин, як сульфат, або те, що тіосульфат чи тритіонат осадилися разом з твердими частками сульфату кальцію. Якісний аналіз довів останнє.

Досліди показали, що швидкість перетворення тіосульфату на тритіонат не залежить від концентрації тіосульфату. Це пояснюється тим, що швидкість реакції отримання, в якій відбувається перетворення тіосульфату на тритіонат (рівняння г), контролюється швидкістю, з якою утворюється вільний радикал (рівняння а).

Тіосульфат впливає на відносне насичення сульфату кальцію у суспензії, що живить абсорбер. Без додавання тіосульфату відносне насичення гіпсу складає 0,9-1,1. По мірі додавання тіосульфату відносне насичення гіпсу зменшується до 0,1 і залишається на тому ж рівні навіть при зменшенні концентрації тіосульфату з 2000 мг/л до 200 мг/л [30, 38, 39]. Це означає, що здатність тіосульфату уповільнювати окислення сульфіту не є функцією концентрації тіосульфату. Іншими словами, робота при концентрації тіосульфату 200 мг/л приносить ту ж користь, що і робота з концентрацією 2000 мг/л, але з більш низькими витратами на присадку [30].

Найбільш важливим результатом дослідів з тіосульфатом у міні-пілотних системах є визначення порогової концентрації тіосульфату, вище якої і швидкість перетворення тіосульфату на тритіонат, і швидкість окислення сульфіту дуже малі. Будь-яке збільшення концентрації тіосульфату понад порогової не дає подальшого зменшення швидкості окислення сульфіту. При зменшенні концентрації тіосульфату нижче порогового рівня відбувається різкий зріст швидкості деградації тіосульфату та швидкості окислення сульфіту. Для дослідів при рН 5,2 порогова концентрація тіосульфату склала приблизно 300 мг/л [30, 36].

Існування порогового рівня пояснюється комплексними реакціями окислення сульфіту. Якщо кількість тіосульфату достатня для руйнування вільних сульфіт радикалів, які формуються згідно рівнянню (а), то реакція окислення не відбувається. Однак, якщо формується достатня кількість сульфіт радикалів для участі у стадії розмноження, то швидкість деградації тіосульфату прискорюється. Більш високі порогові концентрації з'являються при більш низьких значеннях рН та більш високих концентраціях розчиненого сульфіту.

Результати експериментів з використанням тіосульфату при значеннях рН 4,5, 5,2, 6,2 показані на рисунках 3.8 та 3.9. При проведенні цих досліджень концентрації сульфіту та тіосульфату склали відповідно 20 та 2 ммоль. Рисунок 3.9 показує сумарну концентрацію титранту Na_2SO_3 , який є мірою швидкості окислення сульфіту як функції часу. До того, як у розчин додається тіосульфат, швидкість окислення сульфіту збільшується та контролюється коефіцієнтом масопередачі кисню у розчині. Протягом уповільненого періоду окислення у розчині накопичуються побічні продукти окислення: сульфіту, такі як дітіонат ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$) та персульфат ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Майже у всіх проведених при рН 4,5 експериментах спостерігалася значна концентрація персульфату (0,15-0,24 ммоль) [30, 36, 39]. Цей іон не був виявлений при дослідях з іншими

значеннями рН.

На сороковій хвилині у розчин додавався тіосульфат, при цьому спостерігалось зменшення швидкості окислення сульфїту. Швидкість окислення на цьому етапі не довго залежить від швидкості абсорбції кисню у розчині і контролюється швидкістю реакцій початкової стадії та стадії розмноження вільних сульфїт радикалів. Швидкість придушення окислення залишається практично постійною до того, як відбувається деградація тіосульфату.

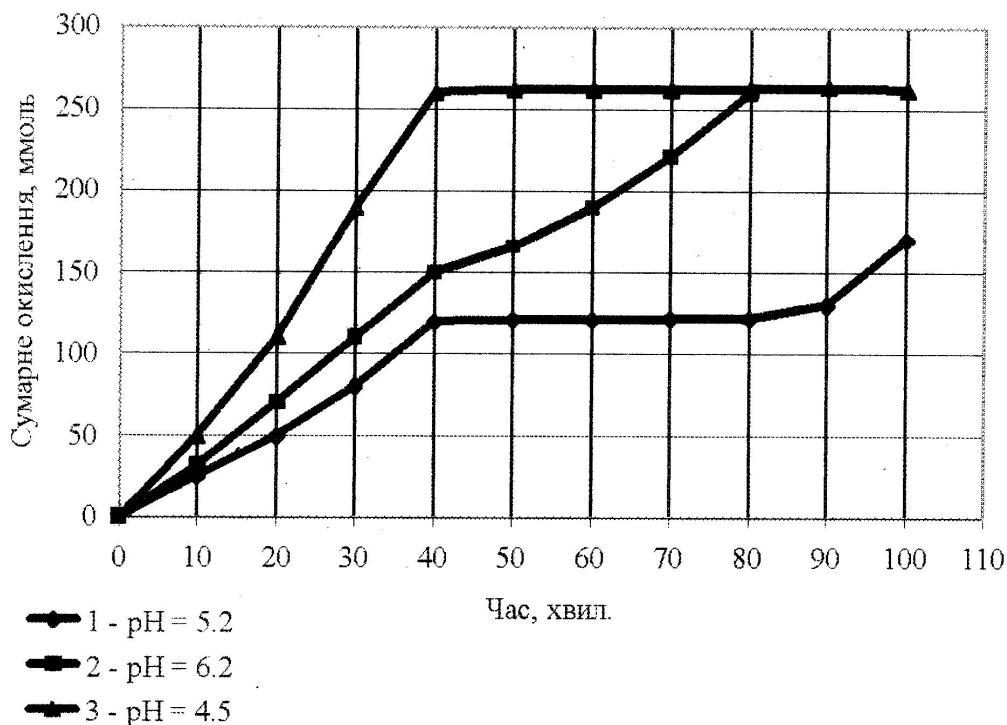
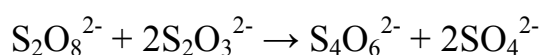


Рисунок 3.9 - Зміна концентрації сульфїту в процесі окислення при різних значеннях рН

Рисунок 3.10 показує концентрації тіосульфату, що були визначені протягом дослідів, як функцію часу для тих же трьох значень рН. Проаналізувавши цей рисунок можна сказати, що існує сильна залежність між збільшенням значення рН та підвищенням: швидкості придушення окислення і деградації тіосульфату. Подібна залежність може виникати, завдяки збільшенню відношення сульфїту до тіосульфату при підвищених значеннях рН. Ще одним цікавим результатом, який впливає з цих рисунків, є поведінка кривої деградації тіосульфату при рН = 4,5. Ця крива показує спочатку підвищену швидкість деградації тіосульфату, що пояснюється тим, що вільні радикали побічного продукту накопичуються протягом періоду придушення початкових реакцій тіосульфату. Єдина можлива реакція, яка враховує цю поведінку - це реакція взаємодії персульфату та тіосульфату, яка спостерігалась у дослідях при рН 4,5:



Ця реакція представляє собою прямий шлях деградації тіосульфату без відношення до придушення окислення сульфїту. Підвищена початкова

швидкість деградації тіосульфату спостерігалася лише при рН 4,5. При значенні рН 5,2 збільшення швидкості придушення окислення та швидкості деградації тіосульфату відбувається на 80 хвилині. При цьому можна визначити точку, де немає достатньої кількості тіосульфату для взаємодії із вільними сульфит радикалами, які утворюються на початковій стадії. Концентрація тіосульфату на цій точці складало 1 ммоль [30, 36, 37].

Протягом періоду, коли окислення сульфїту уповільнюється тіосульфатом, швидкість окислення обмежується реакцією тіосульфату із вільним сульфїт радикалом. Це дає можливість припустити, що для експериментальних даних швидкість придушення окислення сульфїту повинна залежати від концентрацій сульфїту та тіосульфату при постійній температурі.

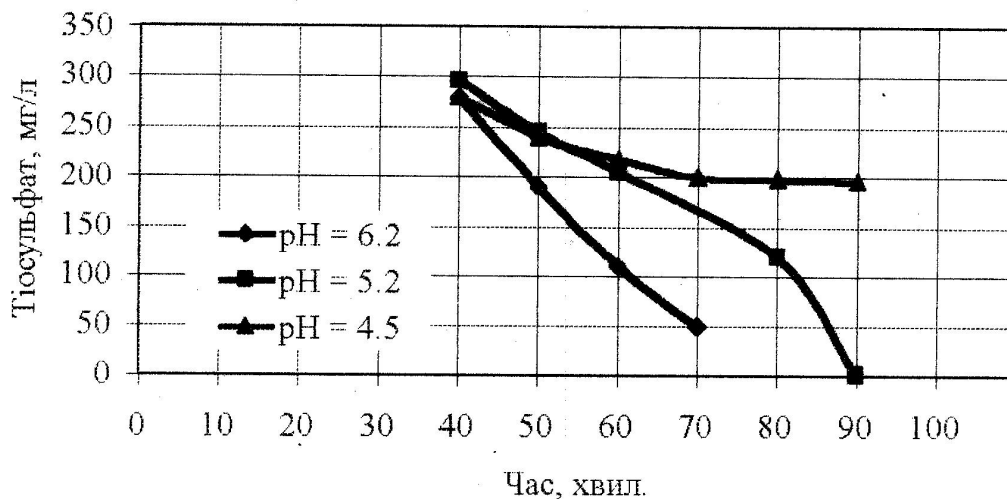


Рисунок 3.10 - Залежність концентрації тіосульфату від різних значень рН

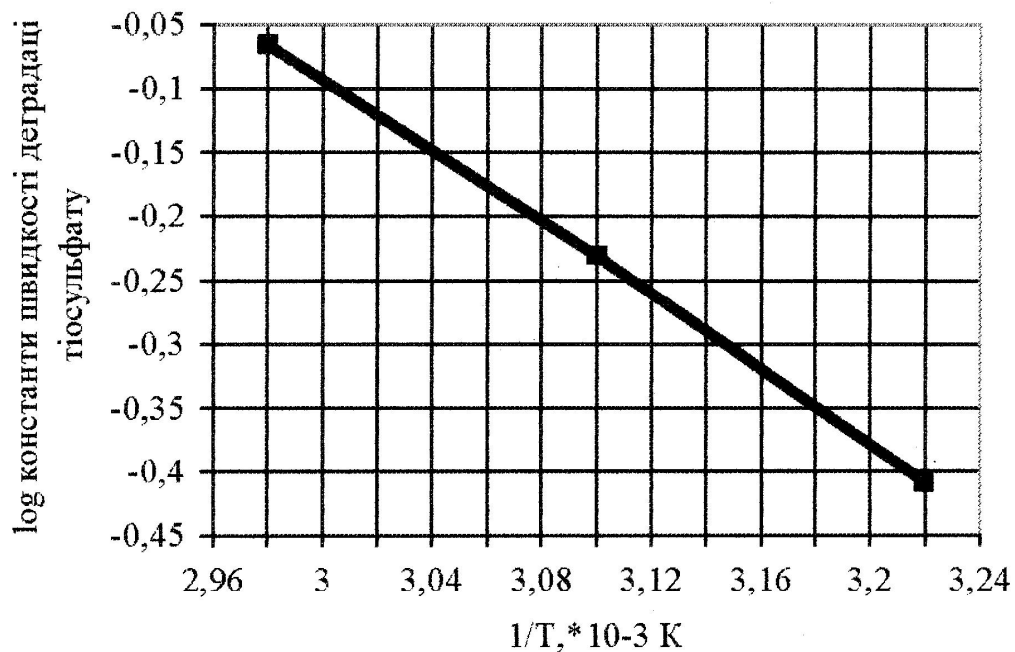
Рисунок 3.11 представляє собою обробку результатів дослідів при температурі 37, 50 та 63°C. Константи швидкості деградації тіосульфату визначаються при цих трьох значеннях температур. Логарифми констант швидкостей зображуються навпроти відповідної температури, яка виражена у °К. Нахил отриманої за цими даними прямої лінії був використаний для визначення енергії активації та числового коефіцієнту. Залежність константи швидкості від температури можна визначити за формулою [30, 36]:

$$k(T) = 10000 * e^{-6300/RT} \quad (3.6)$$

Швидкість деградації тіосульфату можна визначити за формулою:

$$R_{ДЕГ} = k(T) * \left(R_{ОК} * [S_2O_3^{2-}]^{0,5} \right) \quad (3.7)$$

де $R_{ОК}$ - швидкість придушення окислення сульфїту, ммоль/год;
 $[S_2O_3^{2-}]^{0,5}$ - концентрація тіосульфату.



| T | K |
|------|------|
| 37.0 | 0.39 |
| 50.0 | 0.60 |
| 63.0 | 0.89 |

Рисунок 3.11 - Зміна константи швидкості руйнування тіосульфату в залежності від часу

Швидкість гідролізу тритіонату при регенерації тіосульфату була виміряна при трьох різних значеннях рН. Ці дослідження були проведені при температурі 50°C без сульфіту. Зникнення тритіонату та появу тіосульфату можна визначити як функцію часу (рисунок 3.12). Нахил цієї лінійної регресії був використаний для визначення константи швидкості реакції, яка склала 0,034 год⁻¹. Це значення можна співвіднести з розрахунковою константою швидкості, яка для 50 °С дорівнює 0,032 год⁻¹ та визначається за формулою:

$$k_r = 1,5 * 10^2 * \exp^{-10166/T}, \text{ год}^{-1} \quad (3.8)$$

Дані досліджень показали, що швидкість реакції тритіонату не залежить від рН у діапазоні 4,5-5,8.

T=50°C

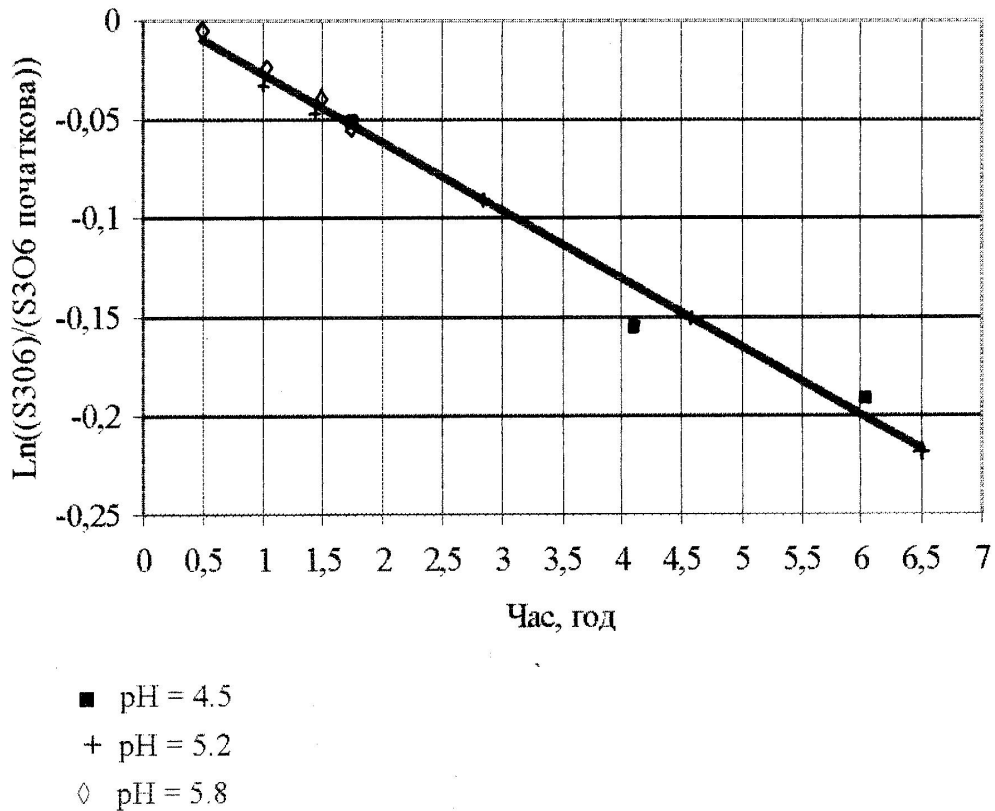


Рисунок 3.12 - Зміна швидкості гідролізу в залежності від часу

Використання тіосульфату має значний вплив на характеристики твердих відходів у вигляді сульфату кальцію, які отримуються в результаті мокрої вапнякової технології очищення димових газів від SO_2 . В присутності тіосульфату кристали сульфату кальцію виростають досить великими та мають правильну форму. Ці кристали осідають відносно швидко та мають значні відмінності по формі та розміру у порівнянні з кристалами гіпсу. Існує велика ймовірність того, що тіосульфат спричинить формування таких кристалів сульфату кальцію, які викличуть проблеми при експлуатації зневоднюючого обладнання. Зокрема, згущувач шламу, призначений для управління невеликими, повільно осідаючими сульфат-кристалами, що звичайно отримуються без присадки тіосульфату, може зіткнутися з проблемами перевантаження або закупорки, якщо будуть утворюватися більш крупні кристали. Дослідження показали, що цей тип кристалів утворюється тільки тоді, коли доля окислення сульфату зменшується до дуже низького рівня (менше 10%). Окислення сульфату може бути значно знижене за рахунок присадки тіосульфату при високих концентраціях розчиненого кальцію та хлоридів (концентрація хлоридів більш 5000 мг/л). За такими умовами активність сульфат-іону дуже низька і тіосульфат є особливо ефективним для зменшення окислення сульфату.

Сили, які діють на частинки в газовому потоці

Щоб оцінити масштаб сил, величину сил і рушійний чинник процесу очищення газів, розглянемо ті сили, які впливають на частинки. Дуже часто розглядатимемо коефіцієнт дифузії, тому на частинки впливає дифузійні сили, які пов'язані з броунівським рухом в середовищі частинок. Як правило, очищенню піддається нагріті газу. На процес очищення, на поведінку частинки в нагрітому газу впливають сили термофореза і сили електричної дії.

Швидкість осідання частинок, які мають розмір менше середнього вільного пробігу частинок газу (вільний пробіг між черговими зіткненнями) мають дуже низькі значення.

Перпендикулярно напрямку кривих показане модифіковане значення Re від 0,1 до 103. Швидкість осідання різко збільшується ($\times 10^3$) при зростанні d від 10^{-3} до 10^{-1} .

Сили дифузії характеризують міжмолекулярну взаємодію (взаємодія частинок). При цьому коефіцієнт дифузії зв'язаний з розміром "d" частинок. Коефіцієнт дифузії визначається з наступного рівняння:

$$D = \frac{R \cdot T \cdot C}{3\pi \cdot \mu \cdot d_p \cdot N}$$

R – газова постійна

C – концентрація

μ - динамічна в'язкість

N – число частинок в заданому об'ємі (число Авагадро)

Коефіцієнт D істотно збільшується з температурою і зменшується при збільшенні μ газу і розміру частинок.

Вельми істотним є дії сили термофорезу. Він виявляється, коли діаметр частинок менше L вільного пробігу. При цьому, якщо є градієнт температур, направлений у бік теплопередаючої стінки, відбувається результуюча дія. Момент сил направлений у бік стінки.

Це призводить до того, що частинка під впливом цієї результуючої сили переміщається до теплопередаючої стінки. При цьому на частинку на поверхні стінки діє сила адгезії (прилипання до поверхні). Тобто це явище пояснює ті чинники налипання частинок забруднення на поверхні теплопередаючих апаратів. Сили термофореза можуть бути визначені по формулі:

$$F_T = -d_p^2 \cdot \Delta T \cdot \lambda \cdot P / T$$

λ - довжина вільного пробігу

P- тиск, при якому йде процес

При збільшенні T, сили термофорезу зменшуються.

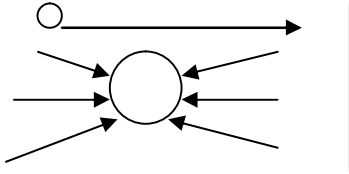
Швидкість термофорезу визначається по рівнянню:

$$U_T = \frac{6\mu_g \cdot \Delta T}{(8 + Pa) \cdot E \cdot \rho}$$

μ - в'язкість динамічна

a – частка молекул газу, в якому дифузійно відображені частинки.

Для гладких поверхонь $a = 0,9$; для шорстких ≈ 1 .



Окрім сил термофорезу, броунівського руху на частинки діють сили фотофореза – це переміщення частинок під впливом різниці освітленості з двох сторін або під впливом різниці інтенсивності світлових потоків. Характер переміщення залежить від зміни температур і загального рівняння освітленості. Фотофорез – окремий випадок термофореза, але інтенсивність фотофореза в промислових системах виявляється в незначному ступені, для систем з низькою концентрацією газових частинок, для розбавлених газових розчинів.

При визначенні чинників, що впливають на переміщення частинок в полі сил, враховують весь набір цих сил і при цьому важливим є виділення тієї основної сили, яка приводить до змін, що цікавлять нас, в газовому потоці. Переміщення частинок обумовлене додатком сили або її ліквідацією. Час, необхідний для зміна швидкості в газовому потоці залежить від характеристики частинок. При цьому важливим параметром є час релаксації частинок – час за яке відбувається зміна основної швидкості руху. Воно пропорційне $d^2 \cdot \rho_v \cdot C$ і обернено пропорційно до в'язкості газового потоку:

$$\tau = \frac{d^2 \cdot \rho \cdot C}{18\mu}$$

У масі частинок, які схильні до тих або інших дій, важливе значення має коагуляція, тобто взаємне злипання частинок. Коагуляція частинок приводить до їх укрупнення. Враховуючи те, що у формулах чинники сили дії, швидкості осідання діють як d^2 , коагуляція робить більший вплив на зміну цих сил. Найчастіше причиною коагуляції частинок є тепловий рух. Це броунівська коагуляція. Крім того коагуляція обумовлена дією електричних, гравітаційних і гідродинамічних сил. При цьому сили по своїй величині часто істотно перевищують масштаби сил під впливом броунівського руху.

Швидкість коагуляції аерозолів або забруднених газових потоків описується відносно простими рівняннями:

$$\left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) = k \cdot \tau$$

$$\frac{dn}{d\tau} = -kn^2$$

Швидкість коагуляції пропорційна квадрату кількості частинок.

Це рівняння виведене з припущення, що частинки злипаються при кожному зіткненні (унаслідок броунівського руху), форма частинок сферична, розмір однаковий, форма і розмір залишаються постійними.

Значення D_0 – константа коагуляції – залежить від типів частинок – оксиди $Fe = 0,66 \cdot 10^{-9}$, $SiO_2 = 2,8 - 3,7 \cdot 10^{-9}$. Швидкість коагуляції визначають тривалістю часу, який необхідний для того, щоб кількість частинок в газовому потоці зменшилася в два рази.

Для концентрації частинок 10^{11} в cm^3 тривалість часу зменшення кількості частинок в два рази складає 0,02 сек., якщо 106 – 33 хв., 105 – 5,5 годину. Початкова концентрація частинок сильно впливає на ступінь коагуляції частинок.

На злипання (коагуляцію) частинок сильний вплив чинять характеристики потоку - вид руху. Для ламінарного потоку – частинки рухаються практично не перемішуючись. В результаті цього частинки можуть стикатися і коагулювати унаслідок різниці швидкості, яке має місце в окремих частинах потоку. У турбулентному потоці за рахунок турбулізації процес коагуляції йде по двом механізмам:

1) різниця швидкостей при флуктуаціях середовища (періодичні зміни параметрів) в двох місцях, які розташовані на відстані ΔL ;

2) різниця швидкостей під впливом різних інерційних сил, при цьому коли радіус частинок в 10 разів менше ніж величина якнайменшого завихрення. Необхідно враховувати коагуляцію під впливом турбулізації потоку.

Оскільки інерція частинки залежить від $d^3 \cdot \rho_p$, то по першому механізму для турбулентних потоків відбувається зіткнення і коагуляція частинок які розрізняються розмірами (однакові і неоднакові), а по другому механізмові – при взаємодії частинок неоднакових розмірів.

Для очищення газів в електрофільтрах важливе значення має коагуляція аерозолів, які містять електрично заряджені частинки. Наявність електричних зарядів частинок в умовах броунівського руху може прискорювати або уповільнювати коагуляцію. При цьому враховуються чинники числа зіткнень частинок за 1 секунду за наявності і відсутності електричного поля. Цей чинник характеризується величиною:

$$\beta = \frac{\varphi}{\varphi_0}$$

φ_0 - число зіткнень в умовах броунівської коагуляції

φ - число зіткнень в умовах електростатичних сил.

Для випадку дії відсутності електростатичних сил:

$$\varphi = 8\pi \cdot D_p \cdot N$$

При зарядженому аерозолі в електричному полі індукційні сили вважаються малими, тобто, такими якими можна знехтувати; при дії електричного поля ці умови можуть бути оцінені при розгляді заряджених частинок кремнезему, при цьому частинки, які мають однойменний заряд

відштовхуються і заряд зникає тільки після його нейтралізації на поверхні збираючого електроду (колектору). При цьому на збираючих електродах відбувається коагуляція частинок що супроводжується збільшенням їх діаметру. Для аерозолі з кремнеземом $\gamma = 0,5$; $\beta = 1,271$ - для однойменних зарядів; $\beta = 0,77$ - для різнойменних:

$$\gamma = \frac{q_i \cdot q_j}{d \cdot K \cdot T}$$

По цьому рівнянню видно, що розмір частинок для сил електростатичної взаємодії має зворотнопропорційну дію. Швидкість коагуляції під впливом електричного заряду змінюється за рахунок поведінки заряду на частинках і інтенсифікації їх взаємного притягування.

ЗМЕНШЕННЯ ОБСЯГУ ВИКИДІВ NO_x

Джерелом викидів NO_x є – двигуни внутрішнього згорання, підприємства хімічної промисловості, різні котельні установки і котельні енергетичні галузі. Розподіл викидів між джерелами залежить від регіону, і від кожної конкретної країни. Маса викидів у ФРН 1989-1999 р. зменшилася в чотири рази і складає 0,2 млн. т., маса викидів NO_x на транспорті зменшилося за 14 років в 1,5 рази.

Методи зниження викидів NO_x підрозділяється на декілька типів:

1) метод регулювання згорання палива. Регулювання горіння має на меті понизити температуру у факелі, зменшити рівень надлишку повітря в зоні горіння, зменшити час перебування повітряно-паливної суміші в зоні з високою температурою.

Застосування різних варіантів для контролю процесу горіння обмежується чинниками:

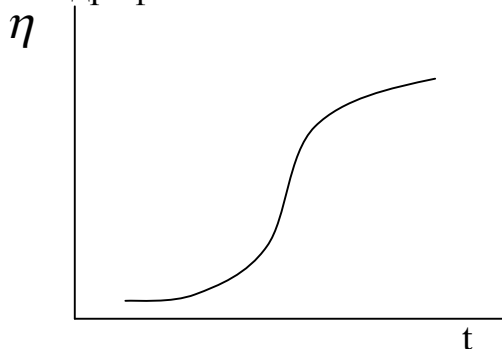
- при зменшенні надлишку повітря – зменшується стабільність запалювання палива;

- в результаті низьких надлишків можливе виникнення продуктів реакції, які є абразивно-активними і виникають корозійні процеси в зоні з низьким надлишком повітря;

- при використуванні низького надлишку повітря обмежується можливість використування різних видів палив;

- неповне вигорання палива, тобто виникнення втрати палива з газами, що залишають зону горіння, і викидами в навколишнє середовище CO . В зв'язку з цим шляхи зниження емісії NO_x тісно зв'язані з безпекою надходження в навколишнє середовище CO .

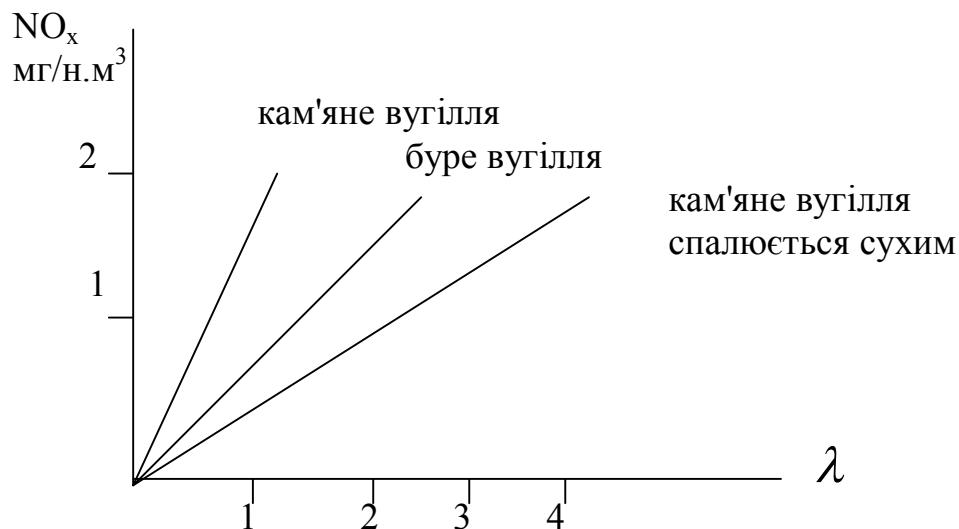
Ступінь генерації NO_x в топці. Чим більше ядро факела і висота топки, тим більше тривалість за перебування продуктів горіння в зоні високих температур і тим більше генерація теплових NO_x . Ступінь генерації залежить від температури в ядрі факела.



Є обмежена зона, нижче за яку генерація відносно слабка і перевищення її приводить до інтенсифікації генерації і отже збільшення генерації NO_x (зона 800-1000 °C).

Таким чином на генерацію оксидів азоту впливають:

- 1) температура в ядрі факела;
- 2) об'єм камери згорання;
- 3) тривалість перебування в зоні високих температур;
- 4) надлишок повітря при горінні;

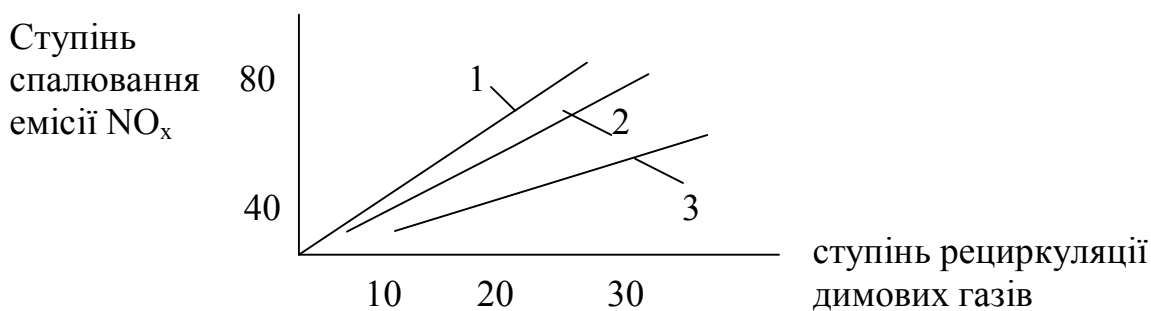


Таким чином заходи по зниженню емісії залежать від конструктивних і експлуатаційних параметрів котельного агрегату і визначається самою конструкцією топочної камери, віком котельної установки, типом пальників, типом палива і навантаженням котла.

Застосування методу для зменшення емісії NO_x засноване в першу чергу на можливостях даного підприємства. Проте найдешевшим методом, який може бути відносно просто реалізований є реконструкція пальників – це первинний засіб зменшення викидів, заснований на тому, що в пальниках паливо спалюється в багатій паливній суміші, тобто у зв'язку з низьким надлишком повітря.

Для цього первинне повітря і паливо вводяться в центральний пальник з низьким надлишком повітря який дорівнює 0,75 – 0,8. Щоб захистити паливо та продукти його горіння від надмірного надходження кисню, в другу екрануючу зону вводять рециркулюючі димові гази замість повітря. Третя зона – зона допалювання палива, в якій паливо згорає при надлишку повітря приблизно 1,2. Звичайно підтримується величина надлишку в діапазоні 1,05 ÷ 1,25.

Зниження емісії NO_x досягається також за рахунок застосування парціального спалювання палива (окремими частинами). Це спалювання в першу чергу застосовується на двигунах літаків, при цьому паливо розподіляється в окремих зонах горіння так, щоб понизити температуру в ядрі факела. Ступінь емісії NO_x може бути зменшена за рахунок рециркуляції димових газів в зону горіння, при цьому:



- 1) природний газ і його продукти
- 2) нафтопродукти, мазут

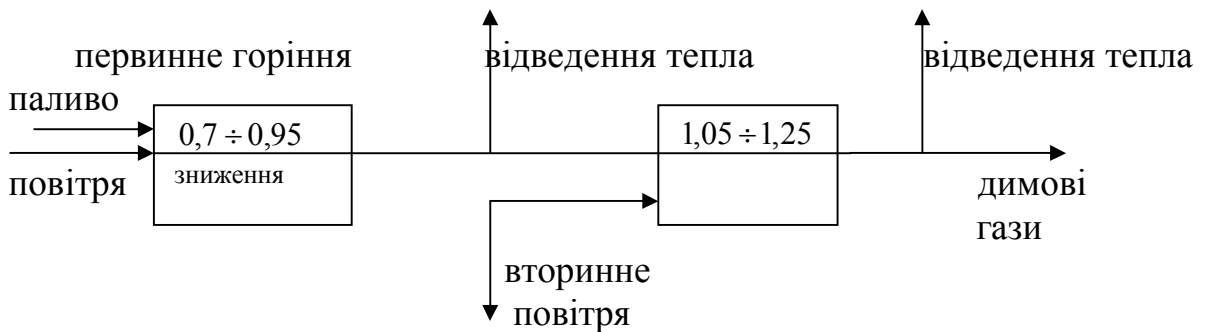
3) кам'яне вугілля

При використанні 30 % рециркуляції на природному газі вдається досягти зниження емісії NO_x до 80 %. У експлуатаційних умовах використовують 3 напрямки зменшення емісії NO_x :

1) розподіл палива по пальниках таким чином, що нижній ярус пальників працює на багатому паливі з низьким надлишком кисню (повітря);

2) на верхній ярус пальників подається стехіометричний надлишок повітря або повітря з низьким змістом палива: 1. BOOS, 2. OFA.

Обидва методи дозволяють понизити NO_x у декілька разів. Процес горіння із зменшеними викидами NO_x може бути представлений діаграмою:



Це двохстадійне спалювання застосовується в Україні. В обмежених обсягах, використовується триступінчате спалювання палива, при якому використовується 3 рівні горіння:

1) у зоні першого ярусу пальників надлишок повітря рівний $0,9 \div 1$ - від стехіометричної витрати палива, в зоні відбувається відновлення NO_x ;

2) зона 2-го ярусу – підводиться повітря з підтримкою надлишку $0,55-0,8$ – відбувається відновлення NO_x з утворенням N_2 ;

3) зона вигорання (допалювання) палива – $1,05-1,25$ надлишки – зона управління викидом NO_x .

Таким чином емісія NO_x може регулюватися за рахунок зменшення їх генерації регулюванням кількості повітря, що подається, застосування в топках відновних зон, розосередження горіння в топках на великі об'єми і зниженням температури продуктів горіння в ядрі факела, зменшенням тривалості перебування продуктів горіння і палива в зоні високих температур, розбавлення продуктів горіння димовими газами. Останнє забезпечує в деяких випадках екранування зони високих температур, забезпечує низький надлишок повітря в зоні первинного горіння палива і рециркуляцію та знижує температуру в ядрі факела.

На енергетичних установках, та в промислових котельних палива, на яких застосовуються різні види спалювання, застосовується комбінація всіх цих методів.

Ступінь відновлення NO_x складає для вугільних котлів 30 %, для мазуту і газу до – 50%.

Є різниця між новими і старими установками, і витрати на реконструкцію і природоохоронні заходи різні. Середні витрати для вугільних котельних установок складають приблизно 6 німецьких марок/ кВт*год на застосування

систем спалювання з подачею палива в різні рівні пальників; 7, 8 марок/кВт*год на реконструкцію котельних установок з подачею повітря у верхній ярус пальників; 11-7 марок – для комбінації методів.

Ці заходи є найдешевшими і враховуючи низьку вартість робочої сили маємо певну різницю витрат.

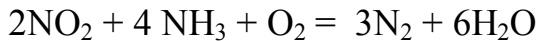
Перспективи застосування нових видів – доцільне використання водовугільних суспензій, які за рахунок подачі в зону горіння води знижують температури факела і відповідно знижують емісію NO_x . Водовугільні суспензії представляють суміш мілко подрібненого кам'яного вугілля з добавкою стабілізаторів і води (35 – 45% води) за рахунок збільшення в продуктах горіння 3-х атомних газів H_2O , збільшуються теплотехнічні характеристики палива і забезпечується зменшення викидів SO_2 за рахунок того, що паливо проходить попередню класифікацію з відведенням фракцій, які дають найбільшу емісію SO_2 і NO_x . Для водовугільних суспензій найбільш раціональне застосування палива з високим виходом летючих речовин.

Застосування антрациту, кам'яного вугілля високого ступеню метаморфізму для приготування водовугільних суспензії нераціонально, оскільки при цьому потрібна присадка в зону горіння високореакційних палив – природного газу і мазуту.

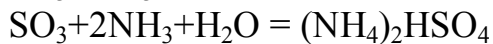
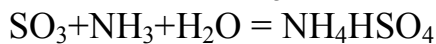
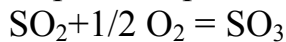
NO_x – токсичніший компонент в порівнянні з SO_2 і зменшення обсягів його емісії на десятки відсотків може бути досягнуте відносно дешевими засобами.

АКТИВНІ КАТАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ВІДНОВЛЕННЯ АЗОТУ У ВИКИДАХ.

На більшості зарубіжних котельних, ТЕС застосовують каталітичний метод зменшення обсягу викидів NO_x . При каталітичному методі відновлення NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$) процес відновлення здійснюється шляхом присадки в димові гази відновників. Як відновники можуть використовуватися аміак NH_3 , карбомід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, природний газ, водень H_2 і ін. Найпоширенішим відновником є аміак NH_3 . Процес відновлення (селективне каталітичне відновлення - СКВ) здійснюється на каталізаторі, при цьому реакція відновлення йде за схемою:

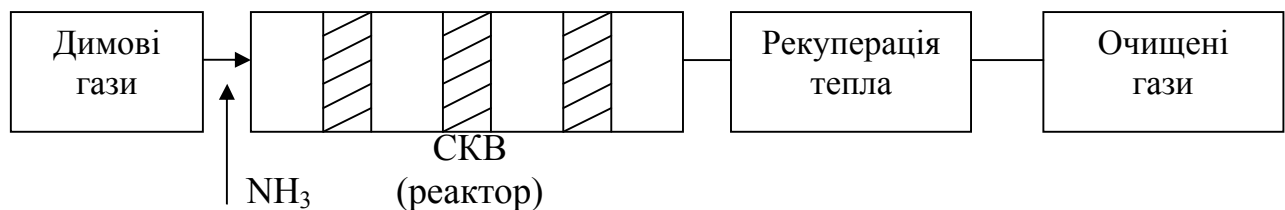


Окрім цих реакцій, йдуть допоміжні (вторинні) реакції:



Ці супутні реакції викликають отруєння каталізатора і знижують ефективність процесу відновлення NO_x .

Каталітична технологія відновлення NO_x має високий ступінь перетворення NO та NO_2 в безпечний азот N_2 . Вона може бути представлена схемою:



У димові гази уприскується NH_3 у вигляді повітроаміачної суміші, після цього гази розповсюджуються по поверхні каталізатора в реакторі СКВ. Враховуючи, що димові гази перед реактором підігріваються, для утилізації тепла газом застосовуються установки рекуперації тепла (регенеративні підігрівачі, що обертаються). Після рекуперації очищений газ поступає в димар.

Необхідне співвідношення реагентів для відновлення NO_x $0,8 \div 1$. Реакція NO_x і NH_3 є селективною, тобто процес окислення NH_3 і SO_2 на каталізаторі не повинен відбуватися. Але для реакції відновлення $\text{NO}_x - \text{O}_2$ необхідний, він забезпечує перехід NO в нетоксичні гази, але його присутність викликає небезпеку окислення SO_2 в SO_3 . SO_3 у присутності аміаку може викликати утворення сульфату амонію, який блокує пори каталізатора.

Враховуючи отруєння каталізатора сполуками сірки S, установку відновлення NO_x встановлюють після сіркоочищення. Ступінь окислення SO_2 в SO_3 залежить від типу каталізатора, звичайно використовуються каталізатори із ступенем менше 1%. При відновленні вимагається уникати проскакування NH_3 після реактора. Звичайно проскакування обмежується величиною до п'яти об'ємів NH_3 на 1 млн. об'ємів газу (vpm) або $3,8 \text{ мг/м}^3$.

Основними елементами відновлення NO_x є реактор СКВ і аміачне господарство. Основними вимогами до каталізаторів є висока активність в широкому діапазоні температур, висока селективність, хімічна стійкість проти забруднення сполуками сірки, галогенами; механічна стабільність проти ерозії; низький гідравлічний опір; високий життєвий цикл і можливість утилізації каталізаторів.

Для каталітичного відновлення використовуються 2 основні типи каталізаторів (існує 3 типи). У каталізаторах відбувається розподіл потоків по паралельних струменях, від рівномірності розподілу залежить ефективність реакції відновлення.

Найпоширенішим за рубежом є каталізатори стільникового типу (екструдерного типу). Використовуються також пластинчаті каталізатори. Стільникові є самими ефективними. У вітчизняній практиці застосовуються каталізатори виконані у вигляді пігулок або гранульовані каталізатори. Вони застосовуються в основному в хімічній промисловості.

Каталізатори пластинчатого типу виконані у вигляді металевої сітки, на яку нанесено активну речовину. Каталітичний реактор – декілька пластин, сполучених разом. Кількість пластин, відстань між ними і їх перетин залежить від того, яка концентрація NO_x в газах і витрата газів. Каталізатори можуть бути нерухомим елементом, через який проходить забруднення або рухома обертова конструкція. Сам каталізатор може виконувати роль акумуляції тепла.

Каталізатори мають стільникову структуру мають в своєму складі активні елементи на основі TiO_2 і цеоліти. Каталізатори пластинчатого типу як активні елементи містять TiO_2 , при цьому в них потік рухається уздовж пластин, на яких розміщений носій.

Гранульовані каталізатори, що містять гранули (пігулки), або таблетовані каталізатори завантажують в реактор через який проходять гази. Гранули містять цеоліт або активоване вугілля.

Основні характерні розміри стільникових каталізаторів: перетин 150*150 мм, висота 0,5 ÷ 1 м, розмір чарунок 3*3 до 10*10 мм, товщина стінок чарунок 0,85 ÷ 1,4 мм, кількість каналів одному стільниковому циліндрі 169 ÷ 1089, питома поверхня каталізатора 320 ÷ 945 м²/м³.

Каталізатори пластинчастого типу складаються з пластин завдовжки 0,55 м, відстань між ними 3 – 16 мм, товщина пластин 0,85 ÷ 1,2 мм, питома поверхня 300 – 950 м²/м³.

Гранульовані каталізатори виконуються у вигляді пігулок або гранул нерегулярної структури діаметром 2 – 6 мм, з питомою поверхнею 50 – 1000 м²/м³.

Двоокис титану TiO_2 є матеріалом що має високий опір проти його хімічної дезактивації за рахунок SO_2 , активним елементом в TiO_2 як носії є п'ятиокис V_2O_5 . Окрім цього в каталізатор додають сполуки які забезпечують інгібування процесу окислення SO_2 в SO_3 . Такими добавками можуть бути солі Mo, Fe, Cr, Mn, Co. Робоча температура в процесі відновлення NO_x складає 300 ÷ 450 °C, а об'ємна швидкість складає 1000-10000 об'ємів/на об'єм каталізатору за годину.

Цеоліти – наступний тип каталізаторів – це пористі кристалічні тверді

речовини на основі гідратованих силікатів алюмінію, які можуть бути одержані синтетичним шляхом.

Властивості цеолітів змінюються при зміні співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, селективність їх залежить від температури. Підвищення активності досягається за рахунок присадки платини. Цеоліти мають добре розвинені пори і велику внутрішню поверхню. При цьому їх активність залежить від ситового ефекту. Робоча температура 300-480 °С. Об'ємна швидкість 2000-4000 об'ємів на об'єм каталізатору за годину.

Активоване вугілля виготовляють з двох типів вугілля: з кам'яного вугілля і бурого вугілля. Для отримання активованого вугілля, вугілля дроблять до дрібних фракцій, при цьому використовується вугілля із вмістом золи менше 1 %. Фракції окислюють, прожарюють, карбонізують і активують. Температура прожарювання приблизно 800 °С. Об'ємна швидкість 300-2000 об'ємів на об'єм каталізатору.

При низькій температурі газу більш доцільно використовувати активоване вугілля.

Будь-які каталізатори можуть бути отруєні або дезактивовані під дією слідів каталітичних ядів, наприклад миш'яку; ерозії, при якій відбувається механічне руйнування; забруднення поверхні каталізаторів пилом. Всі три типи дезактивації призводять до блокування активних центрів, до їх хімічної деструкції.

У димових газах присутні багато забруднень, які можуть отруїти каталізатор. Самою широко поширеною отрутою є трьохокис миш'яку As_2O_3 .

Для запобігання отруєнню застосовуються методи: модифікований каталізатор (змінена форма) при чому змінюється структура пор та їх склад; використовується вугілля з низьким вмістом миш'яку; селективне каталітичне очищення виконують після очищення в різних фільтрах, а також застосовують рециркуляцію летючої золи.

Руйнування каталізатора відбувається за рахунок ерозійного зносу стінок або каналів під впливом частинок золи. При нерівномірному розподілі потоку збільшується інтенсивність ерозійних пошкоджень. Щоб зменшити руйнування зносу і розподілити потік по перетину каталізатора більш рівномірно застосовуються направляючі елементи, які забезпечують рівномірне розподілення потоку газів.

Установка реактора СКВ може бути здійснена відразу за економайзером, при цьому каталізатор працює при найвищій концентрації пилу і при відносно високій температурі димових газів. Таким чином не потрібен додатковий їх підігрів, що спрощує роботи по установці СКВ. Але менші витрати на монтаж зв'язані з великими витратами на заміну швидко зношуваних каталізаторів.

Для реактори СКВ встановлених за економайзерами котлів необхідна температура 300-450 °С, при зміні навантаження котла змінюється температура. Таким чином, потрібне застосування заходів по регулюванню температури.



Цей тип відновлення NO_x доцільно використовувати за наявності власного виробництва каталізаторів.

Наступний тип установки каталізаторів при низькій концентрації пилу (LDC) – установка каталізаторів при низькій концентрації пилу. Цей метод найбільш розповсюджений, оскільки реактори встановлюються після сіркоочищення на холодних димових газах. Така технологія використовується для очищення хвостових газів.

Враховуючи, що температура газу після сіркоочищення 40-50 °С, для забезпечення необхідних умов проведення реакції потрібен повторний підігрів газів. При цьому температура газів підтримується за рахунок згорання в газоході природного газу або мазуту.

ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД NO_x ГОМОГЕННИМ МЕТОДОМ.

Гомогенні методи свідчать про те, що процес очищення відбувається в одній фазі.

Процес поглинання SO₂ мокрим вапняковим методом – гетерогенний метод, напівсухий - гетерогенний в газовій фазі і гомогенний в рідкій фазі.

Процес відновлення NO_x є гомогенним для присадок NH₃ або карбаміду. Карбамід застосовується для очищення димових газів, як і аміак, як вторинний захід. Первинними заходами, є методи технологічні, які базуються на зміні процесу горіння.

Вторинні методи застосовуються щоб підвищити ефективність зменшення викидів NO_x, вона може бути підвищена за рахунок гетерогенного процесу – каталітичного методу. Проте каталітичні методи є достатньо дорогими, вони також пов'язані з необхідністю підвищення температури перед каталізаторами і додатковими витратами енергоресурсів.

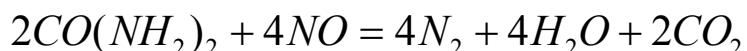
На багатьох хімічних установках, установках реформінга, установках високотемпературної конверсії метану застосування каталітичних методів вимагає істотних витрат і не вписується в існуючі технологічні методи.

Гомогенні методи в порівнянні з СКВ мають таку перевагу: відсутня необхідність установки додаткового устаткування для здійснення процесу відновлення NO_x.

Якщо розглядати котлоагрегат, який має екрановану поверхню топочної камери, в яку вдувається паливо і природний окислювач (повітря), після його підігріву. У топочних камерах при температурі 1500 °С відбувається генерація теплових оксидів N, найвища концентрація їх - в ядрі факела.

На виході з топочної камери розташований ширмовий підігрівач, конвективний повітряпідігрівач, економайзер, РПП (регенеративний повітряпідігрівач).

Вторинні заходи зменшення викидів NO_x полягають у тому, що суміш повітря з NH₃ або карбамідом уприскується в зону котлоагрегату, в потік продуктів згорання при температурі 1000-1300 К. При цьому відбувається термічно некаталітичне відновлення NO_x, запускається ланцюг хімічних реакцій по перетворенню NO і NO₂ в молекулярний азот. З великого числа відновників застосовують тільки NH₃ і карбамід. Реакція взаємодії NH₃ і NO однакова для каталітичних і некаталітичних методів, реакції взаємодії карбаміду мають декілька ступенів, сумарна реакція може бути представлена схемою:



Процес горіння палива і відновлення NO_x відбувається наступним чином:

- 1) горіння палива. $t=1500-2000$ °С;
- 2) реагуючої суміші палива і повітря на виході з топки від температури 1500-2000 °С до заданої температури, необхідної для відновлення NO_x.

Час горіння палива 3-5 мілісекунди, час охолодження продуктів горіння від 1500-2000 до 1100 °С, що відповідає зоні між ширмами і конвективним пароперегрівом складає 0,5 сек. Співвідношення NH₃/NO при некаталітичному

методі складає приблизно 2. При температурі 1120-1200 °С відбуваються хімічні перетворення, які характеризують процес перетворення NO_x в N_2 , H_2O і CO_2 . Вони проходять за декілька десятків мілісекунд. Фаза охолодження займає час 3-5 мсек. Під час охолодження в газовому потоці зменшується кількість радикалів. Він зменшується на два порядки (у 100 разів). Вихід NO (конверсія NO) відбувається в такому ступені, що його вміст в рівновазі складає приблизно 100 ppm і співвідношенні NH_3/NO приблизно рівно 2, максимальне зниження NO відбувається при температурі 1100 °С і складає 80%.

При дозуванні карбаміду - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у вигляді у вигляді розбавленого водного розчину в діапазоні температура газу 800-1400 °С, процес відновлення зміщується в зону нижчих температур в порівнянні з NH_3 , при цьому можливе практично повне видалення NO_x , чого не досягається при дозуванні NH_3 . При цьому відбувається розширення температур в яких оптимізується проведення реакції відновлення. Це є важливим, оскільки зона температур звичайно змінюється при збільшенні або зменшенні нагріву котлоагрегата.

В порівнянні з NH_3 , який реагує з NO_x за 0,05-0,5 сек при оптимальній температурі 930-980 °С (1200-1250 °С), при дозуванні карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ забезпечується відновлення в ширшому діапазоні 800-1200 °С, при цьому відновлення карбамідом відбувається селективно (тобто тільки NO_x), в промислових умовах ефективність складає 60-80%. У той же час для NH_3 зниження NO_x складає 65-80%.

Дозування $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ здійснюється шляхом подачі розчину через розпилюючі форсунки. Застосування цих технологій (вторинне відновлення NO_x) можливе на котельних установках і на установках реформінгу. Установки реформінгу є апаратами високотемпературної конверсії природного газу в H_2 і CO (CO перетворюється в H_2 і CO_2). H_2 використовується для процесу синтезу аміаку.

Процес реформінгу зв'язаний з викидом NO_x , при цьому річний викид з однієї печі 1500-2500 т/год при витраті димових газів до 400000 м³/год.

В результаті упровадження вторинних заходів, зниження викидів NO_x складає для України близько 70000 т/год, ступінь очищення складає 80-85%.

Для енергетичних об'єктів норми викидів NO_x змінюються залежно від потужності агрегатів і вигляду палива. Вміст NO_x в димових газах котлів за відсутності природоохоронних заходів складає 570 мг/м³. За рахунок застосування первинних заходів зміст NO_x знижується до 470-500 мг/м³. При застосуванні вторинних заходів зміст NO_x знижується до 100мг/м³ і нижче. Нормативи викиду NO_x при використанні первинних заходів для установок спалювання бурого вугілля, знижуються від 800 мг/м³ до 370 мг/м³. Для блоків потужністю менше 300 МВт нормативи по NO_x 370 мг/м³, для блоків більше 300 МВт-230 мг/м³.

При використанні мазуту і природного газу норми викидів знижуються в порівнянні з бурим вугіллям, для газу більше 300 МВт – 220 мг/м³, менше 300 МВт – 120 мг/м³. З урахуванням застосування заходів норми викидів зменшуються.

Застосування карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ дозволяє уникнути вторинної небезпеки, пов'язаної із застосуванням пожежо-, вибухонебезпечних реагентів

(NH₃) і поліпшити умови техніки безпеки, оскільки NH₃ повинен розташовуватися від робочої зони на відстані декількох сотень метрів. CO(NH₂)₂ – нетоксичний, безпечний реагент і його склади можуть бути розташовані в зонах близьких до установок дозування реагенту.

КОМБІНОВАНА ТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД SO_2 І NO_x .

Враховуючи, що існуючі технології очищення газів, які розглядалися раніше, досить громіздкі, високозатратні, вимагають значної площі, в багатьох країнах розробляють альтернативні методи очищення, які по ефективності близькі до існуючих, але займають менше площі.

Одним з таких методів є процес Десонокс. Очищення газів ґрунтується на послідовному каталітичному перетворенні NO_x в азот (відновлення NO_x) і каталітичне окислення SO_2 в SO_3 . Кінцевим товарним продуктом, що продається є H_2SO_4 з концентрацією 70% по масі. Десонокс процес включає наступні основні стадії:

- високотемпературний електричний фільтр;
- реактор відновлення NO_x ;
- підігрівач;
- скруббер для отримання H_2SO_4 .

Процес здійснюється в наступній технологічній послідовності:

Димові газы поступають через високотемпературний фільтр I в каталітичний реактор II, III – проміжний підігрівач, IV – скруббер для сорбції з димових газів SO_3 і отримання H_2SO_4 , V - вологий електрофільтр, 1 – витрата газів 125 тис $\text{м}^3/\text{год}$, SO_2 - 1700 $\text{мг}/\text{м}^3$, NO_x – 850 $\text{мг}/\text{м}^3$, пил – 50 $\text{мг}/\text{м}^3$. Газы на вході мають той же склад, окрім пилу 1500 $\text{мг}/\text{м}^3$.

Після I віддаляється приблизно 180 $\text{кг}/\text{л}$ летючої золи. У селективному каталітичному реакторі на 1-ій стадії процесу відбувається відновлення NO_x за рахунок проходження газу через стільниковий каталізатор, з чарунками 4,2 мм. У реакторі встановлюється два типи каталізаторів: 1) стільниковий для відновлення NO_x ; 2) каталізатор для окислення SO_2 в SO_3 .

Об'ємна швидкість пропуску газів на першому каталізаторі складає 4200 $\text{м}^2/\text{год}$. Температура на першому каталізаторі складає 400-460 $^\circ\text{C}$, на другому 390-450 $^\circ\text{C}$. Близько 70% SO_2 проходять через шари каталізатора окислюються в SO_3 , при цьому реакція сильно залежить від температурних умов, оптимальна температура складає 400-460 $^\circ\text{C}$.

Каталізатор окислення SO_2 в SO_3 також окисляє NH_3 після першої частини каталітичного реактора, таким чином знижується забруднення газових викидів аміаком.

При вказаній витраті димових газів – витрата NH_3 рівна 27 $\text{кг}/\text{ч}$. Димові газы, що покидають каталізаторний реактор, містять пари води та мають відносно високу температуру. При охолодженні газів нижче за температуру роси SO_3 виділяється у формі H_2SO_4 , враховуючи високу температуру вона вельми агресивна, що викликає необхідність використання дорогих конструктивних матеріалів – титану. Охолодження димових газів відбувається в дві стадії:

- 1) 460-140 $^\circ\text{C}$, при якій виділяється до 25% H_2SO_4
- 2) до 120-100 $^\circ\text{C}$

Розділення підігріву викликане необхідністю зниження витрати високо стійких до корозії матеріалів. Оскільки в першій стадії можливо забезпечення

охолодження без зниження температури нижче за температуру роси, на цій стадії можуть бути використані матеріали з вуглецевої сталі.

Друга стадія для отримання H_2SO_4 на більшості установок виконується з використанням скляних трубних скрубєрів, або виконуються із скловолоконних матеріалів, ламінованих пластиком. Збірники сірчаної кислоти звичайно виконуються з матеріалів, які всередині покриті свинцем. Скрубєри складаються з трьох стадій поглинання:

1) димові гази надалі охолоджуються, відбувається поглинання SO_3 . Зрошування здійснюється сепаратом, одержаним після 2 стадії;

2) відбувається відділення HF і HCl , які містяться в димових газах. Цей процес закінчується при температурі близько $50\text{ }^\circ C$. HF і HCl відділяються за рахунок сепарації і нейтралізуються лужними агентами. SO_3 і пари кислоти формуючі аерозолі, які досить летючі і важко видаляються в скрубєрах.

Враховуючи те, що після скрубєра виноситься велика кількість вологих парів кислоти для дотримання екологічних вимог здійснюється видалення аерозолів в електричних фільтрах, що працюють у мокрому режимі. При цьому концентрація пари кислоти знижується до 10 мг/м^3

3) димові гази підігріваються до $80\text{ }^\circ C$, за рахунок теплообміну з сірчаною кислотою, одержаною після першої стадії. Звичайно H_2SO_4 містить 70% H_2SO_4 і використовується в промисловості для отримання мінеральних добрив.

5 – очищений газ звичайно містить SO_2 менше 220 мг/м^3 , NO_x - 150 мг/м^3 , пил 20 мг/м^3 . Розчин очищеного газу складає 125000 мг/м^3 на нитку. 4 – на 1 нитку виходить $400\text{ кг/ч } 70\% H_2SO_4$.

Ця технологія дозволяє одержати дорогий продукт, який значною мірою компенсує витрати на очищення газу. Характерні параметри для умов процесу можуть бути зведені в таблицю:

| Параметри | Одиниці вимірювання | Числові значення |
|---|--|------------------|
| Вміст S в паливі | % | 1-1,25 |
| Витрата газів на нитку | тис. $\text{м}^3/\text{ч}$ | 120-130 |
| Температура газів в реакторі II | $^\circ C$ | 450 |
| Об'ємна швидкість пропуску газів через каталізатор: ВКВ Окислювач (СКО) | 1/год | 4200 2800 |
| Ступінь перетворення SO_2 в SO_3 в СКО | % | 93 |
| Дозування NH_3 на NO_x (співвідношення NH_3/NO_x) | Моль/моль | 0,8-0,9 |
| Ступінь зниження NO_x | % | 95 |
| Витрата енергії на очищення газів | $\text{кВт}\cdot\text{ч}/1000\text{м}^3$ | 9-10 |
| Діапазон навантажень | % від номін. навантаж. | 40-110 |

Для процесу Десонокс для блоків 100 МВт потрібні витрати які складають $28\text{-}30$ млн. німецьких марок.

Замість свинцевих підігрівачів (III) і ємностей ламінованих свинцем можуть бути використані графітні підігрівачі і ємності. З вказаних витрат

капітальні витрати складають 3,19 млн. німецьких марок/рік, змінні витрати 1 млн./рік, витрати на ремонт і обслуговування 250 тис., витрати каталізатор 450 тис. німецьких марок.

Цей процес придатний для установок середньої потужності (120-150 м³/год), при вмісті S в паливі 1-1,5%).

Перевагами процесу є:

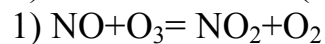
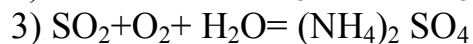
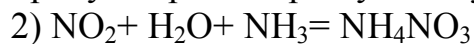
1) можливість пристосування цих установок, для експлуатації старого устаткування;

2) високий ступінь видалення NO_x і SO₂, висока селективність каталізаторів NO_x, відносно дорогий продукт та відсутність проблем з його утилізацією.

В порівнянні з мокрим вапняним методом, який має скиди засолених стоків, цей метод відрізняється відсутністю стоків.

У випадку якщо реактор СКО дезактивувався, в самому реакторі часто застосовують дозування H₂O₂, яке дозволяє окислити SO₂ в SO₃, навіть на дезактивованому каталізаторі. Такого типа установки одержали розповсюдження в Німеччині.

Існує метод очищення газів з використанням NH₃ – метод Вальтера. Як поглиначі розчину використовується аміак, при цьому в скрубєрі зрошування здійснюється аміачною водою, кінцевим продуктом є сульфат і нітрат NH₃. Цей метод був використаний на Молдавській ТЕС. Димові газы пропускаються через апарат, в якому відбувається окислення SO₂ і NO_x озоном O₃. При цьому продукти реакції реагують з утворенням NH₂SO₄.



Для окислення димових газів використовується озон O₃, одержаний в озонаторах.

Летючі органічні речовини (ЛОР) є поширеним джерелом забруднення повітряного середовища, яке переважно має місце в промислових містах.

Джерелом викидів ЛОР є будь-які установки забарвлення металевих поверхонь, установки забарвлення волокон і тканин текстильної промисловості. Летючі органічні речовини - ЛОВ, що викидаються в атмосферу, мають відносно високу концентрацію і відрізняються неприємним запахом. Оскільки установки хімічного чищення розташовані в межі міста, перед викидом цих забруднених газів потрібне їх очищення.

Поширений метод очищення – сорбційний, абсорбція, при яких для очищення газів використовують або тверді поглиначі (активоване вугілля) або рідинні поглиначі. Застосування рідини для сорбції дозволяє з одного боку очистити газові фази, з іншою – рекуперувати, відновити, використати повторно ті органічні забруднювачі (ЛОР), які використовуються для забарвлення або очищення.

Принципова установка очищення газів:

- 1- абсорбер;
- 2- охолоджувачі;
- 3- теплообмінник;
- 4- десорбер;
- 5- збірка поглиначів рідини;
- 6- теплообмінник;
- 7- конденсатор;
- 8- вакуумний насос;
- 9- конденсатор другого ступеню.

Схема працює так. Забруднені ЛОВ гази в кількості приблизно 30000 м³/год, при концентрації ЛОР=17 г/м³ поступають в сорбційну колону 1, яка зрошується поглинальною рідиною. Рідина, яка поглинула ЛОР, поступає в теплообмінник 3 і далі в десорбційну колону 4. У цю колону поступає отдувочний пар, який підвищує температуру поглиначів і в результаті підтримки в колоні тиску нижче атмосферного, ЛОР видаляється в газову фазу. Ці речовини засмоктуються вакуум-насосом 8 через конденсатор 7 і вторинний конденсатор 9. У 7 і 9 відбувається конденсація пари; гази, що надалі не конденсуються, поступають на вхід сорбційної колони. Це зроблено щоб мати 1 джерело викидів в атмосферу і щоб скасувати контроль. Матеріальні потоки на схемі. Витрата пари високого тиску (ВП)=2,88 т/год; рекуперация ЛОР=500 кг/година. Витрата очищеного газу =30000 м³/год.

Ця схема дозволяє здійснити безперервне поглинання ЛОР з газових викидів, а також безперервне відновлення поглиначів.

У десорбційній колоні P=15 ÷ 20 мбар.

Для різних теплообмінників можуть бути використані пластинчасті підігрівачі, що мають високу стійкість до різних речовин. Завдяки використанню пластинчастих підігрівачів, обладнаних харчовою неіржавіючою сталлю, ця технологія може бути використана в харчовій промисловості (отримання коньяку, сухого молока)

У якості вакуум–насосів використовуються або багатолопатеві газові компресори, що обертаються, або водокільцеві вакуум–насоси. Установки абсорбції дозволяють забезпечити очищення газів до 100000 м³/ч при С_{ЛОР}=0,06-140 г/м³. Ефективність очищення складає до 95%. С_{ЛОР} у викидах складає при цьому менше 150 мг/м³. Ефективність методу абсорбції очищення залежить від наступних параметрів:

- тип і концентрація речовин;
- тип поглиначача;
- коефіцієнт масопередачі між поглиначем і очищеним газом;
- поверхня масообміну;
- час контакту між поглиначем і газом, що очищається;
- концентраційний градієнт.

Як середовище абсорбції використовують, як правило, органічні рідини, основні вимоги до яких є:

- відносно хороша розчинність широкої гамми поглинальних забруднювачів;
- низька питома потреба (витрати поглиначача на 1 кг забруднювача);
- низький тиск пари при температурі абсорбції;
- низька температура кипіння в десорбційній колоні (4);
- в'язкість рідини повинна бути близька до в'язкості Н₂О;
- хімічні і фізичні характеристики поглиначача повинні бути стабільні в часі, щоб забезпечити мінімальні втрати поглиначача;
- простота регенерації;
- доступність і відносно низька ціна поглиначача.

| Абсорбція середовище | Молекул. маса, кг/міль | Т-ра кипіння 0С при 1 бар | Густина при 200С кг/м ³ | В'язкість динаміч. МПа | Розчинність у воді |
|----------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------|
| Силіконова рідина | 3300 | | 960 | 50 | - |
| | 222 | 299 | 1120 | 12 | - |
| | 278 | 340 | 1046 | 21 | - |
| | 270 | 300 | 1030 | 8 | ∞ |
| | 270 | 300 | 1030 | 8 | ∞ |
| | 300 | 300 | 930 | 45 | 3,2 |

При виборі поглиначача береться до уваги те, що з одного боку температура пари поглиначача повинна бути менше, щоб забезпечити винесення їх з очищеними газами, що відходять, з другого боку – процес десорбції в 4 значно ускладнюється при низькому тиску пари поглиначача, що викликає необхідність підвищення температури в 4 і підвищення питомої пари.

Враховуючи широку гамму ЛОР при виборі поглиначів часто доводиться застосовувати пілотні установки для перевірки ефективності процесу при тій або іншій технології.

Інвестиції, що характеризують витрати на процес очищення залежать від

витрати газів, концентрації забруднювачів і типу органічних сполук. При цьому є постійні і змінні витрати на процес. Змінні (витрати на експлуатацію установки) включають вартість пари, води для охолодження конденсатів, вартість середовища абсорбції і електричної енергії, необхідної для приводів вакуум–насосів перекачування. Постійні (витрати на устаткування) включають вартість купувального устаткування і того устаткування, яке може бути виготовлене власними силами, вартість монтажу установки. Інвестиції на установку продуктивністю 900000 при концентрації 13,4 г/м³, концентрації ЛОР в очищеному газі менше 150 мг/м³ залишають 4,5 млн. німецьких марок, при загальних витратах 6,4 німецьких марок на 1000 м³ очищеного газу. Загальна вартість рекуперованого поглинача складає 0,48 німецьких марок на 1 кг.

Процес очищення газів від ЛОР з використанням поглиначів – абсорбентів в основному використовується для невеликих і середніх витрат забруднених газів з високими концентраціями забруднювачів. При великих витратах забруднених газів використовуються або паралельне включення ниток, або збільшення розміром абсорберів. При абсорбції досягається висока ефективність очищення, крім того відновлені сполуки мають хороші якості. Установки очищення газів від ЛОР поширені в різних технічних системах. ЛОР може видалятися з газового потоку за рахунок застосування адсорберів, завантажених поглиначами. При цьому забруднені газові потоки поступають у фільтри, завантажені нерухомим шаром поглинача. В якості поглинача можуть бути використані активоване вугілля, молекулярні сита (різного роду цеоліти), сілікагель, пористі синтетичні сорбенти. Адсорбційна технологія вилучення забруднювачів з газових потоків включає стадії безпосередньо адсорбції та регенерації поглинача (адсорбента). Регенерація поглинача включає десорбцію, сушення та охолодження адсорбента. Поглинання шкідливих речовин відбувається відповідно до закону Генрі пропорційно парціальному тиску і зворотно пропорційно до температури газового потоку (чим менше температура, тим більше сорбційна здатність поглинача). Відповідно десорбція поглиненого компонента здійснюється шляхом підвищення температури десорбуючої речовини або зниженням тиску над поглиначем. Як десорбуюча речовина може бути використаний підігрітий азот з малим вмістом O₂. Пара (бажано перегріта), вугільна кислота або димові гази, при цьому в десорбуючих речовинах повинен бути мінімальний вміст O₂, для зменшення окислення поглинача.

- 1- адсорбційна колона (на поверхні);
- 2- I ступінь холодильника;
- 3- розділова судина.

Сорбція ЛОР здійснюється при температурах 20-50 °С, десорбція здійснюється за рахунок подачі пари звичайно нагрітого з температурою 120-140 °С. При використанні як десорбуючої речовини інертного газу, температура десорбуючого газу складає 150-350 °С.

Принцип роботи установки: забруднений газовий потік пропускають

через колону завантажену активованим вугіллям. Сорбція ЛОР відбувається відповідно до закону Шилова з пошаровим виснаженням поглинача. Довжина працюючого шару поглинача залежить від концентрації забруднювача в газовому потоці, швидкості пропуску газу і ємності поглинання. При цьому поглинач виснажується пошарово і зона поглинання зсувається з верхньої межі шару до нижньої. Досягши нижньої межі зони обміну в фільтрі настає "проскок" поглинаемого компоненту в газах, що очищаються. Фільтр відключається на регенерацію. Регенерація здійснюється пропуском зверху вниз пари, підігрітого газу або ін. десорбуючої речовини, яка разом з витисненим поглиненим ЛОР поступає на охолоджувач і далі в розділову судину, в якому відбувається розділення конденсату (водного) і ЛОР. Враховуючи що ЛОР має меншу густину в порівнянні з водою він спливає і віддаляється з розділової судини методом декантації.

Ефективність розділення тим вище, чим менше діаметр розділової судини, тому розділові воронки в хімічному процесі виконуються таким чином.

Якщо видаляються пари води, то як поглинач використовується сілікагель. Цей метод зниження вогкості газового потоку використовується для картинних галерей, сховищ речей, при необхідності виготовляють окремі конструкції із строгим дотриманням вогкості і температури середовища. При використуванні такого методу очищення на установку можуть поступати $2280 \text{ м}^3/\text{г}$ газу із вмістом ЛОР $10 \text{ г}/\text{м}^3$. Очищений газ після абсорбера міститиме $150 \text{ міліграм ЛОР}/\text{м}^3$ при витраті.

ХАРАКТЕРИСТИКА ЛОР І ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД НИХ КРІОГЕННИМ МЕТОДОМ.

Серед ЛОР найбільш широко використовуються ацетон, метанол, гептан, толуол і ізопропанол. Вони характеризуються концентрацією насиченості пари в газах при температурі $60 \text{ }^\circ\text{C}$, для ацетону $1775 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Для очищення газів необхідне зниження температури газового потоку нижче за температуру конденсації забруднювача. Конденсація відбувається, якщо тиск насиченості пари, буде достатньо низьким. Речовини, які вимагається видалити із забруднених газів повинні бути спільно з газовим потоком охолоджені до достатньо низьких температур, інакше концентрація ЛОР перевищуватиме норму ГДК. Щоб знизити тиск насиченої пари, виникає необхідність створення низьких температур. Широко використовується хладоагент, рідкий азот, температура кипіння якого складає $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Процес очищення відбувається в колонні, в яку подається відповідний поглинач, проміжного теплообмінника поглинача і роздільника, в якому йде відділення ЛОР.

- 1- конденсаційна колона;
- 2- вентилятор видалення газів;
- 3- теплообмінник (пластинчастий);
- 4- циркуляційний насос.

Цей процес називається *процесом з прямою конденсацією*. Переваги – ефективний теплообмін і рівномірний розподіл рідини і газової фази. Враховуючи високий коефіцієнт теплопередачі (і теплообміну) розміри колон для очищення газового потоку відносно невеликі, в порівнянні з методом очищення газів при непрямій конденсації. Коли в газовому потоці присутні гази пари води або іншої речовини, які мають температуру замерзання більше в порівнянні з ЛОР, виникає небезпека забивання насадки в абсорбційній колоні, за рахунок утворення льоду, які порушують рівномірність розподілу рідини і ефективність очищення.

Процес очищення колони достатньо простий – підвищення температури (розморожування), але вимагає вилучення установки з експлуатації.

Враховуючи, що на охолодженому проміжку поглинача потрібен рідкий азот, така схема має обмеження по витраті газових потоків, які очищаються, від 800 до 1000 м³/г. Зберігання зрідженого N вимагає використання спеціальних ємностей, судин Дюара і не дивлячись на високу ефективність очищення, процесу використовуються тільки у разі дорогих ЛОР, які необхідно утилізувати, і використовувати повторно.

У вітчизняній практиці процес не знайшов широкого розповсюдження.

Щоб уникнути використання дуже низьких температур, застосовують замкнуті цикли очищення. При цьому певна порція газу менше 1000 м³/г вилучається з первинного циклу і спрямовується на очищення з використанням низьких температур. Значні проблеми при очищенні забруднення розчинників і газів виникають унаслідок їх пожежонебезпеки, можливості загоряння, що вимагає використання досить дорогих заходів по організації освітлення, застосування вибухонебезпечного устаткування. При цьому освітлення організовується із зовнішньої сторони, насоси застосовують вибухозахищені, вимикачі виносяться за межу приміщення. Небезпека вибухів і пожеж зменшується при експлуатації устаткування з інертними газами, враховуючи застосування замкнутих циклів, вартість доставки інертних газів зводиться до мінімуму.

Параметри установок для очищення від ЛОР з використанням криогенних методів можна представити за наступними даними.

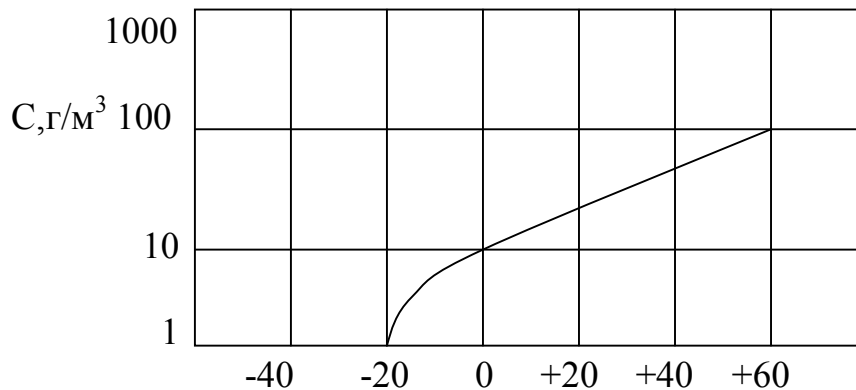
| Параметр | Одиниця вимірювання | Числове значення |
|--|---|------------------------------------|
| Витрата забрудненого газового потоку: - для установки з прямим конденсатом; - для установки із замкнутим циклом; - з криогенною температурною конденсацією. | м ³ /ч м ³ /ч м ³ /ч | <10000 немає обмеж. 800-1000 |
| Концентрація ЛОР в забрудненому газі. | г/ м ³ | >5 |
| Ефективність очищення. | % | 80-95 |
| Поверхня контакту. | м ² | 10-200 |
| Витрата охолоджувача. | м ³ ч/ м2 | 0,2-1 |
| Витрата забрудненого газового потоку: - для установки з прямим конденсатом; | м ³ /ч | <10000 |

| | | |
|--|---------------------------------|--------------|
| - для установки із замкнутим циклом; | $\text{м}^3/\text{ч}$ | немає обмеж. |
| - з криогенною температурною конденсацією. | $\text{м}^3/\text{ч}$ | 800-1000 |
| Концентрація ЛОР в забрудненому газі. | $\text{г}/\text{м}^3$ | >5 |
| Ефективність очищення. | % | 80-95 |
| Поверхня контакту. | м^2 | 10-200 |
| Витрата охолоджувача. | $\text{м}^3\text{ч}/\text{м}^2$ | 0,2-1 |

На процес конденсації впливають наступні параметри:

- 1) фізичні характеристики і концентрація речовини;
- 2) парціальний тиск пари розчинника (ЛОР);
- 3) температура забрудненого газу;
- 4) витрата газу;
- 5) температура в конденсаторі;
- 6) технологічне оформлення процесу.

Можливість використання технології для очищення газів залежить в першу чергу від пружності насичених парів забруднювача:



- 1- вода;
- 2- толуол;
- 3- перхлоретилен;
- 4- трихлоретилен;
- 5- ацетон;
- 6- тетрахлорметан;
- 7- хлороформ.

Вартість і витрати на експлуатацію установки залежать від витрати газу і мало залежать від концентрації забруднювачів в газовому потоці. На експлуатаційні витрати впливає тип охолоджувача і температура при якій ведуть процес вилучення ЛОР. Основними складовими змінних витрат є енергія і вартість охолоджувача. При використанні замкнутих циклів експлуатаційні витрати знижуються, враховуючи що не потрібен котел обробки скидних газів, які вилучаються. Часто процес очищення з використанням хладагентів добувається установками допалювання скидних газів. Для використання цих технологій, важливим є вибір проміжного охолоджувача. Як проміжний охолоджувач може бути використана звичайна вода з установкою градирень. Температура води з поверхневих джерел 25-35 °С. холодна вода навіть з температурою 4-10 °С може бути використана як хладагент. Типовим проміжним охолоджувачем є метанол (метиловий спирт) і гліколь або водно-

метанольні, водно-глікольні суміші температура = -15...-5. Розчини хлористого калію дозволяють забезпечити температуру охолодження до -30...-15 °С. Ідеальним охолоджувачем пожежостійким, з високим потенціалом по охолодженню є азот з температурою = -196 °С.

Наступною модифікацією процесу очищення газів є процес Citex-condox. Це комбінований процес очищення забруднених газових потоків з криогенною конденсацією і подальшим каталітичним спалюванням. У цьому процесі забруднені ЛОР газові потоки спочатку проходять очищення за рахунок криогенної конденсації, при цьому більшість ЛОР конденсується і може бути використане повторно, залишкові концентрації ЛОР, що залишаються після 1 стадії, спалюються шляхом каталітичного спалювання при автокаталітичному процесі без необхідності використання додаткового палива. Каталітичне спалювання дозволяє очистити гази, які скидаються в атмосферу, до залишкової концентрації ЛОР 20 міліграм органіч. С/н.м³. Цей процес є енергозберігаючим, оскільки відсутня необхідність використання пари і відсутня можливість забруднення розчинника деякою кількістю слідів води. Цей процес використовується при витраті газів в межах 20-750 н.м³/г при концентрації ЛОР 2-2000 г/н.м³. Дозволяє одержати гранично низькі концентрації ЛОР в газовому потоці, що скидається.

ПРИНЦИП ВИБОРУ СИСТЕМ ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД ЛОР

При розрахунку систем:

$$\delta(C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}) \cdot \tau = G_c \cdot E_c \quad \text{- нерухомий сорбент}$$

$$\alpha = \frac{C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}}{C_{\text{вх}}}$$

$$\delta(C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}) \cdot \tau = \delta \cdot C_{\text{вх}} \cdot \alpha \cdot \tau = V_c \cdot \rho \cdot E_c$$

δ - витрата газу;

$C_{\text{вх}}, C_{\text{вих}}$ - концентрація ЛОР на вході і виході сорбційної колони;

G_c - маса сорбенту;

E_c - місткість поглинання сорбенту;

τ - режим міжрегенерації роботи;

Ступінь очищення - α - КПД – процесу;

V_c - об'єм сорбенту;

ρ - густина сорбенту.

В умовах, коли сорбційна колона працює з безперервною подачею сорбенту, рівняння сорбції матиме вигляд:

$$\delta(C_{\text{вх}} - C_{\text{вих}}) \cdot \tau = \delta \cdot C_{\text{вх}} \cdot \alpha \cdot \tau = W \cdot E \cdot \tau$$

$$\frac{\delta}{W} = \frac{E}{C_{\text{ex}} \cdot \alpha}$$

при $\alpha = 1$

$$\frac{\delta}{W} = \frac{E}{C_{\text{ex}}}$$

W – витрата поглинаючої рідини

$\frac{\delta}{W}$ - характеризує місткість поглинаючої рідини по відношенню до поглинального компоненту.

Для розрахунку динамічних параметрів процесу сорбції необхідно знати характеристики колони, тобто діаметр і висоту. Діаметр колони залежить від рекомендованої густини зрошування л/м²год. Об'єм завантаження речовини, яка розвиває поверхню контакту між газами і рідиною залежить від необхідної поверхні за законом Фіка. Відомими рівняннями є закон Фіка, закон нерозривності потоку якщо процес йде в затисненому шарі (активоване вугілля, сілікагель). Знаючи кількість речовини знаходяться значення Δu або ΔC . Невідомий коефіцієнт масопередачі для випадку уловлювання забруднювачів з газів може бути визначений методом моделювання на пілотній установці або розрахунковим методом.

При поглинанні ЛОР на твердому сорбенті процес його обробки або виснаження відбувається пошарово, при цьому довжина зони поглинання, висота еквівалентна теоретичної тарілки в сорбційній колоні пропорційно приблизно корінню квадратному від швидкості руху газової фази; оскільки загальна місткість поглинання буде пропорційна висоті завантаження та поділена на довжину працюючого шару (зразкова кількість n тарілок). Чим більше довжина робочого шару, тим менше кількість тарілок і тим менше місткість поглинання.

При регенерації колони в тому разі, якщо вона здійснюється термічним методом, необхідно обчислити кількість теплоти, яка необхідна підвести до сорбенту і визначити інтенсивність теплоти, тобто температуру регенеранту (пара). Для визначення кількості тепла – маса сорбенту перемножується на різницю теплоємності пари та конденсату пари

$$\delta_c = \rho \cdot C(t_p - t_n) = G_n(i_n'' - i_k')$$

t_p – робоча температура сорбенту

G_n – витрата пари на регенерацію сорбенту, м/

$$((G_n = G_{nc} \cdot \tau)$$

i_n'' - початкова теплоємність пари

i_k' - теплоємність конденсату пари.

Пара в процесі регенерації конденсується, в цьому випадку i_n'' і i_k'

вибираються з умов створення необхідної температури для витіснення поглиненої речовини або переводу з фази сорбенту в рідку фазу i'_k - по таблиці Вукаловича «Теплотехнічні властивості води і пари».

Витрата пари залежить від його потенціалу, тобто від тиску пари на лінії насичення, чим більше тиск, тим більше його теплоємність і більше його температура.

В деяких випадках регенерацію здійснюють подачею в сорбційну колону перегрітої води. Наприклад, за наявності парових котлів для регенерації може бути використана продувочна вода котлів. Вода поступає в колону, за рахунок її перегріву вона скипає, завдяки цьому відбувається виділення значної кількості пари.

За наявності забруднення, які відрізняються низькою температурою кипіння застосовуються методи заходження поглиначів.

Очищення газів від розчинників з використанням інертних газів-носіїв.

Розчинники широко використовуються на установках забарвлення поверхонь. Найбільш ширше ця технологія очищення газів використовується в автомобільній промисловості.

Система включає замкнутий контур циркуляції інертного носія, в якості якого найчастіше використовується азот, при цьому носій повинен бути очищений від кисню для усунення процесу окислення як поверхонь які фарбуються, так і фарбувального пігменту, або речовин які використовуються для підготовки поверхонь.

Контур циркуляції складається з підігрівача 1, регенеративного підігрівача носія. 2, системи примусової циркуляції носія 3, охолоджувача 4 і корпуси машини, яка фарбується.

Газ – носій циркулює по замкнутому контуру за допомогою системи 3. Система повинна бути газо-щільною для виключення попадання в неї присосів азоту в камері сушки (камера фарбування якщо вони об'єднані), де насичується парами розчинника. Потім газ поступає в обертальний теплообмінний апарат, де підігрівається охолоджений газ, що повертається з контуру конденсації розчинника. В зоні конденсації за рахунок теплообмінника відбувається охолодження носія, конденсація пари розчинника, який видаляється з контуру конденсації.

Системи рекуперації тепла включають корпус, що обертається, в якому розташована насадка. Як насадку використовують чавунні профільовані листи, керамічну насадку, металеві листи покриті фторпластом (тефлоном). Застосування цих пристроїв дозволяє різко понизити витрати енергоносіїв. Система може бути виконана чи у вигляді тороподібного барабану, що обертається, обладнаного. Привід барабана здійснюється за рахунок черв'ячної або ланцюгової передачі (обертається поволі - декілька обертів в хв.). Система повинна бути достатньо щільною для виключення зовнішніх присосів, для виключення перетікань між контурами циркуляції. Небезпека перетікань не сильно істотна, оскільки перетікає один і той же газ, з різною температурою. Ця

система відрізняється перевагою в порівнянні з розглянутими раніше, в зв'язку з тим що газ – носій практично постійно циркулює в замкнутому контурі і його витрати пов'язані тільки із завантаженням – вивантаженням камери.

Недоліками є те, що існують втрати обумовлені необхідністю заповнення камери свіжим газом носієм при перевантаженні. Застосування цієї системи дозволяє повністю відновити розчинник і його повністю використати, а також забезпечити мінімально шкідливу дію на навколишнє середовище. Ця система дозволяє уловлювати до 400 кг/год розчинника.

МЕТОД СПАЛЮВАННЯ.

Спалювання органічних розчинників широко використовується для очищення скидних газів. В цьому випадку сполуки вуглецю, водню реагують з киснем при спалюванні та перетворюються в CO_2 і H_2O , при цьому повне спалювання є необхідною умовою знешкодження газів, інакше можуть виникнути шкідливі речовини, які вимагають очищення.

Якщо гази містять інші забруднення такі як HCl і HF потрібне подальше доповнення техніки очищення. Температура в установках допалювання складає 600-1000 °С. Для речовин, які окислюються при вищій температурі можливе утворення в зоні горіння вищих температур. Більшість установок працює при 700-900 °С. Основними компонентами установок спалювання газів є пальники, камери згорання і теплообмінники. Пальники призначені для підігріву газів до температур забезпечуючих спалювання. Враховуючи це виникає необхідність використання додаткового палива. Є декілька типів пальників: повітряні пальники, пальники виконані у вигляді сопел, турбулентні пальники. В деяких випадках пальники можуть бути замінені електричним підігрівом газів. Ступінь руйнування забруднення залежить від конструкції камери допалювання і часу перебування в ній. При очищення газів потрібен ретельний вибір покриттів для захисту камери допалювання.

З економічних і екологічних міркувань необхідно передбачати установки для уловлювання тепла газів. Видалене тепло, використовується для підігріву повітря. При цьому є 3 варіанти спалювання.

Схема спалювання ЛОР з подвійним регенеративним підігрівом скидного повітря і повітря палива, що направляється на спалювання.

У пальник пристрою 2, що містить камеру допалювання поступає повітря підігріте до 400 °С в регенеративний підігрівач 4 і паливо. Завантаження газу 5 з витратою 10000 м³/год з концентрацією ЛОР = 5 г/м³ підігрівається в регенеративному підігрівачі 3 від 100-500 °С і прямує в камеру допалювання. Початкове повітря прямує на окислення (горіння) палива з витратою до 3000 м³/год. Ця система дозволяє очистити гази до концентрації ЛОР менше 50 мг/м³. Ширше використовується система допалювання ЛОР з використанням 1 ступеня підігріву газів, що скидаються. Відсутній регенеративний підігрів повітря 4, відбувається підігрів забрудненого газу, що скидається. Установка

забезпечує такий ступінь очищення, але кількість палива підвищується до 150 кг/год.

Поліпшена технологія допалювання дозволяє понизити витрату палива до 100 кг/год. В цьому випадку використовуються спалювальні пристрої (комбастери), що є суміщеними в одному цілому пальниками і камерами допалювання. Відсутня подача додаткового повітря на згорання палива. Скидний газ заздалегідь підігрівається в регенеративному підігрівачі, газами, що покидають камеру згорання. При цьому підігрівач виконується у вигляді концентричних, розташованих навколо комбастера камер, в яких відбувається попередній погрів газів. Ця технологія використовується при витраті газів 750-100000 $\text{нм}^3/\text{ч}$.

Концентрації в газах ЛОР направляються на спалювання газу можуть змінюватися в межах 0,1 – 85 $\text{г}/\text{м}^3$. Очищення ЛОР складає більше 95%, що забезпечує ефективність очищення до залишкового змісту ЛОР менше 50 $\text{мг}/\text{м}^3$. Час перебування газу в комбастері або камері допалювання складає 0,3-1 сек. Істотними параметрами, що впливають на ефективність очищення є витрата палива на допалювання.

Ступінь окислення забруднень є функцією наступних чинників:

- температури спалювання
- часу перебування в камері спалювання
- типу забруднювачів та їх концентрації
- організації потоків.

Найвигіднішим є застосування системи близької до ідеального змішування на початку процесу і ідеального витіснення в кінці процесу. Ступінь очищення підвищується при підвищенні температури і часу перебування в камері допалювання. При організації процесу береться до уваги те, що окислення CO до CO_2 відбувається при вищих температурах в порівнянні з температурами окислення органічного забруднення. Підвищення температури в камері комбастера збільшує ступінь окислення ЛОР, але викликає збільшення емісії NO_x .

Економічні характеристики процесу залежать від ефективності уловлювання тепла з очищених газів, що скидаються, але із зростанням ефективності в результаті зниження витрати палива збільшуються капітальні витрати, в результаті необхідності збільшення поверхні теплообміну для підігріву газів. Оскільки теплообмінники достатньо дорогі, то витрати на регенеративний підігрів складають значну частину від вартості всієї установки. Технічним обґрунтуванням для встановлення економічних показників можуть бути дані:

- витрата газу 5000-20000 $\text{м}^3/\text{год}$
- концентрація ЛОР 0,2 $\text{г}/\text{м}^3$
- температура підігріву газу перед спалюванням 500 °C
- температура спалювання 800 °C
- час перебування 0,75 сек.

Змінна складова витрат складає 43,4 – 51,4 $\text{DM}/\text{год}$. Загальні витрати 80,5 – 88,5 $\text{DM}/\text{год}$. Приведені витрати 8 – 8,81 $\text{DM}/1000\text{м}^3$.

Вартість переробки газів знижується із збільшенням витрат у декілька

разів. При витраті 5000 – вартість устаткування без теплообмінника 65-70 DM/м³ газу в годину. При збільшенні витрати до 20000 м³ вартість інвестицій на устаткування зменшується до 20-25 DM/м³. Загальна вартість устаткування з урахуванням теплообмінників для малих витрат 90 DM/м³, із збільшенням витрат 35 DM/м³.

Термічне допалювання газових потоків, які скидаються, застосовується для великих концентрацій ЛОР, при цьому калорійність газів, що скидаються, складає 30 МДж/кг. Необхідною умовою цього методу очищення є застосування додаткового палива (газового або рідкого). Кількість додаткового палива залежить від калорійності забруднювача. Слід врахувати, що в процесі очищення газів від одних забруднювачів можуть виникнути інші (SO₂, NO_x). Для усунення SO₂ слід використовувати паливо, яке не має S в складі. При цьому можливе комбіноване очищення з використанням як паливо різних видів відпрацьованих масел. Для усунення NO_x – необхідно, щоб температура в камері згорання не перевищувала 1000 °С.

Термічний метод спалювання ЛОР – є самим неекономічним методом. Для удосконалення процесу перетворення ЛОР використовують терморектори, в яких процес окислення ЛОР здійснюється за рахунок періодичної зміни напрямку подачі продуктів спалювання ЛОР через теплообмінну насадку.

У цій установці забруднені гази періодично прямують через одну колону заповнену масообмінною насадкою. Після неї газ поступає в камеру спалювання, при цьому температура підвищується від 100 до 744 °С, за рахунок спалювання додаткового газу температура підвищується до 800 °С, і газ покидає камеру акумуляції тепла з температурою 163 °С. Зміст ЛОВ знижується з 3,5 –5,5 г/м³ до залишкового змісту 5-10 мг/м³ на виході з колони.

Перевагою технологій є значно менша витрата енергоносіїв на переробці скидних газів.

Витрата газу для такої системи переробки складає 5-250 тис.м³/год. При концентрації ЛОР в початкових газах до 8 г/м³ концентрація ЛОР в очищеному газі менше 12 мг/м³.

Автотермічний режим експлуатації, тобто коли можлива відсутність додаткового палива для спалювання ЛОР забезпечується при значеннях концентрації ЛОР $\geq 0,8$ г/м³. Ефективність регенеративного підігріву газів складає 95-98% при температурі спалювання 700-1000 °С. Ефективність деструкції ЛОР менше 90%. За рахунок систем рекуперації тепла споживання первинних енергоносіїв скорочується приблизно в 12 разів в порівнянні із спалюванням в умовах простого термічного спалювання в пальниках.

Спалювання забруднення в терморекторах залежить від наступних параметрів процесу:

- тип забруднювача і концентрація скидних газів
- тип насадки в колоні-рекуператорі
- час знаходження газів в рекуператорі колони
- температура спалювання газів
- умови розповсюдження потоків газів.

Для насадки бажано використовувати матеріал, що має високу питому поверхню. В більшості випадків використовують корундові кулі або насадки з

термостійкої кераміки.

Процес з використанням терморекторів придатний для умов спалювання скидних газів при високих витратах скидних газів, низькій концентрації забруднювачів і в умовах, коли тип забруднювачів може змінюватися.

РЕГЕНЕРАТИВНЕ ТЕРМІЧНЕ ОКИСЛЕННЯ (РТО)

Область застосування включає витрату скидного повітря від $10000 \text{ м}^3/\text{г}$ і більш при концентрації шкідливих компонентів $0,5\text{-}4 \text{ г}/\text{м}^3$, такі установки використовуються при обробці вентиляційних потоків, які видаються в атмосферу, з більш менш постійною концентрацією шкідливих речовин.

Система РТО вимагає невеликої витрати первинних енергоносіїв. Це досягається за рахунок рекуперації тепла в регенеративних теплообмінниках. Енергія, яка одержана в регенеративних теплообмінниках використовується попереднього підігріву повітря, що очищається. Забруднений розчинником скидний газ при температурі $100 \text{ }^\circ\text{C}$ проходить через насадку регенератора, де підігрівається до $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Підігрів здійснюється за рахунок теплопередачі між очищеним і поступаючим газом.

Початковий газ поступає в регенеративний підігрівач, після якого з температурою приблизно $700 \text{ }^\circ\text{C}$ поступає в допалювальний пристрій (комбастер) – 1, після цього газ з температурою приблизно $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ поступає в регенеративний підігрівач (у міжтрубний простір) для підігріву початкового газу. Очищений газ покидає регенеративний підігрівач з температурою $180 \text{ }^\circ\text{C}$ і поступає в димову трубу.

Для підвищення ефективності процесу теплопередачі між забрудненим і очищеним газом, регенеративний підігрівач може бути виконаний у вигляді послідовних колон завантажених теплообмінною насадкою. Кількість кілець може досягати 3. ступінь очищення складає до 95%.

Використання мембранних технологій

У зв'язку з розвитком мембранної технології останнім часом почали широко використовуватися системи очищення з використанням напівпроникних мембран. Проникність мембран є основним параметром від якого залежить продуктивність процесу очищення. У цій технології забруднений газ ділиться на 2 потоки: перміатний і сконцентрований газовий розчин ЛОР або сконцентрований потік ЛОР, який використовується надалі в технологічному процесі або в процесі автотермічного окислення. Мембрани мають високу проникність для органічних речовин і відносно низьку проникність для азоту і кисню, які містяться в газовій суміші. Відмінність парціального тиску між сконцентрованим потоком і перміатом досягається двома методами:

- 1) створення надмірного тиску з боку забрудненого потоку;
- 2) створення вакууму на стороні перміату.

Обидва процеси функціонують за рахунок наявності різниці парціального тиску. Але створення надмірного тиску дозволяє регулювання Δp в ширших межах. При вакуумуванні з боку перміату за рахунок вакуумних насосів часто розв'язується питання конденсації ЛОР, які скидаються в довкілля. Для конденсації ЛОР можуть бути використані самі охолоджені до низької температури ЛОР.

Процес очищення з використанням напівпроникних мембран може бути здійснений із застосуванням рециркуляції газу, що відсмоктується.

Забруднений ЛОР газ може подаватися через мембранний апарат за рахунок компресора. Після цього очищений газ поступає в перміат, при цьому процес очищення контролюється ступенем проникності мембран. Така технологія застосовна у разі коли ЛОР більш проникні через мембрани в порівнянні з повітрям (кисень і азот). У разі, коли ЛОР мають меншу проникність організовують скидання потоку після контуру концентрації на всас компресора (пунктир).

Процес очищення може бути здійснений за рахунок рециркуляції в контурі перміату або в контурі концентрату. Процес мембранного очищення може бути представлений таким чином:

Мембрани в цьому випадку мають високу проникність по відношенню до ЛОР. Початковий газ з концентрацією забруднювачів 715 г/м^3 поступає на всас компресора, де стискається до тиску 11-2 бар; на всасі компресора відбувається зменшення газу, що очищається, з рециркулюємим потоком, після мембранного фільтру. При цьому витрата газу підвищується до $500 \text{ м}^3/\text{г}$ і концентрація 1000 г/м^3 .

З боку перміату також може створюватися вакуум 200 мбар вакуумом-насосом, який подає газову суміш в конденсатор, в ньому відбувається конденсація ЛОР з виділенням 285 кг/г розчинника. Охолодження газового потоку здійснюється холодною водою або за рахунок застосування охолоджувальних рідин (з нижчим температурним потенціалом). Очищений газ $185 \text{ м}^3/\text{г}$ і з концентрацією 5 г/м^3 поступає на технологічне використання або на подальшу переробку.

Перевагою застосування є менші витрати на створення низьких температур і відсутність споживання енергії на підігрів або спалювання газових забруднювачів в газовому потоці. За рахунок конденсації ЛОР і високим коефіцієнтом теплопередачі при конденсації досягається зменшення поверхні і швидкості теплообмінних апаратів.

На процес експлуатації мембранної сепарації впливають:

- висока селективність мембран по відношенню до ЛОР;
- висока проникність і забезпечення тривалої роботи мембран.

Мембрани складаються з дуже тонких полімерних плівок, що складаються з силіконових гумових матеріалів. Щоб забезпечити економічно прийнятні мембранні поверхні силіконова гума повинна бути дуже тонкою і забезпечити високу проникність при тисках або перепаді тиску на мембрані приблизно 3 м. Найприйнятнішими характеристиками володіють композитні мембрани з розміром пор $0,05 \text{ нм}$, які містять поліефірну підкладку. Речовини, які переносяться через мембрану проходять 3 стадії:

- 1) абсорбція речовин на стороні полімеру високого тиску
- 2) дифузія в результаті градієнта концентрацій
- 3) десорбція речовини з віддаючої сторони мембрани.

Для видалення пари ЛОР застосовуються мембранні модулі, що включають декілька паралельно з'єднаних напівпроникних мембран. Пакет мембран навивається на внутрішній колектор пермітора.

Характеристика процесу: витрати газу до $10000 \text{ м}^3/\text{г}$, концентрація ЛОР в початковому газі до $1500 \text{ г}/\text{м}^3$, ефективність процесу $83,99\%$, поверхня мембран до 300 м^2 .

Інвестиції в процес очищення з використанням мембранної сепарації включають витрати на мембрану, вакуум-насос і компресор, на охолоджуючі ділянки. Інвестиції на мембрану $300 - 1000 \text{ DM}$.

При використанні компресорів, що стискають газові викиди, створюється можливість зменшення поверхні мембранних апаратів, але ростуть витрати електроенергії. Для створення ефективнішої рекуперації ЛОР бажане створення нижчого тиску з боку перміату, що дозволить збільшити вихід розчинника і зменшити концентрацію ЛОР в рециркулюючому газовому потоці. Для забезпечення відповідності викидів на ГДК ЛОР в газовому потоці, що скидається, цей процес об'єднується з установками спалювання або установками конденсації ЛОР з використанням низьких температур.

Очищення газів від CO_2 .

Технологія очищення газів від CO_2 широко застосовується в хімічній промисловості. Цей процес використовується при порівняно високих концентраціях вуглекислого газу в газових потоках і з обмеженими витратами газів. В сучасних умовах небезпека глобального потепління та змін клімату викликає необхідність очищення газового потоку з витратами декілька мільйонів $\text{м}^3/\text{год}$ при відносно невисокій концентрації CO_2 в газах. Це примушує шукати шляху нового оформлення процесу використання спалюваного палива і рішення питань утилізації CO_2 . Кількість CO_2 , яка утворюється при спалюванні палива, настільки велика, що це стало суміжним з «діяльністю» природних систем асиміляції CO_2 і генерації O_2 . Природні системи вже не справляються з такою кількістю CO_2 . Малі концентрації CO_2 обумовлені у випадках тим, що на спалювання палива подається повітря, в якому $21-23\% \text{ O}_2$. При використанні в топках де спалюється паливо, як окислювача кисню створюється можливість отримання високої концентрації CO_2 , розв'язується проблема емісії NO_x , зменшуються витрати на привід вентиляційних систем та димососів.

При цьому необхідне будівництво установок розділення повітря на кисень та азот. Такі системи розділення вже функціонують на хімічних виробництвах. Такі рішення викликають необхідність створення енергохімічних комплексів.

Розглядаються проекти утилізації CO₂ шляхом його закачування в товщу морської води або підземні горизонти. Обидва рішення не бездоганні в екологічному плані. Закачування CO₂ в підземні горизонти викликає небезпеку вимивання кальцію з підземних крейдяних (вапнякових) відкладень, розпушування, втрати міцності підземних горизонтів.

Тому розглядаються декілька технологій очищення газів від CO₂, які дозволили б зв'язати CO₂ і утилізувати.

Основні шляхи видалення CO₂:

- хімічне та фізичне зв'язування CO₂ шляхом його абсорбції водою.

Основною перевагою води як абсорбенту є її доступність і дешевизна. Створення будь-якої системи поглинання (абсорбція), в якій використовується інший абсорбент пов'язано з необхідністю створення герметичності системи і обов'язкового застосування систем рекуперації абсорбенту, оскільки будь-який абсорбент в процесі очищення втрачається (летить) з очищеним газом і викликає вторинне забруднення атмосфери.

Вода як абсорбент може використовуватися в простих скруберах з меншою оптимальністю по системі поглинання газу. У відмінності від систем поглинання SO₂, NO_x, системи очищення від CO₂ не мають потреби настільки високому ступені очищення. В даний час в багатьох системах для поглинання CO₂ використовують компримірування (стиснення) поглинальних газів, і процес поглинання здійснюється при підвищеному тиску.

Перевагою водного очищення як з комприміруванням, так і без – є простота конструкції установки, відсутність теплообмінників і установок нагріву газу, дешевизна і доступність поглинача, відсутність вторинного забруднення за рахунок пари розчинника.

Недоліком є:

- 1) надмірно великі втрати газу при високому тиску унаслідок значного підвищення його розчинності, незважаючи на те, що газ буде рекуперуватися;
- 2) відносно невисока ефективність поглинання CO₂ (ємність поглинача). Максимальна поглинальна здатність води складає 8 кг CO₂/100 кг поглинача;
- 3) значна витрата енергії на привід систем компримірування газу і подачі абсорбенту.

Приведемо характеристики однієї з систем очищення з використанням водяного поглинача:

витрата газу 1400 м³/год

вміст CO₂ на вході 29%

вміст CO₂ на виході 2%

тиск в колоні скрубера 2,7 МПа

витрата води на 1000 м³/год газу – 73 м³/год

температура води 17 °С.

За законом Генрі ємність поглинача збільшується при зниженні температури.

Ці системи очищення від CO₂ можуть бути використані при очищенні від викидів синтез - газу хімічної промисловості в якій гази містять 75,2% CO₂, 18% H₂, 16% N₂, 0,7% C і 0,3% CH₄.

Більш досконалим методом уловлювання CO₂ є поглинання CO₂

регенерується.

МЕА вступає в необоротну реакцію з CO_2 . На нафтохімічних заводах, враховуючи небезпеку втрати реагенту, застосовують розчини ДЕА. На жаль МЕА, який можна використовувати на котельних установках, має недоліки - він відносно летючий, тобто виноситься з очищених газів, тому після колони абсорбції доводиться встановлювати колону промивки газу від МЕА.

Ефективність очищення газів від H_2S з використанням МЕА достатньо висока, при атмосферному тиску залишкова концентрація H_2S може складати 20 мг/м^3 . При подачі газів під надмірним тиску ефективність процесу сорбції може бути збільшена. Концентрація розчинів амінів, які використовуються для поглинання SO_2 і H_2S може змінюватися в достатньо широких межах від 10 до 30 %. Враховуючи, що поглинальні гази, такі як H_2S мають високу корозійну активність, для їх очищення приймають підвищену концентрацію абсорбенту. Використовують 15 % розчин моноетанол-аміну.

Для видалення з газів одночасно CO_2 , H_2S і H_2O застосовують суміші розчинів ДЕА і ТЕА, МЕА.

Регенерація ЕА розчинів здійснюється при температурі $115\text{-}125 \text{ }^\circ\text{C}$. Вища температура приводить до руйнування ЕА сполук, що призводить до корозії апаратури.

При регенерації ЕА підігрітий розчин поступає в десорбер, в якому відбувається відділення CO_2 і після сепарації ЕА від CO_2 . CO_2 використовується в хімічній промисловості, а ЕА використовується повторно для очищення газів.

CO_2 використовується для виробництва кальцинованої соди, синтетичних смол і карбаміду. При цьому відсутня необхідність використання для отримання кальцинованої соди випалення величезної кількості вапняку.

При регенерації МЕА можуть бути вилучені такі гази як H_2S , який можна використовувати для очищення газів від SO_2 в клаус-процесі. Витрата МЕА змінюється залежно від умов експлуатації, від концентрації газів та складу $30\text{-}1000 \text{ г/}1000 \text{ м}^3$. Витрата пари змінюється від глибини регенерації $80\text{-}120 \text{ кг пара/м}^3$ розчину.

Гази які виходять в процесі вилучення H_2S можуть містити $1\text{-}5\% \text{ C}_x\text{H}_y$. Враховуючи, що при концентрації в ЕА розчинах H_2S , H_2S легко окислюється киснем з утворенням елементарної сірки S, етанол-амінні методи очищення не застосовуються в процесі, коли гази містять кисень. Окрім небезпеки блокування апаратів сполуками сірки в результаті окислення сульфідів можуть утворитися розчини тіосульфатів. Процес очищення з використанням МЕА включає застосування протиточних абсорберів із зрошуванням їх МЕА, для розвитку поверхні масообмінного устаткування використовуються насадки. Насичений розчин МЕА з колони підігрівається в теплообміннику.

- 1 – абсорбер
- 2 – холодильник
- 3 – теплообмінник
- 4 – десорбер
- 5 – теплообмінник
- 6 – сепаратор

Установка для очищення 115 тис. м³/добу газу із вмістом CO₂ приблизно 2% включає 20-ти тарільчатий абсорбер, діаметром 0,75 м.

Тарільчатий абсорбер дозволяє збільшити тривалість контакту.

Регенератор має вигляд колони з насадними кільцями.

Циркуляція МЕА здійснюється по замкнутому контуру. Враховуючи, що водні розчини МЕА сильно піняться в них досаджують стабілізатори: олеїновий спирт або октілфеноксіетанол. Концентрація присадок складає 0,001%. При використанні як сорбент гліколевих компонентів (діетиленгліколь і триетиленгліколь не утворюють піни).

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АБСОРБЦІЇ CO₂ З ГАЗОВИХ РОЗЧИНІВ.

Абсорбція CO₂ підкоряється закону Генрі, тобто ступінь абсорбції пропорційний порційному тиску CO₂ в газовій фазі. Тому при абсорбції CO₂ водою використовують скрубери, працюючі під тиском 10-30 атмосфер. Враховуючи, що на компримування рідини і газу витрачається значна кількість енергії, приводні агрегати для подачі поглинача встановлюють на одному валу з турбіною рекуперації. Очищений газ скидається в атмосферу або використовується в технологічному процесі. При тиску в абсорбері 10-30 атмосфер дифузійний опір перенесенню газу в газовій фазі і в рідинній фазі сумірні (близькі за значенням). При поглинанні CO₂ в колоні з насадкою з кілець Рашига коефіцієнт масопередачі $K_{ж}$ від газу до рідини збільшується із зростанням густини зрошування, швидкості газу, температури і зменшується із зростанням тиску. Таким чином з одного боку процес перенесення інтенсифікується із збільшенням тиску, збільшується коефіцієнт використання поглинача, з другого боку – швидкість процесу зменшується.

Для абсорбції в насадочному кільцями Рашига абсорбері приймається швидкість газу від 0,035 до 0,045 м/с при цьому густина зрошування складає 200-220 м³ води/м² абсорбера в годину. У цьому випадку для розрахункових залежностей процесу сорбції $K_{ж}$ у області температур рівної 15-25 °С, при тиску 70 атмосфер складає 0,7 м/годину. У промислових колонах застосовуються насадки з металевих кілець Рашига 50*50*5 і заввишки декілька метрів. Висота одиниці перенесення в колону зменшується із збільшенням приведеної швидкості газу.

При абсорбції CO₂ під тиском в скрубери приблизно 30 атмосфер загальну висоту апарату приймають до 20 м, при діаметрі скрубера 0,4-0,5 м і густині зрошування приблизно 700 м³/м²*год. Застосування абсорбції CO₂ водним розчином дозволяє одержати газ CO₂ з концентрацією 98-99%, така концентрація газу прийнятна для повторного використання його в багатьох технологічних процесах, наприклад при виробництві кальцинованої соди. Процеси ведуть при високому тиску. Ступінь втрат енергії може бути зменшена за рахунок установки турбін на видачі з колони очищеного газу.

Задача абсорбції полягає в тому, щоб газ з низькою концентрацією, забруднений азотом, киснем і іншими компонентами, які присутні в димових газах при спалюванні палива (SO₂, NO_x) перевести у висококонцентрований

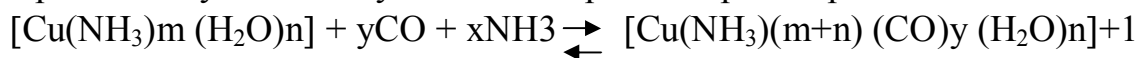
газовий потік, який можна було б використовувати в технологічних циклах. Процес очищення економічно окупається при комбінуванні декількох виробництв (наприклад, створення енергохімічних комплексів). При очищенні газів розчинами етанол-амінів ступінь очищення збільшується із зростанням їх концентрації, проте збільшення концентрації, наприклад, моноетанол-аміну з 20 до 70% збільшує в'язкість цього розчину в 8-9 разів, підвищення в'язкості викликає збільшення витрат енергії на подачу моноетаноламіна на абсорбцію. Реакція моноетанол-аміну (МЕА) з CO_2 є реакцією декількох порядків, тобто пропорційна концентрації поглинального газу в ступені n (для моноетанол-амінів $n=2$).

$$K = (\text{CO}_2)_2 = (\text{МЕА})_1$$

Для реакції 1-го ступеня характерним є швидкість поглинання на розвиненій поверхні, тобто для абсорбції колони поглинання CO_2 МЭА збільшується пропорційно зростанню тиску за рахунок складової CO_2 в газовій фазі і за рахунок збільшення F (повторюваності контакту) для сталої швидкості процесу по МЕА. При реакції етанол-аміну виникають карбонати. Ці сполуки відносно нестійкі, якнайповніше і швидше розкладання їх досягається в кислих або сильно лужних розчинах. Швидкість реакції поглинання CO_2 при концентрації МЕА від 3 до 0,1 моль/літр відносно мала і ступінь поглинання визначається в основному реакціями.

Іншим газом вуглекислотного ряду, є окис вуглецю. Очищення газів від CO здійснюється на хімічних виробництвах, при цьому як поглиначі використовуються мідно-аміачні розчини. На очищення поступає газ, який забруднений 5-6% CO і має температуру рівну 280-420 °С. Практично на всіх вітчизняних установках очищення відбувається з використанням мідно-аміачних поглиначів, за рубежом для очищення використовується рідкий азот. Застосування рідкого азоту дозволяє одержати вищий ступінь очищення. При низькому змісті CO в газовій суміші для його видалення використовують каталітичний метод очищення. При цьому можливе здійснення гідрирування (сполучення CO з H_2 з отриманням метану або так зване метанування).

При мідному аміачному очищенні процес сорбції протікає по схемі:



Ця сполука є комплексною. Мідно-аміачні розчини готуються за рахунок пропуску через гранульовану мідь аміачних розчинів мають в своєму складі карбонат амонію, при цьому відбувається утворення комплексної сполуки. Ступінь очищення CO залежить від парціального тиску CO в газовому об'ємі. Необхідний ступінь очищення 5-20 $\text{см}^3\text{CO}/\text{м}^3$ очищеного газу. Процес очищення – при тиску 80-300 атмосфер, температурі 5-10 °С, чим нижче температура, тим вище ступінь очищення. Підвищення температури зміщує рівновагу реакції вліво, тобто у бік переходу CO з розчинів в газ. Для зниження температури мідно-аміачний розчин охолоджують аміаком. Регенерацію розчинів від поглиненого CO при використанні форміативних (мурашиної кислоти) і ацетатних розчинів (оцтова кислота) здійснюється при температурі 80-83 °С, для карбонатних сполук при температурі 40-45 °С, для перших – при атмосферному тиску, для карбонатів – під вакуумом. Ацетатні, форміатні і

карбонатні розчини одержують за рахунок додавання до початкового розчину аміаку, що пропускається через гранульовану мідь, ацетатів оксидів міді в кількості 0,1-20%, 0,1- 5 % закисної міді Cu^{1+} . При приготуванні розчину процес насичення сполуками міді здійснюється за рахунок рециркуляції розчину; кислоти мурашина, оцтова, вугільна додається для прискорення розчинення міді. Звичайно поглинений розчин містить 60-160 г/л загальної Cu , включно 10-30 г/л Cu (II), співвідношення одновалентної і двовалентної міді в межах $4,5 \div 5$. Розчин містить 50-145 г/л аміаку, 70-80 г/л іона форміату.

Парціальний тиск CO і температура мідно-аміачного розчину сприяють підвищенню ефективності сорбції. Рівноважна здатність абсорбції мідно-аміачного розчину визначається співвідношенням:

$$V_{\text{CO}} = \frac{\text{Cu}^{1+}}{\frac{1}{22,4} + \frac{C^{1,2}}{P_{\text{CO}}} \cdot K}$$

V_{CO} – кількість CO , яке поглинене абсорбентом, $\text{м}^3/\text{м}^3$ розчину;

Cu^{1+} - концентрація одновалентного Cu в розчині, моль/л;

K – коефіцієнт залежний від стану вільного аміаку і CO_2 в розчині;

P_{CO} – парціальний тиск CO в розчині, атмосфер;

C – коефіцієнт залежний від температури процесу очищення.

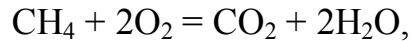
Здатність абсорбції поглинача, зокрема при використуванні ацетатних розчинів, пропорційна концентрації вільного аміаку в розчині Cu (I), стійкість комплексних сполук пропорційна концентрації іонів амонію. Концентрація форміату, ацетату і карбонату мало впливає на поглинювальну здатність цих сполук. Це допоміжні речовини, які покращують процес насичення розчину міді.

Максимальна поглинальна здатність мідно-аміачних розчинів складає 1 моль CO на Cu^+ . Присутність в розчинах Cu (II) не збільшує сорбційну здатність поглиначів розчину. Воно необхідне тільки для забезпечення стійкості розчину, запобігання випаданню з нього металу Cu , за рахунок наявності Cu^{2+} при відновному процесі переходить в Cu^+ і забезпечує стійкість поглинача розчину. Розчинність поглинача розчину визначає їх ємність поглинання і необхідну питому густину зрошування. Найдешевшими поглинальними розчинами є карбонатні, але їх розчинність по Cu складає 160 г/л, розчинність форміату 200 г/л, а розчинність ацетатного комплексу – 240 г/л. По здатності протистояти поновлюючій дії CO ацетатні розчини поступаються карбонатним. Для збільшення комплексоутворюючої здатності поглиначів, концентрацію CO_2 підвищують більше 100 г/л і аміаку більше 150 г/л. Враховуючи, що в процесі реакції поглинання CO виділяється 10,5 – 13,2 ккал/моль поглиненого CO тепла, процес інтенсифікує за наявності проміжних відведень тепла.

Процес сорбції здійснюється в двох колонах, сполучених послідовно, при цьому розчин поглинача і газу рухається по схемі ступінчастої протитечії. Враховуючи, що поглинальний окис вуглецю при низьких температурах практично мало впливає на сумарний парціальний тиск аміаку, CO_3 і пари води над розчинами, при збільшенні концентрації CO поглинальна здатність мало змінюється.

РОЗРАХУНОК СКРУБЕРІВ ПО СОРБЦІЇ H_2CO_3 . ВИСОТА ОДИНИЦІ ПЕРЕНОСУ.

При спалювання палива в котельних агрегатах основними компонентами газового потоку є N_2 і CO_2 . SO_2 , NO_x присутній в невеликих кількостях, тому при розрахунку одиниці переносу по CO_2 цим компонентом можна нехтувати. При спалюванні природного газу істотну масу в газовому потоці становлять водяні пари, оскільки



в цьому випадку ускладнюється розрахунок молярного складу.

Поглинання в скрубєрі CO_2 водою з газу під тиском 16 атмосфер рівні 1,57 Мпа, температура сорбції рівно 22 °С, середня молярна маса газу 20,3 кг/кмоль, динамічний коефіцієнт в'язкості газу за робочих умов $1,31 \cdot 10^{-5}$ Па*сек.; коефіцієнт дифузії CO_2 в інертній частині газу рівний $1,7 \cdot 10^{-6}$ м²/сек.; середня ефективна швидкість газу в скрубєрі 0,041 м/сек (швидкість у вільному перетині колони); густина зрошування рідини або фіктивна швидкість рідини складає 0,064 м³/м²*сек. Скрубєр заповнений кільцями Рашига 50*50*5 мм. Загальна висота одиниці переносу визначається по рівнянню:

$$h_{oy} = h_y + \frac{mG}{L} \cdot h_x$$

h_y – висота перенесення для газової фази;

G, L – витрата газу і рідини;

m – визначається з маси поглинального газу;

h_x –

$$h_x = \frac{L}{\rho_x \cdot \sigma \cdot S}; \quad h_y = \frac{G}{\rho_e \cdot \sigma \cdot S}$$

δ - коефіцієнт змоченості;

S – перетин скрубєру.

h_y для газової фази знаходиться по критеріальному рівнянню.

$$h_y = 0,615 \cdot d_e \cdot \text{Re} \cdot 0,345 \cdot \text{Pr} \cdot 20,67$$

$$V_{cb} = 0,785 \text{ м}^3/\text{м}^3$$

$$\sigma = 87,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$$

$$d_3 = \frac{4 \cdot V_{cb}}{\sigma} = \frac{4 \cdot 0,785}{87,5} = 0,0359 \text{ м}$$

Значення Re для газового потоку

$$\text{Re}_2 = \frac{4 \cdot W \cdot \rho_2}{\sigma \cdot \mu_2} = \frac{4 \cdot 0,041 \cdot 13,4}{87,5 \cdot 1,31 \cdot 10^{-5}} = 1920$$

$$\rho_2 = \frac{M_2 * \Pi * T_0}{22,4 * \Pi_0 * T} = \frac{20,3 * 16 * 273}{22,4 * 1 * 295} = 13,4 \text{ кг/м}^3$$

$$P_2 = \frac{\mu}{\rho_2 * D_2} = \frac{1,31 * 10^{-5}}{13,4 * 1,7 * 10^{-6}} = 0,575$$

$$h_y = 0,615 * 0,0359 * 19200,345 * 0,5750,67 = 0,207$$

Висота одиниці переносу для рідкої фази:

$$h_x = 119 * \delta_{пр} * Re * 0,25 * Pr * 0,5$$

$\delta_{пр}$ – приведена товщина рідкої плівки на насадці.

$$\rho_{жс} = 1000 \text{ кг/м}^3$$

$$\mu_{жс} = 0,958 * 10^{-3} \text{ Па*с}$$

$$D_{жс} = 1,87 * 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$\delta_{пр} = \left(\frac{\mu_{жс}^2}{\rho_{жс}^2 g} \right)^{0,33} = \left(\frac{0,958^2 * 10^{-6}}{10^6 * 9,81} \right)^{0,33} = 5,02 * 10^{-5} \text{ м}$$

$$Re_{жс} = \frac{L * L_m}{S * \sigma * \varphi * \mu_{жс}}$$

$$L_m = 0,064 \text{ м}^3/\text{с} = 64 \text{ кг/с}$$

$\varphi = 1$ - коефіцієнт змочуваності поверхні

$$\frac{L}{S * \rho_{жс}} = 64 \text{ кг/м}^2 * \text{с}$$

$$Re = \frac{4 * 64}{87,5 * 1 * 0,958 * 10^{-3}} = 3054$$

$$P_{чжс} = \frac{\mu_{жс}}{\rho_{жс} * D_{жс}} = \frac{0,958 * 10^{-3}}{1,878 * 10^{-9} * 1000} = 512$$

$$h_x = 119 * 5,02 * 10^{-5} * 30540,25 * 5120,5 = 1,005 \text{ м}$$

Знаходимо відношення молярних витрат газу і рідини: G/L

$$\omega = \frac{G * M_2}{\rho_2 * S}; \quad \frac{G}{S} = \frac{\omega * \rho_2}{M_2} = \frac{0,041 * 13,4}{20,3} = 0,027 \text{ кмоль/м}^2 * \text{с}$$

$$\frac{L}{S} = \frac{L_m}{S * M_{\text{жс}}} = \frac{64}{18} = 3,56 \text{ кмоль/м}^2\text{с}$$

$$\frac{G}{L} = \frac{0,027}{3,56} = 0,0076$$

$$m = \frac{E}{\Pi} = \frac{1,144 * 10^6}{11760} = 97,3$$

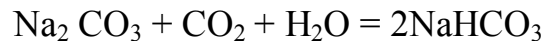
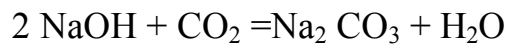
E – коефіцієнт Генрі, 1,144*10⁶ мм рт.ст. при 22 °C

Π=16*735=11760

h_y=0,207+97,3*0,0076*1,005=0,95 м

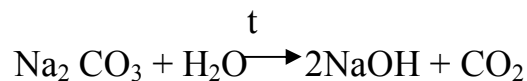
ОЧИЩЕННЯ ГАЗІВ ВІД СО₂ ЛУЖНИМИ СОРБЕНТАМИ.

Для глибокого очищення газів від СО₂ часто використовують лужні сорбенти: їдкий натрій, їдкий калій. Реакція поглинання СО₂ протікає в дві стадії:



Їдкий натрій – дорогий сорбент, тому такий метод використовується при невеликій масі газу, який поглинається, необхідності організації компактних установок для очищення (випробування на підводних човнах).

Na₂ CO₃ може регенеруватися з отриманням NaOH шляхом підігріву, при цьому:



Враховуючи складність доставки сорбенту і не безпеку поводження з ним NaOH може бути одержаний за рахунок електролізу розчинів кухонної солі - NaCl з використанням діафрагменних електролізерів, продуктами реакції є NaOH, O₂ і Cl₂. В умовах замкнутих просторів часто виникає необхідність використання Н₂ і O₂. Н₂ використовується для охолодження обмоток генераторів, O₂ – для технічних пристроїв (ацетиленокиснева різка, зварка), для поповнення використаного O₂ для життєдіяльності.

NaOH є відносно компактним абсорбентом, оскільки може зберігатися необмежено тривалий час в твердому стані в місткостях барабанах. Цей метод є достатньо дорогим, тому в більшості випадків очищення абсорбції від СО₂ виробляється методом гідрирування, при цьому СО₂ переводиться в метан. Реакція гідрирування СО₂ виробляється з невеликою витратою Н₂ при цьому парціальний тиск СО₂ виходить після гідрирування:

$$P = K \frac{(P_{\text{H}_2})^4}{(P_{\text{CH}_4}) \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

Тобто ступінь перетворення CO_2 в CH_4 пропорційний 4 ступені порційного тиску P_{H_2} . Ця реакція проходить при температурі 300-350 °С, при цьому гідрирування CO_2 здійснюється в азотно-водневій суміші і проходить незворотно. Генерацію проводять на нікель-хромовому каталізаторі, H_2 абсорбується на поверхні каталізатора і при контакті з CO_2 , який знаходиться в поверхневій фазі відбувається утворення метану. Апаратно-технологічне оформлення процесу здійснюється за рахунок використання теплообмінника, реактора, холодильника і сепаратора. Теплообмінник призначений для попереднього нагріву газу, що поступає на очищення, за рахунок тепла, одержаного в процесі очищення. При цьому теплообмінник може бути розташований зовні або усередині реакційного апарату. У конверторі або реакторі розташовується електропідігрівач, який розігріває каталізатор перед включенням апарату в роботу. Цей процес часто організують спільно з отриманням синтез-газу. Якщо для реакції конверсії CO_2 в CH_4 використовують нікелевий каталізатор, для селективного окислення CO_2 використовується ціла гамма каталізаторів.

Промислові каталізатори діляться на 3 групи:

- 1) каталізатори, основним компонентом яких є марганець;
- 2) мідні каталізатори;
- 3) метали платинової групи.

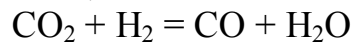
Як правило, в каталізаторі використовується метод або сполуки з перехідними валентностями, тобто за рахунок переходу в більш окислений стан можна прискорювати реакції, для CO найбільш широко використовуються каталізатори на основі оксидів Cu , Cr і Fe . Але ці каталізатори не достатньо активні і вимагають значного підігріву поступаючого газу. Для тонкого очищення від CO використовуються каталізатори які вміщують мідь з добавкою Al . Каталізатор $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в співвідношенні компонентів 1:1 здатний працювати при температурах 120-320 °С при об'ємній швидкості 8000-16000 годину-1= м^3 газу/ $\text{г} \cdot \text{м}^3$ каталізатора. З каталізаторами типу залізомідних забезпечується 80-100% ступінь очищення від CO при його вмісті до 1%, при цьому мідьалюмінієвий каталізатор може працювати у присутності пари, при використанні каталізатора CuO швидкість процесу окислення CO у присутності водяної пари істотно знижується. Враховуючи, що вихлопи двигунів мають в своєму складі значну кількість пари переважно використовують каталізатори $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

У СНД були зроблені спроби використання в ДВС марганцевих каталізаторів, вони працюють при температурі 180-300 °С при об'ємній швидкості 500-2000 $\text{м}^3/\text{г} \cdot \text{м}^3$. Марганець є хімічним елементом, який здатний легко окислюватися і відновлюватися, при цьому за рахунок переходу в проміжний стан відбувається каталітичне прискорення багатьох реакцій. Для каталітичної активності необхідно, щоб марганець знаходився в одному стані. Марганець має здатність взаємодіяти з водяними парами, вони отруюють поверхню каталізатора за рахунок капілярної конденсації вологи, при цьому на активній поверхні утворюється водяна плівка, яка може бути стійка навіть при підвищеній температурі за рахунок надмірного тиску усередині пор

каталізатора.

Метали платинової групи мають найбільшу активність в процесі окислення, скидання газів з використанням каталізаторів. Враховуючи дорожнечу цих каталізаторів, їх використовують тільки із застосуванням нанесення тонких плівок або високодисперсних порошків каталізаторів на носій. Для здійснення цього процесу каталізатори звичайно випалюють. Як носії використовують окисел алюмінію, кремнезем і кизильгур.

Як каталізатори використовують 2 елементи: платина-паладій, платина-родій, платина-рутений (найтефективніший). Метали платинової групи найбільш активні до багатьох реакцій, вони здатні відновлювати CO_2 :



Ця реакція використовується в хімічній технології. Для підтримки на поверхні каталізатора температури в межах його селективності в очищений газ вводять водяну пару, при цьому процес може здійснюватися при тиску до 100 атмосфер. Об'ємна швидкість пропуску газу через каталізатор 1000-15000 $\text{м}^3/\text{м}^3$ год. При використанні очищення азотно-водневих сумішей, які використовуються для синтезу NH_3 з подальшою переробкою в NH_3 , тонке очищення здійснюється по 2-ступінчастій схемі.

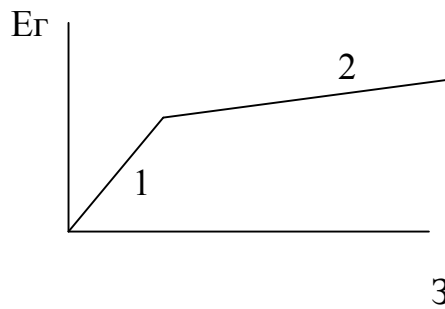
У реакторі 1 ступеня окислюється 90% CO , в реакторі 2 ступені - забруднюючий газ що залишився, CO що знижувалося до 10 $\text{см}^3/\text{м}^3$ газу. Регулювання селективності здійснюється за рахунок подачі пари і підтримки реакції в зоні оптимальних температур. Ця селективна зона для платинового каталізатора 150-180 °С. Газ після конверсії проходить сатуратор (насичувач), в якому газ насичується при 112 °С і тиску 1,1 атмосфер водяною парою, після чого поступає в теплообмінник, де підігрівається до 126-140 °С і після змішування з повітрям з надлишком O_2 до CO у відповідності 1,5:1 газ прямує в реактор. При температурі 140-190 °С і об'ємній швидкості 10000-14000 $\text{м}^3/\text{м}^3$ год вміст CO в газі знижується з 12,5% до 0,2-0,5%.

Як адсорбенти при очищенні газів від CO_2 можуть застосовуватися також установки з використанням колон завантажених твердим адсорбентом. В їх якості можуть використовуватися активні сорбенти, силікагель і синтетичні цеоліти. Силікагель володіє значно меншою сорбційною ємністю по CO_2 в порівнянні з активним вугіллям. З синтетичних цеолітів найбільшу ємність по CO_2 має цеоліт СаА. В Україні є значні родовища цеолітів, які можуть бути використані для очищення газів.

Як адсорбенти використовуються такі матеріали: вугілля АР-3, КАД, С-вугілля, вугілля-Е, вугілля-СКТ і кулькові силікагелі. Густина їх 1,9-2,2 $\text{кг}/\text{л}$ і об'єм пор 0,7-0,6 $\text{см}^3/\text{г}$. Значний вплив на здібність матеріалу до адсорбції надає середньо ефективний радіус пор, становлячий 8-9 А0, окрім цього – вугілля з розміром пор 30 А0. Більш представницькою характеристикою є ємність адсорбентів по поглиненому газу. Найвищою місткістю володіє матеріал СКТ, його ємність змінюється залежно від парціального тиску CO_2 , із зростанням тиску від 50 до 400 мм ртутного стовпа ємність змінюється 130-330 $\text{мг}/\text{г}$ матеріалу. Решта матеріалів має місткість в 3 рази менше. Синтетичні цеоліти характеризуються типом обмінного катіона і поліаміона, цеоліти можуть бути NaА, СаА, NaХ, СаХ. Вони застосовуються в газовій сорбції і при очищенні

водяних розчинів від різних інгредієнтів.

Адсорбція на тверді матеріали підкоряється ізотермам сорбції, при малих концентраціях адсорбція йде відповідно до закону Генрі.



1. $E = KC$

2. $E = \frac{a \cdot C}{C + b}$

3

b – константа половинного значення ємності

a – максимальна ємність сорбенту

K – константа Генрі.

Враховуючи, що між концентрованим і парціальним тиском прямий взаємозв'язок, ємність сорбенту:

$$E = K_1 \cdot P_n$$

Рівняння Генрі справедливе для концентрації CO_2 1-2%. Таким чином процес сорбції на твердих сорбентах інтенсифікує при підвищенні тиску газу, а при необхідності тонкого очищення газів від невеликих кількостей CO_2 , процес може бути інтенсифікований за рахунок охолодження газової суміші. Ця технологія застосовна замість лужних очищувачів для синтезу NH_3 в схемах з промивкою газів рідким азотом.

Промислові агрегати мають продуктивність декілька десятків тис. $\text{м}^3/\text{г}$ при використанні як адсорбенти – СКТ. При цьому вміст CO_2 в очищеному газі знижується з 0,5-1% до 5-10 $\text{мл}/\text{м}^3$.

Адсорбери мають діаметр 1,6-2 м, висоту 8 м і кількість сорбенту 3,8 т/апарат. Тиск складає 28 бар; температура -42°C і період регенерації складає 110-130 хв. Відновлення поглинальної здатності сорбенту здійснюється при тиску 1,2 атмосфер, температурі -32°C і при витраті десорбуємого газу 17% газу, що очищається. На 1000 м^3 очищеного газу витрачається 60 г СКТ – це знос сорбенту. Витрата електроенергії 3,35 – 4,1 $\text{кВт}\cdot\text{год}/1000 \text{ м}^3$ газу.

ОСУШЕННЯ ПОВІТРЯ

Необхідна конденсаційне очищення повітря в наступних випадках: при підготовці повітряного середовища для картинних галерей і музеїв, при необхідності приготування повітря перед отриманням озону; при подачі повітря в цикл, розділення повітря для отримання азоту і кисню і при отриманні з повітря інертних газів. Останні варіанти застосовуються при використанні в технології криогенних методів.

Криогенні методи найбільш широкое використовуються при необхідності осушення, в першу чергу, при отриманні озону. Електрична міцність озонаторних трубок залежить від вологості повітря.

Для осушення повітря використовують блок криогенних осушувачів з

використанням фінішного очищення на сорбційних фільтрах.

Осушення повітря для картинних галерей і для музеїв викликало необхідність захисту експонатів від вологого або надзвичайно сухого повітряного середовища. Надмірна вогкість і недостатність вологи призводить до псування експонатів.

Прості методи осушення включають наступне:

- 1 – вентилятор рециркуляції
- 2 – вентилятор подачі потоку регенерації повітря
- 3 – калорифер
- 4 – сорбційний фільтр.

Як завантаження сорбційного фільтру використовується силікагель. Можливе використання пористих сорбентів типу цеолітів або активного вугілля. В процесі конденсації повітря, яке забирається, проходить через 1 або обидва фільтри в протivotочному режимі (від низу до верху) і очищене від вологи повітря прямує в приміщення. Оскільки враховується не тільки вогкість, але і температура повітря проходить стадію охолодження або нагріву. Ємність сорбентів збільшується із зниженням температури повітря, що очищається, тому перед надходженням в силікагелеві фільтри проходить конденсація (шляхом зниження температури).

Регенерація фільтрів здійснюється шляхом пропуску через них гарячого повітря, яке підігрівається в калориферах, при цьому з пор сорбенту витісняється раніше сконденсована волога.

При розрахунку процесу осушення слід мати на увазі, що при проходженні через силікагель або інший сорбційний матеріал, в якому відбувається конденсація парів води, повітря підігрівається за рахунок того, що при конденсації пари води виділяється прихована теплота пароутворення. Таким чином при проектуванні холодильної установки необхідно враховувати запас переохолодження для забезпечення температури нижче тої, яка вимагається після фільтрів. Ступінь підігріву визначається вогкістю повітря.

Ці установки є найпростішими в експлуатації. Необхідна періодична заміна фільтруючого матеріалу ККД відновлення, тобто витрата енергії на витіснення вологи, 15-25%. Ефективніше відновлення сорбційних властивостей силікагелю може бути досягнуте за рахунок його просушування в спеціальних сушильних барабанах або камерах-сушарках. В цьому випадку температура підвищується до 150-200 °С. При цій температурі відбувається практично повне видалення води з найдрібніших пір силікагелю.

При очищення газів від вологи кріогенним методом для розрахунку процесу очищення важливе значення має визначення так званого холодильного коефіцієнта:

$$E_k = \frac{T_0}{T_k - T_0}$$

Застосовується для оцінки витрат на охолодження повітря в циклі Карно.

T_0 - температура у випарнику.

ПРИНЦИП ДІЇ ТА МЕЖІ ЗАСТОСУВАННЯ РІЗНИХ ПИЛОВЛОВЛЮЮЧИХ АГРЕГАТІВ

1 ВСТУП

Для ефективного видалення пилу з відпрацьованих газів існує безліч пиловловлюючих систем, розвиток яких вже продовжується понад 70 років. Хоча різні методи пиловловлювання навряд змінилися до теперішнього часу, проте досягнутий істотний прогрес в плані досяжного ступеня пиловидалення і розширення меж температури та тиску.

Як і раніше пиловловлювачі розділяються по основним конструкційним типам:

- гравітаційні пиловловлювачі,
- фільтруючі пиловловлювачі,
- електричні пиловловлювачі,
- мокрі пиловловлювачі,

Специфічні межі застосування різних пиловловлювачів представлені на рис. 1

Рис. 1 Порівняння систем пиловловлювачів

| Загальне найменування | Гравітаційні пиловловлювачі | Фільтруючі пиловловлювачі | Електричні пиловловлювачі | Мокрі пиловловлювачі |
|--|---|--------------------------------------|---|---------------------------------|
| коротке найменування конструкційного типу | гравітаційний пиловловлювач циклон мультициклон | тканинний фільтр патронний фільтр | сухий електричний фільтр мокрый електричний фільтр | скрубер динамічний статичний |
| принцип пиловловлювання | сила інерції сила тяжіння відцентрова сила | дія газопроникних мембран | електрична сила | скріплення пилу рідиною |
| ефект пиловловлювання | помірний | дуже висока | високий до дуже високого | середній до високого |
| діапазон концентрації пилу на вході [г/Нм ³] | 1-5000 | 0,1-5000 | 0,1-1000 (сухий) 0,1-50 (мокрый) | 0,1-50 |
| ступінь пиловловлювання [%] | 85-98 | 99,0-99,99 | 95-99,99 | 90-99 |
| діапазон температур [°C] | до 1300 | до 850 | до 480 (сухий) при газонасиченості (мокрый) | при газонасиченості |
| діапазон тиску [бар] | до 100 | до 50 | до 20 | до 20 |

Гравітаційні пиловловлювачі мають лише помірний ефект пиловловлювання та придатні тільки як попередні уловлювачі для наступних за ними етапів остаточного очищення. Завдяки своїй простій конструкції вони вважаються найдешевшими і невибагливими в обслуговуванні апаратами для очищення пилогазових сумішей.

Фільтруючі пиловловлювачі відносяться до найефективніших віддільників пилу, які в змозі уловлювати якнайтонший пил в субмікронному діапазоні. Завдяки постійному удосконаленню нових фільтруючих середовищ з штучних волокон і стійких до високих температур металевих і керамічних матеріалів, і без того широка область застосування фільтруючих

пиловловлювачів останніми роками ще більш розширилася.

Електричні пиловловлювачі придатні для сухого і мокрого відділення пилу і на основі своєї відділяючої функції в змозі ефективно виділяти з газових потоків якнайтонший пил. Механічна конструкція електричних пиловловлювачів робить їх нечутливими до дії температури, так що вони прості в використанні і тим самим не вимагають великих витрат для необхідного технічного обслуговування.

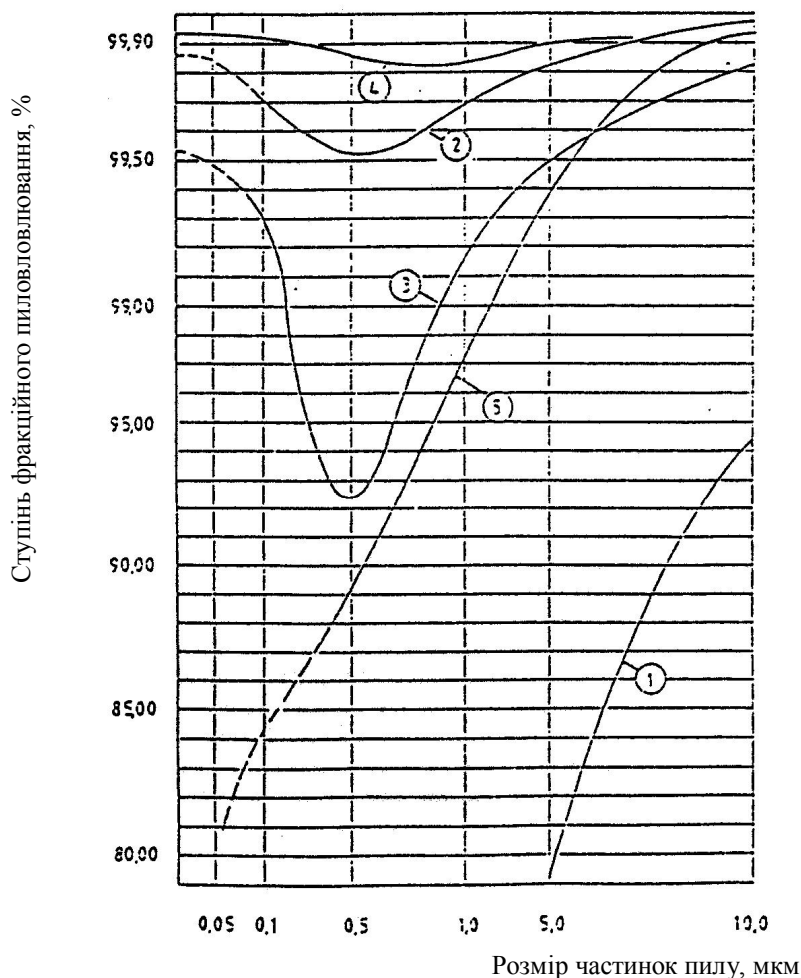
Мокрі пиловловлювачі сьогодні використовуються переважним чином для комбінування пиловловлювання і очищення газів. При цьому газ і рідина приводяться в інтенсивний контакт, частинки пилу захвачуються краплями промивної рідини та разом видаляються в подальшому ступені очищення. Із зростанням розподілу рідини в газовому потоці підвищується і ступінь пиловидалення. При використанні мокрих пиловловлювачів існує необхідність, як правило, в попередньому пиловловлювачі, наприклад, циклоні, щоб зменшити кількість рідини, що витрачається. У разі високого ступеня пиловловлювання необхідно зважати на відносно високу витрату енергії. Необхідні витрати на технічне обслуговування, як правило, вище, ніж для фільтруючих і електричних пиловловлювачів, якщо відокремлюваний пил повинен поступати у вигляді сухого кінцевого продукту.

2 ФУНКЦІОНУВАННЯ І СТУПІНЬ УЛОВЛЮВАННЯ РІЗНИХ ПИЛОВЛОВЛЮВАЧІВ

Не всякий пиловловлювач є відповідним для вирішення всіх проблем пиловловлювання. Вибір найбільш відповідної системи пиловловлювання визначається бажаним ступенем уловлювання в поєднанні з розмірами частинок, властивостями, станом пилу - мокрий або сухий - і, не в останню чергу, вартістю.

На рис. 2 представлений огляд ступеня фракційного пиловловлювання в різних пиловловлювачах в діапазоні розмірів частинок до 10 мкм.

Рис. 2 Ступінь фракційного пиловловлювання в різних пиловловлювачах



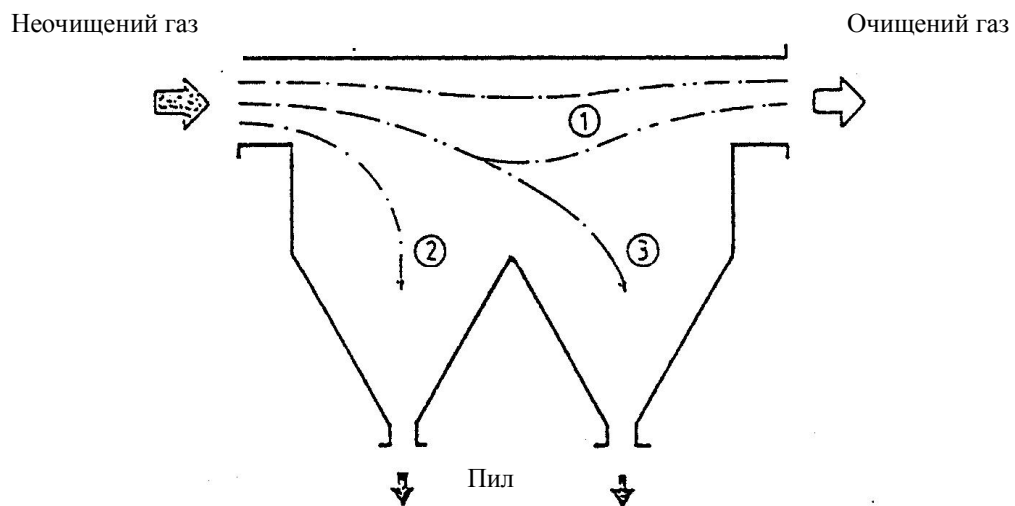
1 - циклонний пиловловлювач; 2 - фільтруючий пиловловлювач; 3 - електричний пиловловлювач (сухий); 4 - електричний пиловловлювач (мокий); 5 - скруббер Вентурі;

Унаслідок відмінностей у принципі дії для окремих систем виходять і різні ступені пиловловлювання, на реалізації яких ми зупинимося детально, і тим самим точніше встановлюються межі їх специфічного використання.

2.1 Гравітаційні пиловловлювачі

2.1.1 Принцип дії та межі застосування представлені на рис. 3.

Рис. 3 Принцип дії та межі застосування гравітаційного пиловловлювача



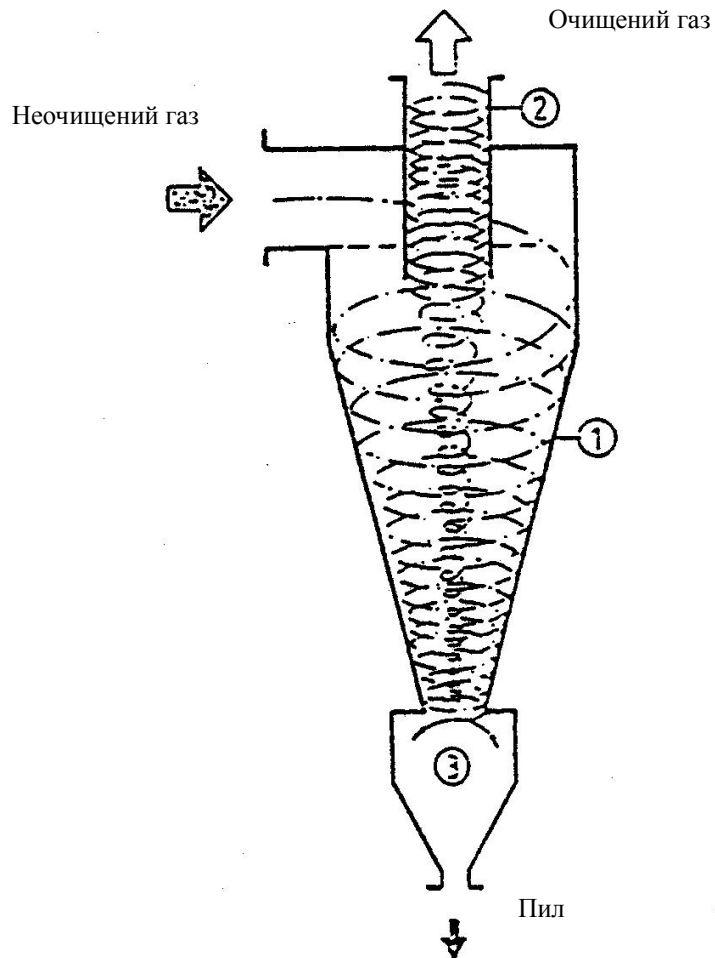
1 - лінія газового потоку; 2 - крупні частинки пилу; 3 - дрібні частинки пилу

| | | |
|---------------------|-------|--|
| пиловидалення | | за рахунок сили тяжіння |
| ступінь відділення | % | близько 10 для часток < 30 мкм близько 40 для часток < 90 мкм |
| швидкість газу | м/сек | 1-3 |
| втрата тиску | даПа | <20 |
| діапазон температур | °С | до 1300 |
| діапазон тиску | бар | до 100 |
| використання | | як попередній уловлювач |

2.2 Циклонні пиловловлювачі

2.2.1 Принцип дії і область застосування представлені на рис. 4.

Рис. 4 Принцип дії та межі застосування циклонного пиловловлювача

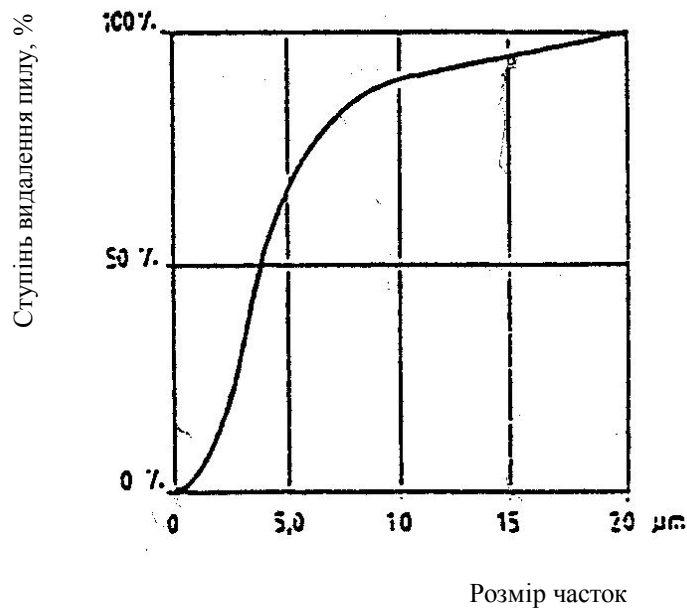


1 - лінія потоку неочищеного газу і потоки пилу; 2 - лінія потоку чистого газу; 3 - відокремлені частинки пилу

| пилотидалення | | за рахунок відцентрової сили |
|---------------------|-------|------------------------------|
| ступінь видалення | % | 85-98 |
| швидкість газу | м/сек | 15-25 |
| втрата тиску | даПа | 60-150 |
| діапазон температур | °С | до 1300 |
| діапазон тиску | бар | до 100 |
| використання | | як попередній уловлювач |

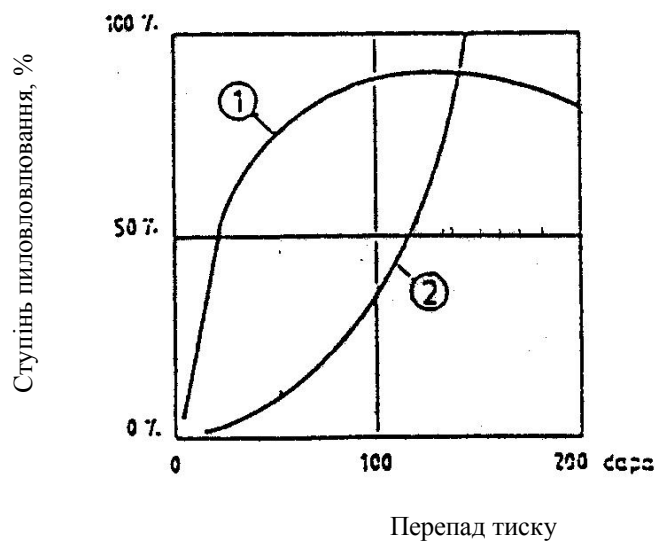
2.2.2 Визначаючою для ступеня пилотловлювання є селективність, з якою працює циклонний пилотловлювач. Чим вище селективність, тим більше ступінь пилотловлювання, що видно з рис. 5.

Рис.5 Ступінь відділення в циклоні залежно від розмірів частинок



Додаткову дію на ступінь пиловловлювання має перепад тиску в циклоні, що видно з рис. 6.

Рис. 6 Ступінь пиловловлювання в циклоні - 1 і перепад тиску в циклоні - 2

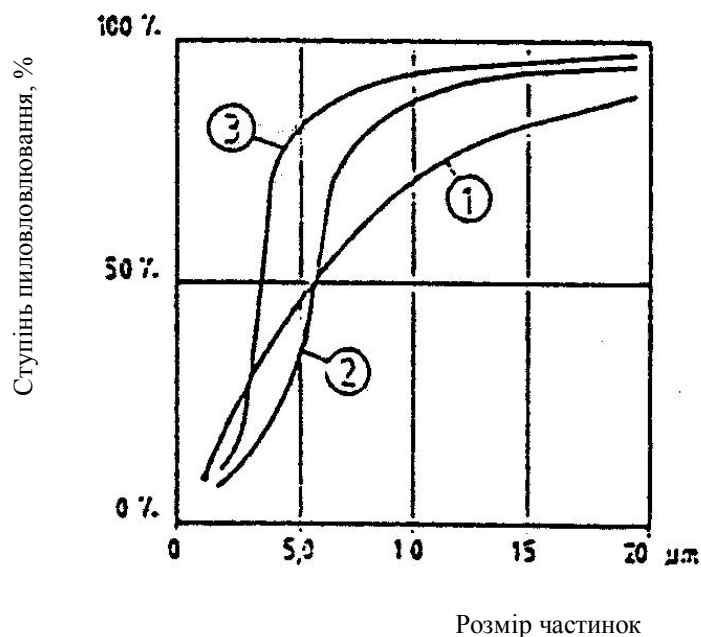


З малюнка виходить, що ступінь пиловловлювання при дуже високому перепаді тиску знову падає. Крім того, стає помітним, що вона зменшується також в режимі часткового навантаження при зменшеному об'ємному потоці або, відповідно, зменшеній швидкості газу. Таким чином, циклонні апарати в режимі часткового навантаження характеризуються погіршеним ефектом пиловловлювання.

Підвищення ступеню пиловловлювання можна досягти шляхом збільшення відцентрової сили, чому сприяє зменшення діаметру циклону. Тому при постійному об'ємному потоці необхідно використовувати велику кількість паралельно підключених циклонів. Така технологія реалізується в мультициклонах.

На рис. 7 представлені 3 криві фракційного пиловловлювання, що описують цей процес для циклонів з різним діаметром при постійних характеристиках неочищеного газу на вході.

Рис. 7 Ступінь фракційного пиловловлювання для 3 діаметрів циклону



- 1 - циклон з великим діаметром < 2.000 мм
- 2 - циклон з середнім діаметром < 1.200 мм
- 3 - циклон з маленьким діаметром < 200 мм

Подальші поліпшення можуть бути досягнуті в певних межах за допомогою так званих спеціальних конструкційних типів, але через високі перепади тиску це призводить, як правило, до підвищеної витрати енергії.

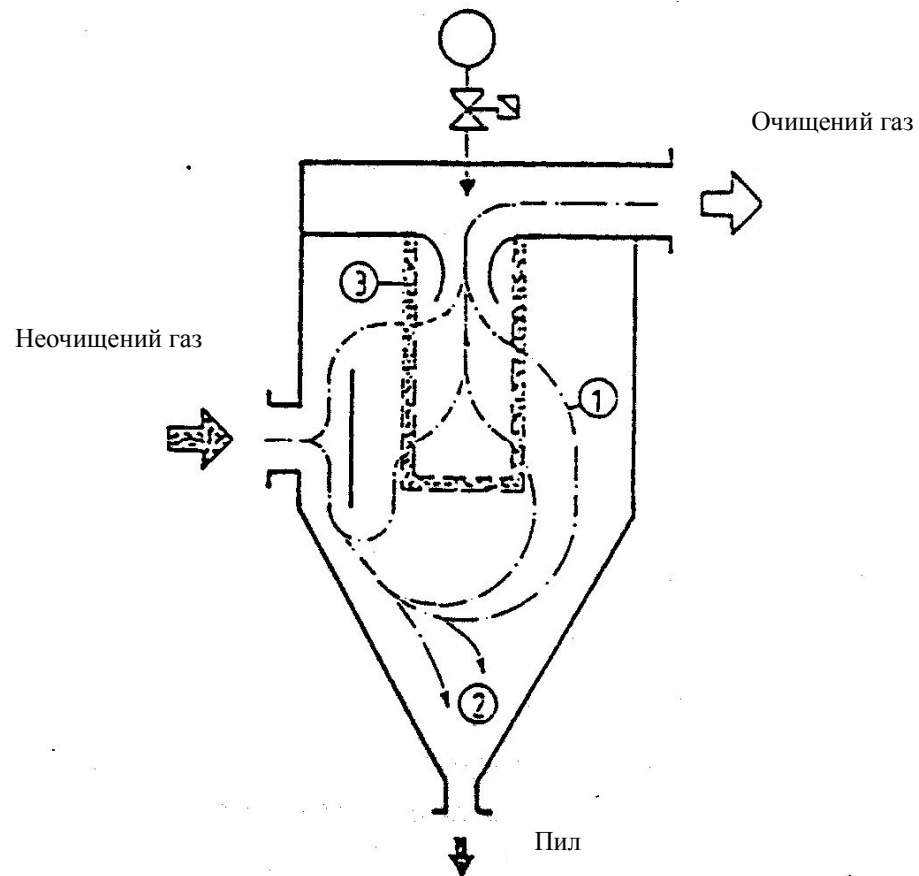
2.2.3 Поліпшення ступеня пиловловлювання в циклонних пиловловлювачах

- Поліпшення ступеня пиловловлювання можна досягти з допомогою:
- Збільшення відцентрової сили, що впливає на частинки пилу, шляхом:
 - зменшення геометрії циклонів,
 - розподіли газового потоку на декілька паралельно підключених окремих циклонів,
 - зменшення перетину на вході,
 - зменшення перетину погрузної труби.
 - Поліпшення винесення пилу шляхом:
 - усунення витоків в місці виходу пилу,
 - відсмоктування часткового потоку в місці виходу пилу
 - Додаткового підключення другого циклону, проте це рекомендується тільки при сильному забрудненні пилом неочищеного газу.

2.3 Фільтруюче пиловловлювачі

2.3.1 Принцип дії та межі застосування представлені на рис. 8.

Рис. 8 Принцип дії та межі застосування фільтруючого пиловловлювача



- 1 - лінія потоку неочищеного газу
- 2 - пил який виділився до контакту з рукавним елементом
- 3 - пил, що пристав до рукава фільтру

| | | |
|---------------------|-------|--|
| пиловидалення | | за рахунок газопроникної фільтруючої перегородки |
| ступінь видалення | % | 99,0 – 99,99 |
| швидкість газу | м/сек | 0.5 - 5 (крізь фільтруюче середовище) |
| втрата тиску | даПа | 50-200 |
| діапазон температур | °С | до 350 |
| діапазон тиску | бар | до 50 |
| використання | | як остаточний пиловловлювач |

2.3.2 Механізми пиловловлювання

За допомогою фільтруючих пиловловлювачів (тканинні або рукавні фільтри) досягається, як правило, дуже високий ступінь пиловловлювання, вплив на який чинять три різні фізичні параметри. Цими параметрами є:

- Динамічні сили у формі сили тяжіння і сили інерції при обтіканні

окремих волокон фільтру для частинок пилу > 1 мкм.

- Ударні сили, що впливають унаслідок броунівського молекулярного руху на частинки пилу розміром $< 0,1$ мкм і, таким чином, здійснюючі рух до волокон фільтру.

- Електростатичні сили, які діють через частинки пилу та/або через електричний заряд волокна фільтру.

Ці три ефекти пиловловлювання діють, накладаючись більшою чи меншою мірою один на одного, залежно від розмірів частинок і швидкості газового потоку.

Адгезійні сили, які окремі частинки пилу проявляють при взаємодії одна з одною, збільшуються із зростанням розмірів частинок і зменшуються з підвищенням швидкості потоку.

Таким чином, при визначенні параметрів фільтруючих пиловловлювачів необхідна особлива увага приділяти відповідним властивостям пилу, оскільки вони значною мірою чинять вплив на ступінь пиловловлювання.

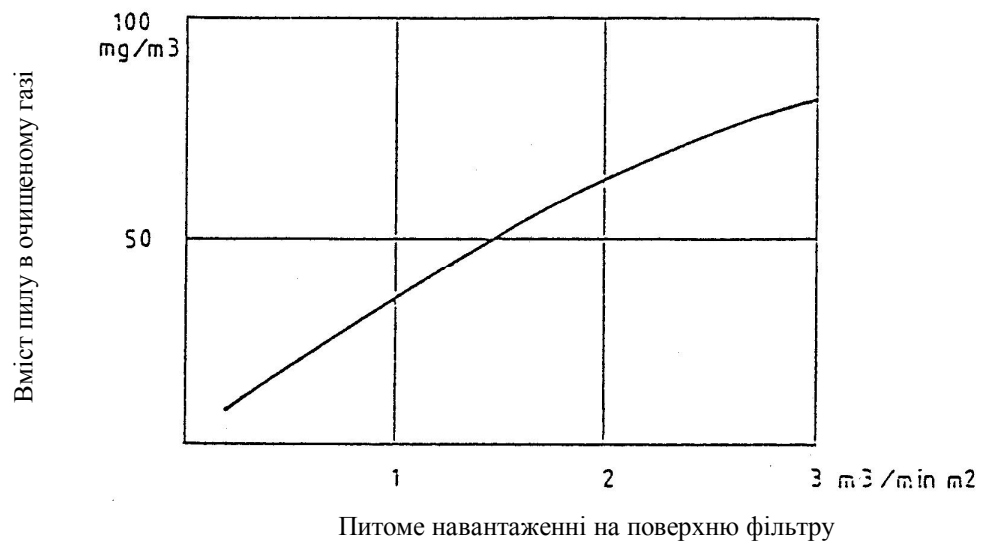
2.3.3 Вплив різних чинників на пиловловлювання

Подальші малюнки ілюструють вплив різних чинників на пиловловлювання.

2.3.4 Швидкість потоку

Взаємозв'язок швидкості газового потоку і ступеня пиловловлювання та, відповідно, вміст пилу в очищеному газі представлена на рис. 9.

Рис. 9 Взаємозв'язок навантаження фільтру (швидкості газового потоку) і вмісту пилу в очищеному газі

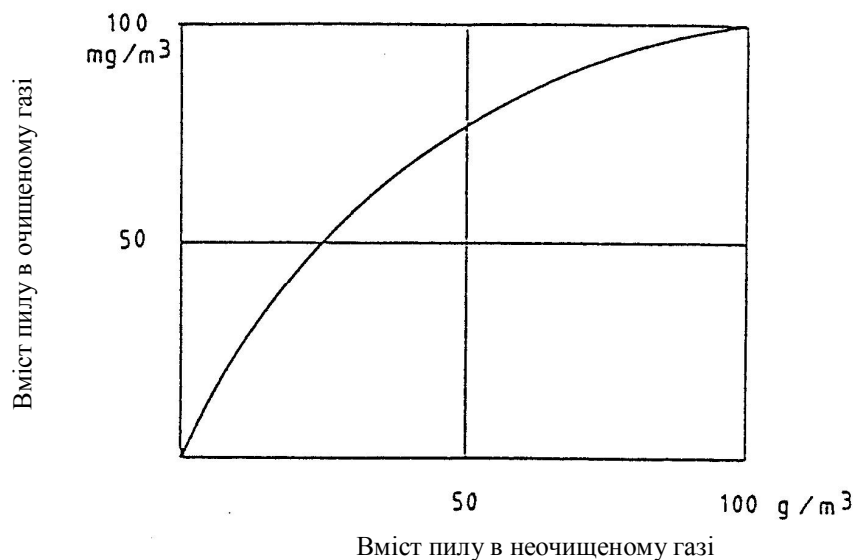


Із зростанням швидкості пропускання газу через фільтруюче середовище вміст пилу в очищеному газі підвищується.

2.3.5 Вміст пилу в неочищеному газі

Взаємозв'язок вмісту пилу в неочищеному газі і ступеню пиловловлювання або, відповідно, вмісту пилу в очищеному газі наведені на рис. 10.

Рис. 10 Взаємозв'язок вмісту пилу в неочищеному і очищеному газі при слабкій агломерації частинок пилу

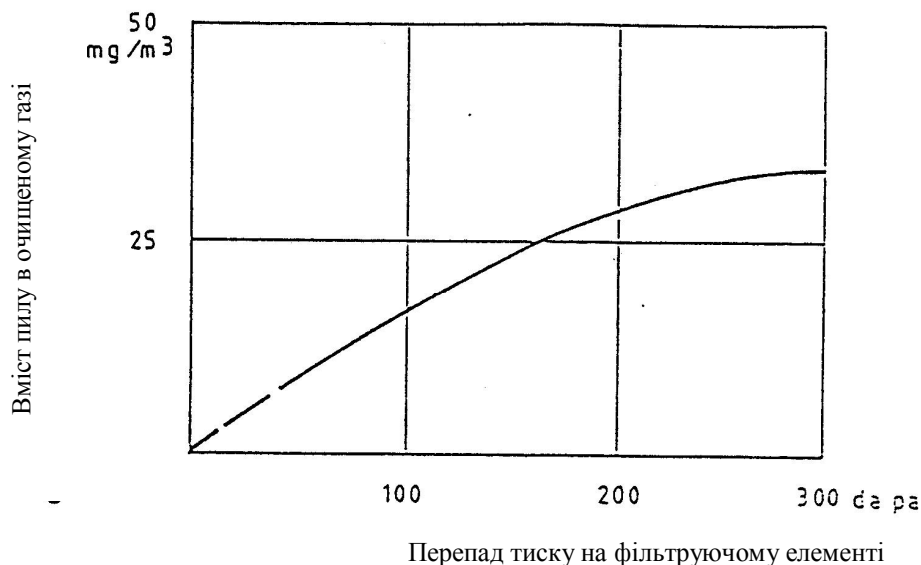


Із зростанням вмісту пилу в неочищеному газі підвищується і його вміст в очищеному газі. У випадку, коли пил сильно агломерується необхідно брати до уваги незначне збільшення вмісту пилу в очищеному газі.

2.3.6 Перепад тиску

Рівень перепаду тиску на фільтруючих елементах чинить сильний вплив на ступінь пиловловлювання тільки у випадку коли пил слабо агломерується, як це представлено на рис. 11.

Рис. 11 Взаємозв'язок перепаду тиску на фільтруючих елементах і вмісту пилу в очищеному газі

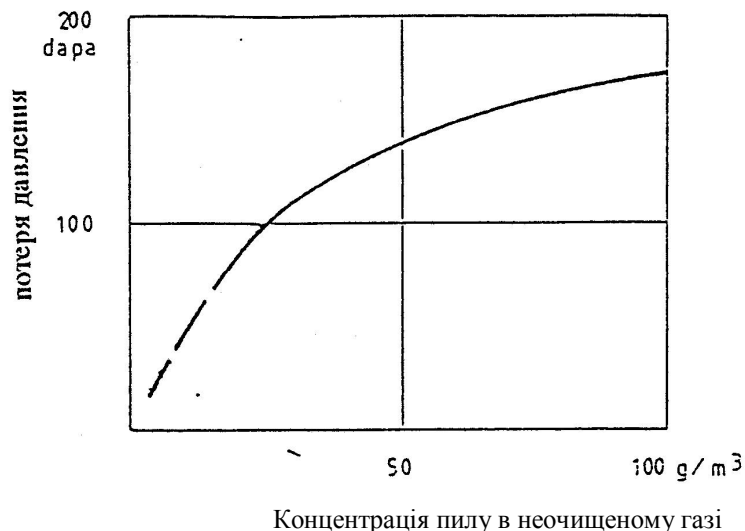


На величину втрати тиску чинить вплив величина фільтруючої поверхні, тобто швидкість пропускання газу через фільтр, а також розмір частинок пилу.

Із зростанням втрати тиску у фільтруючому середовищі підвищується вміст пилу в очищеному газі.

Рівень вмісту пилу в неочищеному газі чинить вплив на втрату тиску, як це представлено на рис. 12.

Рис. 12 Залежність втрати тиску від вмісту пилу в неочищеному газі

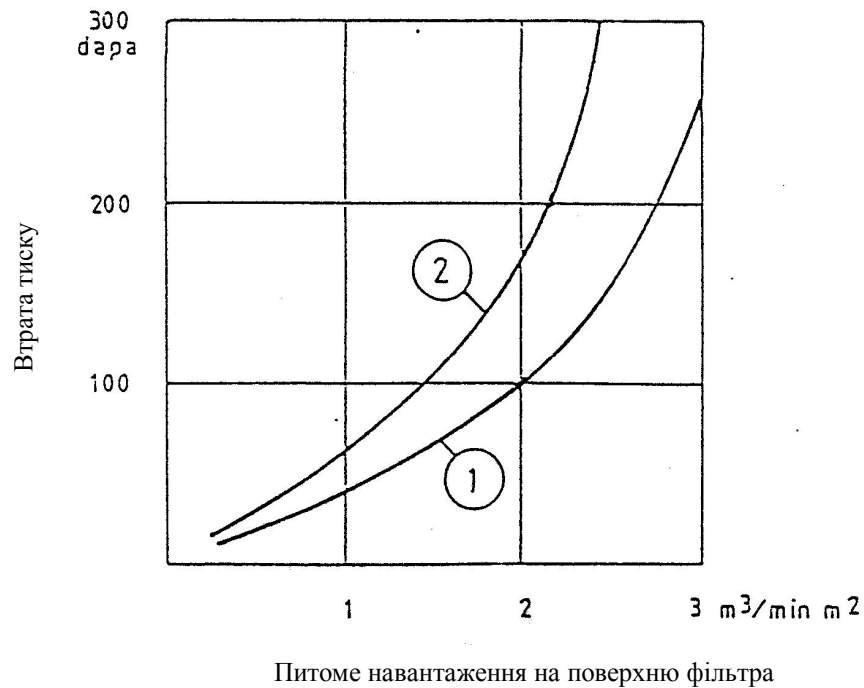


2.3.7 Навантаження на фільтруючу поверхню

Попередні ілюстрації (малюнки 9-12) чітко показують, що ступінь пиловловлювання знаходиться в безпосередньому зв'язку із швидкістю потоку через фільтруюче середовище.

Оскільки на розміри частинок пилу та їх властивості в більшості випадків не можна здійснити позитивний вплив, то бажаний ступінь пиловловлювання і, відповідно, вміст пилу в очищеному газі визначається переважним чином за рахунок коректування розмірів фільтру. Чим більшою вибирається активна поверхня фільтру, тим нижчі виявляються очікувані показники вмісту пилу в очищеному газі і втрати тиску, як це наведено на рис. 13.

Рис. 13 Взаємозв'язок питомого навантаження на поверхню фільтру і втрати тиску для пилу, який погано та добре агломерує.

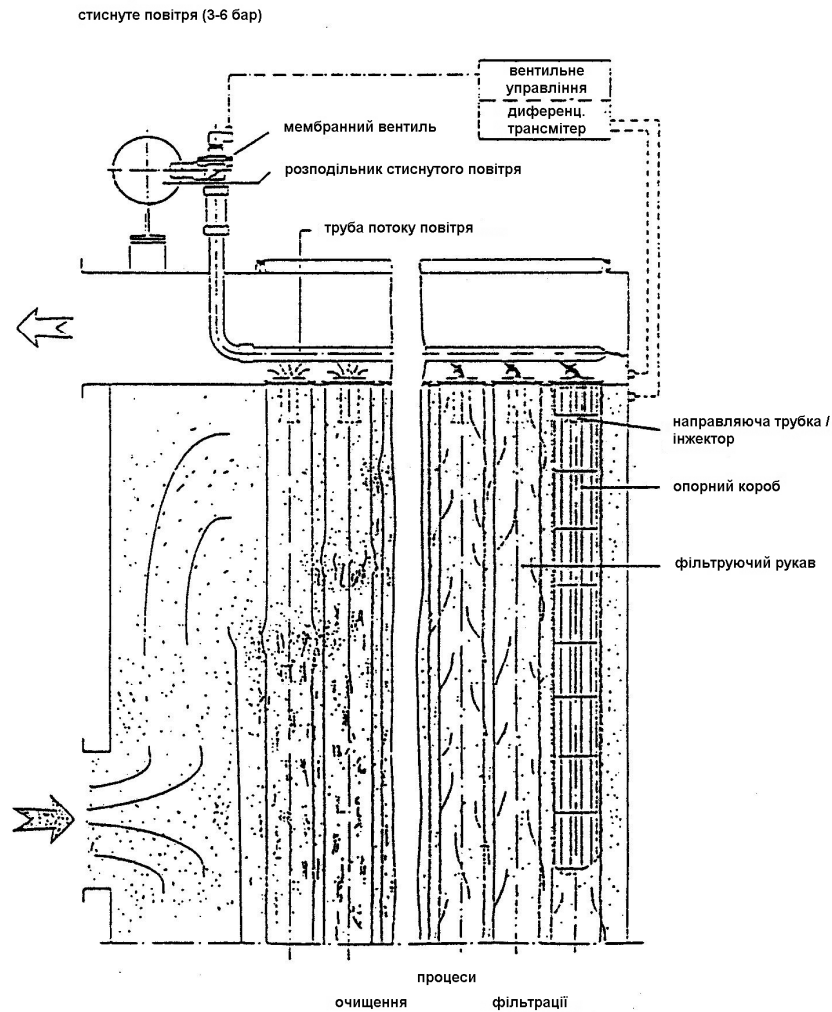


- (1) – пил, який добре агломерує;
- (2) – пил, який погано агломерує.

2.3.8 Очищення фільтруючих елементів

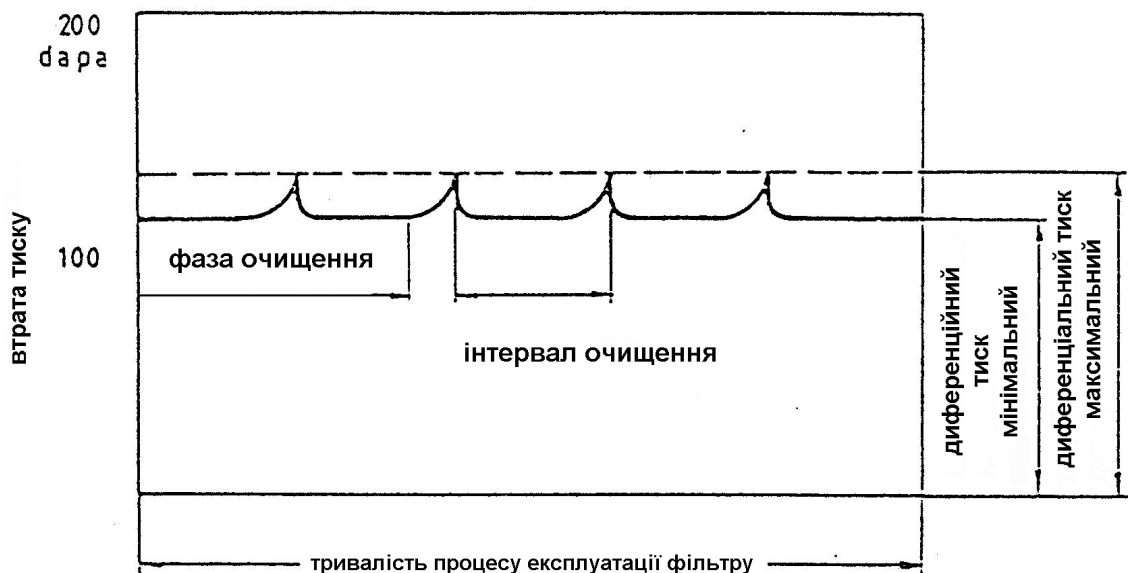
На відміну від камерного очищення зворотним промиванням, фільтруючі елементи при очищенні стиснутим повітрям послідовно очищаються в процесі експлуатації фільтрів. Відключення окремих фільтруючих камер вже не є необхідним, як це наведено на рис. 14.

Малюнок 14 Схематичне зображення очищення стиснутим повітрям



Завдяки малій поверхні фільтру, що довше очищається, в порівнянні з його сумарною площею, незначними виявляються в результаті і коливання диференціального тиску, що забезпечує практичну постійність газового потоку в місці його відкачування, як це представлено на рис. 15.

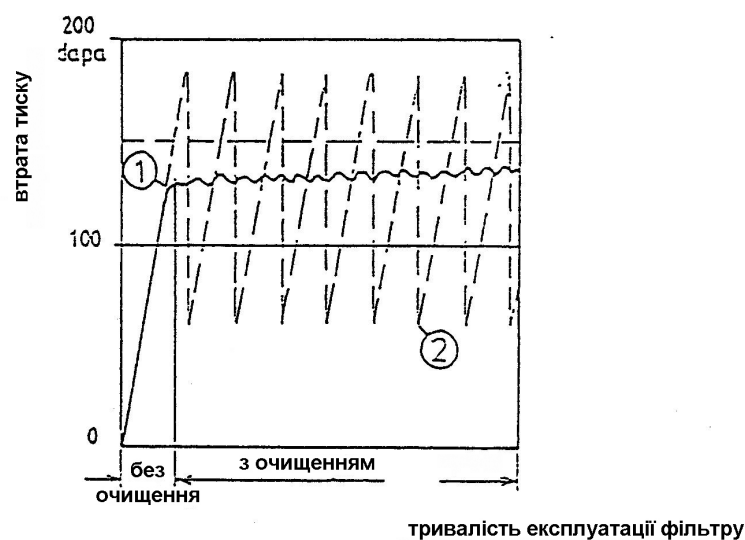
Рис. 15 Коливання диференціального тиску на фільтрі при періодичному очищенні стиснутим повітрям



Порівняльно незначні коливання диференціального тиску, які обумовлені послідовним очищенням стиснутим повітрям, дозволяють добитися ідеальної структури допоміжного фільтруючого шару, що складається з летючого пилу, на поверненій до повітряного потоку стороні фільтруючих елементів. Товщиною цього допоміжного фільтруючого шару можна управляти у відомих межах за допомогою частоти очищення і потужності її імпульсів. Чим товстіше стає допоміжний фільтруючий шар, що накопичується на поверхні, тим більш низьким очікується вмісту пилу в очищеному газі. Проте товщина шару не може бути як завгодно великою, оскільки з її зростанням підвищується і диференціальний тиск на фільтрі. Кінець кінцем, товщина цього шару визначається розміром частинок пилу, який вловлюється. Чим тонший пил, тим більше газонепроникним і тонким стає допоміжний фільтруючий шар, щоб фільтруюча установка могла ще працювати при прийнятному диференціальному тиску - від 50 до 180 даПа.

На рис. 16 наведені ідеальна (1) і неідеальна (2) зміни диференціального тиску у фільтруючому пиловловлювачі з очищенням фільтруючих елементів за допомогою стиснутого повітря.

Рис. 16 Ідеальна (1) і неідеальна (2) зміна диференціального тиску у фільтрі з очищенням стиснутим повітрям



Завдяки істотним перевагам відносно стабільності змін диференціального тиску і низького вмісту пилу в очищеному газі, фільтруючі пиловловлювачі з очищенням стиснутим повітрям застосовуються в зростаючому обсязі і добре виправдовують себе навіть при уловлюванні летючого пилу на електростанціях та в установках спалювання сміття.

2.3.9 Фільтруючі середовища

В якості фільтруючих середовищ широке застосування знайшли нанесені на тканинний носій неткані вироби з штучних волокон, одержаних голкопробивним способом. Останнім часом застосовуються також фільтруючі середовища з армуючим покриттям поверхні, які переважним чином

забезпечують чисте поверхнєве фільтрування завдяки нанесеному допоміжному фільтруючому шарові. Вибір фільтруючих середовищ здійснюється відповідно до їх стійкості до дії температури і хімічних реагентів. Для області температур вище 260 °С матеріалів із штучних волокон вже недостатньо. Замість них вибирають скловолокно, металеві волокна і керамічні маси.

На рис. 17 представлені найчастіше використовувані фільтруючі середовища у порядку зростання їх температурної стійкості.

Рис. 17 Фільтруючі середовища: температурна стійкість

| Фільтруюче середовище | | | максимальна допустима робоча температура | |
|------------------------|-----------------|--------|--|---------------------|
| матеріал | коротке познач. | викон. | °С для сухого газу | °С для мокрого газу |
| поліпропілен | PP | 1 | 90 | 90 |
| поліакрилонітрил | PAC | 1 | 130 | 120 |
| поліефір | PE | 1 | 150 | 135 |
| поліфенілсульфід | PPS | 1 | 180 | 180 |
| поліамід (ароматичний) | N0 | 1 | 220 | 180 |
| поліімід (ароматичний) | P 84 | 1 | 260 | 240 |
| політетрафторетилен | PTFE | 1 | 250 | 250 |
| скловолокно | GL | 2 | 295 | 280 |
| метал (сплав ніконель) | M | 2/3 | 600 | 550 |
| кераміка | KE | 4 | 850 | 850 |

1 - у вигляді нетканого матеріалу, одержаного голкопробивним способом; 2 - у вигляді тканини; 3 - у вигляді спеченого нетканого матеріалу (ніконель); 4 - у вигляді пористої керамічної маси

На рис. 18 представлена стійкість найчастіше використовуваних фільтруючих середовищ до дії хімічних реагентів.

Рис. 18 Фільтруючі середовища: стійкість до дії хімічних реагентів

| Фільтруюче середовище | орган. кислота | мінерал. кислота | луги | солі |
|------------------------|----------------|------------------|------|------|
| поліпропілен | x | o | o | x |
| поліакрилонітрил | x | o | o | x |
| поліефір | o | o | o | x |
| поліфенілсульфід | x | x | x | o |
| поліамід (ароматичний) | o | - | o | o |
| поліімід (ароматичний) | x | x | - | o |
| політетрафторетилен | x | x | x | x |
| скловолокно | x | o | o | o |
| метал (сплав ніконель) | o | o | x | x |
| кераміка | x | o | x | x |

x = стійкий

o = умовно стійкий

- = нестійкий

На рис. 19 представлена вартість окремих фільтруючих середовищ по відношенню до поліефірного нетканого матеріалу, одержаного голкопробивним способом.

Рис. 19 Фільтруючі середовища: зіставлення вартості

| Фільтруюче середовище | вага на одиницю поверхні (г/м ²) | повітропроникність (л/дм ² • хв.) | товщина матеріалу (мм) | відносна вартість (коефіц.) |
|------------------------|--|--|------------------------|-----------------------------|
| поліпропілен | 550 | 150 | 2,5 | 1,3 |
| поліакрилонітрил | 550 | 180 | 2,4 | 1,1 |
| поліефір | 550 | 180 | 2,2 | 1,0 |
| поліфенілсульфід | 600 | 150 | 1,9 | 4,0 |
| поліамід (ароматичний) | 550 | 180 | 2,4 | 3,2 |
| поліімід (ароматичний) | 550 | 150 | 2,3 | 5,1 |
| політетрафторетилен | 750 | 150 | 1,4 | 14 |
| скловолокно | 560 | 160 | 0,5 | 3,0 |
| метал (сплав ніконель) | 1900 | 300 | 1,1 | 66 |
| кераміка | 4000 | 60-90 | 9-20 | 13 |

За основу зіставлення вартості береться 1 м² поліефірного нетканого матеріалу, одержаного голкопробивним способом (550 г/м²).

Комбінація двох різних матеріалів може принести перевагу в плані поліпшення ефективності уловлювання і продовження терміну служби, а також спричинити зниження витрат. Так, наприклад, найкращим чином зарекомендували себе фільтруючі середовища з одержаним голкопробивним способом нетканим матеріалом з поліфенілсульфиду, поліаміду, політетрафторетилену на тканині-носії з растексу^R. Якщо порівнювати цей ефект з їх некомбінованим використанням, де одержане іглопробивним способом неткане полотно і тканина-носії склалися з тих же матеріалів.

2.3.10 Комбінування пиловловлювання і газоочистки у фільтруючих пиловловлювачах

Фільтруючі пиловловлювачі чудовим чином підходять для комбінування пиловловлювання і очищення відходять газів, які виходять при видаленні забруднень в процесах первинного і вторинного отримання кольорових металів. Забруднені HCl, HF, трьохокисом сірки SO₃ і двоокисом сірки SO₂ газу, що відходять, пропускаються у фільтруючому пиловловлювачі через допоміжний фільтруючий шар, в якому вони можуть зв'язуватися за допомогою відповідних сорбентів, дозування яких здійснюється перед фільтром. Пари соляної та плавикової кислот можна, наприклад, відділяти додаванням гідрату окису кальцію Ca(OH)₂.

В процесі первинного отримання алюмінію з метою зв'язування плавикової кислоти HF широке застосування у всьому світі знайшла добавка оксиду алюмінію Al₂O₃. У якості власне реактора тут служить фільтруючий пиловловлювач, з якого продукти реакції виділяються сухим шляхом у вигляді фторидів алюмінію які спрямовуються в процес плавлення.

Безліч інших комбінованих методів пиловловлювання і газоочистки за допомогою фільтруючих пиловловлювачів знаходить застосування у вигляді потокових реакторів для практично повного відділення важких металів, діоксинів, фуранів і інших шкідливих речовин.

2.3.11 Тенденції розвитку фільтруючих пиловловлювачів

Удосконалення фільтруючих пиловловлювачів постійно форсується. В даний час можна розрізняти наступні тенденції:

Пониження вмісту пилу в очищеному газі шляхом:

- використання кращих фільтруючих середовищ з ще вищою пиловловлюючою здатністю завдяки застосуванню тонших волокон і поліпшених поверхонь;
- оптимізації розподілу неочищеного і очищеного газу в корпусі фільтру;
- залучення мікропроцесорів для здійснення очищення фільтруючих елементів залежно від навантаження фільтру і особливостей пилу.

Пониження витрати енергії шляхом:

- використання "інтелектуального" управління фільтрами (мікропроцесорне і комп'ютерне управління);
- пониження витрати промивного газу завдяки поліпшенню ефективності механізмів очищення.

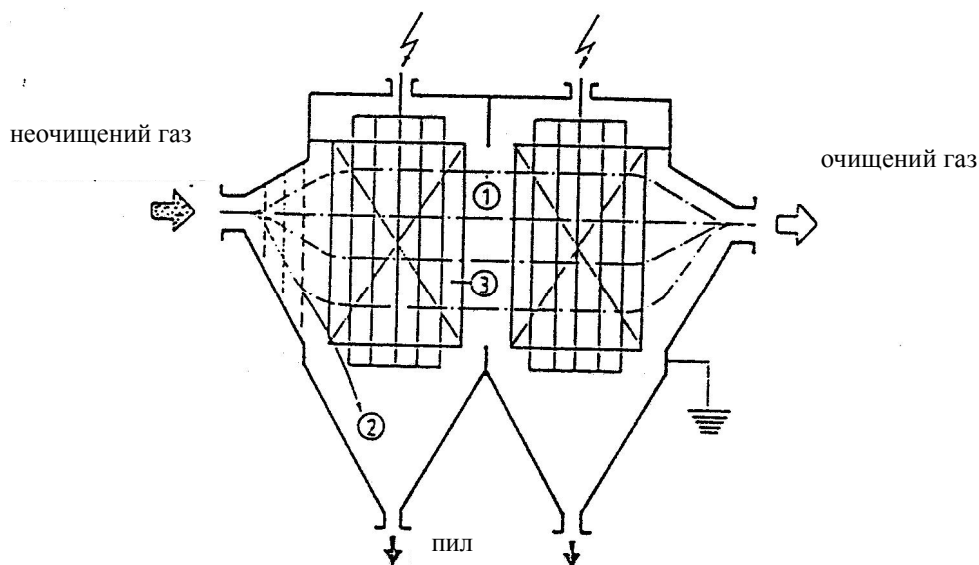
Зменшення потреби в просторі шляхом:

- підвищення питомого навантаження на одиницю поверхні фільтру;
- зміни геометрії і розташування фільтруючих елементів.

3 СУХІ ЕЛЕКТРОФІЛЬТРИ

3.1 Принцип дії та межі застосування представлені на рис. 20.

Рис. 20 Принцип дії і межі застосування сухого електрофільтру



- 1 - лінія потоку неочищеного газу
- 2 - пил який виділився до входу в поле дії електричних сил
- 3 - пил який виділився на колекторних пластинах

| пиловидалення | | за рахунок електростатичного заряду пилу |
|---------------------|-------|--|
| ступінь видалення | % | 95 – 99,99 |
| швидкість газу | м/сек | 0,5 – 2,0 |
| втрата тиску | даПа | 15-30 |
| діапазон температур | °С | до 480 |
| діапазон тиску | бар | до 20 |
| використання | | як остаточний уловлювач |

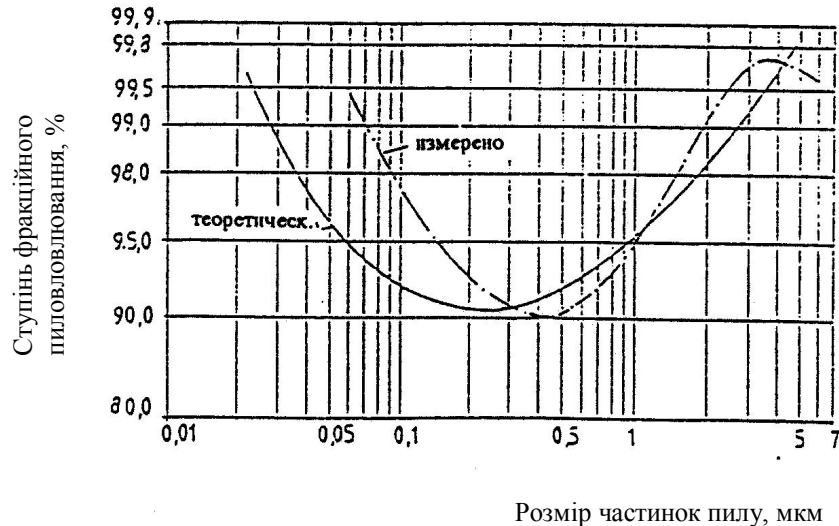
3.2 Механізми пиловловлювання

У сухому електрофільтрі на пиловловлювання чинять вплив в основному два фізичні параметри, а саме:

- ударна іонізація (польова зарядка), яка позначається на частинках > 1 мкм;
- іонна дифузія (броунівський молекулярний рух), яка виявляється у разі частинок пилу $< 0,1$ мкм і, таким чином, здійснює їх рух до облягаючої пластини.

Обидва ефекти пиловловлювання накладаються один на один і залежать від розмірів частинок і швидкості потоку. Наведена на рис. 21 крива фракційного пиловловлювання ясно показує, що частинки з розмірами $< 0,1$ і > 1 мкм осідають краще.

Рис. 21 Крива фракційного пиловловлювання в сухому електрофільтрі



Істотну роль слід відводити адгезійним силам, які проявляють по відношенню один до одного наближені частинки пилу. Ці сили збільшуються із зростанням розмірів частинок і зменшуються з підвищенням швидкості потоку.

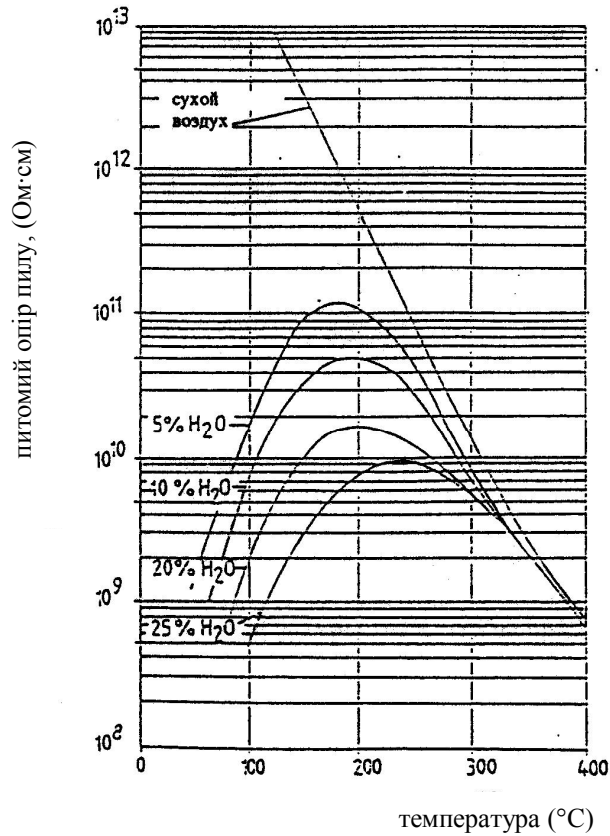
3.3 Чинники впливу па пиловловлювання

Ефективного пиловловлювання можна добитися в електрофільтрі, якщо питомий опір пилу складає величину від 10^4 до 10^{11} Ом · см. При нижчому опорі частинки пил віддає свій електричний заряд колекторним електродам дуже швидко, так що вони знову можуть відриватися газовим потоком. При вищому опорі в відкладеному шарі пилу спостерігається падіння напруги, що призводить до зменшення ефективності пиловловлювання. У такому разі місцями відбуваються електричні пробої, які призводять до зворотного розпилювання позитивно заряджених іонів газу. Наслідком цього є відчутне падіння ступеню пиловловлювання.

Питомий опір визначається не тільки виключно власним опором, але і залежить від температури газу, вогкості і рівня точки роси кислоти.

На рис. 22 наведена залежність питомого опору від температури газу і вологості.

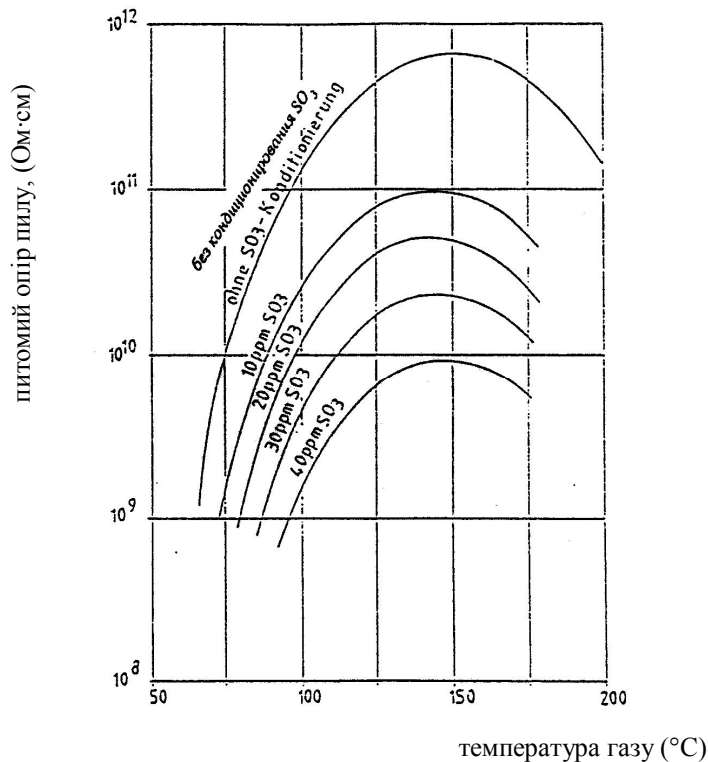
Рис. 22 Залежність питомого опору пилу від температури газу і вологості



Тоді як у області низьких температур із зростанням вологості газу електричний опір пилу зменшується, у області високих температур вологість газу практично не чинить впливу на опір пилу.

На рис. 23 представлена залежність питомого опору пилу від вмісту в газі трьохокису сірки SO₃.

Рис. 23 Залежність питомого опору пилу від вмісту в газі трьохокису сірки SO₃.

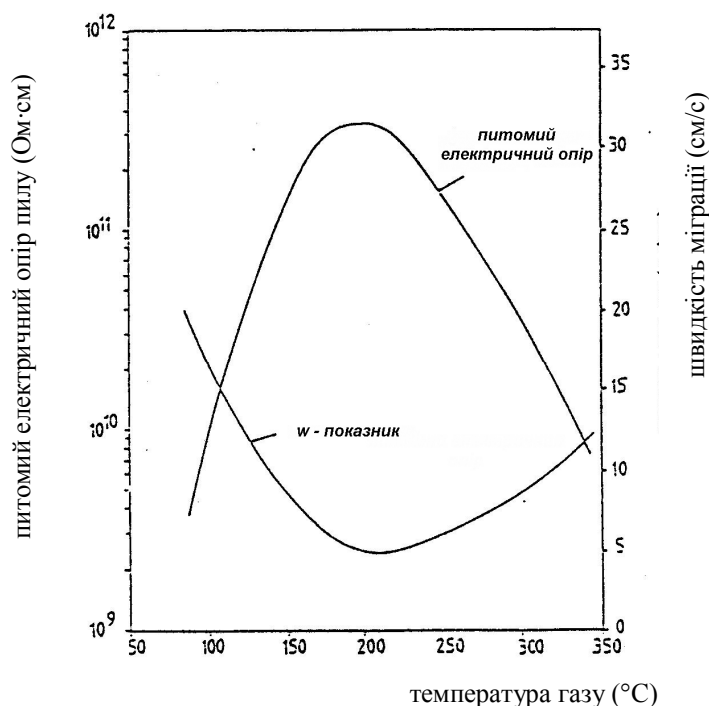


При вищій концентрації трьохокису сірки SO_3 питомий опір пилу зменшується, що призводить до підвищення ступеня пиловловлювання. Відповідно до цього його можна помітно поліпшити шляхом додаткового зволоження газу та/або кондиціонування SO_3 перед електрофільтром. Проте при цьому слід враховувати, що температура точки роси кислоти знаходиться мінімум на 20°C вище температури газу, щоб запобігти корозії.

Питомий опір пилу чинить вплив на швидкість міграції, з якої частинки пилу рухаються до поверхні осадження під впливом електричного поля. Чим вища швидкість міграції, тим кращого ступеню пиловловлювання можна чекати.

Із зростанням опору пилу швидкість міграції зменшується. Отже, поліпшене пиловловлювання можливе при низьких або високих температурах газу, як це показано на рис. 24. З малюнка видно, який вплив чинить питомий опір пилу на швидкість міграції (w -показник).

Рис. 24 Залежність швидкості міграції від питомого опору пилу

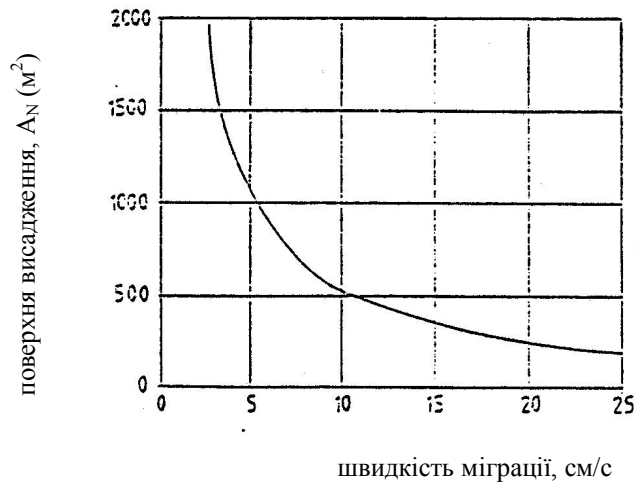


Швидкість міграції можна розрахувати теоретично через кулонівські і стоксовські сили. Вона збільшується із зростанням напруженості поля, що підвищує ефект зарядки і видалення пилу, а також із збільшенням розміру частинок, але падає із зростанням в'язкості газу. Відповідно до цього вона залежить від середньозваженої густини струму і напруги, які прямо пропорційні заряджаючій і відділяючій напруженості поля.

В основному можна сказати, що величина швидкості міграції чинить прямий вплив на величину поверхні осадження, як це показано на рис. 25.

Чим вища швидкість міграції, тим відповідно можна вибрати менші габарити електричного фільтру при збереженні постійності ступеня пиловловлювання.

Рис. 25 Вплив швидкості міграції на поверхню осадження



Через безліч чинників впливу фактичний w -показник теоретично може бути розрахований тільки приблизно. Тому для розрахунку електрофільтрів використовуються, як правило, достовірні практичні дані, одержані у вже побудованих установках.

Конструкційні деталі вносять чималий внесок в ступінь пиловловлювання сухого електрофільтру. Так, наприклад, геометрія корпусу повинна бути пристосована до оптимального співвідношення довжини і висоти електричного поля. Перетин - добуток висоти на ширину - електричного поля в основному визначається швидкістю газу від 0,5 до 2 м/сек. При падінні швидкості нижче за мінімальний рівень доведеться враховувати погіршений розподіл газу, а при перевищенні максимальної швидкості існує небезпека підвищеної емісії пилу за рахунок частинок, які захоплюються газовим потоком. Залежно від розмірів фільтру і при ступені пиловловлювання, що збільшується, необхідно розділяти електрофільтр на декілька електричних полів, перпендикулярно напрямку газового потоку. Кожне електричне поле належить забезпечувати окремим перетворювачем напруги з власним управлінням, щоб враховувати властивості пилу, що змінюються у напрямі газового потоку: розмір її частинок і концентрацію.

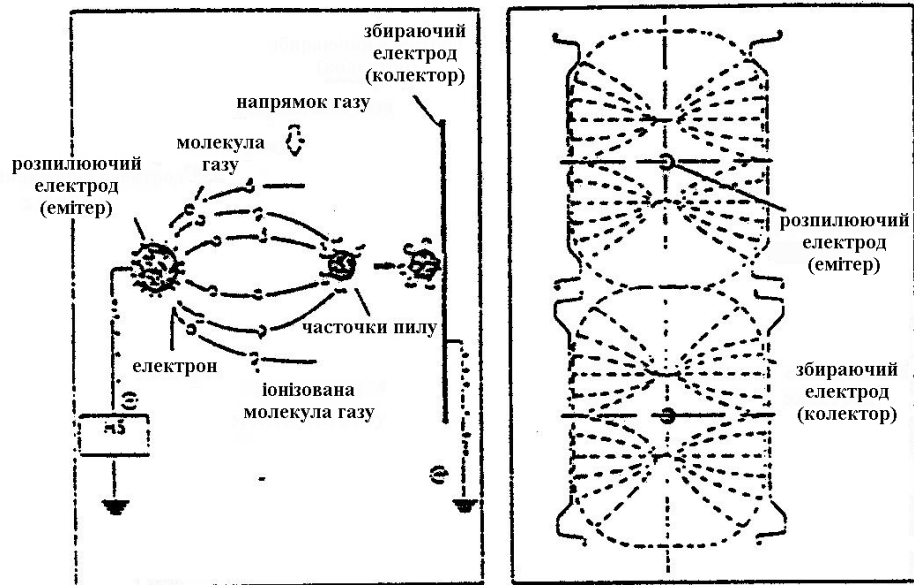
Конструкція збірних (колекторних) та емітерних електродів узгоджена таким чином, що виникає електричне поле з оптимальною розпилюючою густиною струму. Колекторний і емітерний електроди повинні бути обладнані пристроями для їх необхідного механічного очищення, тобто вони повинні мати хороші вібраційні властивості. Збираючі (колекторні) електроди профільовані таким чином, що забезпечується хороше осадження пилу в кишнях-уловлювачах.

Розпилюючі і колекторні електроди повинні мати високий ступінь гладкості поверхні, щоб досягти високого значення межі пробою. Відстань між пластинами в нормальному випадку складає від 150 до 400 мм. Останніми роками виявилася тенденція до збільшених відстаней, оскільки виявилось, що швидкість міграції майже лінійно росте із збільшенням відстані між пластинами. Відповідно до цього з'являється можливість експлуатації електрофільтру при вищій постійній напрузі.

Щоб ще більше розширити можливості використання, як розпилюючі електроди все частіше застосовуються так звані стрижньові електроди, що не

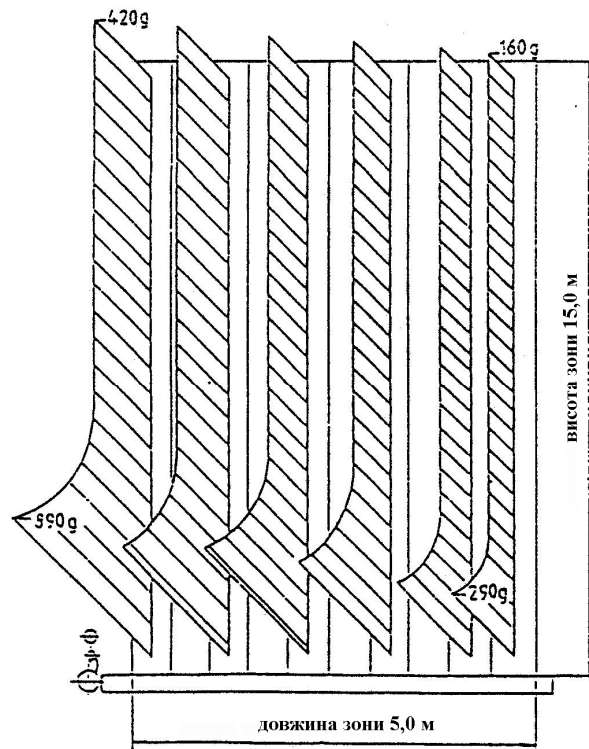
ламаються. На рис. 26 наведено графічне зображення електричного поля між розпилюючим і збираючим електродами.

Рис. 26 Графічне зображення електричного поля між розпилюючим і збираючими електродами



На рис. 27 представлений розподіл прискорення після струшування розташованих в ряд збираючих пластин.

Рис. 27 Типова діаграма прискорення збираючих пластин (колекторів)



Наступною важливою передумовою хорошого пиловловлювання в електричному полі є хороший розподіл газу в розподільчому пристрої.

Додатково вмонтовані розподільні стінки з перфорованого та/або профільованого листу зумовлюють створення незначного динамічного тиску, який і приводить до вирівнювання газового потоку.

При несприятливих характеристиках надходження газу в газорозподільному пристрої виконується моделювання процесу для оптимізації розподілу газу і форми ковпака.

Газорозподіл може вважатися хорошим, якщо відхилення швидкості газового потоку перед входом в перше електричне поле складає не більш 20% від середнього її значення.

Періодичне постукування по стінках газорозподільника, особливо у разі прилипання пилу, забезпечує задовільний довготривалий газорозподіл.

3.4 Поліпшення ступеня пиловловлювання на сухих електрофільтрах

На існуючих сухих електрофільтрах в обмеженому об'ємі може бути здійснено поліпшення ступеня пиловловлювання. Проте кожному із згаданих нижче окремих заходів повинне передувати цілеспрямоване попереднє дослідження.

Поліпшення регулювання струму і напруги шляхом:

- оптимізації управління високовольтними агрегатами;
- підвищення напруги аж до межі пробою;
- застосування мікропроцесорів для оптимізації декількох високовольтних агрегатів.

Поліпшення очищення від пилу шляхом:

- використання оптимізованих струшуючих пристроїв;
- пониження частоти очищення.

Поліпшення газорозподілу шляхом:

- проведення модельних досліджень;
- використання додаткових газорозподільних стінок;
- додаткове використання струшуючого пристрою в газорозподільнику;
- усунення байпасних потоків шляхом додаткових перегородок.

Поліпшення винесення пилу шляхом:

- усунення течій в місці винесення пилу.

Кондиціонування неочищеного газу шляхом:

- підвищення вогкості газу за допомогою відповідного зволожувача перед електрофільтром;

- підвищення змісту трьохокису сірки SO_3 за допомогою її кондиціонування.

Збільшення електрофільтру шляхом:

- створення одного або двох додаткових електричних полів.

3.5 Тенденції розвитку сухих електрофільтрів

Удосконалення сухих електрофільтрів постійно форсується. Можна виділити наступні тенденції розвитку:

Пониження змісту пилу в очищеному газі шляхом:

- подальшої оптимізації геометрії розпилюючого та збираючого електродів;
- оптимізації газорозподілу;
- збільшення відстані між пластинами аж до 800 мм для підвищення швидкості міграції;
- залучення "інтелектуального" управління фільтрами (мікропроцесори і комп'ютери) для оптимізації управління високовольтними агрегатами на кожному окремому електричному полі, а також для оптимізації очищення залежно від коливань навантаження і пов'язаних з цим змін властивостей пилу.

Застосування у високотемпературній області понад 480 °С стійких до високих температур матеріалів.

Застосування у області високого тиску понад 20 бар судин високого тиску і герметичних ізоляторів.

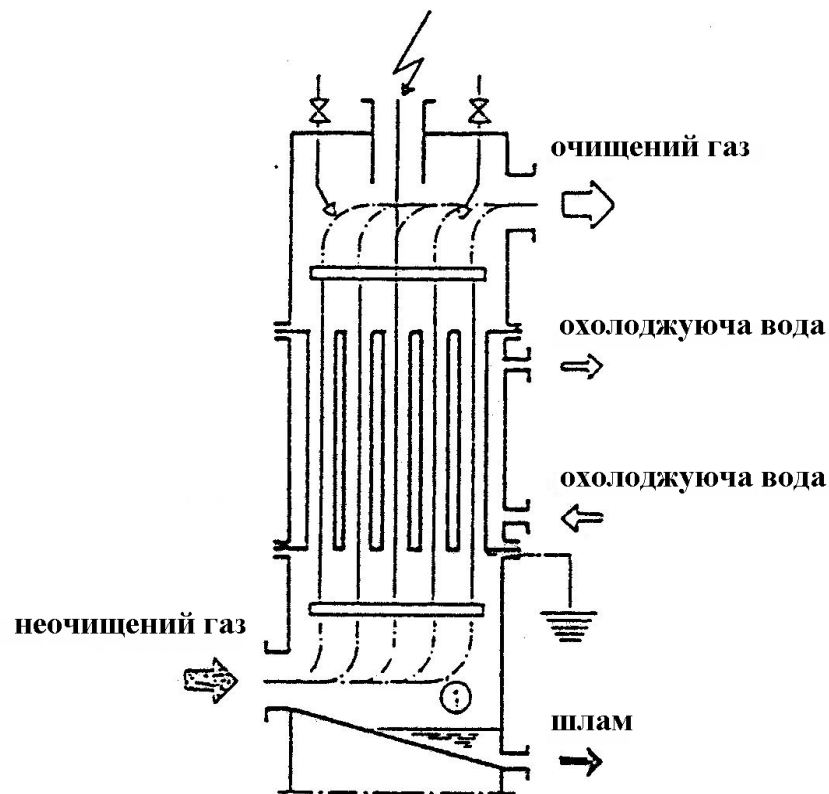
Пониження витрати енергії шляхом:

- подачі імпульсної напруги і, тим самим, зменшення зворотного розпилювання при надлишку заряду, що вийшов;
- використання мікропроцесорів і комп'ютерів для оптимізації і координації сумарної витрати енергії залежно від навантаження і властивостей пилу.

3.6 Мокрі електрофільтри

3.6.1 Принцип дії і область застосування представлені на рис. 28.

Рис. 28 Принцип дії та межі застосування мокрого електрофільтру



1 - лінія потоку неочищеного газу

| | | |
|---------------------|-------|--|
| пиловидалення | | за рахунок електростатичного заряду зволожених частинок пилу |
| ступінь видалення | % | 95 – 99,99 |
| швидкість газу | м/сек | 0,5 – 2,0 |
| втрата тиску | даПа | 15-30 |
| діапазон температур | °С | вище/нижче температури насичення газу |
| діапазон тиску | бар | до 20 |
| використання | | як остаточний уловлювач |

3.6.2 Механізми пиловловлювання

На пиловловлювання в мокрому електрофільтрі впливають в основному ті ж фізичні величини, що і у разі сухих електрофільтрів.

Оскільки на відміну від сухих електрофільтрів температури на вході є, як правило, порівняльно низькими, то і ефект уловлювання за рахунок іонної дифузії також невеликий. Натомість найдрібніші частинки при проході через передвключений зволожувач зв'язуються краплями рідини, на які в основному і впливає ударна іонізація (польовий заряд).

Відповідно до цього ступінь пиловловлювання в мокрому електрофільтрі підвищується за рахунок скріплення частинок пилу краплями рідини під час охолодження газу. Краплі рідини разом з захопленими ними найдрібнішими частинками пилу добре осідають під впливом електричного поля.

Обложені частинки, краплі рідини і краплі туману утворюють на збираючому електроді плівку рідини, яка під впливом сили тяжіння стікає вниз. Разом з нею сходить вниз і поглинений рідиною пил. Таким чином, немає необхідності в механічному струшуючому пристрої для очищення збираючих електродів. Натомість останні у разі сильно прилипаючого пилу періодично обприскуються з розпилюючих сопел. У таких випадках унаслідок зниженої межі пробною доведеться зменшувати напругу, що при експлуатації одноступінчатих систем може призводити до зменшення ефективності пиловловлювання. Ця не вигідна для процесу пиловловлювання зміна напруги може бути компенсована в багатоступінчатому процесі тим, що окремі ступені промиваються поперемінно.

У конденсаційному мокрому електрофільтрі, в якому трубчасті електроди зовні додатково охолоджуються водою, унаслідок осадження вологого газу утворюється плівка конденсату. У такій системі немає необхідності в додатковому промиванні, так що одноступінчатої конструкції цілком достатньо для підтримки ступеня пиловловлювання на рівні значень аж до 99,99 %.

3.7 Чинники впливу на ступінь пиловловлювання

Вплив питомого опору пилу на ступінь пиловловлювання у разі мокрого електрофільтру практично не позначається, оскільки частинки зв'язуються в краплях рідини або, відповідно, розміщуються на їх поверхні.

Завдяки необхідності ведення процесу при низьких температурах з майже насиченим або навіть перенасиченим газом конденсуються пари важких металів, які відділяються разом з частинками пилу.

Унаслідок зв'язування плівкою рідини пилу, який погано агломерується, це негативно не впливає на процес пиловловлювання.

3.8 Поліпшення ступеня пиловловлювання на мокрих електрофільтрах

На існуючих мокрих електрофільтрах в обмеженому обсязі можуть бути реалізовані заходи щодо поліпшення ступеня пиловловлювання. Проте кожному з перерахованих нижче окремих заходів повинне передувати цілеспрямоване попереднє дослідження.

Оптимізація охолодження/зволоження газу, що відходить, шляхом:

- використання ефективніших систем розпилюючих сопел для поліпшення зв'язування або захоплення частинок пилу краплями рідини, а також для підвищення межі пробою за допомогою утворення дрібніших крапель;

- підвищення напруги.

Поліпшення газорозподілу шляхом:

- використання додаткових газонаправляючих апаратів, розташованих внизу пучка трубчастих збираючих електродів.

Поліпшення регулювання струму/напруги шляхом:

- оптимізації управління високовольтними агрегатами.

3.9 Тенденції розвитку мокрих електрофільтрів

Удосконаленню мокрих електрофільтрів надається особлива увага в плані досягнення кращих показників ефективності пиловловлювання, зокрема, для найдрібнішого пилу, а також здатності уловлювання важких металів, які конденсуються або коагулюють.

Можна виділити наступні тенденції:

- використання недорогих матеріалів, наприклад, корозійностійких синтетичних речовин;

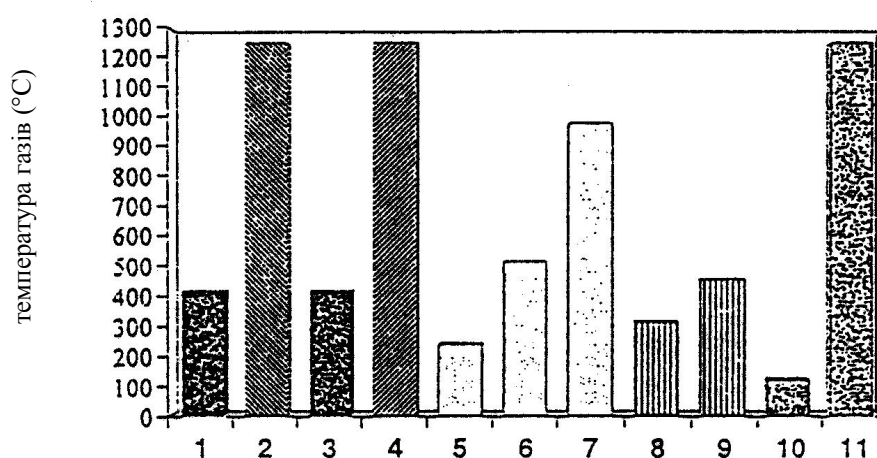
- удосконалення конденсаційних мокрих електрофільтрів для мокрого очищення димових газів з метою комбінування пиловловлювання і газоочищення;

- удосконалення поліпшених систем розпилюючих сопел для оптимізації захоплення пилу краплями рідини.

4 ТЕМПЕРАТУРНІ ДІАПАЗОНИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ПИЛОВЛОВЛЮЮЧИХ СИСТЕМ

Температурні діапазони для окремих пиловловлюючих систем визначаються, в першу чергу, матеріалами, що є в розпорядженні. Тоді як температурна межа для металевих матеріалів знаходиться на відмітці поблизу 800 °С, керамічні матеріали дозволяють працювати вже при температурах, що доходять до 1300 °С. Увеличення кількості керамічних матеріалів в саме останнім часом дозволило відповідним чином підвищити температурні межі експлуатації фільтруючих пиловловлювачів, як це представлено на рис. 29

Рис. 29 Температурні діапазони експлуатації різних пиловловлюючих систем



- 1 - гравітаційні пиловловлювачі без обличкування;
- 2 - гравітаційні пиловловлювачі з керамічним обличкуванням;
- 3 - циклонні пиловловлювачі без обличкування;
- 4 - циклонні пиловловлювачі з обличкуванням;
- 5 - фільтруючі пиловловлювачі з фільтруючими середовищами з штучних волокон;
- 6 - фільтруючі пиловловлювачі з фільтруючими середовищами з металевих волокон;
- 7 - фільтруючі пиловловлювачі з керамічними елементами;
- 8 - сухі електрофільтри в нормальному виконанні;
- 9 - сухі електрофільтри у виконанні для гарячих газів;
- 10 - мокрі електрофільтри без охолодження/зволоження газу;
- 11 - мокрі електрофільтри з охолодженням/зволоженням газу.

5 МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПИЛОВЛОВЛЮЮЧИХ СИСТЕМ

Вибір матеріалів залежить від індивідуальних потреб у кожному окремому випадку застосування. На рішення про вибір правильного матеріалу чинять вплив наступні критерії:

- температурна стійкість і міцність
- корозійна стійкість
- зносостійкість до абразивної дії
- якість поверхні
- тип обробки поверхні
- вартість матеріалів.

На рис. 30 наведені матеріали, які найчастіше використовуються для виготовлення фільтрів. Властивості матеріалів для фільтруючих середовищ у фільтруючих пиловловлювачах вже були розглянуті в розділі 2.3.9.

Рис. 30 Таблиця матеріалів для пиловловлюючих систем

| Матеріал | Температурна стійкість (°C) | Область застосування |
|---|---|--|
| Метали: - RSt 37-2 - Н I – III - 15 Мо 3 - 1,4301 - 1,4541 - 1,4571 - 2,4952 - ніконель | 300 480 530 450 550 650 700 1000 | Корпус і комплектуючі - циклони - тканинні рукавні фільтри - сухі і мокрі електрофільтри |
| Кераміка: | 1300 | Комплектуючі - футеровка - тканинні фільтри для гарячих газів - ізолятори для електрофільтрів |
| Синтетичні матеріали: - поліпропілен - полівінілхлорид - склопластик | 90 100 120 | Корпус і комплектуючі - мокрі електрофільтри |

6 ВИТРАТА ЕНЕРГІЇ

Витрата енергії в різних системах пиловловлювання в основному складається з енергії для подолання опору з боку газу, власне витрати енергії на пиловловлювання і газоочистку, а також з транспортування пилу, як це представлено на рис. 31.

Рис.31 Порівняльна витрата енергії в окремих пиловловлювачах

| Пиловловлювач | Гравітаційний пиловловлювач | Циклонний пиловловлювач | Фільтруючий пиловловлювач | Сухий електрофільтр | Мокрий електрофільтр |
|--|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------|
| Витрата енергії кВт•ч/1000 м ³ /час | | | | | |
| Опір з боку газу | 0,05 – 0,1 | 0,2 – 0,5 | 0,2 – 0,5 | 0,05 – 0,1 | 0,05 – 0,1 |
| Витрата енергії на пиловловлювання | - / - | - / - | - / - | 0,05 – 1,6 | 0,1 – 2,0 |
| Витрата енергії на очищення пилу | - / - | - / - | 0,40 – 1,2 | 0,01 – 0,06 | 0,01 – 0,1 |
| Витрата енергії на транспортування пилу* | 0,1 – 0,15 | 0,1 – 0,15 | 0,15 – 0,2 | 0,15 – 0,2 | 0,01 – 0,1 |
| Сумарна витрата енергії кВт•год/1000 м ³ /год | 0,15 – 0,25 | 0,3 – 0,65 | 0,75 – 1,9 | 0,26 – 1,96 | 0,17 – 2,3 |

* Пристрій для транспортування пилу в елеваторі встановлюється безпосередньо поряд з фільтром

Витрата енергії в гравітаційних і циклонних пиловловлювачах є порівняно невеликою, оскільки він викликаний тільки втратами тиску з боку газу.

У фільтруючих пиловловлювачах з високим опором з боку газу, який в основному виникає внаслідок відкладення в рукавному фільтрі шару пилу, додатково витрачається енергія для очищення фільтруючих елементів.

Оскільки в сухих і мокрих електрофільтрах спостерігається незначний опір з боку газу, то на підвищення тиску за допомогою вентилятора витрачається порівняно невелика кількість енергії. Зате тим більше доводиться витрачати її для експлуатації високовольтних агрегатів або для поліпшення пиловловлювання шляхом керування роботою високовольтних агрегатів.

Для досягнення невисокого вмісту пилу в очищеному газі, як це сьогодні стає звичною нормою, електрофільтри оснащуються декількома послідовно включеними зонами (полями). Відповідно підвищується і витрата енергії.

При високому ступені пиловловлювання витрата енергії у фільтруючих пиловловлювачах і електрофільтрах є майже однаково високою.

7 ЛІТЕРАТУРА

- (1) Директивы VDI3676 - Гравитационные пылеуловители
- (2) Проф. д-р Шмидт П. "Исследование улучшения характеристик пылеулавливания в циклонах", Отраслевая конференция F-70-007-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.
- (3) Директивы VDI3677 - Фильтрующие пылеуловители
- (4) Лёффлер, Дитрих, Флатт "Пылеулавливание с помощью рукавных и карманных фильтров", Издательство Vieweg-Verlag, Брауншвейг/Висбаден
- (5) Дитрих Г. "Новые области применения фильтрующих пылеуловителей и тенденции развития", Staub-Reinhaltung der Luft 39 (1979)
- (6) Дитрих Г. "Уровень развития фильтрующих сред для фильтрующих пылеуловителей при пылеудалении в стекольных ваннах", Glastechnische Berichte 52 (1979)
- (7) Дюпон "Промышленная очистка дымовых газов", 1-й Симпозиум Базель (1986)
- (8) Прангхофер Г. "Фильтры в очистке дымовых газов", Отраслевая конференция F-70-007-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.
- (9) Кляйнворт И. "Основы пылеулавливания в тканевом фильтре, конструкционные типы, области применения", Отраслевая конференция F-70-007-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.
- (10) Функе Г. "Продолжительность эксплуатации фильтрующих материалов на цементных заводах", Zement-Kalk-Gips 33 (1980)
- (11) Проф. д-р Батель В. "Продолжительность эксплуатации фильтрующих материалов на цементных заводах", Zement-Kalk-Gips 33 (1980)
- (12) Фероланке В. "Прогресс в фильтровании горячих газов с помощью металлических волокнистых материалов", Filtration and Separation 2 (1982)
- (13) Ван Стеенкисте "Волокна из высококачественной стали в текстильных фильтрующих средах в качестве защиты от взрывов, вызываемых электростатическим зарядом при сухом фильтровании", Staub-Reinhaltung der Luft 41 (1981)
- (14) Пфайффер К.Д. "Применение фильтрующих пылеуловителей на мусоросжигательных заводах и электростанциях", Отраслевая конференция F-70-007-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.
- (15) фонТурегг Р. "Фильтрующие материалы различного состава для очистки дымовых газов в фильтрах 'Pulse-Jet'", Форум-дискуссия на тему "Техника для защиты окружающей среды". Очистка дымовых газов - Фильтрование горячих газов, Дюссельдорф 4-7 сентября 1984 г.
- (16) фонТурегг Р. "Примеры практического применения высококачественных пылеуловителей в дровяных отопительных установках, описание установок, принцип работы, опыт (на примере тканевых фильтров и электрофильтров)", Конференция VDMA по очистке воздуха и дровяным отопительным установкам, Франкфурт-на-Майне, 26 ноября 1985 г.
- (17) Директивы VDI 3678 - Электрические пылеуловители

(18) Проф. д-р Реннхак Р. "Основы пылеулавливания в электрофильтрах, конструкционные типы, области применения", 1 Отраслевая конференция F-70-007-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.

(19) Майер-Швинниг Г. "Электрическое пылеулавливание, основы и параметры, новые применения", Отраслевая конференция в Доме техники г. Эссен, 22-23 ноября 1979 г.

(20) Майер-Швинниг Г. "Электрофильтры как интегральная составляющая газоочистных установок", Отраслевая конференция F-70-007-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.

(21) Айзерло Э. "Питание высоким напряжением электрофильтровых установок", Отраслевая конференция F-7(MX)7-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.

(22) Проф. д-р Реннхак Р. "Основы пылеулавливания в скрубберах, конструкционные типы, области применения", Отраслевая конференция F-70-007-132-7 "Успехи в технике пылеулавливания", Эссен, 15-16 декабря 1987 г.

(23) Хольцер К. "Пылеуловители мелкой пыли со скрубберами", Общество GVC-VDI, "Опытная техника и химический инжиниринг", Кельн 2-3 декабря 1986 г.

(24) VDI2260 "Техническое обеспечение пылеуловительных установок - пылеуловители твердых и жидких загрязнений воздуха", Издательство Veuth-Veriag, Берлин

(25) Энгельс Л.Г. "Стоимость и эффективность различных методов пылеулавливания - обзор расходов", Staub-Reinhalnmg der Luft 30 (1970)

(26) Д-р Шультесс В. "Исследования очистки воздуха"