

А.А. Макаров, к.т.н.
ЗАО “ЭКАТ”, Пермь

Очистка газовых выбросов от аэрозолей агрессивных, токсичных и радиоактивных соединений высокопористой керамикой

Структура промышленного производства в настоящее время такова, что основными веществами, загрязняющими атмосферу, являются аэрозоли агрессивных и токсичных соединений. Массовые источники вредных выбросов в атмосферу - транспорт и предприятия топливно-энергетической, металлургической, химической и других отраслей промышленности, перерабатывающих первичные материалы и органическое сырье.

В современной промышленности в качестве фильтров, носителей катализаторов и адсорбентов все более широко используются пористые проницаемые материалы. Разработанная керамика характеризуется открытыми ячейками от 0.5 до 4 мм, пористостью 80-90% и прочностью на сжатие до 4 МПа, проницаемостью при рабочей температуре до 1500 °С - 10⁵ м² с⁻¹, коэффициентом фильтрации твердой фазы 95%. Наличие микропористости в перемычках сетчато-ячеистого каркаса и каналов в них позволяет организовать потоки газа и конденсируемой из него фазы в различных направлениях.

В процессе эксплуатации показана высокая эффективность работы и возможность саморегенерации фильтрующего элемента на основе высокопористой керамики за счет ее уникальной структуры при очистке от аэрозолей вентиляционных выбросов электролитических ванн и химических реакторов от токсичных и агрессивных гидроаэрозолей солей, кислот, щелочей, ангидридов. При прохождении воздуха через фильтр со средним диаметром ячейки 2-3 мм и толщиной фильтра не менее 10 диаметров ячейки, что обеспечивает турбулизацию газового потока и увеличивает время контакта с развитой поверхностью высокопористого материала, за счет адсорбции из газа на твердой поверхности образуется тонкая пленка жидкой фазы, на которой далее происходит конденсация гидроаэрозолей вредных солей и ангидридов.

Концентрация аэрозоля, на примере хромового ангидрида, при замере до фильтра составила 0.93 мг/м³, после фильтра 0.012 мг/м³. Конденсат раствора хромовой кислоты за счет микропористости материала фильтра проникает во внутренние каналы перемычек и стекает в нижнюю часть фильтра, откуда может быть вновь использован в электролитической ванне. Высокопористая ячеистая керамика на основе различных алюмосиликатных композиций, позволяет обеспечить потребности предприятий химической, машиностроительной и металлургической промышленности в химически стойких материалах для изготовления фильтров очистки газовых выбросов сварочного, литейного и гальванического и химического производств.

Впервые катализаторы очистки газов в виде пакетов с множеством тонких фарфоровых трубок и стержней, расположенных в шахматном порядке и покрытых платиной (0,06-0,07 мм), были разработаны в 50-е годы в США [1]. Однако, более совершенными в конструктивном отношении по газодинамическим характеристикам, механически прочными и термически устойчивыми, оказались монолитные керамические носители с регулярными сквозными отверстиями (d~1-2мм) в виде сот различной формы [2]. Замена гранулированных носителей монолитными сотовыми позволяет, из-за большего развития поверхности катализаторов (до 4 раз в единице объема), сократить массу катализатора и объем реакторов почти вдвое [3]. В работе [4] показано, что в кинетической области реакций блочные катализаторы всегда эффективнее, причем наиболее выгодны блоки с большим числом тонких отверстий. Однако, блочные катализаторы в виде массива параллельных каналов не могут обеспечить однородность процесса по сечению блока – необходимо поперечное выравнивание состава потоков в отдельных каналах, что возможно при

разрыве системы сплошных каналов. Регулярная система сравнительно коротких каналов с разрывом между ними обеспечивает доступность поверхности каждого блока, что улучшает использование внутренней поверхности каталитического слоя, а также позволяет уменьшить внешнее диффузионное сопротивление в каналах. Наибольший интерес представляет структура носителя, состоящего из хорошо обтекаемых потоком элементов слоя, обеспечивающих наименьшее его гидравлическое сопротивление [5]. Пограничный слой набегающего потока регулярно разрушается, в результате чего массо- и теплообмен между ядром потока и поверхностью определяется толщиной пограничного слоя в неустановившемся режиме [6]. Все проницаемые блочные материалы можно разбить на две группы: материалы с неорганизованной и организованной макроструктурами. Первая группа состоит из проницаемых порошковых материалов, макроструктуры которых, несмотря на определённые статические закономерности, образованы случайным расположением структурообразующих элементов (частицы или волокна). Проницаемые порошковые материалы (ППМ) обладают пористостью 20-45% и размером каналов 10-200 мкм, а проницаемые волокнистые материалы (ПВМ) 30-80% и 20-300 мкм соответственно [7]. Вторая группа состоит из сетчатых, ячеистых и проницаемых сотовых материалов, макроструктуры которых организованы по заранее известному алгоритму. Проницаемые сетчатые материалы (ПСМ),

получаемые прессованием и спеканием заранее изготовленных сеток, обладают пористостью 20-80% и размером каналов 20-200 мкм [8], являются как бы организованными волокнистыми макроструктурами. Высокопроницаемые ячеистые материалы, получаемые дублированием ячеистых полимерных материалов путём нанесения на них неорганического покрытия с последующим спеканием, имеют пористость 75-97% и размером каналов 200-5000 мкм. Высокопроницаемые сотовые материалы (ВПСМ), получаемые экструдированием порошковых пластических масс через фильеры с последующей сушкой и спеканием, имеют пористость 50-80% и размер каналов 800-7000 мкм. Проволочная путанка, перфорированные гофрированные ленты, сворачиваемые в соты, полые металлические трубки – во многом повторяют свойства ПСМ и ВПСМ, и поэтому не выделены в отдельный класс проницаемых материалов. Следует подчеркнуть, что в области предельно высокой пористости (более 90%) существуют только высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ, пеноматериалы).

По комплексу физико-механических и гидродинамических свойств пеноматериалов и ВПСМ, обладающие относительно большими размерами каналов (0.2-7 мм) и относительно высокой прочностью, можно использовать для решения проблем высокопроизводительных процессов фильтрации и катализа. Подтверждением сказанного являются

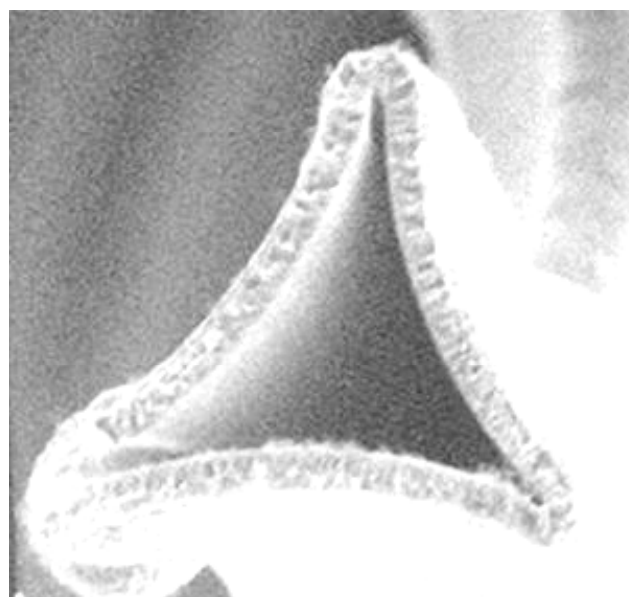
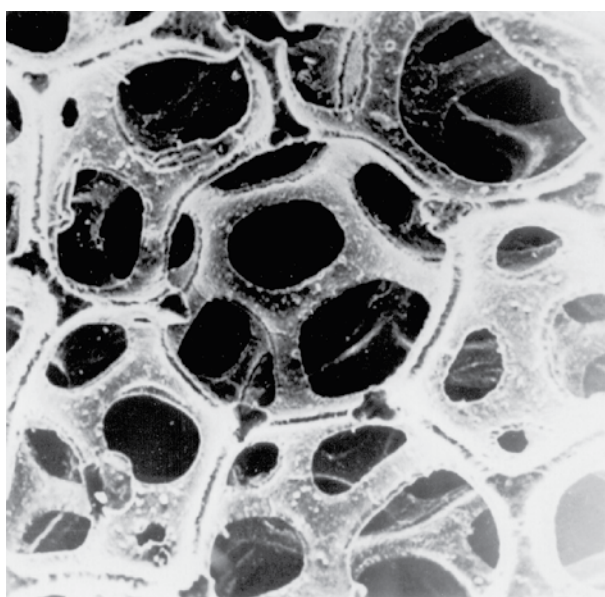


Рис. 1. Структура ячейки и перемычки ВПЯМ

Таб. 1. Гидравлическое сопротивление различных структур проницаемых материалов*

Материал	$K, \text{ м}^{-2}$	$\Delta P, \text{ мм H}_2\text{O}$
ППМ	10^{-13}	30000000
ПВМ	10^{-11}	300000
ПСМ	10^{-10}	30000
ВПСМ	10^{-9}	3000
ВПЯМ (пеноматериалы)	10^{-8}	300

ся данные таблицы 1 по гидравлическим потерям на блочных носителях с типичными для практики геометрическими размерами и макроструктурами при объёмной скорости газового потока 10^5 ч^{-1} (при оценке учтены потери, связанные лишь с вязким трением).

Данные приведены для блоков объёмом $V_0 = 10 \text{ л}$ с размерами $h = 250 \text{ мм}$, $d = 226 \text{ мм}$, входным сечением $S_0 = 0.04 \text{ м}^2$ при объёмной скорости газа $Q = 1000 \text{ м}^3/\text{ч}$, относительной объёмной скорости фильтрации $W = Q/V_0 = 10^5 \text{ ч}^{-1}$, скорости фильтрации $V = Q/S_0 = 7 \text{ м/с}$. Перепад давления определялся как $\Delta P = V_{\text{пл}}/K_{\mu}$, где μ -коэффициент вязкости газа.

Из приведённых данных видно, что только пеноматериалы и ВПСМ при высокой объёмной скорости газов обеспечивают относительно невысокие перепады давления.

При анализе пригодности первичных носителей для высокопроизводительных процессов фильтрации и катализа необходимо исходить из функциональных требований к ним:

1. высокая проницаемость;
2. высокая прочность и вибростойкость;
3. высокая жаростойкость и термостойкость;
4. высокий коэффициент внешней диффузии.

Что касается первого параметра, то и сотовые, и ячеистые носители, как уже было сказано, обладают высокой и легко регулируемой, за счёт изменения размеров каналов, проницаемостью. По второму параметру, который предопределяется как макроструктурой носителя, так и химическим составом материала, блочные носители сотовой структуры на сегодняшний день имеют лучшие показатели, чем ячеистые. Третий параметр, определяемый химическим составом материала, практически не

зависит от макроструктуры и поэтому может быть одинаковым для обоих классов сравниваемых материалов.

Для оценки четвёртого параметра пеноматериалов и ВПСМ, имеющих высокие значения пористости и размеров каналов, необходимо провести анализ тепло- и массопереноса в таких материалах. Величина коэффициента тепло- и массопереноса при течении газов в проницаемых структурах зависит от многих факторов. Наиболее существенным из них являются: причина движения (естественная или вынужденная конвекция), режим течения (ламинарный или турбулентный), линейная скорость, теплофизические параметры газа, геометрическая форма и размеры каналов. Интенсивность процессов тепло- и массообмена между газовым потоком и поверхностью характеризуется критерием Нуссельта (Nu), который для широкого спектра геометрических конфигураций каналов и различных режимов течения газов при вынужденной конвекции можно оценить по следующим формулам [8]:

$$Nu = k_{\text{л}} Re^{1/2} Pr^{1/3} \text{ для ламинарного режима, (1.1)}$$

$$Nu = k_{\text{т}} Re^{0.8} Pr^{0.4} \text{ для турбулентного режима, (1.2)}$$

где: Re , Pr -критерии Рейнольдса и Прандтля;
 $k_{\text{л}}$, $k_{\text{т}}$ - коэффициенты, зависящие от геометрической конфигурации каналов.

Из приведённых формул видно, что критерий Нуссельта для газов практически не зависит от критерия Прандтля, а определяется в основном режимом течения, критерием Рейнольдса и геометрической конфигурацией каналов. В каналах сотовой структуры даже при высоких скоростях фильтрации 5-10 м/с ($Re \sim 10^2-10^3$) реализуется режим течения близкий к ламинарному. В материалах ячеистой структуры турбулизация газового потока начинается уже со скоростей 0,1 м/с (см. рисунок 2).

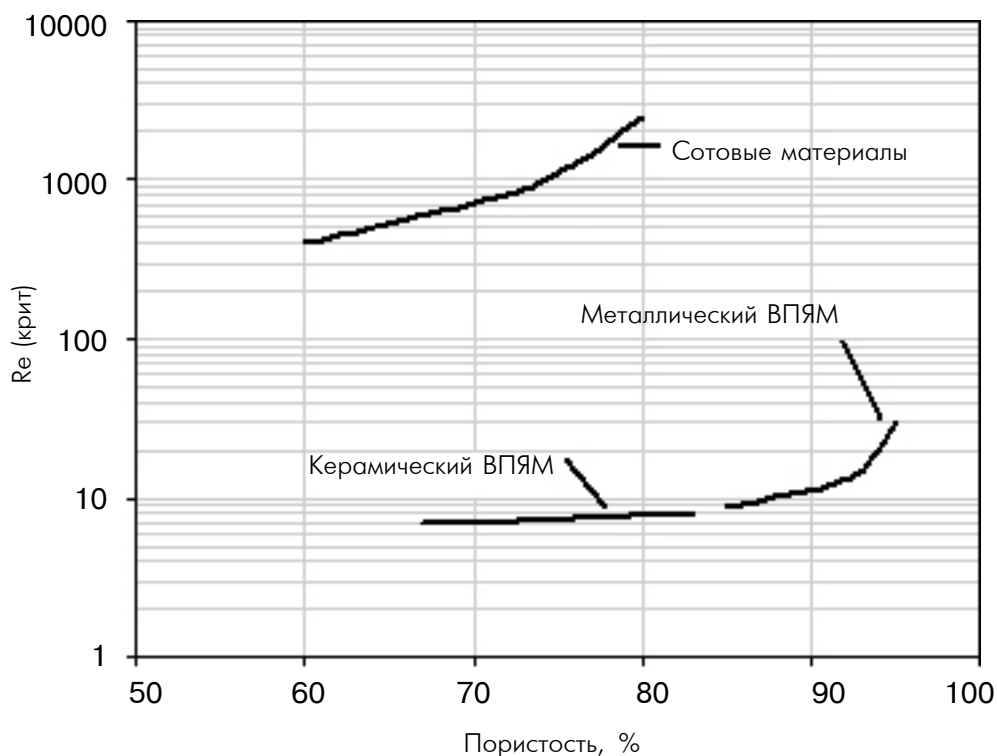


Рис. 2. Зависимость критерия Re от пористости [9].

Точное значение коэффициентов k_d и k_t для каналов ячеистых и сотовых носителей теоретически найти достаточно сложно. Условия тепло- и массопереноса в ячеистом материале значительно лучше по сравнению с сотовым. При $Re \sim 10^2-10^3$ критерий Нуссельта для ячеистых материалов в 3-4 раза больше, чем для сотовых, и следовательно, во столько же раз больше коэффициент внешнего массообмена. В связи с вышесказанным следует ожидать, что каталитические процессы, протекающие во внешнедиффузионном режиме, будут эффективнее на ячеистых катализаторах, чем на сотовых. Следствием относительно невысокого значения критерия Нуссельта в каналах ВПСМ является ограничение скорости каталитических реакций из-за неэффективного массообмена между газом и катализатором. Пеноматериалы обеспечивают

лучшие условия массообмена и более эффективное использование поверхности, при этом все эти преимущества проявляются при высоких нагрузках на катализатор (до 10^5 ч⁻¹ и выше).

На практике увеличение коэффициента внешнего массообмена позволяет, не снижая каталитической активности блочного катализатора, уменьшить его объём, а значит, и стоимость. Поэтому по четвёртому параметру пенометаллы имеют преимущество перед ВПСМ. Таким образом, совокупность свойств пеноматериалов позволяет рекомендовать их к использованию в качестве носителей катализаторов в процессах, где необходимо сочетание низких гидравлических потерь и эффективного массообмена газового потока с поверхностью катализатора, например для экологического катализа.