

УДК 628.5:541.128

© 1990 г.

ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Матрос Ю. Ш., Носков А. С.

Описано применение различных методов (адсорбции, абсорбции, термического дожигания, каталитической очистки и других) для очистки отходящих промышленных газов от оксидов серы и азота, токсичных органических соединений, сероводорода, оксида углерода. Значительное внимание уделено каталитическому обезвреживанию газов с использованием энергосберегающего нестационарного метода (реверс-процесс).

Рассмотрены достоинства и ограничения различных методов очистки газов.

Библиография — 279 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1700
II. Абсорбционные методы	1701
III. Адсорбционные методы	1703
IV. Конденсационные методы	1705
V. Мембранные методы	1706
VI. Термическое дожигание	1706
VII. Каталитические методы	1709
VIII. Некаталитические химические методы	1718
IX. Биохимические методы	1719
X. Заключение	1721

I. ВВЕДЕНИЕ

Образование загрязняющих атмосферу газообразных соединений обусловлено в основном сжиганием горючих ископаемых, промышленными технологическими процессами и природными явлениями. Развитие промышленного производства ведет к постоянному увеличению выбросов. Так, в США преобладающий вклад в выбросы диоксида серы (76%) вносят процессы сжигания топлива в стационарных установках. Оксид углерода поступает в атмосферу в значительной степени в результате работы двигателей автомобилей и других транспортных средств (76%), источником 39% углеводородов служат органические растворители, применяемые в производстве, и процессы нефтегазопереработки, а 38% приходится на транспорт. В ФРГ в 1982 г. доля транспортных выбросов составила 55%, а доля выбросов теплоэлектростанций (ТЭС) 28% от всего количества оксидов азота промышленного происхождения. По количеству выбрасываемых в атмосферу SO_2 (~150 млн. т/г.) и углеводородов (~70 млн. т/г.) промышленность уже сравнялась с природными источниками [1, 2]. Основной вклад в загрязнение атмосферы оксидом углерода — 300 млн. т в год — также вносит промышленная деятельность человека [1]. Лишь оксидов азота на счет природных источников приходится примерно в 10 раз больше, чем за счет антропогенных источников (700 млн. т/г. против 50 млн. т/г.) [1, 2]. Однако в силу локализации этих выбросов в местах с наибольшей плотностью населения их отрицательное воздействие велико.

Основным способом уменьшения выбросов токсичных веществ в атмосферу при осуществлении технологических процессов является усовершенствование последних. Например, для снижения выбросов диоксида серы при сжигании топлива используют предварительную очистку от серы

и связывание ее в процессе горения [1, 3—6]. Уменьшения образования оксидов азота добиваются, используя ступенчатое сжигание топлива [7, 8], применяя специальные типы горелок [8—10] и проводя ряд других мероприятий. Однако в большинстве случаев усовершенствование технологических методов, особенно существующих, не позволяет достичь допустимых норм и необходима специальная дополнительная очистка отходящих газов от токсичных примесей.

Используемые в промышленности методы обезвреживания газовых выбросов можно разделить на следующие основные группы [1, 11]: 1) конденсация, 2) абсорбция, 3) адсорбция, 4) термическое сжигание, 5) химическое превращение примесей в нетоксичные или легко утилизируемые соединения, 6) каталитические методы, 7) мембранное разделение, 8) биохимическая очистка.

II. АБСОРБЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Абсорбция представляет собой процесс растворения газообразного компонента в жидком растворителе. Чаще всего на практике абсорбция сопровождается быстрой химической реакцией в жидкой фазе.

Абсорбционные системы разделяют на водные и неводные. Во втором случае обычно применяют малолетучие органические жидкости. Жидкость используют для абсорбции только один раз или же проводят ее регенерацию, выделяя загрязнитель в чистом виде [1, 11]. Схемы с однократным использованием поглотителя применяют в тех случаях, когда абсорбция приводит непосредственно к получению готового продукта или полупродукта. В качестве примеров можно назвать получение минеральных кислот (абсорбция SO_3 в производстве серной кислоты [12], абсорбция оксидов азота с получением азотной кислоты [13]), солей (абсорбция оксидов азота щелочными растворами с получением нитрит-нитратных щелоков, абсорбция водными растворами извести или известняка с получением сульфата кальция [14]) и других веществ (абсорбция NH_3 водой для получения аммиачной воды [15]).

Схемы с многократным использованием поглотителя (циклические процессы) распространены шире. Их применяют для улавливания углеводородов [11], очистки от SO_2 дымовых газов ТЭС [16], очистки газов от сероводорода железо-содовым методом с получением элементарной серы [17], моноэтаноламиновой очистки газов от CO_2 в азотной промышленности [15].

В зависимости от способа создания поверхности соприкосновения фаз различают поверхностные, барботажные и распыливающие абсорбционные аппараты. В первой группе аппаратов поверхностью контакта между фазами является зеркало жидкости или поверхность текучей пленки жидкости. Сюда же относят насадочные абсорберы, в которых жидкость стекает по поверхности загруженной в них насадки из тел различной формы. Во второй группе абсорберов поверхность контакта увеличивается благодаря распределению потоков газа в жидкости в виде пузырьков и струй. Барботаж осуществляют путем пропускания газа через заполненный жидкостью аппарат либо в аппаратах колонного типа с тарелками различного типа. В третьей группе поверхность контакта создается путем распыления жидкости в массу газа. Поверхность контакта и эффективность процесса в целом определяются дисперсностью распыленной жидкости.

Наибольшее распространение получили насадочные (поверхностные) и барботажные тарельчатые абсорберы [1, 16]. Удаляемый компонент должен хорошо растворяться в абсорбционной среде и часто химически взаимодействовать с водой, как, например, при очистке газов от HCl , HF , NH_3 , NO_2 . Для абсорбции газов с меньшей растворимостью (SO_2 , Cl_2 , H_2S) используют щелочные растворы на основе NaOH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Добавки химических реагентов во многих случаях увеличивают эффективность абсорбции благодаря протеканию химических реакций в пленке [1, 18]. Увеличения степени очистки можно добиться также, проводя

процесс абсорбции в две стадии [19]. Существуют различные модифицирующие добавки к водным растворам. Так, для улавливания нафталина или формальдегида вводят каменноугольную смолу [20, 21], фенол улавливают растворами гидроксида натрия [22], для очистки газов от фосгена эффективным оказывается применение гидроксидов щелочных металлов и третичных аминов $C_3 - C_{20}$ [23]. Газы, содержащие HCl , NH_3 и углеводороды, очищают, абсорбируют их водным раствором формальдегида с последующим окислением [24], для улавливания формалина рекомендуется применять растворы мочевины или ее производных [25]. Особо следует отметить системы, в которых для увеличения эффективности улавливания в абсорбционную жидкость добавляют мелкодисперсный активированный уголь [26—28]. Для улучшения очистки газов от органических веществ в систему одновременно вводят и окислитель.

В последнее время широкое применение получил метод абсорбционного, а точнее абсорбционно-химического обезвреживания дымовых газов ТЭС, металлургических производств и других объектов от SO_2 . Первая в мире крупная промышленная установка сероочистки, работающая на основе мокрого известнякового метода, производительностью 3 млн. $m^3/ч$ аглозатов была введена в эксплуатацию на Магнитогорском металлургическом комбинате в 1961 г. В настоящее время эта установка улавливает около 100 тыс. т/г. диоксида серы [14]. Объем газов ТЭС, очищаемых в настоящее время от SO_2 в Японии, США и ФРГ достигает $10^9 m^3/ч$, а общее число установок составляет примерно 250 [14, 29].

Наибольшее распространение при очистке дымовых газов ТЭС получили абсорбционные методы, в которых применяется кальциевый сорбент [30—32]. При использовании мокрого известнякового (известнякового) процесса [1, 23], образуется шлам, состоящий из сульфитов и сульфатов кальция, которые могут быть стабилизированы, например, путем прокаливании, в форме гипса. Дымовые газы, очищенные от золы, поступают в тарельчатый абсорбер, орошаемый водой, которая содержит мелкоразмолотый известняк и продукты нейтрализации. Очищенные газы проходят брызгоуловитель и после подогрева (для предотвращения конденсации) выбрасываются в дымовую трубу. Закисленная жидкость после абсорбции SO_2 поступает в емкость, куда добавляют свежую известняковую суспензию. После накопления в орошающей жидкости 10—15 мас. % солей кальция часть суспензии выводят в специальные емкости и далее образовавшийся шлам удаляют из системы. Для производства гипса схему дополняют линией окисления сульфита кальция в сульфат и выделение солей. В условиях промышленной эксплуатации достигается стабильная очистка газов от SO_2 с эффективностью 90%.

Полусухой способ (распылительная абсорбция) очистки дымовых газов от SO_2 [1, 14, 31] используют при сжигании углей с содержанием серы от 0,5 до 1,5 мас. %. Основной стадией является поглощение SO_2 испаряющимися в отходящих газах каплями известнякового раствора. Для этого дымовые газы пропускают через распылительный абсорбер, геометрия которого и гидродинамические условия обеспечивают полное испарение капель. Продуктом реакции является сухая смесь сульфита и сульфата кальция. Основная техническая трудность заключается в организации эффективного массообмена между жидкостью и дымовыми газами. Например, распылительные сушилки фирмы «Лурги» позволяют получать капли размером 80—100 мкм с общей поверхностью в расчете на 1 л жидкости $60 m^2$ [34]. Отсутствие сточных вод и получение продукта в сухом виде способствуют применению данного способа в промышленности [16].

В неводных системах используют органические абсорбенты, такие как диметиланилин, амины [1], тетраэтиленглюкольдиметил, полиэтиленглюкольдиметил [2]. Для удаления меркаптанов применяют углеводородные масла [35—37]. Абсорбция органическими растворителями оказывается наиболее эффективной при удалении органических газообразных примесей, обязательным условием является, конечно, низкое давление собственных паров промывной жидкости (не более 1 Па).

В подавляющем большинстве случаев неводный поглотитель и поглощаемое вещество химически не взаимодействуют. Типичным примером применения абсорбционного метода может служить очистка газов от паров бензола тяжелым маслом (например гексадеканом) [37]. После абсорбции поглотительный раствор подогревают и подают в десорбер. Так как вода не смешивается с бензолом и маслом, то десорбцию ведут острым паром. Выходящие из десорбера пары направляют на конденсацию для улавливания паров поглотителя и, частично, воды. После их разделения в сепараторе сконденсированный поглотитель возвращают в цикл. Смесь водяного пара с бензолом снова конденсируют. Несконденсировавшиеся газы отделяют от жидкости в сепараторе, а для отделения жидкого бензола от воды используют разность их плотностей.

В заключение отметим, что наиболее широко абсорбцию применяют в промышленности для улавливания из отходящих газов кислых компонентов и для очистки дымовых газов от SO_2 .

III. АДсорбЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Адсорбционные методы являются одним из самых распространенных средств защиты воздушного бассейна от загрязнений. Только в США введены и успешно эксплуатируются десятки тысяч адсорбционных систем [38]. Основными промышленными адсорбентами являются активированные угли, сложные оксиды и импрегнированные сорбенты. Активированный уголь (АУ) нейтрален по отношению к полярным и неполярным молекулам адсорбируемых соединений. Он менее селективен, чем другие адсорбенты, и является одним из немногих, пригодных для работы во влажных газовых потоках. Активированный уголь используют, в частности, для очистки газов от дурно пахнущих веществ, рекуперации растворителей и т. д. [1, 39].

Оксидные адсорбенты (ОА) обладают более высокой селективностью по отношению к полярным молекулам в силу собственного неоднородного распределения электрического потенциала. Их недостатком является снижение эффективности в присутствии влаги. К классу ОА относят силикагели, синтетические цеолиты, оксид алюминия.

Импрегнированные адсорбенты (ИА) разделяют на три группы: 1) ИА, пропитанные химическим реагентом. Благодаря протеканию химической реакции на таких ИА облегчается адсорбция трудноадсорбируемых соединений. Например, введение иода улучшает адсорбцию на АУ паров ртути или этилена; 2) ИА, в которых пропитывающее вещество играет роль катализатора глубокого окисления удаляемых примесей. Катализ обеспечивается, например, введением в АУ кислородсодержащих соединений, способствующих окислению примесей в бескислородных газах; 3) периодически активируемые ИА. Активацию проводят, например, путем циклического повышения температуры после завершения адсорбции примесей.

Можно выделить следующие основные способы осуществления процессов адсорбционной очистки [39—41]. 1. После адсорбции проводят десорбцию и извлекают уловленные компоненты для повторного использования. Таким способом улавливают различные растворители [11], сероуглерод в производстве искусственных волокон [41] и ряд других примесей [42]. 2. После адсорбции примеси не утилизируют, а подвергают термическому или каталитическому дожиганию [39, 41, 43, 44]. Этот способ применяют для очистки отходящих газов химико-фармацевтических и лакокрасочных предприятий, пищевой промышленности и ряда других производств. Данная разновидность адсорбционной очистки экономически оправдана при низких концентрациях загрязняющих веществ и (или) многокомпонентности загрязнителей [39, 41]. 3. После очистки адсорбент не регенерируют, а подвергают, например, захоронению или сжиганию вместе с прочно хемосорбированным загрязнителем [1]. Этот способ пригоден при использовании дешевых природных адсорбентов [42].

Для десорбции примесей используют нагревание адсорбента, вакуумирование, продувку инертным газом, вытеснение примесей более легко адсорбирующимся веществом, например, водяным паром [1, 40, 41]. В последнее время особое внимание уделяют десорбции примесей путем вакуумирования [45–51]. При этом часто их удается легко утилизировать.

Для проведения процессов адсорбции разработана разнообразная аппаратура [1, 39, 41, 52, 53]. Наиболее распространены адсорберы с неподвижным слоем гранулированного или сотового адсорбента. Непрерывность процессов адсорбции и регенерации адсорбента обеспечивается применением аппаратов с кипящим слоем. Наиболее подробно теория адсорбции в кипящих слоях рассмотрена в работах [54, 55]. Имеются также адсорберы с «текущим» адсорбентом. Расположив определенным образом места ввода и вывода частиц, можно организовать «течение» адсорбента по различным линиям. Реже в практике применяют адсорберы с вращающимся слоем [40, 56, 57]. Предложена разновидность процесса с распылением адсорбента в потоке очищаемого газа до состояния мелкодисперсного аэрозоля и последующим улавливанием и регенерацией последнего [58]. В последние годы все более широкое применение получают волокнистые сорбционно-активные материалы [57, 59–66]. Мало отличаясь от гранулированных адсорбентов по своим емкостным характеристикам, они значительно превосходят их по ряду других показателей. Например, их отличают более высокая термическая и химическая стойкость, однородность пористой структуры, значительный объем микропор и более высокий коэффициент массопередачи (в 10–100 раз больше, чем у зернистых сорбционных материалов) [52]. Установки, в которых используются волокнистые материалы, занимают значительно меньшую площадь [59, 60]. Масса адсорбента при использовании волокнистых материалов меньше, чем при использовании АУ в 15–100 раз, а масса аппарата в 10 раз. Сопротивление слоя не превышает при этом 100 Па. Повысить технико-экономические показатели существующих процессов удастся также путем оптимальной организации стадии десорбции [67, 68], например за счет программированного подъема температуры [68].

Следует отметить высокую эффективность очистки на активированных углях сотовой (ячеистой) структуры, обладающих улучшенными гидравлическими характеристиками. Такие сорбенты могут быть получены нанесением определенных композиций с порошком АУ на вспененную синтетическую смолу [45, 69–71] или вспениванием смеси заданного состава, содержащей АУ [69], а также выжиганием наполнителя из смеси, включающей АУ вместе со связующим [71].

Еще одним направлением усовершенствования адсорбционных методов очистки является разработка новых модификаций адсорбентов — силикагелей и цеолитов, обладающих повышенной термической и механической прочностью. Однако гидрофильность этих адсорбентов затрудняет их применение. Чтобы сделать силикагель гидрофобным, его модифицируют, например, высокомолекулярными органическими соединениями [72, 73]. В последние годы синтезированы высококремнеземные и сверхвысококремнеземные цеолиты (СВК-цеолиты), в которых отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ может достигать 100 и выше [52], что также повышает их гидрофобность.

По-видимому, наиболее крупномасштабные установки адсорбционной очистки применяют при производстве искусственных волокон [38]. Комбинат химического волокна средней производительности выбрасывает около 1,5 млн. $\text{м}^3/\text{ч}$ вентгазов, содержащих H_2S и CS_2 . В зависимости от концентрации H_2S различают две модификации адсорбционного метода очистки таких газов. В связи с тем, что в присутствии кислорода на АУ сероводород может окисляться до серы и серной кислоты, при высоких концентрациях H_2S газы предварительно подвергают абсорбционной очистке до остаточного содержания 20–50 $\text{мг}/\text{м}^3$. После этого очистку от CS_2 ведут адсорбционным методом. При низких начальных concentra-

циях H_2S (не более 3 г/м^3) возможна совместная адсорбционная очистка газов от сульфидов водорода и углерода. Образующуюся на поверхности адсорбента-катализатора серную кислоту периодически нейтрализуют, например, аммиаком, после чего соли вымывают водой, а серу удаляют промывкой растворителем (чаще всего сероуглеродом).

Методы адсорбционной очистки находят применение также при обезвреживании промышленных газов от паров ртути [74]. В этом случае для очистки используют импрегнированные угли. Чаще всего АУ пропитывают галогенводородами (HCl , HI).

Наибольшее распространение получили адсорбционные методы извлечения из отходящих газов растворителей, в том числе хлорорганических [38, 40, 41, 52, 53, 75]. Это связано с высокой эффективностью процесса очистки газов (95–99%), отсутствием химических реакций образования вторичных загрязнителей, быстрой окупаемостью рекуперационных установок (обычно 2–3 г.) благодаря повторному использованию растворителей и длительным (до 10 лет) сроком службы АУ [40]. Ведутся активные работы по адсорбционному извлечению из газов оксидов серы и азота [76–78], однако промышленного распространения они пока не получили.

IV. КОНДЕНСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Конденсация применяется для удаления примесей из газов путем их охлаждения до температуры меньше точки росы удаляемых веществ. Этот метод наиболее эффективен и чаще всего используется для очистки (утилизации) от углеводородов и других органических соединений, имеющих достаточно высокие температуры кипения при обычных условиях и присутствующих в газовой фазе в значительных количествах [2, 79]. Удаление таких загрязнителей реализуется в конденсаторах с водяным и воздушным охлаждением. Для более летучих загрязнителей используют двустадийную конденсацию — водяное охлаждение на первой стадии и низкотемпературное захлаживание на второй [11]. Охлаждение до низких температур только с целью удаления загрязнителей не является целесообразным, так как процесс очистки не удастся провести достаточно полно. Так, например, даже при температуре 213 К и атмосферном давлении остаточные концентрации различных растворителей равны: для ацетона — 1775 , метанола — 275 , толуола — 8 , изопропанола — $0,75 \text{ мг/м}^3$ [11]. В большинстве случаев конденсацию целесообразно рассматривать как предварительную стадию, служащую для выделения ценных растворителей и уменьшения количества загрязнителей при последующей обработке газов.

Конденсацию проводят как при непосредственном контакте, так и путем косвенного охлаждения. В первом случае очищаемый газ непосредственно контактирует с охлажденной жидкостью, во втором — используется поверхностный трубчатый конденсатор. При непосредственном охлаждении большое значение имеет последующее разделение теплоносителя и уловленных примесей. Для этого подбирают такие компоненты, которые при определенных температурах за счет фазовых переходов образуют легко разделяющиеся составляющие [80, 81]. Конденсацию проводят также путем адиабатического расширения газов, подаваемых под давлением на очистку [82]. Для разделения различных примесей, содержащихся в охлаждаемых газах, используют ионизацию и фракционирование в электрическом поле [83].

Применение методов конденсации осложняется образованием тумана при глубоком охлаждении очищаемого газа. Это происходит, когда скорость теплопередачи значительно превышает скорость массопереноса и основная часть газа охлаждается до температуры значительно ниже точки росы конденсируемых примесей. Для предотвращения туманообразования используют непосредственную конденсацию, так как в этом случае основная масса газа находится в контакте с холодными поверхностями (каплями или пленкой жидкости) и частички конденсата в объеме не образуются [11].

V. МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ

Процессы мембранного разделения включают в себя стадии переноса исходной смеси к мембране, проникновения компонентов смеси в мембрану, переноса их через мембрану и последующий отвод разделенных продуктов [84]. На практике применяют металлические мембраны на основе палладия, его сплавов, серебра, рутения, а также синтетические мембраны [85] и мембраны на основе керамики [86]. Синтетические мембраны создаются из полимеров на основе стирола, акрилонитрила, изопрена, силикона и других элементарных составляющих [85].

Мембранные методы уже хорошо зарекомендовали себя при производстве чистого водорода [86], извлечении гелия из природного газа [87], очистке газовых выбросов атомных электростанций [88].

В последнее время исследованы растворимость и проникновение толуола в полистироле [89], спиртов, дихлорметана, бензола в поливинилпиридине [90], этилацетата, ацетона, метилхлорида, этанола в нитрате целлюлозы [91], толуола, ксилола, циклогексана в 1,2-полибутадиене [92]. Как было показано [93], скорость проникновения паров различных органических веществ через полипропиленовую и тефлоновую пленки в десятки и сотни раз превосходит скорость проникновения воды (толуол/вода = 200 при 60°С; *n*-гептан/вода = 360). Это позволяет создавать мембранные системы газоочистки. Например, для извлечения органических растворителей из воздушных выбросов покрасочных камер [11, 94] воздушный поток пропускают через мембранный модуль, материалом для которого служит полидиметилсилоксан на подложке из полисульфона. Пары органических растворителей диффундируют сквозь мембрану, а воздух, «обедненный» растворителем, циркулирует через покрасочную камеру. Вакуум-насос, создающий разрежение 10^{-3} Па, обеспечивает эффективный трансмембранный перенос. Далее пары растворителя конденсируются в теплообменнике. Расход воздуха равен ~ 500 м³/ч, содержание растворителя в воздушном потоке на входе ~ 20 г/м³, количество извлекаемого растворителя ~ 10 кг/ч, поверхность мембраны ~ 80 м², срок ее службы 2 г., необходимая мощность насоса для создания требуемого вакуума 10 кВт.

Разработаны композиционные мембраны, проницаемость которых для растворителей в 60–160 раз больше, чем для азота [95]. Это позволяет обеспечить высокую эффективность мембранных и различных комбинированных способов очистки газов. Так, например, применяют последовательно мембранное разделение и адсорбционное улавливание [96].

VI. ТЕРМИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

Дожигание представляет собой метод обезвреживания газов путем термического окисления различных вредных веществ, главным образом органических, в практически безвредные или менее вредные, преимущественно в СО₂ и Н₂О. Обычные температуры дожигания для большинства соединений лежат в интервале 750–1200°С. Применение термических методов дожигания позволяет достичь 99%-ной очистки газов [11, 97]. Небольшие габариты установок, простота их эксплуатации, низкие эксплуатационные затраты даже при высоких концентрациях примесей привели к широкому распространению этого метода. В США, например, в 70-х гг. действовало более 2 тыс. установок термического дожигания [2].

При рассмотрении возможности и целесообразности термического обезвреживания необходимо учитывать характер образующихся продуктов горения. Продукты сжигания газов, содержащих соединения серы, галогенов, фосфора, могут превосходить по токсичности исходный газовый выброс. В этом случае необходима дополнительная очистка. Термическое дожигание весьма эффективно при обезвреживании газов, содержащих токсичные вещества в виде твердых включений органического происхождения (сажа, частицы углерода, древесная пыль и т. д.) [2, 98].

Важнейшими факторами, определяющими целесообразность термического обезвреживания, являются затраты энергии (топлива) для обеспечения высоких температур в зоне реакции, калорийность обезвреживаемых примесей, возможность предварительного подогрева очищаемых газов. Повышение концентрации дожигаемых примесей ведет к значительному снижению расходов топлива. В отдельных случаях процесс может протекать в автотермическом режиме, т. е. рабочий режим поддерживается только за счет тепла реакции глубокого окисления вредных примесей и предварительного подогрева исходной смеси отходящими обезвреженными газами.

Существует несколько различных систем термического обезвреживания, отличающихся друг от друга температурой процесса, гидродинамическими условиями в зоне реакции и временем пребывания газов в реакционной зоне [2, 11, 99—101]. Различают камерные печи, печи с циклонным движением газов, регенеративные установки термического обезвреживания, аппараты со струйным смешением, системы обезвреживания в технологических аппаратах (например, в котлах).

Камерные печи [2, 98] — одни из первых промышленных аппаратов термоочистки. Обычно рабочее пространство печи делится на две камеры: камеру горения вводимого в систему топлива и камеру смешения, куда вводится очищаемый воздух. Гидродинамические условия в указанных зонах печей существенно отличаются, и поэтому требуется специальное перемешивание потоков. Время пребывания газов в камере смешения составляет 3—5 с, удельный расход тепла на обезвреживание 270—280 ккал/м³ очищаемого газа. В настоящее время более распространены печи термического обезвреживания с использованием циклонного принципа движения газов. Циклонный принцип обеспечивает интенсивное перемешивание потоков и, как следствие, эффективное дожигание при меньших (0,1—0,5 с), чем в камерных печах, временах пребывания газов в реакционной камере. Такие печи применяют для дожигания газов в производстве битума, синтетических жирных кислот, на нефтеперерабатывающих заводах, в цехах эмалирования проводов электротехнических предприятий. Циклонное движение газов позволяет значительно снизить расходы тепла (до 200 ккал/м³ очищаемого газа) по сравнению с камерным дожиганием [2, 98, 102, 103].

В отдельную группу аппаратов выделяют установки со струйным смешением компонентов, подлежащих обезвреживанию. Основной элемент конструкции таких аппаратов — горелка со стабилизатором, выполненным в виде тела плохо обтекаемой формы, которое создает высокую турбулентность [2]. Использование таких горелок, устанавливаемых в потоке очищаемого газа позволило понизить температуру глубокой очистки газов от СО и СН₄ по сравнению с камерными печами на 150—200°С.

В ряде случаев кислородсодержащие выбросы сжигают в топках котельных и других технологических агрегатов [98, 104, 105], где загрязненный воздух используется в качестве дутьевого. Степень очистки газов таким способом от органических кислот и альдегидов достигает 99—100% [98]. Процессы термического обезвреживания применяют при производстве технического углерода для дожигания отбросных газов, имеющих обычно состав (об.%): Н₂ — 7÷8, СО — 6÷7, СН₄ — 0,5÷0,7, О₂ — 2÷3, СО₂ — 2, N₂ — 40, Н₂О — 40. Кроме того, эти газы содержат до 2 г/м³ остаточной сажи (углерода). Высокая теплотворная способность газов (360—500 ккал/м³) позволяет применять их в качестве топлива в специальных котельных агрегатах [106].

Одним из наиболее экономичных и перспективных методов считается термическое обезвреживание с использованием регенеративных теплообменников [2, 107—121]. Эти аппараты состоят из камеры горения и двух (или более) слоев регенеративной насадки. Периодическое изменение направления движения обезвреживаемых газов через слои насадки либо вращение слоев насадки при неизменном направлении движения газов обеспечивают регенерацию тепла горячих очищенных газов и нагрев исходного очищаемого газа [2, 110, 111, 122]. Наибольшее распро-

странение получили установки дожигания «Ретерм» [108] производительностью до 100 тыс. м³/ч, которые позволяют утилизировать до 95% тепла очищаемых газов [122]. Их конструкция исключает возможность выбросов во время переключения потока газов, что достигается использованием пяти регенеративных теплообменников. Подобная конструкция предложена и в СССР [115]. При значительном тепловыделении возможна и утилизация тепла выделяющегося в результате сжигания примесей [121].

В целом последние годы характеризуются активным развитием термических методов обезвреживания на основе регенеративного принципа теплообмена [109—120]. В отдельных случаях делаются попытки совместить каталитические методы с термическим путем совместного размещения в аппарате как горелок, так и слоев катализатора глубокого окисления [112, 118—123]. Термическое дожигание находит применение в самых различных отраслях промышленности. Простые варианты дожигания (например, факельные) используют на металлургических [98] и химических (нефтехимических) предприятиях [124]. Так, термическое дожигание широко применяют для обезвреживания отходящих газов чугунолитейных вагранок. Основным горючим компонентом ваграночных газов является оксид углерода, содержание которого составляет 8—15 об.%. При содержании СО от 11 до 15 об.% газ с температурой 300—350°С можно сжигать практически без затрат топлива. При снижении содержания СО необходима подпитка природным газом [98]. Действующие в настоящее время конвертеры работают преимущественно с дожиганием продувочных газов в так называемых охладителях дымовых газов либо непосредственно на факеле. Концентрация оксида углерода в газах меняется в ходе продувки конвертера от 40 до 98%. Температура отходящих газов равна 1100—1400°С, а остаточное максимальное содержание СО после дожигания не превышает 0,2—0,5 об.%. Термическое обезвреживание применяют и для дожигания отходящих газов алюминиевого и электродного производства. Выбросы, образующиеся в этом случае при прокаливании нефтяного кокса, содержат от 12 до 23 об.% газообразных горючих компонентов ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4$) и около 20 г/м³ коксовой пыли [98].

Принципиальную трудность при использовании термического дожигания создает образование вторичных загрязнителей, таких как оксиды азота, хлор, SO_2 и др. Для снижения концентрации NO_x используют двухступенчатое сжигание; на первой стадии, когда процесс ведут при недостатке кислорода, сохраняется большое остаточное содержание СО, а на второй ступени происходит глубокое окисление всех горючих примесей [125—127]. Снижению эмиссии оксидов азота способствует также рециркуляция газов и уменьшение их предварительного подогрева [97, 99].

Особое значение для химических производств имеет термическое дожигание газов, содержащих хлорорганические соединения [128—137]. В условиях недостатка кислорода [132, 134, 135, 137] хлорорганические соединения окисляются не до элементарного хлора, а до HCl , который легко можно связать щелочью. Для дожигания хлорированных углеводородов используют также термическое разложение в плазмотронах [132] или дуговых индукционных печах [137]. Чтобы понизить температуру процесса и уменьшить количество образующегося хлора, используют ультрафиолетовое облучение [133], а также применяют вихревое дожигание [136].

Иногда для дожигания токсичных примесей газы пропускают над поверхностью расплавленного железа [138] или алюминия [139]. Не исключено, что образующаяся на поверхности металла оксидная пленка играет в этих случаях роль катализатора.

Большое внимание уделяется интенсификации существующих процессов термического дожигания, например, путем термического окисления примесей в кипящем слое жаропрочных частиц [140, 141] или посредством применения электродуговых печей [142]. Стабилизации про-

цесса термического дожигания газов в условиях непостоянной скорости их подачи и переменной концентрации примесей способствует использование в высокотемпературной зоне печи насадки из инертного (например, керамического) материала [143]. Одновременно такая насадка обеспечивает лучшее смешение потоков и увеличивает глубину дожигания.

В последнее время обсуждается возможность применения термического дожигания для обезвреживания некондиционных метано-воздушных выбросов из угольных шахт. В атмосферу при вентиляции шахт за год выбрасывается примерно 0,7 млрд. м³ смесей, содержащих менее 30 об.% метана (кондиционные смеси) и около 4 млрд. м³ воздуха с содержанием метана 0,5–0,75 об.% (некондиционные смеси [98]). Наибольшую перспективу имеет, по-видимому, сжигание некондиционных выбросов совместно с твердым топливом, обогащение их природным газом, сжигание бедных смесей с использованием предварительного подогрева, подключение источников шахтного метана к общей (сборной) сети [144].

Основное применение термические методы находят при очистке от органических примесей высококонцентрированных газов, в том числе содержащих механические примеси.

VII. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Каталитические методы газоочистки отличаются универсальностью. С их помощью можно освобождать газы от оксидов серы и азота, сероводорода, различных органических соединений, монооксида углерода и других токсичных примесей. Каталитические методы позволяют преобразовывать вредные примеси в безвредные, менее вредные и даже полезные. Они дают возможность перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать, в большинстве случаев, образования вторичных загрязнителей. Применение каталитических методов чаще всего ограничивается трудностью поиска и приготовления пригодных для продолжительной эксплуатации и достаточно дешевых катализаторов. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют в реакторе, загруженном твердым катализатором в виде пористых гранул, колец, шариков или блоков со структурой, близкой к сотовой. Химическое превращение происходит на развитой внутренней поверхности катализаторов, достигающей 10³ м²/г.

В качестве эффективных катализаторов, находящих применение на практике, служат самые различные вещества — от минералов, которые используются почти без всякой предварительной обработки, и простых массивных металлов до сложных соединений заданного состава и строения. Обычно каталитическую активность проявляют твердые вещества с ионными или металлическими связями, обладающие сильными межатомными полями. Одно из основных требований, предъявляемых к катализатору — устойчивость его структуры в условиях реакции. Например, металлы не должны в процессе реакции превращаться в неактивные соединения [145, 146].

Современные катализаторы обезвреживания характеризуются высокой активностью и селективностью, механической прочностью и устойчивостью к действию ядов и температур. Промышленные катализаторы, изготавливаемые в виде колец и блоков сотовой структуры, обладают малым гидродинамическим сопротивлением и высокой внешней удельной поверхностью [146].

Наибольшее распространение получили каталитические методы обезвреживания отходящих газов в неподвижном слое катализатора. Можно выделить два принципиально различных метода осуществления процесса газоочистки — в стационарном и в искусственно создаваемом нестационарном режимах.

1. Стационарный метод

Приемлемые для практики скорости химических реакций достигаются на большинстве дешевых промышленных катализаторов при 200—600° С. После предварительной очистки от пыли (до 20 мг/м³) и различных каталитических ядов (As, Cl₂ и др.) газы обычно имеют значительно более низкую температуру.

Подогрев газов до необходимых температур можно осуществлять за счет ввода горячих дымовых газов или с помощью электроподогревателя. После прохождения слоя катализатора очищенные газы выбрасываются в атмосферу, что требует значительных энергозатрат. Добиться снижения энергозатрат можно, если тепло отходящих газов используют для нагревания газов, поступающих на очистку. Для нагрева служат обычно рекуперативные трубчатые теплообменники.

При определенных условиях, когда концентрация горючих примесей в отходящих газах превышает 4—5 г/м³, осуществление процесса по схеме с теплообменником позволяет обойтись без дополнительных затрат тепла.

В случае протекания обратимых экзотермических реакций для достижения глубокой очистки необходим промежуточный отвод тепла, что значительно усложняет технологическую схему. Переработка газов описанным способом затруднена, если газ подается с переменной нагрузкой и концентрация примесей в нем не постоянна. Наличие внешнего теплообменника повышает параметрическую чувствительность системы и увеличивает опасность перегревов и спекания катализатора даже при небольшом увеличении концентрации примесей и (или) уменьшении расхода газа. Такие аппараты могут эффективно работать только при постоянных концентрациях (расходах) или при использовании совершенных систем автоматического управления процессом. Эти трудности удается преодолеть, проводя газоочистку в нестационарном режиме.

2. Нестационарный метод (реверс-процесс)

Если неподвижный слой катализатора вначале разогреть до температуры, обеспечивающей протекание химической реакции с заметной скоростью, и направить в него реакционную смесь, температура которой недостаточна для осуществления реакции, то через некоторый промежуток времени в слое установится тепловой фронт [148, 149], движущийся со скоростью в 100—1000 раз меньше скорости фильтрации газа через катализатор. Вторая особенность теплового фронта, которая заключается в том, что разность между максимальной и входной температурами может намного превышать перепад температур, обусловленный адиабатическим разогревом при полном превращении исходной смеси ($\Delta T_{ад}$), создает возможность технологического применения этого явления.

Принципиальная схема нестационарного способа приведена на рис. 1, она предусматривает периодическое изменение направлений фильтрации газовой смеси в слое катализатора с помощью клапанов 1 и 2 [150]. Процесс протекает следующим образом. Слой катализатора предварительно нагревают до температуры, при которой каталитический процесс протекает с высокой скоростью. После этого в аппарат подают очищаемый газ с низкой температурой ($T_{вх}$), при которой скорость химического превращения пренебрежимо мала. От прямого контакта с твердым материалом газ нагревается, и в слое катализатора начинают с заметной скоростью идти каталитические реакции. Слой твердого материала (катализатора), отдавая тепло газу, постепенно охлаждается до температуры, равной температуре газа на входе. Поскольку в ходе реакций выделяется тепло, температура в слое может превышать температуру начального разогрева. В реакторе формируется тепловая волна, которая перемещается в направлении фильтрации реакционной смеси, т. е. в направлении выхода из слоя. Периодическое переключение направления подачи газа на противоположное позволяет удерживать тепловую волну в пределах слоя как угодно долго.

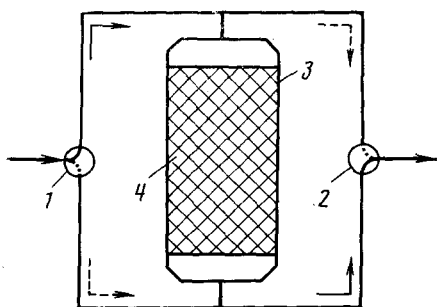


Рис. 1

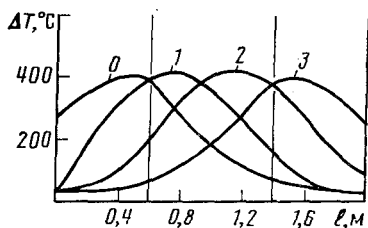


Рис. 2

Рис. 1. Технологическая схема процесса обезвреживания газов в нестационарном режиме: 1, 2 — переключающие устройства; 3 — контактный аппарат; 4 — слой катализатора

Рис. 2. Изменение температуры по длине слоя катализатора (l) в течение полуцикла: 0 — перед изменением направления фильтрации; 1, 2 и 3 — соответственно через 6, 15 и 25 мин после перемены направления

На рис. 2 приведены типичные температурные профили вдоль слоя катализатора в различные моменты времени после изменения направления подачи исходной реакционной смеси. Как видно из рисунка, участки, расположенные вблизи от входа, постепенно охлаждаются, а в средней части слоя температура возрастает. Повышение температуры обусловлено аккумуляцией тепла реакции в зернах катализатора, а охлаждение вызвано уносом тепла потоком газовой смеси. Через 25 мин (время полуцикла) вновь изменяют направление подачи и далее переключения осуществляют с той же периодичностью.

При установившемся циклическом режиме соблюдается интегральный тепловой баланс: $T_{\text{вых}}^{\text{ср}} = T_{\text{вх}} + \Delta T_{\text{ад}} \cdot x_{\text{вых}}^{\text{ср}}$ ($x_{\text{вых}}^{\text{ср}}$ — степень превращения, $T_{\text{вых}}^{\text{ср}}$ — средняя температура на выходе). Автотермичность циклического режима обеспечивается только за счет тепла экзотермической химической реакции превращения примесей, содержащихся в очищаемом газе.

Основные достоинства нестационарного способа осуществления гетерогенных каталитических реакций заключаются в следующем [148, 150, 151]:

1. Автотермичность нестационарного процесса достигается при минимальном адиабатическом разогреве смеси (порядка 15°C).

2. В слое катализатора достигается полное превращение реагирующих компонентов (или равновесие в случае обратимых реакций).

3. Колебания концентрации горючих примесей, температуры входного потока и его объемного расхода не оказывают существенного воздействия на основные параметры нестационарного режима в реакторе — максимальную температуру и степень превращения — вследствие достаточно большой тепловой емкости контактного узла.

4. Теплообмен происходит в самом слое катализатора, который не только ускоряет реакцию, но и обеспечивает регенерацию тепла.

5. При переработке газовых смесей, адиабатический разогрев которых превышает $100\text{--}150^\circ\text{C}$ (что эквивалентно содержанию органических веществ $3\text{--}5\text{ г/м}^3$), нестационарные установки могут стать источником вторичных энергоресурсов в виде пара, горячей воды, горячих газов и т. д., получаемых за счет утилизации тепла в зоне максимальных температур.

6. В нестационарном режиме хорошее приближение к теоретически найденным оптимальным условиям проведения обратимых экзотермических реакций достигается без промежуточных теплообменников. В случае достаточно близкого приближения к теоретически найденным оптимальным условиям проведения обратимых экзотермических процессов каталитический процесс может быть существенно упрощен и вместо многостадийного сделаться одностадийным.

3. Применение каталитических методов для очистки газов от токсичных соединений

а) Оксиды азота

Из всех возможных способов очистки отходящих газов от оксидов азота в настоящее время наиболее широко распространены каталитические методы, так как они требуют относительно низких капитальных и эксплуатационных затрат, позволяют применять сравнительно простые конструкции и в то же время обладают высокой эффективностью [152].

Из каталитических методов, не вышедших пока за пределы лабораторий, весьма привлекательным представляется способ прямого разложения NO_x на молекулярный азот и кислород. Однако этот способ не применим к кислородсодержащим газам. Изучение каталитической активности [40] оксидов металлов в реакции разложения NO_x на азот и кислород показало, что во всех случаях реакция замедляется кислородом [153].

Промышленно освоенные каталитические методы восстановления NO_x условно можно разделить на две основных группы: 1) высокотемпературное восстановление, которое протекает только в бескислородной среде при использовании в качестве восстановителя горючих газов; 2) селективное каталитическое восстановление (СКВ), особенностью которого является взаимодействие используемого восстановителя с оксидами азота в присутствии кислорода.

Для высокотемпературного восстановления оксидов азота применяют водород, оксид углерода, пары керосина, нефтяной и природный газы [154]. Оксиды азота восстанавливаются до азота, другими продуктами реакции могут быть вода и диоксид углерода. В качестве катализаторов высокотемпературного восстановления используются металлы на носителях. Чаще всего активными компонентами служат Pt, Pd, медно-хромовые сплавы [155]. Температура процесса обычно составляет 300—500°С [154]. Восстановление протекает только в бескислородной атмосфере, поэтому первой стадией является «выжигание» кислорода. Так как содержание оксидов азота в большинстве случаев не превышает 0,2 об.%, то расход горючих газов практически определяется лишь содержанием кислорода в дымовых газах. При каталитическом «выжигании» 3—8 об.% кислорода температура газа возрастает на 400—1000 К [154]. Недостатками рассматриваемого метода являются высокая начальная температура реакции, значительный расход восстановителя на удаление кислорода, затраты на утилизацию тепла отходящих газов и необходимость поддержания определенного температурного режима процесса, возможность присутствия оксидов углерода в отходящих газах вследствие использования восстановительной атмосферы [152, 154, 155].

При селективном каталитическом восстановлении оксидов азота восстановитель взаимодействует с NO_x в присутствии кислорода. В промышленных условиях в качестве восстановителя широко применяют NH_3 [156, 157]. Помимо газообразного аммиака в процессах СКВ могут использоваться также выделяющие его реагенты: различные органические соединения азота или продукты разложения соответствующих солей [158]; соединения с амино- или иминогруппами [159]; водные растворы аммиака [160].

Активность катализаторов в реакциях восстановления аммиаком убывает в ряду [154]: $\text{Pt} > \text{MnO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CoO}_3$.

В промышленности для селективного восстановления оксидов азота аммиаком в основном применяют ванадийсодержащие катализаторы [157]. Пентоксид ванадия (V_2O_5), нанесенный либо на Al_2O_3 , либо на TiO_2 , обладает высокой активностью при относительно низких температурах (<400°С) и высокой устойчивостью к воздействию оксидов серы, что очень важно при обезвреживании серосодержащих газов тепловых электростанций [161]. Предпринимаются попытки создания промышлен-

Технические характеристики промышленных установок для каталитического обезвреживания газов в нестационарном режиме

Показатель	Окисление SO_2 в SO_3 [183]	Очистка от органических соединений	Очистка от NO_x селектив- ным восста- новлением
Объем газов на очистку, тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$	35,0	1,0	10—11
Концентрация удаляемых примесей на входе	2 об. %	0,5—0,7 г/ м^3 (метанол, фенол, формальдегид)	4—15 г/ м^3
Температура на входе, $^{\circ}\text{C}$	30—40	15—20	30—40
Максимальная температура в слое катализатора, $^{\circ}\text{C}$	480—550	400—550	300—450
Степень превращения (очистки), %	95—97	метанол — 99,9; формаль- дегид — 99,6; фенол — 97,0	98—99
Время между переключениями, мин	20	30—45	5—25

ных катализаторов СКВ на основе оксидов железа и хрома [162, 163], цеолитов [163—165], платины и рутения [162].

Метод СКВ применяют главным образом для очистки газов от NO_x в производстве азотной кислоты и при сжигании топлива. Применение метода СКВ для очистки газов ТЭС имеет ряд особенностей, связанных с запыленностью газов, содержанием в них серы и высокой температурой. Очистку запыленных газов проводят на катализаторах с керамической сотовой структурой (блоках) при высоких линейных скоростях — до 60 м/с [166]. Катализаторы такой структуры имеют стенки одинаковой толщины и образуют по всей длине слоя каналы с гидравлическим диаметром от 2 до 30 мм. Пористость подобного блока составляет 50—80%. Иногда вместо керамических блоков активный компонент наносят на поверхность металлических пластин [167] или теплообменных трубок [168].

В ходе работы каталитических реакторов селективного восстановления NO_x происходит снижение активности катализаторов как за счет блокирования активной поверхности пылью и эрозионного износа блоков, так и за счет отложения солей (сульфитов, сульфатов, нитратов). Для частичной регенерации катализатора периодически поднимают температуру на входе в слой [169, 170] или вводят в реактор вещества (спирты, кетоны, альдегиды и др.), способствующие разложению солей [171]. Аммонийные соли, например, разлагают, удаляя катализатор из реактора и регенерируя его в отдельных аппаратах [172—175]. Сульфаты удаляют путем промывки катализатора различными водными растворами [162].

Основными направлениями повышения экономичности процессов СКВ на ТЭС являются снижение энергозатрат и увеличение срока службы катализатора. Для повышения экономичности в настоящее время применяют вращающиеся теплообменники. Отходящие дымовые горячие газы с температурой 350—400 $^{\circ}\text{C}$ смешивают с аммиаком и подают далее на вращающийся пластинчатый реактор — теплообменник. После прохождения через реактор-теплообменник из очищенных от NO_x газов удаляют пыль и диоксид серы. Свежий воздух для горения поступает в это время в другую половину аппарата, где он подогревается и затем подается в печь. Вращение теплообменника регулируют таким образом, чтобы во всем его объеме поддерживалась почти постоянная температура [1].

Благоприятные условия эксплуатации катализатора создаются, конечно, при размещении систем СКВ после устройств для пыле- и сероочистки дымовых газов. В этом случае можно применять значительно меньше катализатора, а срок его службы увеличивается до 5 лет против 1—3 лет при работе на запыленных газах [176]. Однако значительные эксплуатационные и капитальные затраты на подогрев газов после серо-

очистки до 300—350°С сдерживают пока широкое промышленное применение таких способов. Стремлением уменьшить энергозатраты вызвано применение в последние годы при реализации метода СКВ регенеративных теплообменников [162, 164, 165, 177].

При использовании реверс-процесса для очистки газов от оксидов азота катализатор размещают между слоями инертного материала [178—180]. Аммиак для восстановления оксидов азота вводят таким образом, чтобы практически исключить образование нитрит-нитратов аммония. Некоторые технологические характеристики промышленного процесса приведены в таблице. При широком варьировании начального содержания оксидов азота и при 15%-ном избытке аммиака относительно стехиометрически необходимого его количества степень превращения оксидов азота составляла не менее 98% при практически полном превращении аммиака. Максимальные температуры в реакторе находились в интервале 350—450°С.

Тепла, выделявшегося для восстановления аммиаком NO_x в смеси, содержащей 1 г/м³ оксидов азота, достаточно для разогрева смеси на 7—10°С. Этого хватает, чтобы провести процесс на блочных катализаторах в автотермическом режиме. Автотермичность процесса на зернистых катализаторах обеспечивается при начальной концентрации NO_x 1,5—2 г/м³.

б) Диоксид серы

Диоксид серы, концентрация которого составляет не менее 0,5—0,7 об.% в отходящих дымовых газах, улавливают в подавляющем большинстве случаев абсорбционно-химическими методами [1, 14, 16]. При концентрации SO_2 более 1 об.% экономически оправдана утилизация его в виде серной кислоты или элементарной серы. Для получения кислоты диоксид серы окисляют на катализаторе до SO_3 , который поглощают раствором серной кислоты в скруббере [12, 181, 182]. Обычно в серную кислоту перерабатывают отходящие газы печей выплавки цветных металлов с концентрацией SO_2 от 4 до 11% [181]. Цветная металлургия составляет около 24% всей серной кислоты, производимой в СССР [12].

Окисление диоксида серы в промышленности осуществляют на ванадиевых катализаторах. Активный компонент имеет сложный состав, в первом приближении можно считать, что он состоит из сульфо- и пиросульфованадатов калия, растворенных в избытке пиросульфованадата калия. В условиях реакции активный компонент находится в расплавленном состоянии на поверхности твердого носителя, обычно кремнезема. Жидкое состояние активного компонента предопределяет протекание реакции в объеме расплава после предварительного растворения газобразных компонентов [145]. Как правило, окисление проводят в многополочных реакторах с промежуточным теплоотводом. Образовавшийся триоксид серы абсорбируют, получая товарную серную кислоту. При начальных концентрациях SO_2 более 5 об.% целесообразно использовать метод двойного контактирования — двойной абсорбции, что позволяет утилизировать 99,5—99,9% серы и добиться такого же содержания SO_2 на выходе, как после химической очистки, т. е. 0,02—0,05% [12]. Сложность и дороговизна производства серной кислоты связаны с существенной обратимостью процесса $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ в области температур 400—600°С, где ванадиевые катализаторы проявляют приемлемую активность.

Для получения серной кислоты из газов с концентрацией SO_2 менее 3—3,5% в многополочных аппаратах требуется либо постоянно подогревать газы до 400—450°С, либо «подкреплять» разбавленный газ диоксидом серы, получаемым путем сжигания серы в токе воздуха [182], или отходящими газами автогенных процессов, содержащими более 11 об.% SO_2 [183].

Каталитическое окисление SO_2 в нестационарном режиме на традиционном ванадиевом катализаторе существенно упрощает и удешевляет

процесс [178, 184]. Этот метод позволяет понизить металлоемкость контактного узла в 1,5–5 раз, уменьшить гидравлическое сопротивление в 1,5–2 раза, уменьшить общие капитальные затраты на 30–80%, снизить себестоимость серной кислоты на 5–20% по сравнению с существующим способом. Он не требует затрат топлива на подогрев смеси при переработке газов с содержанием SO_2 более 0,6%, а при содержании диоксида более 4–5% позволяет получить дополнительное тепло.

Особенностью нестационарного метода окисления SO_2 в SO_3 является возникновение по длине слоя катализатора области, где температура понижается (см. рис. 2). Это обеспечивает возможность реализации температурного режима, близкого к теоретически оптимальному для обратимых экзотермических процессов, позволяет сократить число слоев катализатора и практически освободиться от промежуточных теплообменников в промышленном реакторе. Эксплуатация промышленных реакторов [185–187], работающих в режиме периодического реверса смеси, показала, что они легко управляются, стабильно перерабатывают газы, концентрации диоксида серы в которых изменяются на порядок, сохраняют рабочие температуры при остановке процесса даже на несколько суток. Следует отметить, что при начальных концентрациях диоксида серы менее 2,5–3% на однослойном реакторе удается добиться степени превращения SO_2 в SO_3 97–98%. Технические характеристики одного из промышленных контактных аппаратов окисления SO_2 в SO_3 на основе реверс-процесса приведены в таблице. По основным технологическим показателям (степень очистки, максимальные температуры) экспериментальные данные, полученные на промышленных установках, удовлетворительно согласуются со значениями, рассчитанными на основании математических моделей нестационарных процессов [148].

в) Сероводород

Сероводород, содержащийся в кислых газах переработки нефти и природного газа, служит одним из главных источников получения серы [188]. Обычно для извлечения серы применяют процесс Клауса. По этому методу газ, содержащий преимущественно сероводород, и диоксид углерода, окисляется при высоких температурах в печи Клауса воздухом или кислородом с образованием элементарной серы, диоксида серы, а также некоторого количества COS и CS_2 . Воздух (или кислород) подают в таком количестве, чтобы на выходе из печи обеспечивалось соотношение концентраций $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2=2$. Конверсия сероводорода в серу достигает 60–70%. Далее смесь охлаждают, конденсируют и отделяют серу, а газы подвергают каталитическому превращению с использованием в качестве катализаторов активного оксида алюминия, бокситов, диоксида титана и др. [189, 190]. На катализаторах протекает обратимая экзотермическая реакция $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Равновесная степень превращения быстро растет с понижением температуры. Однако при низких температурах образующаяся сера конденсируется, блокируя и тем самым дезактивируя катализатор. В связи с этим процесс проводят в несколько каталитических стадий с промежуточным охлаждением и отделением серы.

В двустадийном процессе достигается степень извлечения серы до 96% (суммарная с извлечением серы в печи Клауса), в трехстадийном — до 98%. Для достижения более высоких показателей применяют различные достаточно дорогие процессы доочистки хвостовых газов: дожигание, в том числе и каталитическое, до SO_2 с последующей переработкой или сбросом в атмосферу; гидрирование до H_2S с последующей переработкой в серу; получение серы по методу Клауса, но в специфических условиях [191–195]. Наибольшее распространение получили схемы «сухой» доочистки газов, основанные на проведении реакции Клауса при температурах ниже точки росы образующейся серы [191]. Процесс обычно осуществляют следующим образом. Реакцию проводят при 120–135°С; это обеспечивает высокую степень превращения, однако образующаяся сера

конденсируется в порах катализатора (оксида алюминия). После заполнения слоя катализатор регенерируют при 300–350°С, регенерация сопровождается выделением и последующей конденсацией серы. Для обеспечения непрерывности процесса его ведут в нескольких параллельных реакторах, каждый из которых работает поочередно в режимах катализа — адсорбции серы, регенерации и охлаждения. К 1986 г. в мире уже эксплуатировалось около 70 промышленных установок «сухой» доочистки, обеспечивающих среднюю степень извлечения H_2S 99–99,5% [191].

Альтернативой «сухим» методам служат активно развивающиеся жидкофазные методы доочистки хвостовых газов процесса Клауса [191–193], однако их широкому промышленному применению препятствуют высокие капитальные затраты, образование кислых стоков и низкое качество образующейся серы [194].

Нестационарный способ производства серы на основе метода Клауса в неподвижном слое катализатора в режиме периодического реверса смеси [196, 197] позволяет значительно сократить капитальные и энергетические (эксплуатационные) затраты.

Процесс осуществляют следующим образом. В предварительно нагретый слой катализатора подают исходную газовую смесь с низкой температурой (120–160°С). При этом в реакционной зоне конденсируется образующаяся сера, которая подавляет активность катализатора вплоть до его полной дезактивации. После ввода смеси в «свежий» слой начальные участки слоя постепенно дезактивируются, а реакционная зона медленно смещается в глубь слоя в направлении фильтрации газа. Так образуется движущийся «фронт конденсации серы» и связанные с ним температурный и концентрационный фронты. Через некоторое время направление движения реакционной смеси меняют на обратное. При этом аналогичный фронт конденсации начинает двигаться с противоположной стороны, а сконденсировавшаяся там ранее сера подвергается испарению за счет тепла реакции. Применение различных модификаций реверс-Клаус-процесса позволяет достигать степеней очистки газа от H_2S выше 99%.

Иногда целесообразно утилизировать диоксид серы из богатых сернистых газов в виде элементарной серы [188–190]. Обычно для этого применяют термическое восстановление SO_2 различными восстановителями (углерод, CO , CH_4 , H_2 , углеводороды) с последующим проведением каталитической реакции Клауса между SO_2 и H_2S . Восстановление SO_2 проводят как с использованием твердых катализаторов [198], так и некаталитическим способом в гомогенной фазе [199].

Утилизация SO_2 из металлургических газов может быть осуществлена посредством разработанного в Институте катализа СО АН СССР метода жидкофазной сероочистки [200, 201], основанного на жидкофазном восстановлении диоксида серы сероводородом. Химический сорбент, рециркулирующий в процессе, представляет собой водный раствор аммиачно-фосфатных солей и гомогенного катализатора на основе растворимых солей кремния или алюминия, существенно ускоряющего восстановление SO_2 сероводородом по сравнению с известными жидкофазными методами [201].

г) Органические соединения

Очистка газов от органических соединений заключается в окислении примесей до углекислого газа и воды. Каталитические методы широко применяются для обезвреживания отходящих газов производства синтетических волокон [202–204], газовых выбросов предприятий нефтепереработки и нефтехимии [205, 206], вентгазов покрасочных и сушильных отделений [207–209], в производстве электротехнических изделий [206, 210]. Как свидетельствуют обзорные материалы [147, 211–214], область применения каталитических методов обезвреживания непрерывно расширяется.

Для каталитического дожигания токсичных примесей применяют как катализаторы, содержащие драгметаллы (Pt, Pd) [215, 216], так и катализаторы на основе оксидов меди, хрома, кобальта, железа, сложных оксидных систем (хромитов, ферритов, кобальтитов и т. д.) [213]. Подробные данные об отечественных катализаторах обезвреживания приведены в [217]. В зависимости от природы токсичных компонентов в газах применяют различные катализаторы.

Каталитическим окислением можно удалять из газовых смесей не только углеводороды и оксид углерода, но и азотсодержащие [218, 219] и галогенсодержащие органические соединения [220, 221]. При удачном подборе катализаторов и условий осуществления процесса азотсодержащие примеси удается окислить до элементарного азота, CO_2 и воды [218], а хлорсодержащие — до HCl , который связывают щелочью [221].

Температура газов на входе в слой катализатора, необходимая для обеспечения глубоких степеней очистки, изменяется от 160–200°С при очистке газов от формальдегида на платинусодержащих катализаторах [206, 213] до 400–600°С при освобождении газов от изопропилбензола и паров битума на оксидных катализаторах [206].

Совершенствование каталитических процессов дожигания происходит в направлении создания катализаторов, способных проводить окисление при низких температурах. Например, предложены катализаторы окисления CO в CO_2 при 30°С [222]. Для понижения температуры окисления углеводородов в очищаемый газ вводят в качестве окислителя озон [223, 224]. Активно развивается адсорбционно-каталитический метод [225–228], который заключается в адсорбции токсичных соединений (например, стирола [228]) на различных катализаторах (цеолитсодержащем [225], хромите меди [226], марганцевом [228]) с последующим окислением примесей при подъеме температуры на входе.

Для обезвреживания концентрированных газовых выбросов используют двустадийный процесс с промежуточным теплоотводом и допревращением примесей на втором слое катализатора [147, 229–232]. На каждой стадии могут применяться разные катализаторы, окисляющие разные примеси.

Совершенствование каталитических процессов заключается также в увеличении степени рекуперации тепла при использовании теплообменников с турбулизацией потока [233]. Это позволяет увеличить рекуперацию тепла до 80–85% и соответственно понизить затраты топлива.

Очистка отходящих газов промышленных производств от различных органических веществ и CO в режиме периодического реверса смеси через неподвижный слой катализатора [234–237] обеспечивает по сравнению с традиционным стационарным способом: а) снижение капитальных затрат на создание установок в 1,5–3 раза; б) уменьшение себестоимости очистки газов в 1,5–2 раза; в) автотермичность процесса в условиях непостоянного и низкого (в среднем около 0,5 г/м³) содержания токсичных примесей; г) получение высокопотенциального тепла при обезвреживании газов, содержащих более 3 г/м³ токсичных примесей, что может даже обеспечить рентабельность обезвреживания.

Для очистки нестационарным методом низкоконтрированных газов, когда адиабатический разогрев смеси ($\Delta T_{\text{ад}}$) при полном превращении вредных веществ в CO_2 и воду не превышает 15°С, предложено [235] вводить в очищаемый газ дополнительно топливо в минимальном количестве, обеспечивающем вместе с токсичными компонентами необходимый разогрев. Такой процесс был разработан для обезвреживания отходящих газов покрасочных и сушильных отделений.

В отличие от обратимых реакций окисления диоксида серы и Клауса, окислительные реакции, приводящие к освобождению газов от органических соединений, протекают необратимо до воды и углекислого газа. Это позволяет вести очистку газов в нестационарном режиме при максимальных температурах без затрат топлива и с минимальной загрузкой катализатора.

Технические показатели одной из промышленных установок для очистки газов от органических соединений приведены в таблице.

На основе реверс-процесса разработаны и реализованы в промышленности нестационарные каталитические способы очистки газов от основных промышленных газообразных загрязнителей — NO_x , SO_2 , углеводородов. Эффективность нестационарного способа подтверждается интенсивным развитием работ в данном направлении как в СССР, так и за рубежом [238—243].

VIII. НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Если устранение нежелательных примесей в газах происходит в результате осуществления практически необратимой химической реакции, роль которой является определяющей по сравнению с другими процессами, то такие методы очистки будем называть химическими. С этой точки зрения, методы очистки отходящих газов от SO_2 с использованием известки или известняка, например, чаще всего относят к абсорбционным, так как определяющей операцией являются в данном случае процессы в абсорбционном скруббере. Химические методы очистки основаны, прежде всего, на химическом преобразовании токсичных соединений в безвредные (менее токсичные) или на активации химических реакций. Целесообразно отнести к ним и радиационно-химические методы, основанные на использовании ускоренных электронов [244—247]. В ряде случаев для активации химических реакций полезно вводить в очищаемые газы озон [162, 248, 249]. Ниже приведены примеры использования химических методов очистки в промышленности.

Очистка газов от NO_x заключается в восстановлении примесей до N_2 и H_2O . Гомогенное восстановление NO_x аммиаком протекает в основном при 900—1000°С. При более высоких температурах существенно возрастает скорость окисления аммиака в оксиды азота, что снижает степень очистки. Основным разработчиком данного процесса считается американская фирма «Эксон» [250]. В настоящее время средняя степень очистки газов от NO_x по данному методу не превышает 60—70% [152, 251, 252]. Главными путями увеличения эффективности процесса являются совершенствование систем смешения небольших количеств аммиака с горячими (900—1000°С) дымовыми газами [253], что позволяет поднять степень очистки до 80—90%, и поиск новых восстановителей, позволяющих расширить температурный интервал осуществления процесса [254]. Так, предложено использовать для восстановления мочевины и вести процесс при 600—1100°С [254].

Под действием потока электронов химические превращения в газах значительно ускоряются. Этот метод пригоден преимущественно для очистки дымовых газов ТЭС от NO_x и SO_2 [244—247]. Сначала поток дымовых газов очищают от золы, затем подают аммиак, и газовую смесь подвергают облучению. В результате из аммиака, оксидов азота и серы образуется сухой порошок — смесь солей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. После отделения солей (например на электрофильтре или рукавном фильтре) газ выбрасывают через дымовую трубу, а смесь солей используют в качестве удобрения. Мощность самой крупной установки, действующей в США, равна 32 тыс. м³/ч. Основными достоинствами метода являются его простота и отсутствие вторичных загрязнителей, включая сточные воды. Обычно достигается степень очистки от NO_x 70—90% [244, 245]. Разрабатываются различные модификации метода: с рециклом очищенного газа [255], с облучением газа в две стадии, когда большая часть дозы поглощается на первом этапе [256]. Основным недостатком метода считаются значительные энергетические затраты. В последнее время появились свидетельства возможности лазерного облучения очищаемых газов [257]. Длину волны при этом выбирают так, чтобы в результате преимущественного поглощения излучения оксидами серы и азота происходила их диссоциация с выделением элементарной серы и N_2 .

Озонные методы применяют для обезвреживания дымовых газов от $\text{SO}_2(\text{NO}_x)$ и дезодорации газовых выбросов промышленных предприятий. Введение озона ускоряет реакции окисления NO до NO_2 и SO_2 до SO_3 [257]. После образования NO_2 и SO_3 в дымовые газы вводят аммиак и выделяют смесь образовавшихся комплексных удобрений (сульфата и нитрата аммония). Время контакта газа с озоном, необходимое для очистки от SO_2 (80–90%) и NO_x (70–80%), составляет 0,4–0,9 с. Энергозатраты на очистку газов озонным методом оценивают в 4–4,5% от эквивалентной мощности энергоблока, что является, по-видимому, основной причиной, сдерживающей промышленное применение данного метода [249].

Применение озона для дезодорации газовых выбросов основано на окислительном разложении дурнопахнущих веществ. В одной группе методов озон вводят непосредственно в очищаемые газы, в другой газы промывают предварительно озонированной водой. Применяют также последующее пропускание озонированного газа через слой активированного угля [257–261] или подачу его на катализатор [262–264]. При вводе озона и последующем пропускании газа через катализатор температура превращения таких веществ как амины, ацетальдегид, сероводород понижается до 70–80° С. В качестве катализатора используют как $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, так и оксиды меди, кобальта, железа на носителе [263]. Основное применение озонные методы дезодорации находят при очистке газов, которые выделяются при переработке сырья животного происхождения на мясо(жиро)комбинатах [249]. В СССР данный метод пока практически не применяется.

Для химического связывания SO_2 либо используют таблетированный материал (угольную крошку с добавлением извести), либо вводят порошкообразный известняк или доломит в угольную пыль при форсуночном сжигании топлива. Использование гранул с добавкой извести при соотношении $\text{C}:\text{S}=3:5$ уменьшает концентрацию диоксида серы в дымовых газах от сжигания топлива в колосниковых печах на 50–70% [34]. При сжигании угольной пыли с примесью известняка связывание SO_2 достигает 80% [30]. Аналогично происходит связывание SO_2 при вводе натриевых солей, причем в этом случае возможно использование более низких температур (110–150° С).

Для последующего отделения образовавшихся солей служат рукавные фильтры. К недостаткам этого метода относят недостаточно глубокую в ряде случаев степень очистки от SO_2 и растворимость образующихся солей [1].

Пока не нашла адекватного объяснения неодинаковая (различие в 5 раз) реакционная способность разных сортов известняка относительно SO_2 [30].

Химические методы позволяют осуществлять комплексную очистку газов от соединений различных типов. Примером может служить способ одновременной очистки газов от диоксида серы и углеводородов [265]. Для этого газ пропускают через слой горячего известняка при температуре, достаточной для крекинга углеводородов. Одновременно диоксид серы превращается в сульфид кальция. Регенерацию проводят кислородом, получая элементарную серу.

IX. БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Биохимические методы очистки основаны на способности микроорганизмов разрушать и преобразовывать различные соединения. Разложение веществ происходит под действием ферментов, вырабатываемых микроорганизмами в среде очищаемых газов. При частом изменении состава газа микроорганизмы не успевают адаптироваться для выработки новых ферментов и степень разрушения вредных примесей становится неполной. Поэтому биохимические системы более всего пригодны для очистки газов постоянного состава.

Биохимическую газоочистку проводят либо в биофильтрах, либо в биоскрубберах. В биофильтрах очищаемый газ пропускают через слой насадки, орошаемый водой, которая создает влажность, достаточную для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Поверхность насадки покрыта биологически активной биопленкой (БП) из микроорганизмов. Микроорганизмы БП в процессе своей жизнедеятельности поглощают и разрушают содержащиеся в воздухе вещества, в результате чего происходит рост их массы. Эффективность очистки в значительной мере определяется массопереносом из газовой фазы в БП и равномерным распределением газа в слое насадки. Такого рода фильтры используют, например, для дезодорации воздуха [11, 266]. В этом случае очищаемый газовый поток фильтруется в условиях прямотока с орошаемой жидкостью, содержащей питательные вещества. После фильтра жидкость поступает в отстойники и далее вновь подается на орошение.

В настоящее время биофильтры уже используют достаточно широко для очистки отходящих газов от аммиака, фенола, крезола, формальдегида, органических растворителей красочных и сушильных линий, сероводорода, метилмеркаптана и других сероорганических соединений. Степень очистки отходящих газов составляет 95–99% [267–269]. При нормальной эксплуатации после биофильтров наблюдается полная дезодорация дурнопахнущих соединений, например, метилмеркаптана и сероводорода. Гидравлическое сопротивление биофильтров составляет от 250 до 2000 Па, а среднее время контакта 10–25 с [266, 267].

Биоскрубберы — это абсорбционные аппараты, в которых орошающей жидкостью (абсорбентом) служит водная суспензия активного ила с микроорганизмами. Обычно очищаемый газ подается в скруббер снизу и проходит через насадку в противотоке к орошающему абсорбенту. Процессы разложения уловленных примесей протекают в реакторе-аэраторе. Для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов в систему непрерывно вводят необходимые питательные вещества. Биоскрубберы находят применение для очистки отходящих газов литейных производств, содержащих фенол, формальдегид, аммиак, синильную кислоту и продукты крекинга [267, 270], а также для очистки газов окрасочных цехов от бутилацетата, ксилола, спиртов [266].

Суммарное содержание примесей в газах, поступающих на очистку, может составлять 750–800 мг/м³ [266]. Производительность биоскрубберов достигает 300 тыс. м³/ч, время контакта обычно не превышает 10 с, а гидравлическое сопротивление равно 1000–1500 Па. Степень очистки достигает 75–98%.

Дальнейшее совершенствование систем биохимической газоочистки связано с интенсификацией процессов разложения уловленных примесей, чему способствует ввод мелкодисперсного активированного угля в орошающую жидкость [271]. В этом случае микроорганизмы оказываются адсорбированными на развитой внутренней поверхности угля [272–274]. Предпринимаются попытки интенсификации биохимической очистки путем наложения электрических полей на систему, содержащую активированный уголь [275].

Развитие методов биохимической очистки привело к созданию биофильтров с искусственно сформированной структурой и специально выращиваемой БП. Линейные скорости очищаемых газов в таких системах могут достигать 0,5–1,0 м/с, что почти в 80 раз выше, чем при использовании природных материалов. Самые крупные биофильтры такого типа эксплуатируются в ФРГ (70 тыс. м³/ч) [276]. Это направление наиболее применимо для очистки газов с низкой концентрацией примесей. В биоскрубберах широко используют полимерные материалы (полиэтилен, поливинилхлорид). Кроме ФРГ, биохимический метод газоочистки находит практическое применение в Японии [266, 277–279]. Биологические методы газоочистки рекомендованы для дезодорации отходящих газов ветсанутильзаводов, предприятий пищевой промышленности, станций очистки сточных вод и т. п. [277].

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время разработано и опробовано в промышленности большое количество различных методов очистки газов от основных техногенных загрязнителей — NO_x , SO_2 , H_2S , оксида углерода, различных органических веществ. Укажем основные области применения этих методов и их современное состояние. Абсорбционные методы применяют в основном для улавливания кислотных компонентов из газовых выбросов (SO_2 , H_2S , HCl , SO_3 , NO_x , NH_3 и др.). В ряде случаев это позволяет получать полезные продукты — кислоты, соли. Для очистки газов от углеводородов этот метод на практике используют значительно реже, что обусловлено, прежде всего, высокой стоимостью абсорбентов. Общими недостатками абсорбционных методов являются образование жидких стоков и громоздкость аппаратного оформления.

Адсорбционные методы являются одним из самых распространенных в промышленности способов очистки газов. Их применение позволяет вернуть в производство ряд ценных соединений. При концентрациях примесей в газах более $2\text{--}5 \text{ г/м}^3$ очистка оказывается даже рентабельной. Основной недостаток адсорбционного метода заключается в большой энергоемкости стадий десорбции и последующего разделения, что значительно осложняет его применение для очистки многокомпонентных смесей.

Термические методы широко применяются для очистки отходящих газов от токсичных горючих соединений. Разработанные в последние годы установки дожигания отличаются компактностью и низкими энергозатратами. Применение термических методов эффективно для дожигания многокомпонентных и запыленных отходящих газов.

Основными направлениями развития каталитических методов являются создание дешевых катализаторов, эффективно работающих при низких температурах и устойчивых к различным ядам, а также разработка энергосберегающих технологических процессов с малыми капитальными затратами на оборудование. Наиболее массовое применение каталитические методы находят при очистке газов от оксидов азота, обезвреживании и утилизации разнообразных сернистых соединений, обезвреживании органических соединений и CO .

Конденсационные методы применяют в промышленном масштабе обычно при значительных концентрациях улавливаемых примесей. Для достижения необходимой глубины очистки после конденсации, как правило, необходимо использование каких-либо других методов, например, каталитических.

Развитие химических методов связано с поиском эффективных способов активации химических реакций газоочистки. Достаточно широкое промышленное применение получили методы гомогенного восстановления NO_x и озонные методы дезодорации дурнопахнущих соединений.

Опыт длительной эксплуатации биохимических установок, простота их технического обслуживания и аппаратного оформления позволяют рекомендовать данный способ для широкого применения, в первую очередь для очистки слабоконцентрированных газовых выбросов органических соединений. К недостаткам биохимических методов следует отнести, во-первых, низкую скорость биохимических реакций, что увеличивает габариты оборудования; во-вторых, специфичность (высокую избирательность) штаммов микроорганизмов, что затрудняет переработку многокомпонентных смесей; в-третьих, трудность переработки смесей переменного состава.

Промышленное применение мембранных методов сдерживается пока малой удельной производительностью мембран, низкой степенью очистки, необходимостью создавать большое избыточное давление, значительными габаритами оборудования, высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Совершенствование традиционных методов очистки (адсорбции, абсорбции, термического дожигания, конденсации) и развитие новых (ка-

талитических, мембранных, химических, биохимических) способствуют уменьшению капитальных и эксплуатационных (главным образом — энергетических) затрат на их осуществление. В большинстве случаев проблемы очистки отходящих газов от содержащихся в них примесей могут быть решены различными способами. Например, очистить газы от растворителей можно с помощью адсорбции, путем термического и каталитического окисления, биохимическим и абсорбционным методами, причем каждый из упомянутых способов позволяет добиться практически любой глубины очистки. В каждом конкретном случае выбор способа обезвреживания является экономической задачей. Нет методов плохих и хороших. Есть методы дорогие и дешевые.

ЛИТЕРАТУРА

1. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справ. изд. Ч. 1./Под ред. С. Калверта, Г. М. Инглунда. М.: Металлургия, 1988. 760 с.
2. Беляков Б. П., Исаков И. Г., Шейко В. А. Термические методы обезвреживания промышленных газообразных выбросов. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1983. 21 с.
3. Белосельский Б. Г.//Энергия. 1986. № 10. С. 44.
4. Энергетика и окружающая среда/Под ред. Н. Г. Залогина и др. М.: Энергия, 1979. 352 с.
5. Стырикович М. А., Синяя Ю. В.//Вестн. АН СССР. 1986. № 4. С. 46.
6. Hiroshi K., Shigeru N., Mosayki H.//Mod. Power Syst. 1985. № 5. P. 56.
7. Котлер В. Р. Оксиды азота в дымовых газах котло. М.: Энергоатомиздат, 1987. 144 с.
8. Oppenberg R.//Gas Wärme Ind. 1988. В. 37. S. 69.
9. Cossman R., Martin H.//Ibid. 1988. В. 37. S. 69.
10. Котлер В. Р. Снижение выбросов оксидов азота котлами ТЭЦ при сжигании органического топлива. Сер. Котельные установки и водоподготовка (Итоги науки и техники). М.: Изд-во ВИНТИ, 1987. Т. 7.
11. Heck G., Müller G., Ulrich M.//Chem. Ing. Techn. 1988. В. 60. S. 286.
12. Васильев Б. Т., Отвагина Н. И. Технология серной кислоты. М.: Химия, 1985. 384 с.
13. Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности/Под ред. В. М. Олевского. М.: Химия, 1985. 400 с.
14. Кропп Л. И., Новоселов С. С. Пути сокращения выбросов двуокиси серы с дымовыми газами ТЭС. М.: ВИПКэнерго, 1986. 56 с.
15. Справочник азотчика. Т. 1. М.: Химия, 1986. 512 с.
16. Kaminski W.//Chem. Ing. Techn. 1983. В. 55. S. 667.
17. Менковский М. А., Яворский В. Т. Технология серы. М.: Химия, 1985.
18. Schoenmakers H.//Chem. Ind. 1984. В. 36. S. 420.
19. Заявка 4304484 ФРГ//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 5.
20. А. с. 1244169 СССР//Б. И. 1986. № 26. С. 108.
21. Заявка 3221795 ФРГ//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 18.
22. А. С. 1378889 СССР//Б. И. 1988. № 9. С. 21.
23. Пат. 4493818 США//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 18.
24. Пат. 3534677 ФРГ//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 1.
25. Заявка 59-26324 Япония//Методы очистки отходящих промышленных газовых от органических соединений. Аннотированный указатель изобретений 1983—1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 119.
26. Заявка 59-20370 Япония//Там же. С. 119.
27. Заявка 59-44089 Япония//Там же. С. 120.
28. Заявка 62-5008 Япония//Там же. С. 125.
29. Гладкий А. В. Простые методы очистки от диоксида серы дымовых газов электро-станций без утилизации уловленных продуктов. М., 1988. 27 с.
30. Кошелев А. А., Ташихина Г. В., Чебаненко Б. Б. и др.//Экологические проблемы энергетики. Новосибирск: Наука, 1989. 322 с.
31. Jüntgen H., Richter E.//Brenstoff-Wärme-Kraft. 1985. В. 37. № 6. S. 163.
32. Končar-Dur Ctevic S., Cavic B.//Hemijaska Industrija. 1984. V. 38. № 6. P. 163.
33. Muramatsu K., Shimizu T., Shinoda N., Tatani A.//Chem. Econ. Eng. Rev. 1984. V. 16. № 11. P. 15.
34. Лазарев В. И. Очистка отходящих газов за рубежом. М.: Изд-во ВИНТИ, 1988. 19 с.
35. Stoll R. D., Röper S.//Erdol, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1982. В. 35. S. 380.
36. Becker H., Linde G.//Linde Ber. Techn. Wiss. 1985. В. 57. S. 1/11.
37. Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 656 с.
38. Степанова Н. Б., Миловицова Л. Н.//Хим. пром-сть за рубежом. 1982. № 8. С. 1.
39. Brauer H.//Chem. Ing. Techn. 1985. В. 57. S. 650.
40. Кельцев Н. В. Основы абсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 313 с.
41. Кинхле Х., Бадер Э. Активные углы и их промышленное применение. Л.: Химия. 1984. 95 с.
42. Адсорбенты и абсорбционные процессы в решении проблемы охраны природы. Кишинев: Штиинца, 1986. 146 с.

43. Заявка 32055505 ФРГ//Аннотированный указатель изобретений 1983-1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 38.
44. Пат. 4689054 США//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 10.
45. *Straub H.-J.*//*Straub-Reinhalt der Luft*. 1976. В. 36. S. 311.
46. *Riguaris H.-P., Leitgeb P.*//*Chem. Ing. Techn.* 1985. В. 57. S. 843.
47. Пат. 4515605 США//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 24.
48. Пат. 4650500 США//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 2.
49. Заявка 3205451 ФРГ//Аннотированный указатель изобретений 1983—1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 37.
50. Пат. 4472177 США//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 10.
51. Пат. 4475929 США//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 12.
52. *Кисаров В. М., Фишер Р. Я.* Пути интенсификации адсорбционных процессов в газоочистке и рекуперации растворителей. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1987. 31 с.
53. *Бегун Л. Б., Траченко В. И.* Адсорбционная очистка газовых выбросов от органических соединений. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1985. 26 с.
54. *Krishnaiah K., Pydisetty V., Varma Y. B. G.*//*Chem. Eng. Sci.* 1982. V. 37. P. 1371.
55. *Krishnaiah K., Varma Y. B. G.*//*Can. J. Chem. Eng.* 1982. V. 60. P. 346.
56. Заявка 3346176 ФРГ//ИСМ. 1986. Вып. 16. № 2.
57. Заявка 60-10772 Япония//Аннотированный указатель изобретений 1983-1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 56.
58. Заявка 3511759 ФРГ//Там же. С. 49.
59. *Burrow S. S.*//*Proc. Eng.* 1981. V. 62. № 9. P. 74.
60. *Kenson R. E.*//*Environmental. Progr.* 1985. V. 4. P. 161.
61. *Параскевова К. Ф., Власов Л. Г., Ермоленко И. Н.*//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 10. С. 281.
62. *Власов Л. Г., Трушина Т. М., Бочарова Т. П.*//Там же. 1985. Т. 58. № 3. С. 656.
63. *Зверев М. П.* Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.
64. Пат. 4504290 США//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 21.
65. Пат. 4737164 США//Аннотированный указатель изобретений 1983—1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 34.
66. Заявка 60-2088 Япония//Там же. С. 56.
67. Заявка 3232134 ФРГ//ИСМ. 1984. Вып. 16. № 18.
68. Заявка 3533313 ФРГ//Аннотированный указатель изобретений 1983-1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 50.
69. Пат. 56129606 Япония//Б. И. 1983. № 12. С. 43.
70. Пат. 32089774 Великобритания//Б. И. 1988. № 43. С. 68.
71. Пат. 167609 Нидерланды//Б. И. 1985. № 17. С. 27.
72. *Солодовник В. Д.* Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. 200 с.
73. *Шамриков В. М., Малкаман В. И., Косарева Г. М. и др.* Журн. прикл. химии. Т. 57. № 7. С. 1506.
74. *Степанов А. С.* Способы очистки от ртути отходящих газов различных производств. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1986. 17 с.
75. *Кисаров В. М.*//Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 223.
76. *Чернышев А. К., Караваев М. М.*//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. С. 48.
77. *Knoblauch K., Bachter E., Jüntgen H.*//*Chem. Ing. Techn.* 1985. В. 57. S. 239.
78. *Jüntgen H., Richter E.*//*Brenstoff-Wärme-Kraft*. 1985. В. 37. № 9. S. 8.
79. Заявка ФРГ 3410762//ИСМ. 1986. Вып. 16. № 9.
80. Заявка 2139111 Великобритания//Аннотированный указатель изобретений 1983—1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990.
81. Пат. США 4555351//ИСМ. 1986. Вып. 16. № 17.
82. Пат. США 4504285//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 21.
83. Заявка ФРГ 3440781//ИСМ. 1987. Вып. 18. № 2.
84. *Schneider K., Van Gassel T. J.*//*Chem. Ing. Tech.* 1984. В. 56. S. 514.
85. *Werner D.*//*Ibid.* 1981. В. 53. S. 73.
86. *Anlagen und Apparate für die Distillation Rectification, Sorption, Permeation und Extraktion*//*Ibid.* 1988. Bd. 60. S. 956.
87. *Хванг С.-Т., Каммермейер Г. Х.* Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
88. *Боженко Е. И. и др.*//Пластмассы. 1983. № 2. С. 51.
89. *Калюжная Л. М., Иванова Г. Н., Сафонов Н. П. и др.*//Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1985. № 22. С. 29.
90. *Hisashi O. et al.*//*Bull. Ist. Chem. Res. Kyoto Univ.* 1984. V. 62. P. 188.
91. *Разумовский Л. П., Арцис Н. И., Заиков Г. Е.*//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27. С. 892.
92. *Yoshio S.*//*Rep. Polymer Sci.* 1986. V. 43. P. 113.
93. *Li N. N., Long R. B.*//*AIChJ.* 1969. V. 15. P. 73.
94. *Тигина О. Н., Уваров Б. А.*//Лакокрасоч. материалы и их применение. 1988. № 2. С. 63.
95. Пат. 4519816 США//ИСМ. 1986. Вып. 16. № 3.
96. Пат. 4701187 США//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 15.
97. *Hünig W., Nentwig H., Gockel C.*//*Chem. Ing. Techn.* 1984. В. 56. S. 521.
98. *Снейшер В. А.* Обезвреживание промышленных выбросов дожиганием. М.: Энергоатомиздат, 1986. 168 с.

99. *Schneider H.*//Fette. Seifen, Astrichmittel., 1975. V. 77. P. 347.
100. *Хмыров В. И., Фисак В. И.* Термическое обезвреживание промышленных выбросов. Алма-Ата: Наука, 1978. 116 с.
101. *Hüning W.*//Chem. Ing. Techn. 1986. B. 58. S. 856.
102. А. с. 208869 СССР//Б. И. 1968. № 4. С. 26.
103. А. с. 1198325 СССР//Б. И. 1968. № 46. С. 153.
104. *Сигал И. Я.* Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. 312 с.
105. А. с. 424474 СССР//Б. И. 1984. № 40. С. 113.
106. *Воинов А. П., Куперман Л. И., Сушон С. П.* Паровые котлы на отходящих газах. Киев: Вища школа, 1983. 176 с.
107. *Шейко А. М., Исаков И. Г., Беляков Б. И.* Перспективы развития регенеративных аппаратов термического обезвреживания газовых выбросов. М.: ЦИНТИХИМ-НЕФТЕМАШ, 1986. 27 с.
108. *Stobbe L. K., Schneider H.*//Techn. Rund-Schau. 1982. V. 74. № 5. S. 25.
109. А. с. 1052790 СССР//Б. И. 1983. № 41. С. 124.
110. А. с. 1263335 СССР//Б. И. 1986. № 38. С. 28.
111. А. с. 1276879 СССР//Б. И. 1986. № 46. С. 133.
112. А. с. 1075056 СССР//Б. И. 1984. № 7. С. 124.
113. А. с. 1218255 СССР//Б. И. 1986. № 10. С. 207.
114. А. с. 1218256 СССР//Б. И. 1986. № 10. С. 107.
115. А. с. 1219877 СССР//Б. И. 1986. № 11. С. 186.
116. А. с. 1315739 СССР//Б. И. 1987. № 21. С. 162.
117. А. с. 1352154 СССР//Б. И. 1987. № 42. С. 128.
118. А. с. 1375905 СССР//Б. И. 1988. № 7. С. 159.
119. А. с. 1413360 СССР//Б. И. 1988. № 28. С. 154.
120. А. с. 1416802 СССР//Б. И. 1988. № 30. С. 157.
121. Заявка 2144528 Великобритания//Аннотированный указатель изобретений 1983—1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 180.
122. *Thermische Nachverbrennung jetzt wesentlich wirtschaftlicher*//Verfahrenstechnik. 1977. B. 11. S. 114.
123. А. с. 1312321 СССР//Б. И. 1987. № 19. С. 153.
124. *Кузнецов И. Е., Трошкая Т. М.* Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. М.: Химия, 1979. 344 с.
125. А. с. 1190149 СССР//Б. И. 1985. № 41. С. 164.
126. Пат. 4483832 США//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 14.
127. Заявка 2570805 Франция//Аннотированный указатель изобретений 1983—1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 154.
128. *Дмитриев В. И., Овчинников В. Г., Ромашев А. С. и др.*//Хим. пром-сть/1988. № 3. С. 145.
129. *Prudhon F., Mongin D.*//Reu. gen. therm. 1987. V. 26. P. 197.
130. А. с. 1395899 СССР//Б. И. 1988. № 18. С. 153.
131. Заявка 2164733 Великобритания. 1986.
132. Пат. 4615285 США//ИСМ. 1987. Вып. 98. № 8.
133. Заявка 3512922 ФРГ//ИСМ. 1987. Вып. 18. № 1.
134. Заявка 3513731 ФРГ//ИСМ. 1986. Вып. 95. № 11.
135. Заявка 3517183 ФРГ//ИСМ. 1987. Вып. 73. № 7.
136. Заявка 58-25928 Япония//Аннотированный указатель изобретений 1983-1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 161.
137. Пат. 4631183 США//ИСМ. 1987. Вып. 98. № 10.
138. Пат. 4602514 США//ИСМ. 1987. Вып. 98. № 5.
139. Пат. 4666696 США//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 5.
140. Пат. 4436936 США//ИСМ. 1984. Вып. 95. № 9.
141. Заявка 61-18087 Япония//Аннотированный указатель изобретений 1983-1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 164.
142. Пат. 4582004 США//ИСМ. 1987. Вып. 98. № 2.
143. Пат. 4711185 США//ИСМ. 1988. Вып. 98. № 9.
144. *Иванов В. М., Топтыгин М. И., Филиппов Г. А., Шимановский В. В.*//Пром. энергетика. 1982. № 2. С. 7.
145. *Боресков Г. К.* Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
146. *Саттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520 с.
147. *Kirchner K., Angele P.*//Verfahrenstechnik. 1981. B. 15. S. 914.
148. *Матрос Ю. Ш.* Нестационарные процессы в каталитических реакторах. Новосибирск, 1982. 258 с.
149. *Киселев О. В., Матрос Ю. Ш.*//Математическое моделирование каталитических реакторов/Под ред. Г. И. Марчука. Новосибирск: Наука, 1984. С. 25.
150. *Матрос Ю. Ш.* Каталитические процессы в нестационарных условиях. Новосибирск: Наука, 1987. 230 с.
151. *Матрос Ю. Ш., Носков А. С., Чумаченко В. А.*//Математическое моделирование каталитических реакторов/Под ред. Ю. Ш. Матроса. Новосибирск: Наука, 1989. С. 232.
152. *Сиддики А. А., Тенити Дж. У.*//Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1981. № 10. С. 136.
153. *Winter E. R. S.*//J. Catal. 1971. V. 22. P. 158.
154. *Власенко В. М., Самченко Н. П., Антрощенко В. И.* Катализ в азотной промышленности. Киев: Наук. думка, 1983. 200 с.
155. *Harrison B., Wyatt M., Gough K. G.*//Catalysis. 1982. V. 5. P. 127.

156. Van den Bleek C. M., van den Berg P.//J. Chem. Technol. Biotechnol. 1980. V. 30. P. 467.
157. Kötter M., Lintz H.-G., Weyland F.//Chem. Ing. Techn. 1986. B. 58. S. 617.
158. Заявка 3324668 ФРГ//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 8.
159. Заявка 58-1616 Япония//Аннотированный указатель изобретений 1981—1985. ГПНТБ СО АН СССР. 1986. С. 93.
160. Richard W.//Energie (BRD). 1986. B. 38. № 8. S. 42.
161. Bosch H., Jansen F.//Catal. Today. 1988. V. 2. P. 369.
162. Schod M., Semel J., Steiner R.//Chem. Ing. Techn. 1985. B. 57. S. 717.
163. Tiemann P.//Brenstoff-Wärme-Kraft. 1987. B. 39. S. 107.
164. Kolar J., Geis H.//Staub-Reinhaltluft. 1987. B. 47. № 9—10.
165. Müller K.//Brenstoff-Wärme-Kraft. 1985. B. 37. № 3. S. 85.
166. Пат. 3458428 США//ИСМ. 1983. Вып. 16. № 14.
167. Пат. 4455281 США//ИСМ. 1985. Вып. 16. № 5.
168. Заявка 55-40047 Япония//Аннотированный указатель изобретений 1981—1985. ГПНТБ СО АН СССР. 1986. С. 81.
169. Заявка 56-40629 Япония//Там же. С. 85.
170. Заявка 58-8890 Япония//Там же. С. 94.
171. Заявка 1577613 Великобритания//Там же. С. 63.
172. Заявка 57-6377 Япония//Там же. С. 88.
173. Заявка 1578547 Великобритания//Там же. С. 63.
174. Заявка 57-48958 Япония//Там же. С. 91.
175. Заявка 58-9693 Япония//Там же. С. 94.
176. Hiroshi K., Shigeru N., Masayuki H.//Mod. Power Syst. 1988. Nov. P. 56.
177. Заявка 3505349 ФРГ//ИСМ. 1986. Вып. 95. № 5.
178. Matros Yu. Sh., Noskov A. S., Chumachenko V. A. Goldman O. V.//Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 2061.
179. Bobrova L. N., Slavinskaya E. M., Noskov A. S., Matros Yu. Sh.//React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 37. P. 267.
180. Боброва Л. Н., Носков А. С., Матрос Ю. Ш., Славинская Е. М.//Хим. технология. 1989. № 5. С. 63.
181. Резницкий И. Г., Добросельская Н. П. Производство серной кислоты от отходящих газов. М.: Metallurgy, 1983. 144 с.
182. The Status of Sulphuric Acid Production Technology. Technical Review//Sulphur. 1987. № 191. P. 30.
183. Мечев В. В.//Цветные металлы. 1987. № 2. С. 13.
184. А. с. 994400 СССР//Б. И. 1983. № 5. С. 98.
185. Алентов П. Н., Матрос Ю. Ш., Бунимович Г. А.//Цветные металлы. 1986. № 9. С. 44.
186. Матрос Ю. Ш., Гольдман О. В., Бунимович Г. А. и др.//Там же. 1986. № 7. С. 46.
187. Matros Yu. Sh.//Sulphur. 1986. № 183. P. 23.
188. Менковский М. А., Яворский В. Т. Технология серы. М.: Химия, 1985. 328 с.
189. Авдеева А. В. Получение серы из газов. М.: Metallurgy, 1977. 176 с.
190. Еремина Г. А., Менковский М. А., Добросельская Н. Г. Получение элементарной серы из металлургических газов за рубежом. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1981. 37 с.
191. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1988. № 4. С. 52; № 7. С. 91.
192. Пат. 4315904 США//ИСМ. 1982. Вып. 51. № 11.
193. Пат. 4309402 США//ИСМ. 1982. Вып. 51. № 9.
194. Панов Г. Е., Петряшин Л. Ф., Лысяный Г. Н. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности. М.: Недра, 1986. 244 с.
195. Kerr R. K., Tabodinsky R. F., Sil S. P., Pilon T.//Gas J. 1982. V. 80. P. 230.
196. Матрос Ю. Ш., Загоруйко А. Н.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. С. 1424.
197. А. с. 911852 СССР//Б. И. 1984. № 46. С. 37.
198. Асенов А. Л., Дякова Е., Кострова М.//Хим. пром-сть. 1984. № 11. С. 676.
199. Большунов В. Г., Вилесов Н. Г., Левчик Н. Н.//Хим. технология. 1985. № 3. С. 33.
200. А. с. 1038278 СССР//Б. И. 1983. № 32. С. 78.
201. Пай С. П., Кундо Н. Н., Ермакова А. и др.//Совершенствование технологии утилизации газов автогенных процессов с получением серы и серной кислоты. М. ГИНЦ-ВЕТМЕТ. 1987. С. 86.
202. Климова Л. Л., Андреев В. П., Бычкова Л. Н. и др.//Химия и технология продуктов орган. синтеза. М.: ОНТИ, 1987. С. 46.
203. Басабанов В. П., Бровцева В. М., Кияшко А. В.//Хим. волокна. 1987. № 4. С. 52.
204. Шейн В. С., Ермаков В. И., Нохрин Ю. Г. Обезвреживание и утилизация выбросов и отходов при производстве и переработке эластомеров. М.: Химия, 1987. 272 с.
205. Комаровский Н. А., Мясоведов М. И., Баснер М. Е. и др.//Пром-сть синтез. каучука. 1979. № 2. С. 5.
206. Горюшкина Г. Н., Калинин Л. И., Малышева Л. И. и др. Каталитические методы очистки воздуха от органических веществ. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1977. 32 с.
207. Термическая и каталитическая очистка газовых выбросов в атмосферу. Киев: Наук. думка, 1984. 156 с.
208. Гликин М. А., Сорокина Л. И.//Каталитическая очистка газов. Новосибирск, 1981. С. 177.
209. Кунита Т.//Когай то тайсаку. 1986. Т. 22. С. 910.
210. Salvi G.//Rivista dei combustibili. 1983. V. 37. P. 304.
211. Börgen G. G.//Staub-Reinhaltung der Luft. 1985. B. 45. S. 316.

212. Каталитическая очистка газов. Материалы IV Всесоюз. конф. Ч. 1, 2. Алма-Ата: Наука, 1985.
213. Алхазов Т. Г., Марголис Л. Я. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия, 1985.
214. Met. Mater. Technol. 1984. V. 16. P. 16.
215. Попова Н. М., Лыдкова Г. М. Применение палладиевых катализаторов в процессах очистки выбросных газов. Алма-Ата: Наука, 1977. 81 с.
216. Торопкина Г. Н., Бровцева В. М., Калинин Л. И.//Каталитическая очистка газов. Ч. 1. Новосибирск, 1981. С. 34.
217. Промышленные катализаторы газоочистки. Вып. 1. Новосибирск, 1981. 54 с.
218. Исмаилов З. Р., Симонов А. Д., Керженцев М. А. и др.//Катализ и прогресс в химической технологии. Новосибирск, 1984. С. 260.
219. Folsom B. A., Clark W. D., Courtney C. W., Hear M. P.//Proc. IV Workshop on Catalytic Combustion. Cincinnati, 1980. P. 432.
220. А. с. 1150011 СССР//Б. И. 1985. № 14. С. 26.
221. Черницкий О. Г., Власенко В. М., Чернобривец В. Л.//Химическая технология. Киев: Наук. думка, 1986. № 2. С. 55.
222. Заявка 1573878 Великобритания//Аннотированный указатель изобретений 1981—1985. ГПНТБ СО АН СССР. 1986. С. 114.
223. А. с. 1011211 СССР//Б. И. 1983. № 14. С. 28.
224. Заявка 56-41293 Япония//Аннотированный указатель изобретений 1981—1985. ГПНТБ СО АН СССР. 1986. С. 133.
225. Пат. 4234549 США//ИСМ. 1981. Вып. 16. № 14.
226. Заявка 2458308 Франция//Аннотированный указатель изобретений 1981—1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1986. С. 127.
227. Путилов А. В., Кудрявцев С. Л., Петрухин Н. В. Адсорбционно-каталитические методы очистки газовых сред в химической технологии. М.: Химия, 1989. 48 с.
228. Власенко В. М., Вольфсон В. Я.//Катализ и прогресс в химической технологии. Новосибирск, 1984. С. 127.
229. А. с. 1289537 СССР//Б. И. 1987. № 6. С. 31.
230. А. с. 1353977 СССР//Б. И. 1987. № 43. С. 134.
231. А. с. 1186896 СССР//Б. И. 1985. № 39. С. 161.
232. А. с. 1088769 СССР//Б. И. 1984. № 16. С. 19.
233. Справочник по теплообменникам. Т. 2. М.: Энергоатомиздат, 1987. 352 с.
234. Матрос Ю. Ш., Чумаченко В. А.//Хим. технология. 1986. № 4. С. 66.
235. А. с. 882056 СССР//Б. И. 1982. № 42. С. 68.
236. А. с. 849594 СССР//Б. И. 1982. № 14. С. 22.
237. Пат. 8714324 Франция. 1988.
238. Eingenberger G., Nieken U.//Chem. Ing. Techn. 1988. V. 60. S. 1070.
239. А. с. 1312321 СССР//Б. И. 1987. № 19. С. 153.
240. А. с. 1353488 СССР//Б. И. 1987. № 43. С. 35.
241. Wojciechowski J., Haber J.//Appl. Catal. 1982. V. 4. P. 275.
242. Заявка 3422332 ФРГ//ИСМ. 1986. Вып. 16. № 14.
243. Пат. 3870474 США//Б. И. 1987. № 15. С. 76.
244. Joerdan S.//Radiat. Phys. Chem. 1988. V. 31. P. 21.
245. Busi F., D'Angelantonio M., Mulazzani O. G., Tubernini O.//Ibid. 1988. V. 31. P. 101.
246. Fiszer W.//Energetyka (PRL). 1987. V. 41. P. 322.
247. Frank N. W., Miller G. A., Reed D. A.//Environ. Progr. 1987. V. 6. № 3. P. 177.
248. Светличный В. А., Члювке В. Е., Гаврилов А. Ф. и др.//Электр. станции. 1987. № 10. С. 31.
249. Перчугов Г. Я., Фронтинский А. А. Дезодорация газовых выбросов. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1984. 32 с.
250. Rosenberg H. S.//Progr. Energy Combustion Science. 1980. V. 6. P. 287.
251. Jahnig C. E., Show H.//J. Air Pollution Control Association. 1981. V. 3. P. 596.
252. Mittelbach G.//Techn. Mitt. 1987. V. 80. S. 576.
253. Кулиш О. Н., Охотский С. М.//Хим. пром-сть. 1988. № 1. С. 36.
254. O'Sullivan D.//Chem. Eng. New. 1988. V. 66. № 16. P. 22.
255. Заявка ФРГ 3622621//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 16.
256. Заявка ФРГ 3620673//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 15.
257. Заявка ФРГ 3541824//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 3.
258. Пат. США 4421533//ИСМ. 1987. Вып. 16. № 16.
259. Пат. 1573802 Великобритания//Аннотированный указатель изобретений 1981—1985. ГПНТБ СО АН СССР. 1986. С. 114.
260. Заявка 56-81120 Япония//Там же. С. 34.
261. Заявка 54-152659 Япония//Б. И. 1981. № 30. С. 96.
262. Заявка 56-126432 Япония//Аннотированный указатель изобретений. 1981-1985. ГПНТБ СО АН СССР. 1986. С. 82.
263. Заявка 56-81730 Япония//Там же. С. 36.
264. А. с. 1011211 СССР//Б. И. 1983. № 34. С. 132.
265. Пат. США 4609541//ИСМ. 1987. Вып. 18. № 13.
266. Kohler H., Lachenmayer U., Nomans W., Paul E.//Metalloberfläche. 1981. V. 35. S. 121.
267. Перчугов Г. Я., Бобров О. Г. Биохимические методы газоочистки. М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1986.
268. Заявка 2589081 Франция//Аннотированный указатель изобретений 1983-1988. ГПНТБ СО АН СССР. 1990. С. 231.

269. *Dalouche A., Gillet M., Lemasle M. et al.*//Pollut atmos. 1981. V. 23. P. 317.
270. *Koher H., Lachenmayer N., Paul E.*//Wasser. Luft und Betr. 1983. V. 27. № 1/2. S. 7, 64.
271. Заявка 3224350 ФРГ//ИСМ. 1984. Вып. 16. № 14.
272. Пат. 4534775 США//ИСМ. 1986. Вып. 16. № 8.
273. Заявка 3227375 ФРГ//ИСМ. 1984. Вып. 16. № 19.
274. Заявка 3345944 ФРГ//ИСМ. 1986. Вып. 16. № 2.
275. Заявка 3635934 ФРГ//ИСМ. 1988. Вып. 18. № 1.
276. *Koch W., Liebe H.-G., Striffler B.*//Staub-Reinhaltung der Luft. 1982. B. 42. S. 488.
277. *Hösel G.*//Wiss. und Umwelt. 1984. № 1. S. 1.
278. *Isiguro T.*//Sange Cogay. Ind. Pollut. Contr. 1983. V. 19. P. 311.
279. *Bardtke D., Fischer K.*//Maschinenmarkt. 1983. B. 89. S. 1760.

Институт катализа СО АН СССР, Новосибирск