

Лабораторная работа 3

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ВЫБРОСОВ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучить влияние условий проведения процесса на степень очистки выбросов, ознакомиться с приемами экспериментальной оценки активности катализаторов при обезвреживании выбросов различного состава.

- Задание.** 1. Определить зависимость степени очистки выбросов заданного состава от температуры обезвреживания.
2. Определить константу скорости и энергию активации реакции окисления для заданного состава выбросов и условий проведения процесса.

1. Общие положения

Термические и термокаталитические методы обезвреживания основаны на способности горючих токсичных компонентов окисляться до менее токсичных кислородом, содержащимся в выбросах или специально подаваемым в них, при высокой температуре газовой смеси.

Термическая нейтрализация (обезвреживание) вредных примесей во многих случаях более предпочтительна в сравнении с очисткой методами адсорбции и абсорбции.

Отсутствие шламового хозяйства, небольшие габариты очистных установок, простота их обслуживания, высокий уровень автоматизации, высокая эффективность обезвреживания при сравнительно низкой стоимости очистки и другие положительные качества явились причиной их широкого распространения.

Термическая нейтрализация не используется для обезвреживания выбросов загрязняющих веществ, имеющих в своем составе фосфор, галогены, серу, металлы и др., так как образующиеся продукты реакции окисления по токсичности во много раз могут превышать уровень токсичности загрязняющих веществ на входе в аппарат.

В связи со сказанным эффективность работы аппаратов термического и термокаталитического обезвреживания выбросов необходимо характеризовать не только показателем степени очистки, но и степенью обезвреживания ϕ :

$$\varphi = [\sum_{i=1}^n (C_i^{\text{вх}}/\text{ПДК}_i) - \sum_{j=1}^m (C_j^{\text{вых}}/\text{ПДК}_j)] / \sum_{i=1}^n (C_i^{\text{вх}}/\text{ПДК}_i), \quad (29)$$

где $C_i^{\text{вх}}$, $C_j^{\text{вых}}$ – концентрация i -го и j -го вещества в газовом потоке на входе и выходе из аппарата соответственно;

n и m – количество загрязняющих веществ, содержащихся в выбросах до и после обезвреживания.

Различают три схемы термической нейтрализации газовых выбросов: прямое сжигание в пламени, термическое окисление и каталитическое сжигание. Прямое сжигание в пламени и термическое окисление осуществляются при температурах не ниже 600–800°C; каталитическое окисление осуществляют при температурах 250–450°C. Выбор схемы нейтрализации определяется химическим составом загрязняющих веществ, их концентрацией, начальной температурой газовых выбросов, объемным расходом и предельно допустимыми нормами выброса загрязняющих веществ.

Прямое сжигание следует использовать только в тех случаях, когда отходящие газы обеспечивают подвод значительной части энергии, необходимой для осуществления процесса. Из экономических соображений этот вклад должен превышать 50% общей теплоты сгорания.

Термическое окисление применяют либо когда отходящие газы имеют высокую температуру и низкое содержание кислорода, либо когда концентрация горючих примесей настолько низка, что они не обеспечивают подвод теплоты, необходимой для поддержания пламени. Обычно в системах термического окисления в качестве дополнительного топлива используется природный газ.

Расход топлива является основной статьёй расходов на термическое окисление выбросов. Помимо концентрации загрязняющих веществ в выбросах, он зависит от степени рекуперации тепла отходящих после обезвреживания выбросов. При достаточно большом содержании примесей установки для дожигания с регенерацией тепла могут работать в режиме, близком к автотермическому, практически не расходуя топлива. Температура обезвреживания должна быть на 100–120°C больше температуры воспламенения наиболее трудноокисляющегося вещества, содержащегося в выбросах.

Каталитическое (термокаталитическое) обезвреживание выбросов является одним из перспективных методов решения проблем защиты атмосферы.

Каталитические методы основаны на взаимодействии загрязняющих веществ с окислителем (кислородом) или восстановителем в присутствии катализатора. Использование катализатора обеспечивает существенное увеличение скорости химической реакции и снижение температуры процесса (на 200–400°C) по сравнению с системами термического обезвреживания. Это существенно снижает вероятность вторичного загрязнения выбросов оксидами азота. Катализатор, не расходуясь в процессе реакции, активно участвует в ней. Химические превращения, определяющие степень обезвреживания, идут через образование на поверхности катализатора (и с его участием) промежуточного комплекса, который затем распадается с выделением продуктов обезвреживания.

Эффективность процессов каталитического обезвреживания зависит от природы катализатора, времени и условий контакта выбросов с катализатором, температуры процесса. Высокую активность в процессах окисления проявляют катализаторы, содержащие платину, палладий, оксиды меди, хрома, марганца и т. п. Наибольшее распространение в практике газоочистки в странах СНГ получили катализаторы типа НИИОГаз, ИК, АП, ШПК и др. Осуществление каталитических процессов иногда затрудняется возможным отравлением (деактивацией) катализатора некоторыми примесями, содержащимися в газовых выбросах. Присутствие в обрабатываемом газе соединений железа, свинца, кремния и фосфора, а также соединений серы сокращает срок службы многих катализаторов или подавляет их активность.

Основными параметрами, определяемыми при выборе системы каталитического обезвреживания, являются объем катализатора, размеры слоя катализатора, способ поддержания требуемого температурного режима процесса, потребность в тепловой энергии. Наиболее высокие эксплуатационные характеристики имеют термокаталитические установки, работающие в нестационарном режиме и оснащенные регенеративным теплообменником. Они обеспечивают глубокую регенерацию тепла обезвреженных газов и при определенной концентрации загрязняющих веществ могут работать в автотермическом режиме, т. е. не потребляя тепла на подогрев обезвреживаемых выбросов. Конструктивно каталитические реакторы с неподвижным слоем катализатора во многом подобны вертикальным и кольцевым адсорберам.

2. Закономерности термического и термокаталитического окисления

Основными факторами, оказывающими влияние на эффективность термического окисления выбросов, являются температура процесса, время обработки, условия перемешивания (турбулентность). Время нахождения обезвреживаемых газов (паровоздушной смеси – ПВС) в аппарате должно быть достаточным для полного окисления горючих компонентов. Турбулентность характеризует степень механического перемешивания, необходимого для обеспечения эффективного контактирования кислорода и горючих примесей.

Каталитический процесс сложный и состоит из ряда стадий: внешней диффузии исходных веществ из газового потока к поверхности катализатора; внутренней диффузии в порах катализатора; активированной адсорбции реагирующих веществ на поверхности катализатора с образованием поверхностного химического соединения; химической реакции между адсорбированными веществами с образованием продуктов; десорбции продукта катализа; диффузии продукта в порах катализатора и от поверхности катализатора в газовый поток.

Общая скорость каталитического процесса лимитируется скоростью наиболее медленной из рассмотренных стадий при условии, что остальные протекают настолько быстро, что в каждой из них практически мгновенно устанавливается равновесие.

В зависимости от лимитирующей стадии различают каталитические процессы во внешней диффузионной, внутридиффузионной и кинетической областях.

В кинетической области протекают главным образом реакции на малоактивных катализаторах мелкого зёрнения с крупными порами при развитом турбулентном газовом потоке и сравнительно низких температурах, близких к температуре зажигания катализатора. Для процессов в кинетической области характерно то, что их скорость пропорциональна удельной поверхности катализатора и не зависит от размера его частичек. При этом процесс протекает с одинаковой скоростью во всей толще зёрен катализатора. Скорость реакций в кинетической области зависит от температуры, но на нее не влияет линейная скорость газового потока.

Внешняя диффузия является лимитирующей стадией процесса только при очень быстрых химических взаимодействиях, которые протекают практически на внешней поверхности катализатора.

Каталитическое окисление выгодно отличается от термического кратковременностью протекания процесса (иногда достаточно долей секунды), что позволяет резко сократить габариты реактора. Существенное влияние на скорость и эффективность каталитического процесса оказывает температура газа. Для каждой реакции, протекающей в потоке газа, характерна так называемая минимальная температура начала реакции, ниже которой катализатор не проявляет активности. Температура начала реакции зависит от природы и концентрации улавливаемых вредных веществ.

С повышением температуры эффективность каталитического процесса увеличивается. Например, метан начинает окисляться на поверхности катализатора, состоящего из 60% диоксида марганца и 40% оксида меди, только при температуре 320°C, а 97% обезвреживание достигается при $t = 450^\circ\text{C}$. Следует иметь в виду, что для каждого катализатора существует предельный температурный уровень. У многих катализаторов максимальная рабочая температура составляет 800–850°C. Превышение этого уровня приводит к снижению активности, а затем к разрушению катализатора.

Различают два конструктивных варианта газоочистных каталитических устройств:

– реакторы каталитические, в которых происходит контакт газового потока с твердым катализатором, размещённым в отдельном корпусе;

– реакторы термокаталитические – аппараты, в которых в общем корпусе размещены контактный узел и подогреватель.

При дожигании веществ, полными оксидами которых являются CO_2 и H_2O , уровень загрязнения уходящих газов зависит от удельного расхода топлива и состава продуктов его сгорания. Снижение удельного расхода топлива одновременно повышает эффективность и экономичность дожигания выбросов. Средствами снижения удельного расхода топлива являются регенерация тепла уходящих газов и применение катализаторов. Основное направление снижения уровня загрязнения продуктов сгорания – уменьшение выхода окислов азота при горении топлива.

Степень очистки выбросов η связана с константой скорости реакции окисления загрязняющих веществ k уравнением

$$k = [\ln(1 - \eta)] / \tau, \quad (30)$$

где τ – фактическое время контакта ПВС со слоем катализатора (при допущении режима идеального вытеснения), с.

Время контакта определяется как отношение объема катализатора к объемному расходу обезвреживаемого газа. Термокаталитическая очистка выбросов, как правило, протекает в кинетической области, и зависимость константы скорости реакции от температуры окисления подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (31)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации, кДж/моль;

T – абсолютная температура, К.

Основные параметры термокаталитического обезвреживания выбросов определенного состава, необходимые для расчета процесса и выбора катализатора, определяются экспериментально.

3. Методика проведения работы и обработка результатов эксперимента

Работа выполняется на экспериментальной установке (рис. 7), которая позволяет исследовать процесс термокаталитического обезвреживания модельной паровоздушной смеси, содержащей пары летучих органических соединений в проточном реакторе, позволяющем варьировать температуру окисления и скорость подачи модельной ПВС. Модельная ПВС получается путем смешения в смесителе 5 потока воздуха, расход которого контролируется ротаметром 3 и регулируется вентилем 11, и потока воздуха, насыщенного парами летучего органического соединения в сатураторе 4. Расход воздуха, проходящего через сатуратор, контролируется ротаметром 2 и регулируется вентилем 12. Расход ПВС, подаваемой на каталитический реактор $V_{\text{ПВС}}$, определяется как сумма показаний ротаметров 2 и 3. Полученная ПВС подается на каталитический реактор, который представляет собой кварцевую (или керамическую) трубку 6, помещенную в трубчатую электропечь 7. Объем катализатора 10 (V_k) составляет 30 см³, высота слоя катализатора 5 см. Температура в реакторе контролируется термопарой и миллиамперметром 8. Регулирование температуры обезвреживания производится с помощью автотрансформатора 9. ПГС после прохождения реактора подается на поглотительный сосуд 13. Степень очистки ПВС от паров органических соединений оценивают по содержанию продуктов полного окисления (СО₂) в реакционной смеси баритовым методом либо другим (хроматографический, потенциометрический), который поставлен в лаборатории.

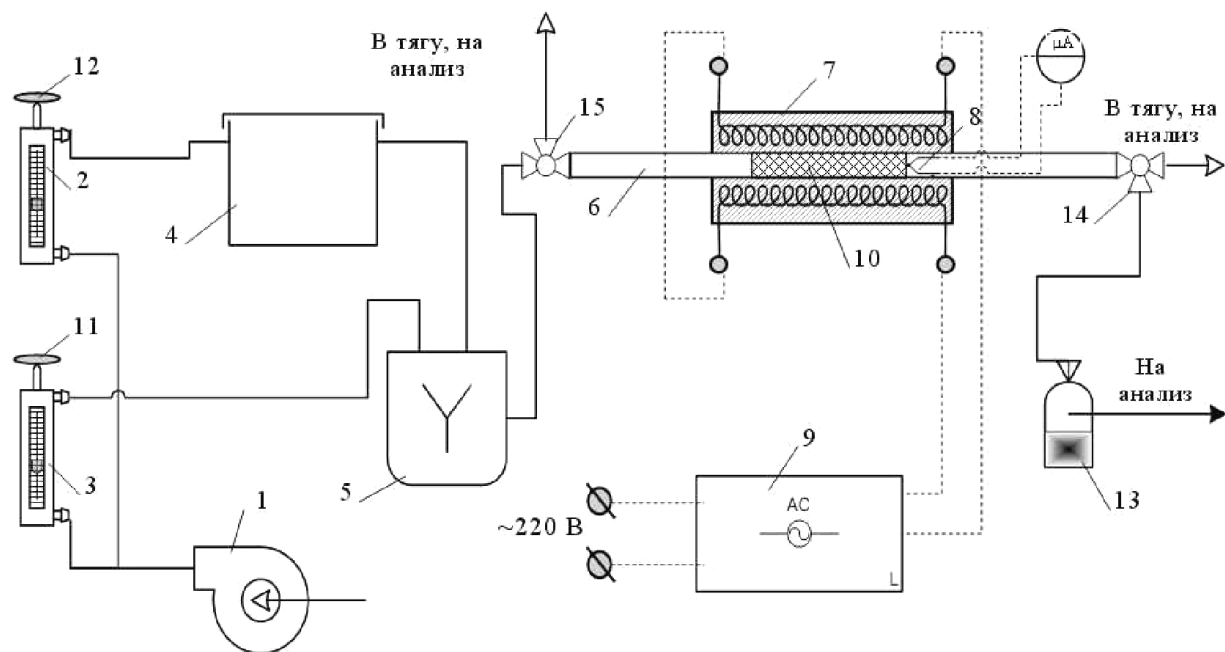


Рис. 7. Схема установки термокаталитического обезвреживания выбросов:

1 – вентилятор; 2, 3 – ротаметры; 4 – сатуратор; 5 – смеситель; 6 – кварцевая трубка; 7 – трубчатая печь; 8 – термопара с миллиамперметром; 9 – ЛАТР; 10 – катализатор; 11, 12 – вентиль; 13 – поглотительный сосуд; 14, 15 – трехходовой кран

Работу выполняют в следующем порядке. Включают автотрансформатор в сеть и устанавливают напряжение, соответствующее заданной начальной температуре обезвреживания. Пока реактор прогревается до заданной температуры готовят поглотительные сосуды, заполняя их 0,1 Н раствором Ва(ОН)₂.

Объем раствора и ориентировочное время отбора проб рассчитывают исходя из ожидаемой максимальной концентрации СО₂ в ПВС после каталитического реактора. После достижения заданной температуры в каталитическом реакторе включают компрессор 1 и вентилями 11, 12 устанавливают заданные расходы воздуха. После этого компрессор отключают, в сатуратор 5 заливают заданный объем органического соединения. Кран 14 устанавливают в положение, при котором ПВС после обезвреживания выбрасывается в тягу.

После этого включают компрессор, фиксируют расходы воздуха ротаметрами 2, 3. Через 2–3 мин кран 14 переключают в положение, при котором ПВС после каталитического реактора подается на поглотительный сосуд. После истечения заданного времени отбора пробы кран 14 переключают на сброс ПГС в тягу.

Избыток Ва(ОН)₂ в поглотительном растворе оттитровывается в присутствии фенолфталеина 0,1 Н НСl, и по результатам титрования рассчитывается содержание СО₂ в жидкости (см. лаб. раб. № 2). Если в поглотительный сосуд вместе с раствором Ва(ОН)₂ добавить несколько капель фенолфталеина, то отбор пробы можно проводить до обесцвечивания раствора, зафиксировав время, за которое оно произошло. Концентрация СО₂ в газовой фазе (г/м³) рассчитывается по формуле

$$C_{\Gamma} = 44 \cdot (V_0 \cdot N_0 \cdot K_0 - V_1 \cdot N_1 \cdot K_1) / (V_a \cdot \tau), \quad (32)$$

где V_0 и V_1 – объемы растворов Ва(ОН)₂ в поглотителе и НСl, прошедшего на титрование избытка Ва(ОН)₂ в пробе, соответственно, мл;

N_0 и N_1 – нормальности растворов Ва(ОН)₂ и НСl соответственно;

K_0 и K_1 – поправочные коэффициенты к нормальности растворов Ва(ОН)₂ и НСl соответственно;

V_a – объемный расход отбора пробы газа на анализ, л/мин;

τ – продолжительность пробоотбора, мин.

Аналогично проводят исследование для другой температуры из заданного диапазона.

Для этого автотрансформатором 9 устанавливают требуемую температуру. Во время нагрева реактора 7 поток воздуха через сату-

ратор может быть перекрыт вентилем 12 или с помощью крана 15 сбрасываться в тягу. Для одного расхода ПГС необходимо провести 5–6 определений для разных температур.

Для определения степени очистки η необходимо определить содержание CO_2 , соответствующее полному окислению органического соединения в ПВС. Такое определение проводят при температуре, которая превышает температуру зажигания катализатора. При использовании хроматографического анализа содержание органического соединения в ПГС на входе в каталитический реактор определяется путем ее подачи с помощью крана 15 на кран-дозатор хроматографа. Порядок проведения хроматографического анализа изложен в инструкции.

При определении степени очистки по содержанию CO_2 в отходящих газах ее рассчитывают по соотношению

$$\eta = C_{\text{вых}} / C_{\text{max}}, \quad (33)$$

где $C_{\text{вых}}$ – концентрация CO_2 в ПГС на выходе из реактора, г/м^3 ;

C_{max} – максимальная концентрация CO_2 , соответствующая данному расходу ПВС и полному окислению паров органического соединения, г/м^3 .

Для пересчета концентрации CO_2 в концентрацию паров летучего органического соединения необходимо воспользоваться уравнением химической реакции окисления соответствующего вещества.

При определении степени очистки ПГС по содержанию паров летучего органического соединения ее рассчитывают по соотношению

$$\eta = (C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}}) / C_{\text{вх}}, \quad (34)$$

где $C_{\text{вх}}$ – концентрация паров летучего органического соединения в ПГС на входе в реактор, г/м^3 ;

$C_{\text{вых}}$ – концентрация паров летучего органического соединения в ПГС на выходе в реактор, г/м^3 .

Константу скорости реакции определяют по уравнению (30). Для определения энергии активации реакции каталитического окисления при заданном расходе ПВС используют уравнение (31). Для этого необходимо, используя полученные данные, построить график в координатах $\ln(k) - 1/T$ (рис. 8).

Результаты экспериментальных исследований и расчета параметров процесса каталитического обезвреживания оформляют в виде табл. 6.

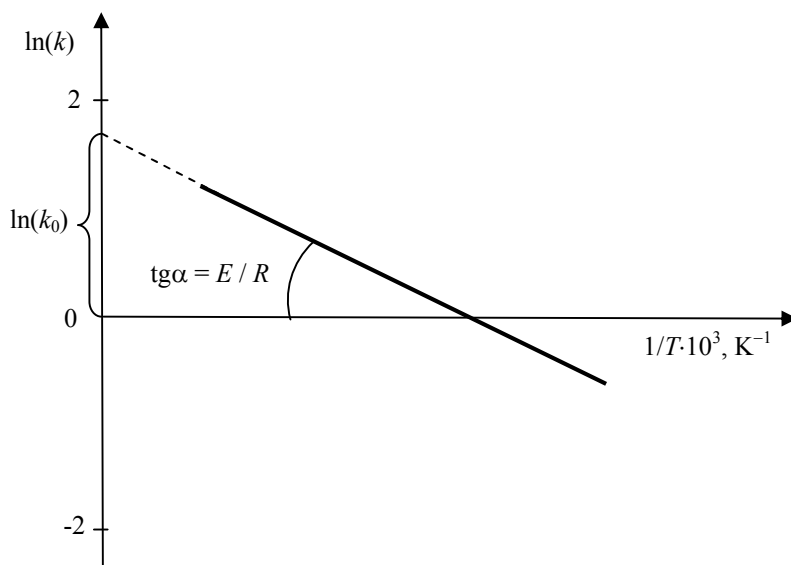


Рис. 8. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления от обратной абсолютной температуры

Таблица 6

Параметры процесса каталитического обезвреживания

| $V_{\text{пов}}/V_k, \text{ с}^{-1}$ | $C_{\text{вх}}, \text{ г/м}^3$ | $\tau, \text{ с}$ | $T, \text{ }^\circ\text{C}$ | η | $K, \text{ с}^{-1}$ | $E, \text{ кДж/моль}$ | $\ln(k_0)$ |
|--------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|--------|---------------------|-----------------------|------------|
| Название органического соединения | | | | | | | |
| | | | | | | | |

Вопросы для самоконтроля

1. Область применения термических и термокаталитических методов обезвреживания выбросов.
2. Технологические схемы термического и термокаталитического обезвреживания выбросов.
3. Факторы, определяющие степень обезвреживания и степень очистки выбросов термическими и термокаталитическими методами.
4. Аппаратурное оформление систем термического и термокаталитического обезвреживания.