

УДК 504:574 (471.17)**В.Н.Допшак**

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Отличительной особенностью Кузбасского экономического района является то обстоятельство, что он один из самых насыщенных в промышленном отношении регионов страны и, несмотря на тяжелое положение в экономике, продолжает развивать свою индустриальную базу. Это не снижает антропогенную нагрузку на природную сферу, и Кузбасс остается зоной чрезвычайной экологической опасности.

Особое место в этом плане занимает проблема загрязнения атмосферы. Ежегодно выбрасывается (по неполным данным) порядка 1,7 млн. т вредных промышленных выбросов. В большинстве городов Кузбасса уровень загрязнения атмосферы значительно превышает санитарные нормы.

Немаловажное место среди основных веществ, определяющих загрязнение атмосферного воздуха и превышающих по среднегодовой концентрации в целом, занимают углеводороды и летучие органические соединения (0,6 млн. т.).

Статья представляет собой обзор ряда работ по обезвреживанию газовых выбросов от органических соединений на промышленных предприятиях области.

На предприятиях производства синтетических волокон источниками выбросов органических соединений в атмосферу служат печи обжига фильтерных комплектов от поликарбамида. В результате воздействия высоких температур происходило разложение полимера. Продуктами деструкции являлись молекулы с концевыми амидными и винильными группами. Они в основном содержались в высококипящих жидких компонентах продуктов термодеструкции, обусловливая сильный неприятный запах этих веществ в выбросах.

Для обезвреживания продуктов деструкции поликарбамида был выбран каталитический процесс, который отрабатывался на катализаторах, синтезированных в СКТБ "Природа" при КузГТУ, а также разработанных СКТБ "Катализатор" Института катализа СО РАН.

Экспериментальные исследования позволили определить конструктивные особенности реактора-дожигателя и параметры процесса. Оптимальная рабочая температура в каталитическом дожигателе, при которой происходит окисление продуктов деструкции поликарбамида, равна 400-450° С и это близко к условиям обжига фильтерных комплектов, что снижает энергетические затраты на первоначальный разогрев катализатора. Слой катализатора обеспечивает низкое гидравлическое сопротивление, устойчив к тепловым ударам и механически прочен.

Каталитический дожигатель прост по конструкции, обладает небольшой металлоемкостью. Концентрация продуктов термодеструкции поликарбамида после прохождения через каталитический дожигатель менее 1 % от первоначальной, т.е. эффективность составляет 99 % и выше. Результат работы - перевод печей обжига фильтерных комплектов на работу с дожигателями, внедрение метода на аналогичных предприятиях России и СНГ, а завод-изготовитель печей обжига перешел на выпуск модернизированных печей обжига со встроенным каталитическим дожигателем. Снизилась доля летучих органических соединений в атмосфере Ленинского района г.Кемерова.

Аналогичные работы были выполнены для источников выброса органических соединений от оксидаторов растительного масла и приготовления лаков. За основу процесса обезвреживания газовых выбросов от реакторов оксидирования растительного масла взят термокатализитический метод. С целью отработки оптимальных условий технологии на собранной в заводских условиях и в лабораториях установке были синтезированы и отобраны промышленные катализаторы отдельных стадий производства капролактама и амиака. Учитывая тот факт, что основным продуктом при газовыделении из оксидаторов является акролеин, который может самовозгораться при 234°С, осуществляли эксперименты с целью определения - не за счет ли загорания акролеина идет превращение органических выбросов. Через реактор с инертным керамическим носителем прокачивали из оксидатора загрязненный воздух. Эксперименты проводили до 350°С и каких-либо экзотермических эффектов по термограммам не наблюдали, т.е. в области исследуемых температур происходило каталитическое обезвреживание выбросов. Одновременно установили, что в выбрасываемом воздухе содержится более 100 г/м³ различных аэрозолей и смолистых веществ. Испытания и исследования по каталитическому обезвреживанию проводили без предварительного отделения аэрозолей и смолистых веществ

Было испытано и исследовано более 14 типов катализаторов в широком диапазоне температур и различных условиях газовыделения. Наиболее эффективными катализаторами для обезвреживания органических выбросов являются: синтезированные в СКТБ "Природа" при КузГТУ, ГИАП-3-6Н (катализатор конверсии попутного и природного газа), СТК (катализатор конверсии оксида углерода), НКМ-1 (катализатор метанования). Неплохие результаты получены на смеси отрабо-

танных катализаторов производства аммиака. Степень превращения возрастает, если предусмотреть предварительную очистку от аэрозолей. При улавливании аэрозолей резко возрастает неприятный запах выбрасываемого газа. В процессе каталитического обезвреживания за счет выделения тепла реакции температура в реакторе возрастает на 30-60°C в зависимости от концентрации органических веществ в воздухе от оксидаторов.

На основании обследования и выполненных расчетов определено, что для обезвреживания 300 м³/ч газовых выбросов от одного оксидатора (именно такая производительность воздуходувки для подачи воздуха в оксидатор) требуется 180-200 кг катализатора. Срок службы катализаторов по предварительным результатам определен в среднем 9825 ч до восстановления его первоначальной активности.

В результате выполненной работы предлагается основной вариант принципиальной схемы обезвреживания - установка каталитического обезвреживания газовых выбросов химического цеха. Реактор каталитического обезвреживания размещается над реконструированной печью термического обезвреживания, топочные газы которой служат для разогрева слоя катализатора. Топка работает под избыточным давлением и топочное пространство отделено слоем катализатора (огнепреградитель). Пройдя этот слой, топочные газы смешиваются с очищаемым воздухом и поступают на основной слой катализатора, где и происходит обезвреживание токсичных веществ. В зависимости от вида топлива его расход составляет 9-13 кг/ч.

Промышленные испытания каталитического реактора показали полное окисление не только летучих органических соединений от оксидаторов, но и компонентов дымовых газов. Однако экономический кризис и недостаточный уровень подготовки работающего персонала не позволили включить каталитический реактор в технологическую схему для постоянной эксплуатации.

Свою долю в общий фон загрязнения вносят выбросы от сварочных установок, аэрозоли и пары растворителей от окрасочных и пропиточных производств. В зависимости от применяемого оборудования выбросы в атмосферу содержат до 1 г/м³ аэрозолей и до 10 г/м³ паров растворителя.

Представленные материалы предлагают возможное решение одной из частных задач в этой области. Объектом исследования были выбраны сушильные печи пропиточной линии "Н11ека". Годовой выброс растворителя ксиола с воздухом, удаляемого из сушильных печей, в настоящее время составляет более 40 т. Содержание паров ксиола, в зависимости от режима работы пропиточной линии, колеблется в пределах 300-1000 мг/м³. Из сушильной печи загрязненный ксиолом воздух удаляется вентиляторами с суммарной производительностью 8000 м³/ч. Температура поддерживается в пределах 160-180°C.

Предварительный анализ работ по обезвреживанию

газовых выбросов показал, что существующие концентрации ксиола не позволяют применять рекуперативные методы обезвреживания, которые экономически выгодны при концентрации паров растворителя в воздухе не менее 1-2 г/м³. В свою очередь невысокая температура загрязненного воздуха на выходе из сушильной печи требует больших затрат энергии при каталитических методах очистки, поскольку чаще всего эти процессы проводятся при 300-400°C и времени контакта 0,18с. При указанных температурах практически все промышленные катализаторы окисления настолько активны, что стадией, определяющей суммарную скорость процесса, является диффузия.

По своей природе реакции глубокого окисления органических соединений являются экзотермическими, поэтому чем выше их концентрация, тем меньше требуется затрат энергии на поддержание необходимой температуры процесса. При концентрации ксиола более 8 г/м³ процесс обезвреживания выбросов от сушильной печи проходит в автотермическом режиме.

Для изучения кинетики глубокого окисления ксиола и отработки процесса обезвреживания в лабораторных условиях смоделировали существующий процесс и смонтировали пилотную установку каталитического обезвреживания, состоящую из реактора, подогревателя-термостата и дозирующих узлов.

Результаты кинетических исследований подтвердили имеющиеся литературные данные окисления ксиола и показали, что при 300-320°C скорость образования CO₂ пропорциональна концентрации ксиола в степени 0,8. На лабораторной установке каталитического обезвреживания были апробированы в различных условиях катализаторы, не содержащие драгметаллы: НТК-4, ИКТ-12-8, ИК-12-2. Проведенные эксперименты показали, что наиболее эффективные результаты получены на НТК-4, однако этот катализатор обладает низкой механической прочностью и практически полностью разрушается при эксплуатации. Поэтому для разрабатываемого процесса выбрали катализатор ИКТ-12-8.

Условия проведения химической реакции глубокого окисления, температура процесса, аэродинамическая обстановка, структура и геометрические характеристики используемого катализатора позволили нам определить конструкцию реактора обезвреживания. На основании полученных результатов и рекомендаций выполнены необходимые расчеты для разработки рабочего проекта установки. В частности, активный объем загрузки катализатора рассчитали по объемной скорости, определенной в ходе экспериментов:

$$V_k = V/U = 0,125,$$

где V_k - объем катализатора, м³; V - часовой объем вентиляционных выбросов, 1000 м³/ч; U - объемная скорость газа, 8000 ч⁻¹.

С целью увеличения времени контакта пред-

ложена многосекционная конструкция реактора из шести трехходовых переходов.

При каталитическом окислении ксиола дополнительно выделяется тепло (в кДж/м):

$$Q = C H_{c2}/M = 43,4,$$

где $C = 1,0 \text{ г/м}^3$ - концентрация паров ксиола в очищаемом воздухе; $H_{c2} = 4601,12 \text{ кДж/моль}$ - теплота сгорания м-ксиола; M - молекулярная масса ксиола.

Температура воздуха на выходе из слоя катализатора при этом возрастает:

$$T_{\text{вых}} = T_{\alpha x} + 22,4 Q/c_p = 215^\circ\text{C},$$

где $T_{\alpha x}=180^\circ \text{ С}$ - температура воздуха на входе в реактор; $Q = 43,4 \text{ кДж/куб. м}$ - количество тепла, выделенного при очистке 1 м³ воздуха с ксиолом; $c_p=30,0 \text{ кДж/кмоль}$.

Для улучшения условий эксплуатации реактора и экономии энергозатрат выбрали вариант, согласно которому разогревается не слой катализатора, а непосредственно вентиляционные выбросы. Подогрев ведется в компактном энергоблоке мощностью 45 кВт. Таким образом обеспечивается поддержание температуры в реакторе выше 300° С.

Выброс паров ксиола реактора каталитического обезвреживания не превышает 0,044 г/с, что

составляет в среднем 2,0 % от исходной концентрации ксиола, поступающего на очистку. Вентиляционные выбросы с такой концентрацией ксиола могут быть возвращены под ложное днище сушильной печи для сушки статорных обмоток. Возникает возможность отключения электронагревательных блоков самой сушильной печи, поскольку вентиляционные выбросы после реактора имеют температуру порядка 300-400°C и отпадает необходимость предварительного подогрева воздуха для сушки обмоток статора.

Такая схема технологической обвязки исключает дополнительные энергозатраты для каталитического дожигателя при высокой степени очистки вентиляционных выбросов.

Каталитический дожигатель смонтирован на одной из сушильных печей пропиточной линии АО "Электромотор".

Представленные работы - это часть научных исследований, которые позволили наработать достаточно большой объем материалов по каталитическому окислению органических соединений в газовых выбросах, а также разработать различные конструкции каталитических реакторов и установок для конкретных источников аналогичных выбросов. Сегодня это позволяет сэкономить время на научные исследования и внедрение разработок.

□ Автор статьи:

Допшак

Вячеслав Николаевич

-канд. техн. наук, доцент каф.

"Химическая технология твердого топлива и экологии"

Тел 384-2-36-32-85