

***МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ***

МЕТОДЫ ТЕРМООБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВ

Методы термообезвреживания разделяются на:

- термовосстановительные;
- термоокислительные (термическое и каталитическое дожигание).

Из **термовосстановительных методов** газоочистки наибольшую известность получили способы термохимического (с использованием аммиака или карбомида) и термокаталитического восстановления NO_x аммиаком до N_2 , а также термокаталитического восстановления SO_2 до S_2 .

Для организации процессов **восстановления и окисления** в ряде случаев используют **катализаторы** - вещества, способные за счет активности поверхностных частиц **ускорять эти процессы**. При этом процессы окисления загрязнителей происходят **при температурах ниже температуры воспламенения**.

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В термоокислительных методах в качестве окислителя может использоваться только кислород, потому что при участии других окислителей не представляется возможным получения нетоксичных продуктов окисления.

Возможности термоокислительного метода обезвреживания ограничиваются объемом отходящих газов и содержанием в них горючих компонентов.

В случае, когда концентрация горючих компонентов выбросов не высока и не достигает нижнего предела воспламенения, то их огневая обработка требует дополнительного расхода топлива на прогрев выбросов до температуры самовоспламенения, которая для паров углеводородов составляет около 500-750°С.

Температурный уровень процесса термокatalитического окисления несколько ниже (обычно 350-500°С), что также иногда требует соответствующих затрат топлива.

**ОЧИСТКА ГАЗОВ
ДОЖИГАНИЕМ
(ТЕРМИЧЕСКОЕ
ОКИСЛЕНИЕ)**

ТЕРМИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

Очистка отходящих газов может осуществляться с помощью термического окисления углеводородных компонентов **до диоксида углерода CO_2 и вода H_2O .**

В термоокислительных процессах необратимо теряется качество используемого воздуха, а продукты окисления, выбрасываемые в атмосферу, содержат некоторое количество вновь образовавшихся оксида углерода CO и оксидов азота NO_x .

Обычно термообезвреживание применяется только для соединений, в молекулах которых нет других элементов, кроме углерода C , водорода H и кислорода O . Получить нетоксичные продукты реакции любых других соединений с кислородом принципиально невозможно.

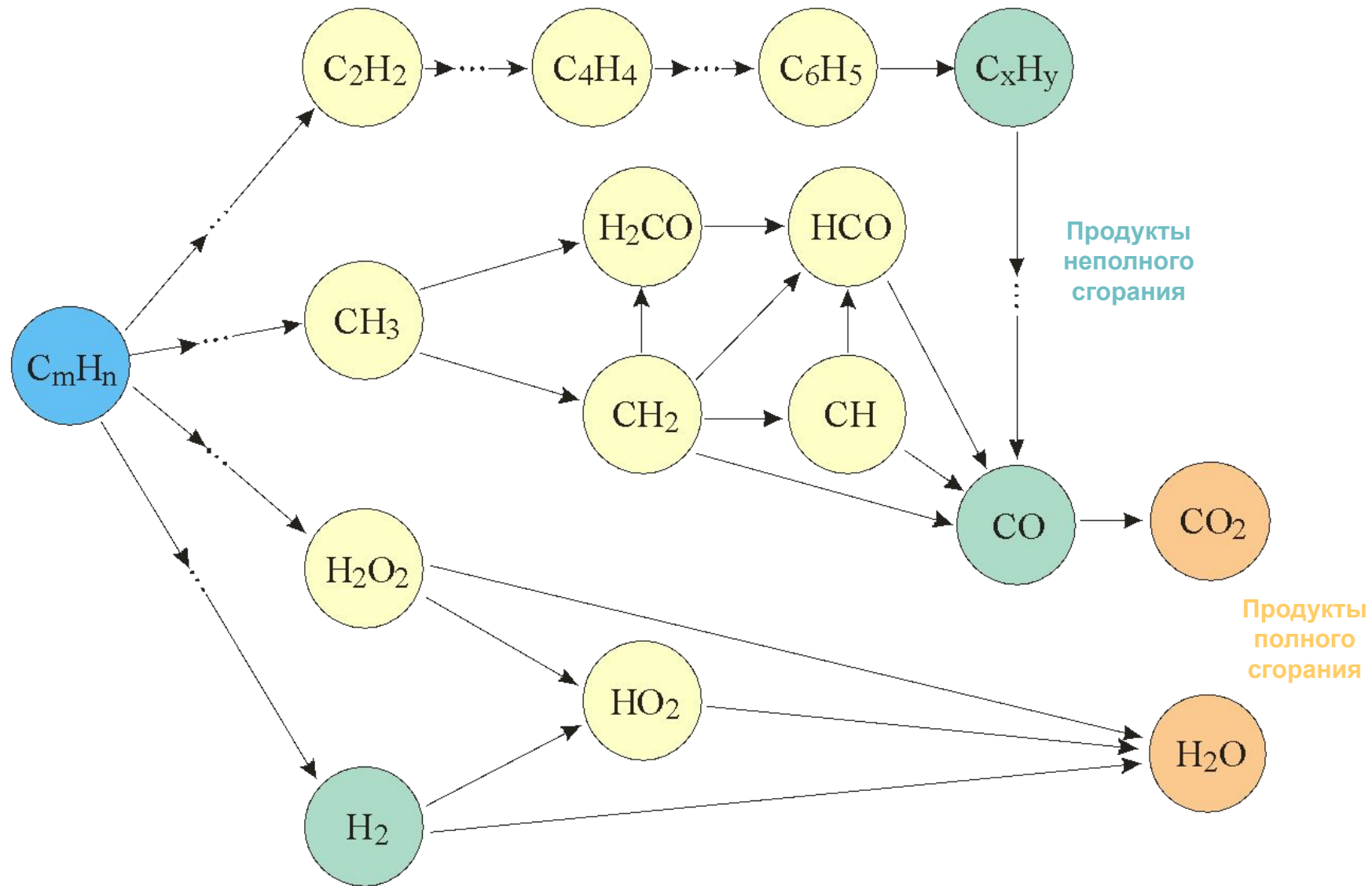
ТЕРМИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

Термическое дожигание основано на высокотемпературном сжигании газовых примесей в выбросах, при котором происходит обезвреживание загрязнителей путем окисления. В основном, термическое дожигание используют при концентрации примесей, превышающей пределы воспламенения, и достаточном для их дожигания содержании кислорода в газах.

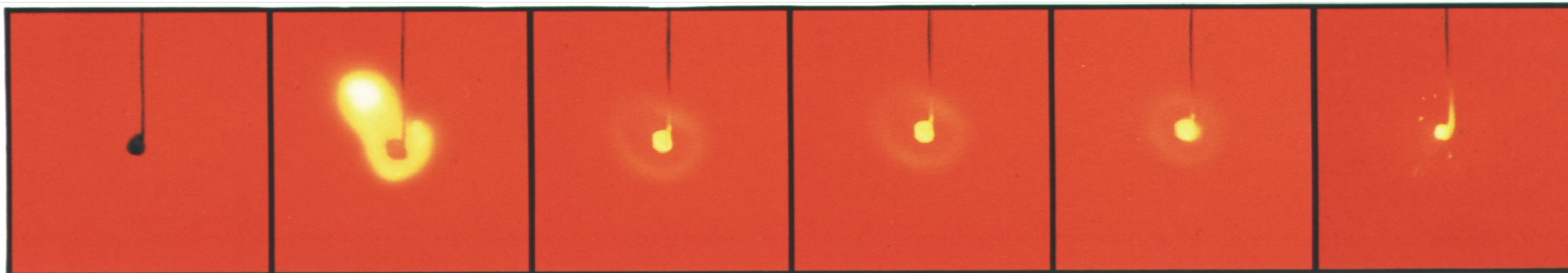
Метод широко применяется для очистки практически любых паров и газов, молекулы которых содержат только водород, углерод и кислород.

К таким соединениям относятся: водород H_2 , оксид углерода CO , углеводороды $C_m H_n$ и кислородные производные углеводородов $C_m H_n O_p$.
Посредством сжигания возможно обезвреживание этих веществ в любом агрегатном состоянии, а при термокаталитическом окислении - только в газообразном.

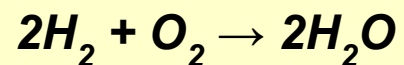
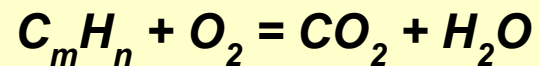
ЦЕПНОЙ МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ГОРЮЧИХ КОМПОНЕНТОВ



ГОРЕНИЕ ТВЕРДОЙ ЧАСТИЦЫ

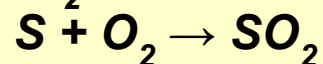
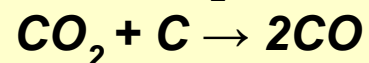
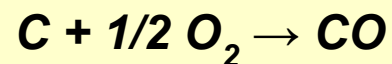
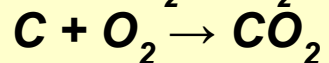
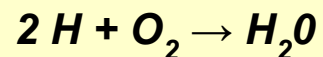


Горение летучих (упрощенно):



Упрощенная схема процесса горения твердой фазы:

- гетерогенные реакции:



- гомогенные реакции:

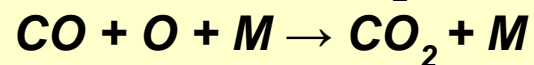
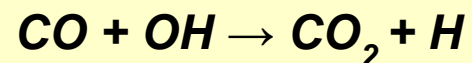
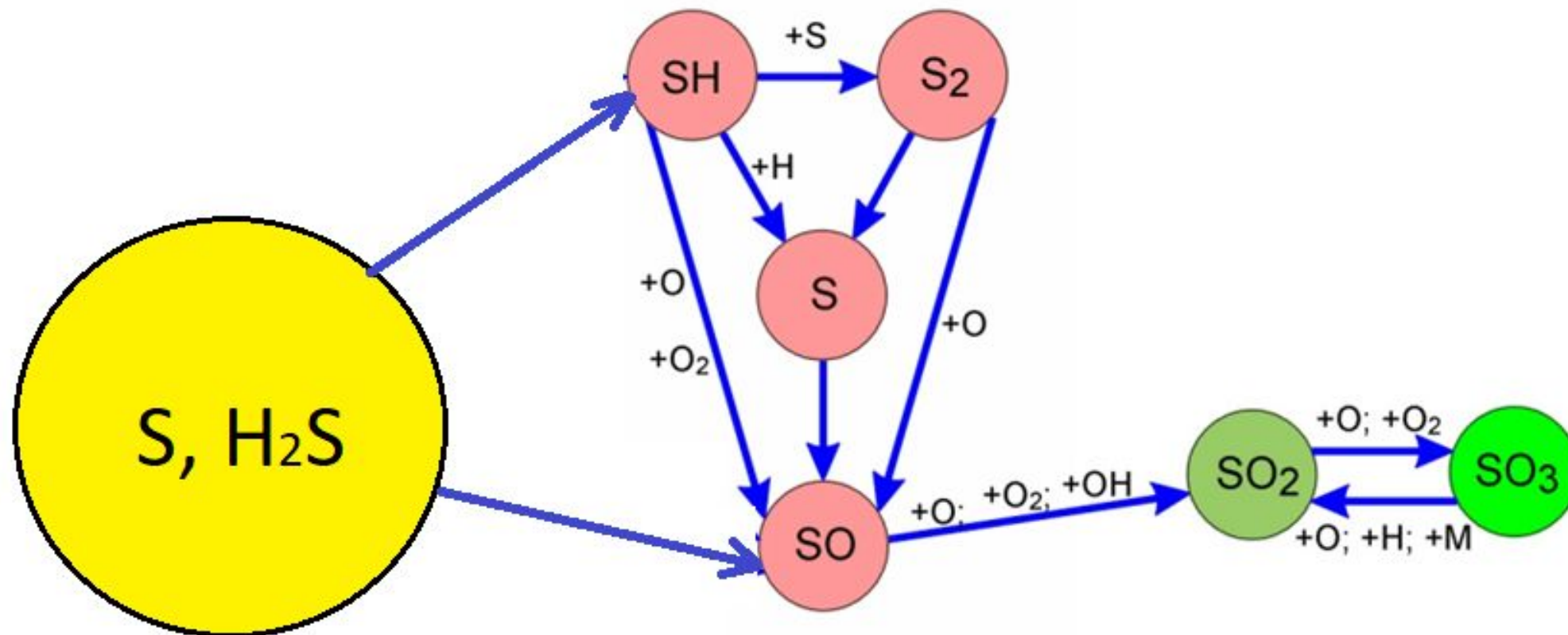


СХЕМА РЕАГИРОВАНИЯ СЕРНИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ

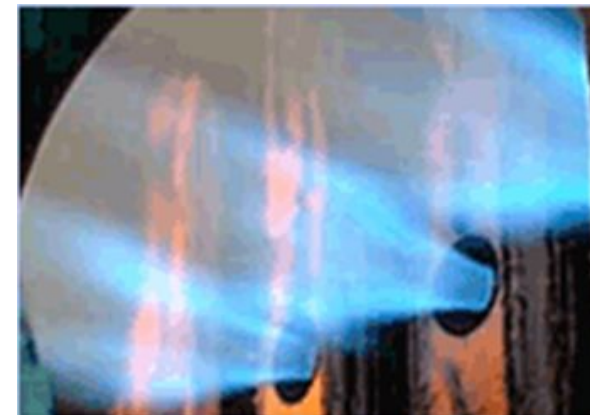
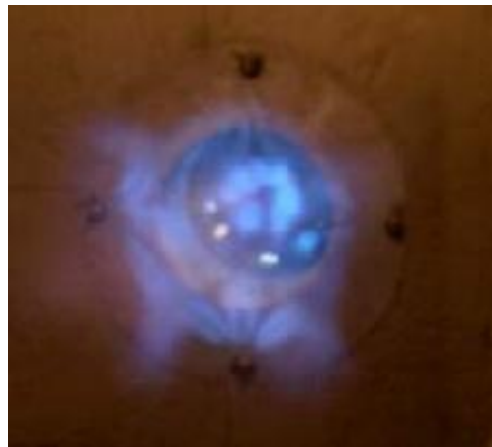


ТЕРМИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

Для дожигания примесей часто используют какие-либо газообразные топлива:

- природный газ (CH_4 до 98%),
- газовый конденсат (почти бесцветная смесь жидких углеводородов, конденсирующихся из природных газов при их добыче),
- попутные нефтяные газы (смесь газообразных предельных $\text{C}_m \text{H}_{2m+2}$ и непредельных $\text{C}_m \text{H}_{2m}$ углеводородов, растворенных в нефти, выделяющихся в процессе ее добычи),
- доменный газ (газообразные отходы, образующиеся во время выплавки чугуна в доменных печах: $\text{CO}_2 = 12-20 \%$; $\text{CO} = 20-30 \%$; CH_4 до 0,5 %; $\text{H}_2 = 1-4 \%$; $\text{N}_2 = 55-58 \%$),
- ацетилен C_2H_2 ,
- водород H_2 .

ГОРЕНИЕ В ГОЛУБЫХ ПЛАМЕНАХ

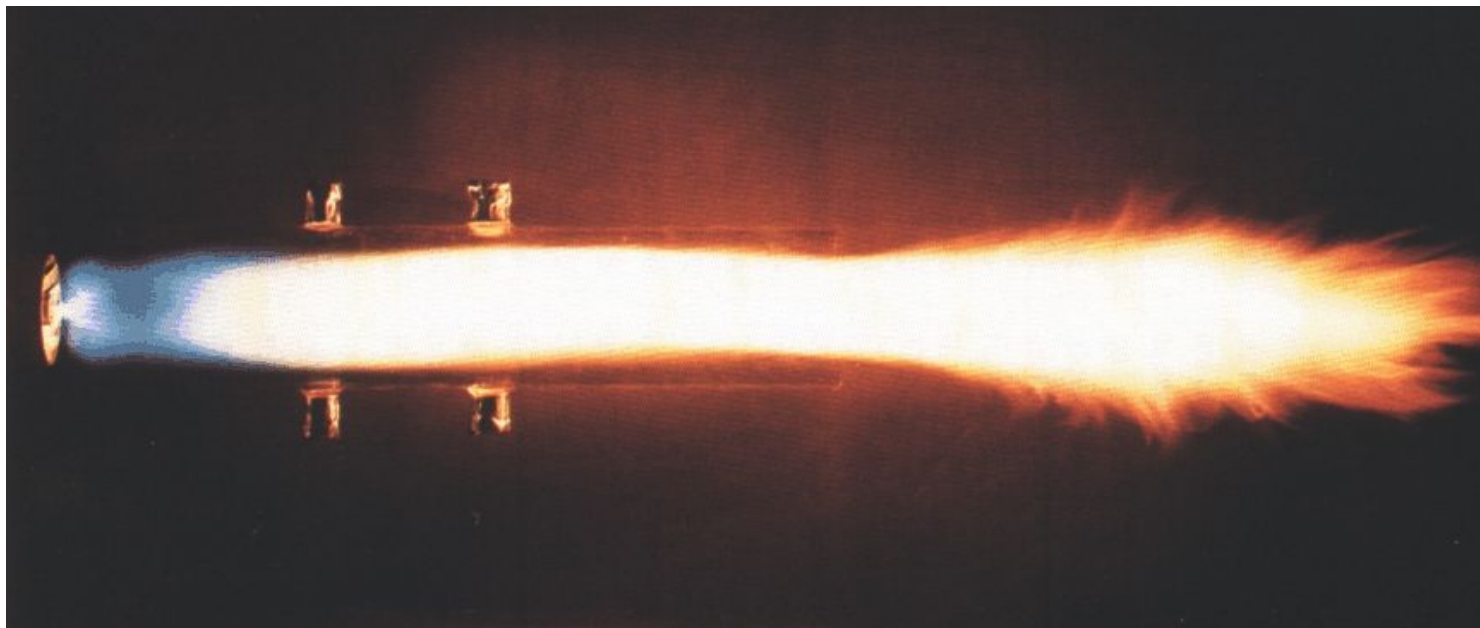


Если газообразное топливо **предварительно перемешано с воздухом** до начала воспламенения, то горение протекает **в голубом пламени**.

Увеличение содержания избыточного воздуха позволяет **повысить эффективность сгорания**, но при этом происходит **разбавление и охлаждение** продуктов горения.

Концентрация избыточного воздуха, выше которой с отходящими газами теряется больше теплоты, чем высвобождается при сгорании, называется **точкой максимальной общей тепловой эффективности.**

ГОРЕНИЕ В ЖЕЛТЫХ ПЛАМЕНАХ



Если горение топлива происходит в потоке промышленных газов (при избытке или недостатке кислорода) горение происходит в желтом пламени с образованием сажи и полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и других продуктов химического и механического недожога.



***КАТАЛИТИЧЕСКОЕ
ДОЖИГАНИЕ***

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

Каталитическая очистка применяется в основном при небольших концентрациях удаляемого компонента в очищаемом газе, когда применение прямого сжигания затруднено и нецелесообразно.

Каталитические процессы протекают при температуре 250-400°C, что значительно меньше температуры, требуемой для полного обезвреживания при прямом сжигании в топках и печах и равной 950-1100°C.

Катализаторы обеспечивают высокую степень очистки газовых выбросов, вплоть до 99,9%, но при этом в ряде случаев образуются новые вещества, которые надо удалять из газа (абсорбцией и адсорбцией).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

• **Активность катализатора A** , характеризующая его ускоряющее действие, определяется как **отношение констант скоростей реакций, происходящих с участием катализатора k_k и без него k** :

$$A = \frac{k_k}{k} = \frac{k_0 e^{-\frac{E_k}{RT}}}{k_0 e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{-\frac{E-E_k}{RT}} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

где k - константа скорости реакции, с^{-1} ;

k_0 - предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ;

E - энергия активации, Дж/моль;

$R = 8,31$ Дж/(моль·К) - газовая постоянная;

T - абсолютная температура, К

E, E_k - энергия активации реакции без катализатора и в присутствии катализатора;

$\Delta E = E - E_k$ - снижение энергии активации в присутствии катализатора.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

На первой стадии катализатор K и реагирующее вещество A образуют промежуточное соединение AK :



После этого образовавшееся промежуточное соединение AK реагирует с другим исходным веществом B , давая конечные продукты реакции C и D и высвобождая катализатор.



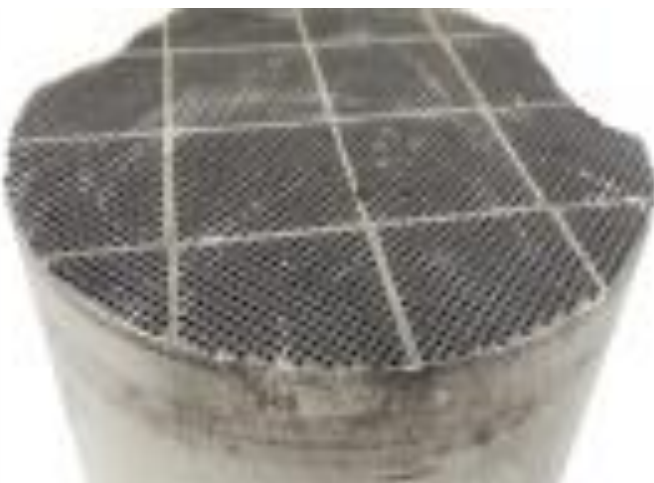
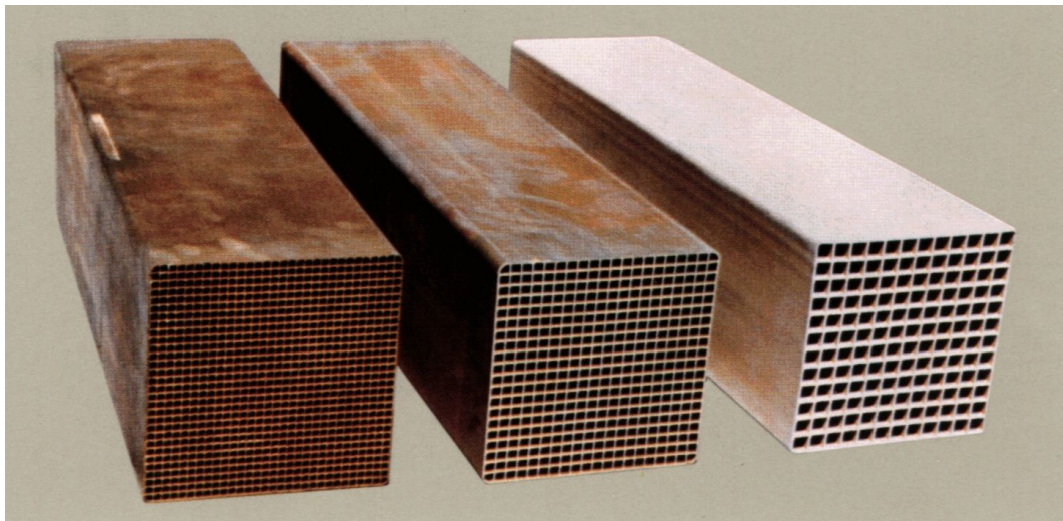
Промежуточные соединения AK вследствие своей нестойкости имеют малый период жизни и существуют только в процессе катализа.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

Гетерогенное каталитическое превращение включает в себя несколько процессов:

- **внешняя диффузия** - диффузию исходных реагентов из ядра газового потока к поверхности гранул катализатора;
- **внутренняя диффузия** - проникание этих веществ в порах катализатора к активным центрам его внутренней поверхности;
- **активированную адсорбцию (хемосорбцию)** протифундировавших реагентов поверхностью катализатора с образованием поверхностных химических соединений;
- **химическое взаимодействие** адсорбированных веществ с образованием новых продуктов;
- **десорбцию продуктов** и их перенос к наружной поверхности гранул катализатора (**внутренняя диффузия**);
- перенос продукта реакции от поверхности катализатора в ядро газового потока (**внешняя диффузия**).

КАТАЛИЗАТОРЫ



КАТАЛИЗАТОРЫ



Твердые катализаторы также часто выпускают в виде зерен, таблеток, гранул.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДОЖИГАНИЕ

Для обеспечения эффективной очистки газов катализаторы должны удовлетворять следующим требованиям:

- высокая активность и теплопроводимость,
- развитая пористая структура,
- стойкость к «отравлениям» каталитическими ядами,
- механическая прочность,
- селективность,
- термостойкость,
- низкая температура "зажигания" (минимальная температура смеси, обеспечивающая достаточную скорость процесса очистки),
- низкое гидравлическое сопротивление.

ОТРАВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ЯДАМИ

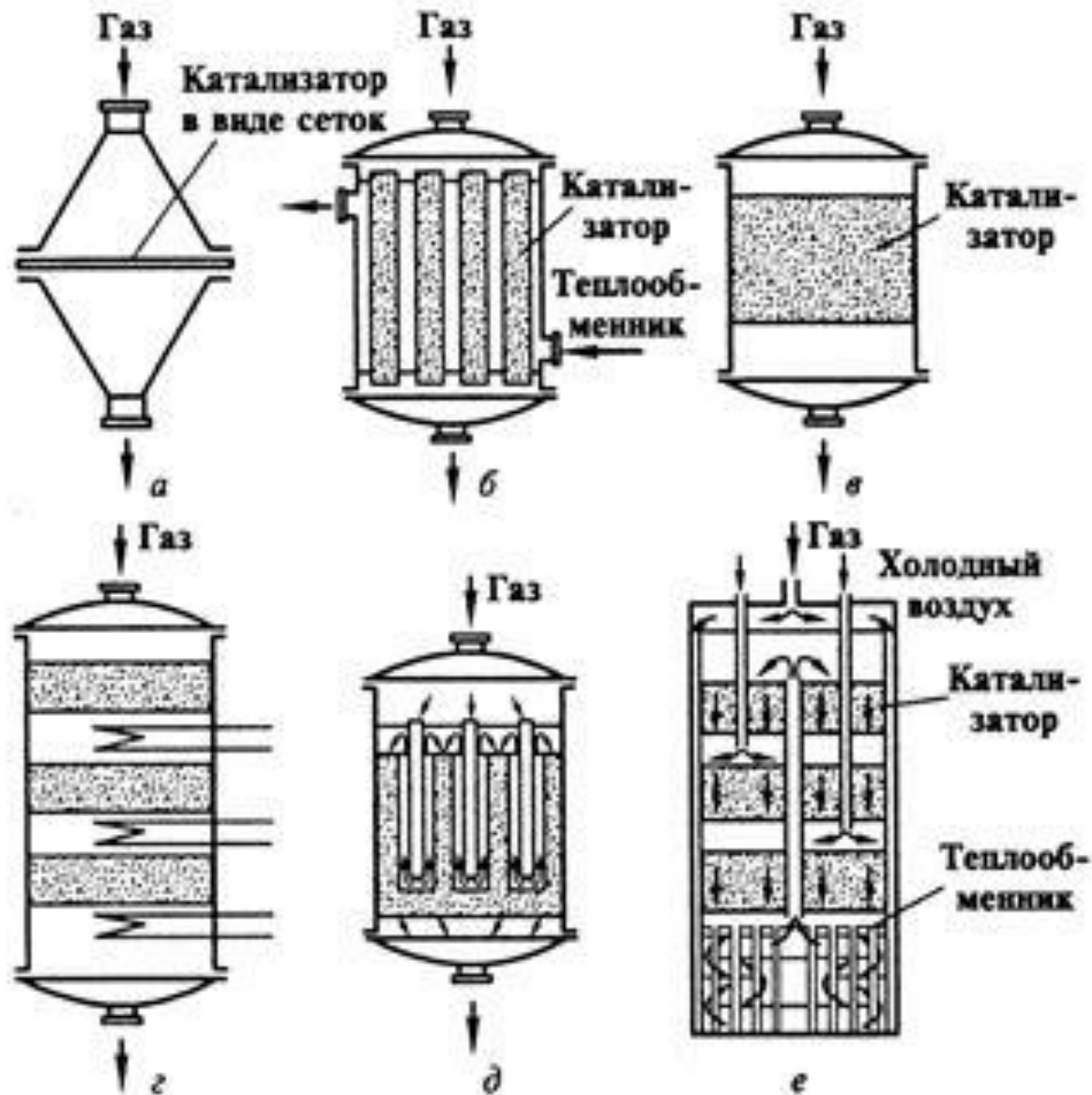
Отравление катализатора происходит в результате действия ядов и заключается в **частичной или полной потере его активности.**

К каталитическим ядам относятся **соединения ртути, свинца, мышьяка, цианиды,** отравляющие платиновые катализаторы.

В случае, когда при удалении ядов катализатор **восстанавливает** свою прежнюю активность, **отравление считается обратимым.**

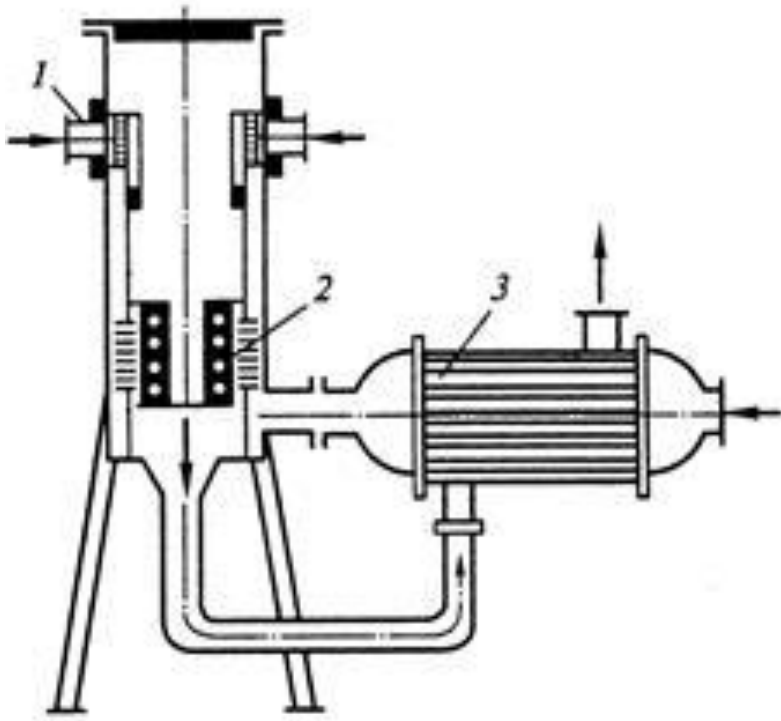
При необратимом отравлении активность катализатора **не восстанавливается** и **после удаления контактных ядов** из зоны реакции.

КОНТАКТНЫЕ АППАРАТЫ С ФИЛЬТРУЮЩИМ СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА

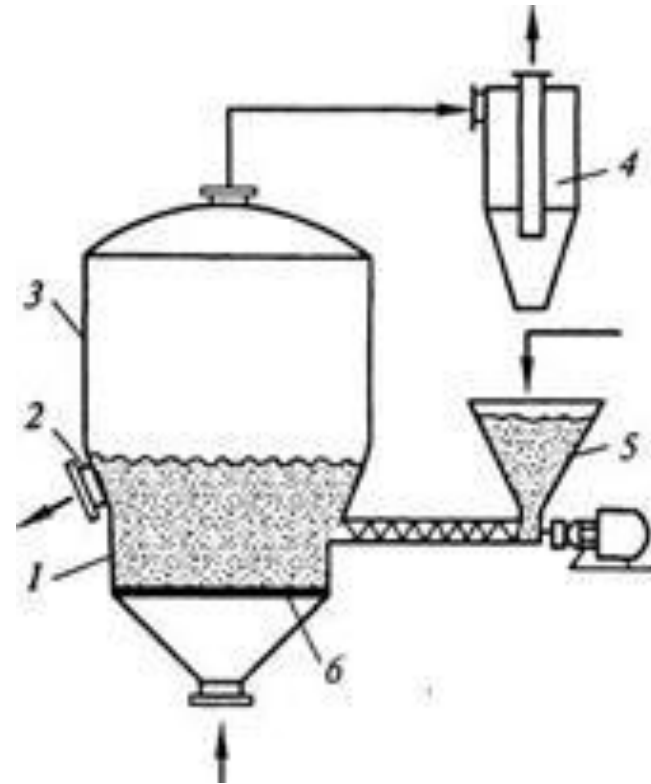


а - контактный аппарат с катализатором в виде сеток;
б - трубчатый контактный аппарат;
в - контактный аппарат с перфорированными решетками;
г - многослойный контактный аппарат;
д - контактный аппарат с трубками Фильда;
е - контактный аппарат с теплообменником

КОНСТРУКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ АППАРАТОВ



Каталитический дожигатель конструкции Гипрогазочистки:
1-горелка; 2 -слой катализатора; 3 - теплообменник-рекуператор.



Каталитический реактор с кипящим слоем катализатора:
1 - цилиндрическая часть корпуса; 2 - зернистый катализатор; 3 - верхняя часть корпуса; 4 - циклон; 5 - шнековое устройство; 6 - газораспределительная решетка.