

*Протопопов Р. Я., аспирант,
Филенко О. Н., канд. техн. наук, ст. преп.,
Шаповрев В. П., д-р техн. наук, проф.,
Себко В. В., д-р техн. наук, проф.*

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

МОДЕЛЬ РЕАКТОРА ТЕРМИЧЕСКОГО ДОЖИГАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОКСИКАНТОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСАХ

olesyafileenko200@mail.ru

Рассматривается модель нейтрализации вредных органических примесей, содержащихся в вентиляционных и других газовых выбросах методом термической нейтрализации, получена на основе анализа литературных источников. Реакторы в которых осуществляют процесс отнесены к проточным реакторам смешительного типа.

Ключевые слова: Термическая нейтрализация, органические примеси, проточные реакторы, комбинированная модель

1. Введение

Исследования о которых идет речь относятся к области экологии. Одним из актуальных вопросов по экологической безопасности является нейтрализация вредных примесей. Достаточное большое развитие в отечественной и зарубежной практике для нейтрализации вредных примесей, содержащихся в вентиляционных и других выбросах имеет высокотемпературное дожигание (термическая нейтрализация). Для осуществления дожигания (реакций окисления) необходимо поддержание высоких температур очищаемого газа и наличие достаточного количества кислорода.

2. Выбор схемы дожигания

Выбор схемы дожигания зависит от температуры и количества выбросов, а также от содержания в них вредных примесей, кислорода и других компонентов. Если выбросные газы имеют достаточно высокую температуру при которой возможна деструкция токсикантов, то процесс дожигания производится в реакторе с вводом свежего воздуха при интенсивном смешении выбросного газа и воздуха. Если температура выбросов недостаточна для протекания окислительных процессов, то в потоке отходящих газов сжигают природный или какой-либо другой высококалорийный газ в горелках для создания требуемой температуры в реакторе. При этом как в первом так и во втором случае концентрация кислорода в реакционной смеси в зоне обезвреживания должна составлять не менее 16-17% с определенным избытком от стехиометрии [1,2]. При концентрации кислорода в отходящих газах более 18% последние могут служить первичным воздухом в газовой горелке для сжигания высококалорийного газа с последующей подачей продуктов сжигания в реактор-печь [3], где обеспечивается необходимая полнота деструкции токсикантов. Во всех вышепе-

речисленных случаях определяющее значение для достижения необходимой эффективности процесса играет фактор интенсивности смешения реакторных потоков. При практическом применении в случае, если необходимо создание требуемой температуры в реакторе, для сжигания природного газа используют горелки с подачей в них воздуха, а обезвреживаемые газы омывают горелку. Процесс догорания природного газа осуществляется в хвостовой части факела, в этой же зоне хвостовая часть факела горелки контактирует с обезвреживаемыми выбросами при их истечении из кольцевого пространства между корпусом горелки и коллектором [4]. Для полного смешения потоков и собственно говоря создания реакционной зоны обезвреживания могут быть использованы турбулизирующие решетки, закрутка потоков и другие устройства, обеспечивающие требуемую организацию смешения газовых потоков [5,6]. Таким образом принципиальную схему газовых потоков для рассматриваемого случая (наличие горелки) можно представить следующим образом, рис. 1.

В некоторых конструкциях кольцевое ограждение выполняется в виде V – образной (конусной) полости (вид Б рис.1) и между кольцевым ограждением (3) и кольцевым каналом (1) устанавливаются лопаточные завихрители (8) (вид В рис. 1), при этом турбулизирующая решетка убирается и вместо нее устанавливается кольцо [7]. В большинстве конструкций факел горелки стабилизируется посредством закрутки перемешанного первичного воздуха и метана, поступающих в реакционный канал (1) из кольцевой щелевой горелки с лопаточным завихрителем [8]. В этих условиях согласно [8] осуществляется объемное турбулентное горение метана и максимальная температура в пламени будет достигать при избытке кислорода 1,05 –

1,1 - 1300 °С (1573 К). Указанное значение должно достигаться в зоне близкой перед хвостовой частью факела, где протекает дожигание СО.

В целом, согласно принципиальной схеме рис.1 и источников информации [1-8] вышепе-

речисленные устройства для термического обезвреживания отходящих газов могут быть отнесены к проточным реакторам смешительного типа, в которых протекают быстрые эндо и высокоэкзотермические реакции.

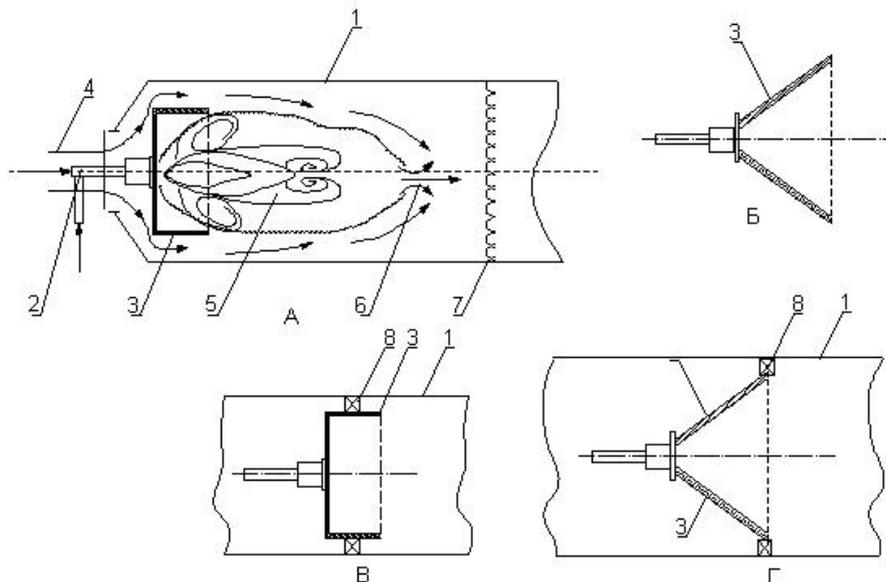


Рис. 1. Принципиальная схема газовых потоков.

А. 1 – цилиндрический (кольцевой) канал; 2 – газовая горелка (метан+воздух); 3 – кольцевое ограждение (кольцевой промежуток); 4 – ввод обезвреживаемого газа; 5 – факел горелки; 6 – хвостовая часть факела; 7 – турбулизирующая решетка. Б. Конусное кольцевое ограждение (3); В – между ограждением (3) и каналом (1) – лопаточный завихритель (8); Г – Между ограждением (3) и каналом (1) – лопаточный завихритель (8).

3. Явления, протекающие в реакторе.

Модель

Явления, протекающие в смешительном реакторе, условно можно рассматривать как последовательность следующих этапов [9, 10]: 1) обмен теплом между факелом g_c с температурой T_c и потоком газа подаваемым на обезвреживание g_r с температурой T_k ; 2) слияние и смешение этих потоков g_c с концентрацией токсиканта C_H и g_r с концентрацией компонентов сжигания C_K , в результате чего в смешанном потоке устанавливается одна и та же концентрация C_T с температурой T_T , 3) Химическая реакция в смешанном потоке, в результате которой его концентрация падает с C_T до C_K , а температура изменяется от T_T до T_B . Отношение массовой скорости газового потока g_r к массе скорости g_c характеризует степень разбавления и обозначается через [11]:

$$r = g_r / g_c \tag{1}$$

Величины g и g_r зависят от того, с какой массовой скоростью и каким образом потоки взаимодействуют между собой, то есть от конструктивных особенностей реактора.

Тогда массовая скорость прохода через реактор (зону реакции) составит:

$$g_c + g_r = g_c(1 + r) \tag{2}$$

За бесконечно малый отрезок dl пути действительно реагирующего смешанного потока концентрация его изменится на dC , выделится теплота реакции dQ_p , изменится температура на dT и изменится общее теплосодержание на $d\sum H = dQ_T$.

Таким образом модель процесса в реакторе опишется системой уравнений:

$$\begin{cases} dQ_p = -Q_{p0} g_c dC = g_c dq_p \\ dQ_T = dQ_p = g_c(1+r)C_p dT = g_c dq_T; \\ \frac{dQ_T}{dT} = g_c \frac{dg_T}{dT} = g_c(1+r)C_p; \\ -\frac{dC}{dT} = \frac{(1+r)C_p}{Q_{p0}} \end{cases} \tag{3}$$

Поскольку все тепло теряемое факелом при теплообмене, передается холодному потоку g_r , общий теплоотвод из зоны реагирования Q_T может с равным успехом определяться как по изменению температуры T_c до T_r одного факельного потока (то есть по внешнему балансу реактора, без учета разбавления факельного потока), так и по изменению температуры действительно реагирующего смешанного потока от T_r до T_6 (то есть по внутреннему балансу, с учетом разбавления):

$$g_c C_p (T_B - T_C) = g_c (1+r) C_p (T_B - T_r) = Q_T \quad (4)$$

Из уравнение (4) можно получить зависимость начальной температуры T_r смешанного потока на входе в зону реагирования от T_c до T_6 , и r в установившемся состоянии:

$$T_r = T_B - \frac{T_B - T_C}{1+r} \quad (5)$$

Из (5) определяется изменение начальной температуры dT_r при бесконечно малом dT_B ($T_c = const; r = const$):

$$dT_r = \frac{r}{1+r} dT_B \quad (6)$$

Отсюда следует, что изменение величины r влияет на температурный режим проточного реактора.

В условиях интенсивного смешения реагирующих потоков скорость реакции деструкции токсикантов постоянна и пропорциональна установившейся в реакторе температуры T_B и достигаемой конечной концентрации реагентов (глубина превращения) внутри реактора и на выходе из него:

$$W = kf(C_k) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_B}\right) \cdot f(C_k) \quad (7)$$

Дифференцирование (7) по температуре дает производную скорости в следующем виде:

$$\frac{dW}{dT} = W \frac{E}{RT^2} + \frac{dW}{dC} \cdot \frac{dC}{dT} \quad (8)$$

Производная от общего количества генерируемого реакцией тепла по температуре в зоне реагирования будет:

$$\frac{dQ_p}{dT} = Q_p \cdot Q_{p_0} \left(W \frac{E}{RT^2} + \frac{dW}{dC} \frac{dC}{dT} \right) \quad (9)$$

А условное время пребывания в реакторе (в зоне реакции) определяется как

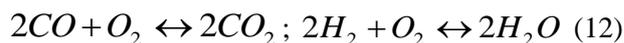
$$\tau_y = \frac{Q_p}{g_c} = \frac{C_H - C_K}{W} \quad (10)$$

Во многих случаях концентрация токсикантов C_H представляет собой смесь концентраций различных органических соединений, например,

в производстве виниловых обоев очищаемая парогазовая смесь содержит в качестве токсикантов смесь компонентов состоящую из: полициклических ароматических углеводородов $C_3 - C_{20}$ и углеводородов, которые содержат хлор [12]. Нижние пределы температур деструкции указанных соединений соответственно составляют 723, 853, 803 К. Ниже указанных температур как показано в при окислении в основном образуются гидроперекиси и продукты их дальнейших превращений - спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, а также CO и CO₂. При температуре 623 К скорость гомогенной газовой реакции достигает максимума, а затем быстро снижается, так что при 673 К в проточной системе ее уже почти невозможно измерить. При достаточном избытке кислорода ($\alpha = 1,1 \div 1,2$) и температурах выше 1000 К происходит процесс окисления углеводородов с образованием горючих газов - оксида углерода и водорода.



с протеканием конечной стадии горения по реакции:



Выполнение стехиометрических соотношений между реагентами и продуктами реакции означает, что для каждого стехиометрического уравнения, то есть для каждого типа углеводородов, которые выступают в роли токсикантов, существует одно и только одно независимое кинетическое уравнение, определяющее равновесное состояние.

Исходя из этого на основании методов формальной кинетики, можно получить уравнение для скорости деструкции смеси вредных компонентов в реакционной зоне проточного реактора в виде:

$$W = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_{O_2} \cdot C_{\sum Y}^n \cdot C_{O_2}^q}{1 + k_2 \cdot C_{\sum Y}^n + k_{O_2} \cdot C_{O_2}^q} \quad (13)$$

где k_1 - константа скорости для одного из видов углеводородов-токсикантов при нижнем пределе температур деструкции, моль/л мин; k_2 - константа скорости для одного из видов углеводородов - токсикантов в интервале температур выше нижнего предела до 1000-1200 К, моль/л мин; k_{O_2} - константа реакции по кислороду, моль/л мин; $C_{\sum Y}$ - концентрация одного из видов углеводорода в обезвреживаемом газе, %; C_{O_2} - концентрация кислорода в реакционном объеме, %; n, q - порядок реакции по соответствующим компонентам; $q \approx 1$.

Если обезвреживание происходит в интервале температур ощутимо выше чем нижний предел деструкции токсикантов, то как утверждает В.Я. Штерн, механизм деструкции вышеуказанной смеси углеводородов токсикантов

$$k_{y\delta} = A \int_0^1 \exp\left(-\frac{E}{R_g T_z}\right) \cdot C_{\Sigma Y}(z) dz \left[\int_0^1 C_{\Sigma Y}(z) dz \right]^{-1} \equiv A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R_g T_{y\delta}}\right) \quad (14)$$

где A – предэкспоненциальный множитель определенный в работе [17] и близок к значению $2,09 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $R_g = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Таким образом, уравнение скорости процесса может быть записано в виде:

$$W = k_{эф} \cdot C_{\Sigma Y_{вых}} \quad (15)$$

Рассмотренная выше модель (1-15) построена исходя из минимума информации об объекте, при этом предполагается равнодоступность для выхода из реактора всех микрообластей с равными массами, а также равная вероятность вовлечения их в рециркуляцию. Сглаживание полей происходит за счет диффузии и конвективных потоков. Для рассматриваемой конструкции реактора идеальное смешение в целом по реакционной зоне даже в качестве первого приближения вряд ли приемлемо. В то же время, скудность информации заставляет ограничи-



Для проведения этой реакции без вторичного образования хлорсодержащих, необходимо пребывание смешанных газов в зоне с $T > 1100 \text{ К}$ в течении > 2 секунд («правило 2 секунд») при содержании O_2 в зоне реакции $> 6\%$ [13].

Следовательно, в случае содержания в обезвреживаемых газах хлорсодержащих органических соединений τ_y должно быть больше $2s$ (в среднем $5-6$ с), температура $1200-1300 \text{ К}$.

Выводы

Как видно из представленного материала в промышленных реакторах имеет место сложная физико-химическая обстановка, поэтому для обоснования модели на основе литературных данных рассмотрены гидродинамические особенности процесса и их влияние на кинетику термической деструкции. В результате был сделан вывод о реализации в реакторе комбинированной модели идеального смешения-вытеснения. По нашему мнению эта однопараметрическая модель несмотря на свою простоту позволяет проводить необходимые оценки при исследовании процесса.

близок к механизму описываемому уравнениями 11, 12. Тогда для расчетов целесообразно ввести эффективную константу скорости определяемую по уравнению:

ваться простейшей однопараметрической моделью, отражающей упрощенную гидродинамическую картину – реакционный канал разбивается на два участка: головную зону, где турбулентный факел охватывает входящие струи обезвреживаемого газа в сочетании с обратными потоками, и следующий за ней участок прямолинейного потока. Такому представлению соответствует модель, состоящая из двух последовательных зон – идеального смешения и идеального вытеснения длиной соответственно L_C и L_B .

Геометрия горячей реакционной зоны реактора, как установлено рядом исследователей стран Европы, США, Украины [13], должна обеспечивать термическую деструкцию галогенсодержащих органических веществ, которая протекает по уравнению:

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Беляков Б.П., Исаков И.Г., Шейко А.В. Термические методы обезвреживания промышленных газообразных выбросов // Промышленная и санитарная очистка газов: Обзор. информ. Сер. ХМ-14/ ХИНТИхимнефтемаш, 1983 – 21 с.
2. Торопкина Г.Н., каменкина Л.И. Технико-экономические показатели промышленной очистки газовых выбросов от органических веществ // Промышленная и санитарная очистка газов: Обзор. информ./ ЦИНТИхимнефтемаш, 1983. С. 4-18.
3. Злыгостев А.С. Методы очистки и обезвреживания вентиляционных и технологических выбросов. 2010. <http://ecologylib.ru>. Экология.
4. Установка термічного знешкодження промислових викидів. Паспорт. Установка 06-05. Крюковська фабрика технічного паперу: 2005. 18 с.
5. Ф.К. Гусейнова, Р.А. Карасев, И.М. Романюк. О моделировании реакторов окислительного пиролиза метана// Теоретические основы химической технологии. 1995, т. 29, №1. С. 31-39.
6. А.А. Свириденков, В.В. Третьяков, В.Н. Ягодкин. Об эффективности смешения коакси-

альных потоков, закрученных в противоположные стороны// Инженерно-физический журнал, 1981 т.XLI, №3, с. 407-413.

7. Батура П.И. Каталитические реакторы для дожигания отходящих газов// Кокс и химия. 1991. №15. С. 32-34.

8. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, 300с.

9. А.П. Зиновьева. Устойчивость экзотермических превращений в реакторах смесительного типа// Кинетика и катализ. 1962, т. 3, в. 3 С. 451-462.

10. М.Г. Слинько. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теоретические основы химической технологии, 2007, т.41, №1. С. 16-34.

11. Слинько М.Г. Пленарные лекции конференций по Химическим реакторам. Химреактор – 1, Химреактор – XIII, Химреактор – 4, Новосибирск Институт катализа Со РАН, 1996, 179 С.

12. Анотаційний звіт про виконання роботи «Аналіз варіантів моделей хіміко-технологічних процесів і розробка моделі хімічного процесу термічного знешкодження газоповітряної суміші, що утворюється у виробництві вінілових шпалер» ТОВ ЕНКІ (дог. №87312 від 10.03.2006 р) Харків 2006. 40 с.

13. Д.В. Сталинский, А.М.Касимов. Перспективы инновационных технологий утилизации и уничтожения опасных отходов горнодобывающего, металлургического и энергетического комплексов Украины// Экология и промышленность. 2011. №4. С. 93-100.