Н.А.Артамонов, В.В.Качак
Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности, г.Москва

УДК 533.6.01:536.7:620.193

ТЕХНОЛОГИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Исследован процесс каталитического окисления углеводородов в газовой среде. Показаны специфические свойства тепломассопереноса в закрученной оптически активной среде, состоящей из низкоконцентрированной углеводородной фракции и воздуха и облученной ИК-излучением.
Результаты исследований показывают высокую технологическую и экономическую эффективность такого способа очистки газов от примесей углеводородных соединений.
Получены результаты процесса окисления углеводородов на различных типах конструкций реакторов. Предлагается принципиально новое высокоэффективное многотрубное устройство для процесса окисления низкоконцентрированных углеводородов в различных отраслях промышленности.

Process oft oxidation of hydrocarbons in gas medium with catalyst are investigate. Specific properties of heat and mass transfer of the flow of a swirled optically active medium consisting of hydrocarbon low-concentration components and air being bilaterally irradiated by IR light are shown. Experimental results shows that this method of cleaning of gas has high technological and economical effectiveness. The design of a new and highly efficient multitube unit for oxidation of hydrocarbons low-concentration components developed in accordance with the latest technological achievements is offered; it may be used for various branches of industry.

Во многих химических процессах используется кислород атмосферного воздуха. Образующиеся в этих процессах технологические и вентиляционные газы, содержащие различные виды углеводородных примесей, выбрасываются в атмосферу. Существенный вклад в загрязнение атмосферы вносят и технологии, использующие углеводородные соединения на различных стадиях производства (растворение, разбавление, сушка, промывка и т.д.).

Наиболее сложной как технологически, так и экономически является очистка и полное обезвреживание от углеводородных примесей газовых выбросов, имеющих большой объем, низкое давление и малую концентрацию.

С начала 60-х гг. XX в. в связи с появлением излучателей нового типа: вольфрамогалогенных ламп накаливания и дуговых газоразрядных ламп – понятие о технике инфракрасного нагрева расширилось. Под

ИК-нагревом понимается нагрев излучением с определенным спектральным диапазоном, задаваемым в соответствии с оптическими свойствами нагреваемого объекта. Именно специальный выбор спектральной характеристики излучателя, расположенной в ИК-диапазоне длин волн, и позволяет ввести самостоятельное понятие ИК-нагрева.

Основная часть энергии, излучаемой ИК-излучателем, приходится на спектральную область 0,75-3,9 мкм, в которой кварцевое стекло практически прозрачно. ИК-нагрев имеет ряд технологических и экономических преимуществ: высокие скорость нагрева объекта и степень чистоты процесса, возможность избирательного распределения лучистой энергии.

Анализ технологических газов, паров и парогазовых смесей показал, что одно- и двухатомные газы можно считать лучепрозрачной средой. Поглощение излучения трех- и многоатомными веществами сугубо индивидуально и зависит от температуры и давления. Например, пары воды имеют две полосы поглощения ($\Delta\lambda_1 = 2{,}24 \div 3{,}27$ мкм для $\alpha_{max} = 8$ м$^{-1}$ и $\Delta\lambda_2 = 4{,}8 \div 8{,}5$ мкм для $\alpha_{max} = 27$ м$^{-1}$) и поэтому не рассматриваются как прозрачная среда.

Кондуктивная передача тепла в воздушном зазоре для кольцевого и плоского зазоров соответственно

$$Q_3^{\text{п}} = 2\pi\lambda L(T_2 - T_3)/\ln(D_3/D_2);$$

$$Q_3^{\text{п}} = \lambda(F_2 + F_3)(T_2 - T_3)/2\delta,$$

где λ – теплопроводность газа, Вт/(м^2·К); δ – толщина слоя, м; L – длина зоны облучения, м; D_3 и D_2 – диаметры, внешний реактора и внутренний источника, м.

Инфракрасные лучи это электромагнитное излучение, возникающее в результате колебательных и вращательных движений атомов и молекул вещества, температура которого выше абсолютного нуля. Инфракрасное излучение не передается с помощью конвекции или теплопроводности. Явление нагрева возникает при поглощении электромагнитных волн. Полоса частот ИК-излучения простирается от 0,1 млн до 400 млн МГц.

Молекулы веществ имеют собственные частоты колебаний и вращений, которые зависят от структуры молекулы, массы атомов и характера внутримолекулярных связей. Когда частота падающего ИК-излучения совпадает с одной или несколькими частотами колебаний или вращений вещества, происходит поглощение излучения на этих частотах или длинах волн, называемое резонансным. В области 1,3-2,5 мкм поглощение ИК-излучения обусловлено высшими гармониками колебаний молекул, а в области 2,5-25 мкм происходит за счет изменения энергии вращения молекул вещества.

Светоиндуцированная конвекция, обусловленная нагревом среды за счет поглощения части энергии излучения, распространяющегося в жидкости или газе, проявляется при транспортировке лазерного излучения, в оптическом пиролизе, в фотохимических процессах и оказывает влияние на распределение интенсивности светового пучка. Нелинейное взаимное влияние излучения и конвекции связано с температурной зависимостью показателя преломления и диэлектрической проницаемостью среды $\xi(T)$, при этом пучок излучения формирует нелинейную линзообразную среду. В большинстве слабопоглощающих сред происходит самодефокусировка излучения. Эти процессы проявляются при весьма умеренной мощности излучения.

Течение оптически-активных сред в поле ИК-излучения, как показали результаты теоретических и экспериментальных исследований, сопровождается взаимосвязанными процессами переноса тепловой энергии механизмами кондукции, конвекции и тепловой радиации.

Исследования по изучению процесса глубокого окисления углеводородов в объеме инертного газа проводились на искусственных газовых и парогазовых смесях. Смесь готовилась из воздуха и паров фракции бензина с начальной температурой кипения 40 °С и конечной 160 °С. Концентрация паров бензина составляла 0,1-2 % по массе. Другой вариант смеси готовился из баллонного промышленного пропана и воздуха; содержание пропана можно было менять от 0,4 до 3,2 % по массе.

Эксперименты проводились в цилиндрических реакторах в следующих условиях:

- катализатор насыпным слоем при внешнем его разогреве;
- катализатор, нанесенный на внутреннюю поверхность реактора, при ИК-нагреве (излучатель размещен соосно с реактором);
- то же с закручивающим устройством на входе газовой смеси в реактор;
- катализатор в виде микропленки с внешним и инфракрасным нагревом.

Анализ изменения степени окисления углеводородов в зависимости от температуры поверхности катализатора указывает на достижение эффективности процесса при температурах выше 630 К, когда более 90 % углеводородов разлагается до CO_2 и H_2O в прямоточном реакторе и вихревом реакторе с внешним разогревом. Реакторы с ИК-излучателем позволяют осуществить реакцию окисления уже при температурах 530 К, т.е. разогрев поверхности катализатора при прочих равных условиях в них существенно ниже. Эти результаты получены при длине реакционной зоны 340-360 мм. Увеличение реакционной зоны до 400 мм и более или до 5 калибров на реакторах с внешним обогревом или насыпным слоем катализатора не способствует росту степени окисления. В исследованном диапазоне изменения концентраций бензиновой фракции или пропана в воздухе степень окисления не превышала 99 % при длине реакционной зоны в 12 калибров. Такой результат можно объяснить известными особенностями гидродинамики течения потоков в цилиндрических каналах и в насыпном слое катализатора.

В реакторе с насыпным слоем катализатора происходит его перегрев и выгорание. В слое катализатора возникает высокий градиент температуры по высоте слоя от 2000 до 500 К. Спекание и разрушение структуры катализатора приводят к росту сопротивления катализаторного слоя. Для снижения действия этого фактора приходится устанавливать полки и на них размещать катализатор. Так, для бензиновой фракции, концентрация которой изменялась от 0,10 до 22 % по массе, степень окисления колебалась от 91,6 до 98,8 %, а для смеси с пропаном (концентрация пропана от 0,4 до 3,2 % по массе) – от 93,2 до 98,1 %.

Использование реактора с катализатором, нанесенным на внутреннюю стенку, и внешним обогревом обеспечивает более ровный градиент температуры поверхности катализатора и практически исключает его перегрев при росте концентрации углеводородов в газе. Эффективность процесса окисления в таком реакторе несколько ниже (не более 85-90 %), что объяснимо с позиций процесса диффузии углеводородных молекул к поверхности катализатора.

Повышение эффективности процесса за счет уменьшения диаметра реакционных трубок приводит к усложнению технологии нанесения катализатора, увеличению металлоемкости и т.д. Оснащение такого реактора источником ИК-излучения снижает общие энергозатраты и незначительно сказывается на эффективности процесса окисления, так как основной движущей силой процесса является конвективный перенос углеводородных соединений, поглощающих кванты света, и диффузия их к поверхности катализатора. Окисление в этом случае происходит только на поверхности катализатора. Если в реактор с внешним обогревом установить закручивающее устройство для создания закрученного струйного течения исходной газовой смеси, то эффективность процесса окисления возрастет. В исследованном диапазоне концентраций углеводородов в воздухе степень окисления достигала 91-95 %, что очень близко к результатам работы реактора с насыпным слоем катализатора. Газовый поток на выходе из вихревого реактора имеет температуру только на 10-25 °С выше, чем температура потока на входе в реактор.

Полученные результаты указывают на возможность перспективного использования ИК-излучения для глубокого окисления углеводородных соединений малой концентрации в больших объемах инертных газов.