

УДК 621.21

# О МОДЕЛИРОВАНИИ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

**Р.Я. Протопопов**

Аспирант\*

Контактный тел.: 050-618-19-41

**О.Н. Филенко**

Кандидат технических наук, ассистент\*

Контактный тел.: (057) 707-62-57

E-mail: olesyafilenko200@mail.ru

**В.П. Шапоров**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой

\*Кафедра Химической техники и промышленной экологии

Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

Контактный тел.: (057) 707-62-57

*Розглядається модель нейтралізації шкідливих органічних домішок, що містяться у вентиляційних і інших газових викидах методом термічної нейтралізації, отримана на основі аналізу літературних джерел. Реактори, в яких здійснюють процес, віднесені до проточних реакторів типу змішувача*

*Ключові слова: термічна нейтралізація, органічні домішки, проточні реактори, комбінована модель*

*Рассматривается модель нейтрализации вредных органических примесей, содержащихся в вентиляционных и других газовых выбросах методом термической нейтрализации, полученная 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*

*The model of neutralization of the harmful organic impurities containing in ventilating and other gas emissions by the thermal neutralization method received on the basis of the analysis of references is considered. Reactors, in which the process realized, are carried out to flowing reactors of mixing type*

*Keywords: thermal neutralization, organic impurities, flowing reactors, combined model*

## 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 вышеперечисленных 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 [9], где протекает дожигание СО.

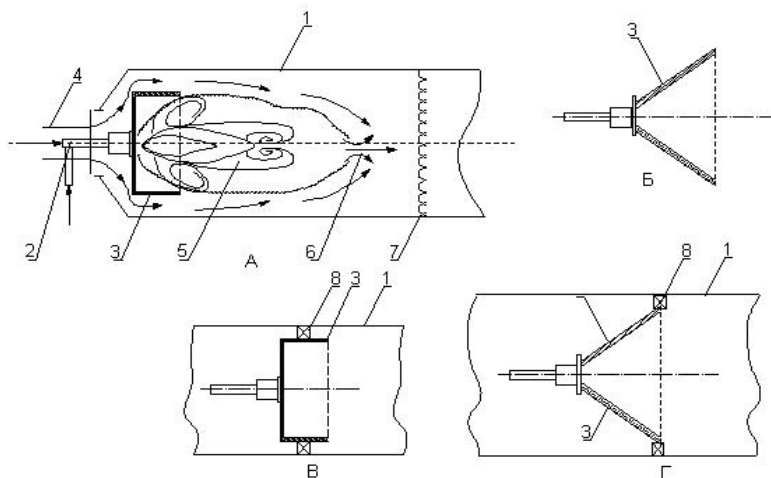


Рис. 1. Принципиальная схема газовых потоков: А. 1 – цилиндрический (кольцевой) канал; 2 – газовая горелка (метан+воздух); 3 – кольцевое ограждение (кольцевой промежуток); 4 – ввод обезвреживаемого газа; 5 – факел горелки; 6 – хвостовая часть факела; 7 – турбулизирующая решетка; Б. Конусное кольцевое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

В целом, согласно принципиальной схеме рис.1 и источников информации [1-9], вышеперечисленные устройства для термического обезвреживания отходящих газов могут быть отнесены к проточным реакторам смешительного типа, в которых протекают быстрые эндо и высокоэкзотермические реакции.

### 3. Явления, протекающие в реакторе. Модель

Явления, протекающие в смешительном реакторе, условно можно рассматривать как последовательность следующих этапов [10, 11]: 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  $T_r$ , 3) Химическая реакция в смешанном потоке, в результате которой его концентрация падает с  $C_T$  до  $C_K$ , а температура изменяется от  $T_r$  до  $T_B$ . Отношение массовой скорости газового потока  $g_r$  к массе скорости  $g_c$  характеризует степень разбавления и обозначается через [12]:

$$r = g_r / g_c \quad (1)$$

Величины  $r$  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:

$$g_c + g_r = g_c(1+r) \quad (2)$$

За бесконечно малый отрезок  $dl$  пути действительного 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:

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

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  $T_B$  (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 уравнения (4) можно получить зависимость начальной температуры  $T_r$  смешанного потока на входе в зону реагирования от  $T_c$  до  $T_b$ , и  $\gamma$  в установившемся состоянии:

$$T_r = T_b - \frac{T_b - T_c}{1 + \gamma} \quad (5)$$

Из (5) определяется изменение начальной температуры  $dT_r$  при бесконечно малом  $dT_b$  ( $T_c = \text{const}$ ;  $\gamma = \text{const}$ ):

$$dT_r = \frac{\gamma}{1 + \gamma} dT_b \quad (6)$$

Отсюда следует, что изменение величины  $\gamma$  влияет на температурный режим проточного реактора. Подаваемый с той или иной скоростью поток вентиляционного газа для обезвреживания представляет собой один из видов гомогенных теплоагентов смешения. Воздействия его на теплообмен в зоне реагирования осуществляется в основном за счет уменьшения градиента температуры.

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:

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

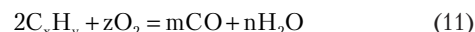
А условное время пребывания в реакторе ( в зоне реакции) определяется как

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

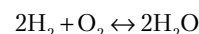
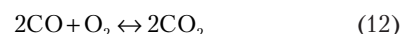
Во многих случаях концентрация токсикантов  $C_H$  представляет собой смесь концентраций различных органических соединений, например, в производстве виниловых обоев очищаемая парогазовая смесь содержит в качестве токсикантов смесь компонентов, состоящую из: полициклических ароматических углеводородов  $C_3 - C_{20}$  и углеводов, которые содержат хлор [13]. Нижние пределы температур деструкции указанных соединений соответственно составляют 723, 853, 803 К. Ниже указанных температур, как показано в [14,15], при окислении в основном образуются гидроперекиси и продукты их дальнейших превращений - спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, а также СО

и  $CO_2$ . При температуре 623 К скорость гомогенной газофазной реакции достигает максимума, а затем быстро снижается, так что при 673 К в проточной системе ее уже почти невозможно измерить [16]. При температуре выше 673К скорость окисления в проточной системе начинает снова резко возрастать, так как появляется еще одна реакция, приводящая к появлению свободных радикалов.

При достаточном избытке кислорода ( $\alpha=1,1 \div 1,2$ ) и температурах выше 1000 К происходит процесс окисления углеводов с образованием горючих газов - оксида углерода и водорода [15].



с протеканием конечной стадии горения по реакции:



Согласно работам [14-16], выполнение стехиометрических соотношений между реагентами и продуктами реакции означает, что для каждого стехиометрического уравнения, то есть для каждого типа углеводов, которые выступают в роли токсикантов, существует одно и только одно независимое кинетическое уравнение, определяющее равновесное состояние.

Исходя из этого, на основании методов формальной кинетики [18], можно получить уравнение для скорости деструкции смеси вредных компонентов в реакционной зоне проточного реактора в виде:

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

где  $k_1$  - константа скорости для одного из видов углеводов-токсикантов при нижнем пределе температур деструкции, моль/л мин;  $k_2$  - константа скорости для одного из видов углеводов - токсикантов в интервале температур выше нижнего предела до 1000-1200 К, моль/л мин;  $k_{O_2}$  - константа реакции по

кислороду, моль/л мин;  $C_{\Sigma Y}$  - концентрация одного из видов углеводорода в обезвреживаемом газе, %;  $C_{O_2}$  -

концентрация кислорода в реакционном объеме, %;  $n$ ,  $q$  - порядок реакции по соответствующим компонентам;  $q=1$ .

Если обезвреживание происходит в интервале температур ощутимо выше чем нижний предел деструкции токсикантов, то как утверждает В.Я. Штерн [15], механизм деструкции вышеуказанной смеси углеводов токсикантов близок к механизму описываемому уравнениями 11, 12. Тогда для расчетов целесообразно ввести эффективную константу скорости, определяемую по уравнению:

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

$$\equiv A \cdot \exp\left(-\frac{E}{R_g T_{эф}}\right) \quad (14)$$

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 ограничиваться простейшей однопараметрической моделью, отражающей упрощенную гидродинамическую картину – реакционный канал разбивается на два участка: головную зону, где турбулентный факел охватывает входящие струи обеззараживаемого 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  $L_B$ .

Микросмешение на головном участке реактора в значительной степени зависит от рециркуляционных потоков и эффективности турбулентного смешения, что в полной мере определяется конструктивными особенностями этой зоны. В последующей зоне проходят химические реакции. Уровень микросмешения в этой зоне определяет выравнивание температурного и концентрационного полей обратными потоками и турбулентной диффузией. Одно из главных конструктивных особенностей второй зоны это достижение необходимого времени пребывания смеси в этой зоне при требуемой температуре.

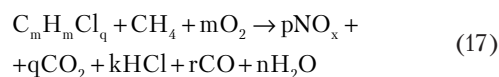
Таким образом, общее время пребывания обезвреживания токсикантов будет составлять:

$$\tau = \tau_{см} + \tau_Y \quad (16)$$

где  $\tau_{см}$  – время гомогенного смешения, которое однозначно будет зависеть от конструктивных особенностей реактора, то есть типа горелки и типа устройств для смешения хвостовой части факела с омывающим горелку потоком газа с токсикантами (это, как уже отмечалось выше, турбулизирующие решетки, закрутка потоков, способы ввода потоков в контакт, а также степень разбавления  $r$ ).

Геометрия горячей реакционной зоны реактора, как установлено рядом исследователей стран Европы,

США, Украины [19], должна обеспечивать термическую деструкцию галогенсодержащих органических веществ, которая протекает по уравнению:



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  $> 6\%$  [19,20].

Следовательно, в случае содержания в обезвреживаемых газах хлорсодержащих органических соединений  $\tau_Y$  должно быть больше 2 с (в среднем [20] - 5-6 с), температура 1200 – 1300 К.

## Выводы

Повышение эффективности процесса термической нейтрализации вентиляционных и других выбросов, содержащих органические примеси, связано, в первую очередь, с усовершенствованием реактора, расчет которого следовало бы проводить численными методами химической кинетики и теории турбулентности, но для продвижения по этому пути еще не накоплено достаточной информации. Поэтому разработка реакторов для этих целей, по-видимому, подошла к пределу, когда необходимо построение модели, имеющей предсказательную силу, достаточную для удовлетворения хотя бы потребностей предпроектной проработки и анализа опубликованный результатов.

В данной публикации предпринята такая попытка.

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.

## Литература

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 – 21с.
2. Торопкина Г.Н., Каменкина Л.И. Техничко-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 коаксиальных 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. Д.А. Франк-Каменский. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. "Наука", М, 1967, 490 с.
10. А.П. Зиновьева. Устойчивость экзотермических превращений в реакторах смешительного типа// Кинетика и катализ. 1962, т. 3, в. 3 с. 451-462.
11. М.Г. Слинько. История развития математического моделирования каталитических процессов и реакторов // Теоретические основы химической технологии, 2007, т.41, №1, с. 16-34.
12. Слинько М.Г. Пленарные лекции конференций по Химическим реакторам. Химреактор – 1, Химреактор – XIII, Химреактор – 4, Новосибирск Институт катализа Со РАН, 1996, 179 с.
13. 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.
14. С. Бенсон. Термохимическая кинетика. Изд. Мир, М., 1971, 307 с.
15. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. Изд-во АН СССР, М., 1960, 300 с.
16. Ю.П. Ямпольский. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. М., Химия, 1990 – 280 с.
17. С.В. Адельсон, П.С. Белов. Примеры и задачи по технологии нефте-химического синтеза. М., Химия, 1987, 191 с.
18. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1984, 464 с.
19. 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.
20. Касимов А.М. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения: монография/ А.М.Касимов, Л.Л. Товажянский, В.И. Тошинский, Д.В. Сталинский - Х.: Изд. дом НТУ"ХПИ", 2009, - 500 с.