

УДК 504.054.001.5; 504.064

Хань Вей, Ведь В.Е., Зубков Л.Ф., Бородин В.И.

ПРОЦЕССЫ КАТАЛИЗА КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ

В середине прошлого столетия каталитические процессы, в основном, использовались в химической и нефтехимической отраслях промышленности. Развитие промышленности, энергетики и средств передвижения привело к возникновению угрозы загрязнения воздушного бассейна продуктами неполного сгорания топлива предприятий, тепловых электростанций, двигателей внутреннего сгорания. Совершенствование технологических и тепловых процессов, которое предопределило развитие науки созданием ее новых отраслей, способствовало непрерывной модернизации и расширению средств производств и передвижения в экономически развитых странах, что привело к значительным нарушениям динамического равновесия биосферы Земли и создало предпосылки ее прогрессирующего нарушения в негативную сторону.

В 1988 г. введены жесткие нормы на эмиссию вредных газовых выбросов в Западной Европе [1]. Поскольку каталитические процессы занимают ведущее место в решении вопросов защиты воздушного бассейна от выбросов вредных веществ, то сразу резко возросла суммарная стоимость каталитических нейтрализаторов, произведенных для очистки автомобильных газов до 0,5 млрд. долл., и практически стала соответствовать стоимости катализаторов, предназначенных для нефтехимической и химической промышленности (0,65 и 0,6 млрд. долл., соответственно).

Начало 21 века характеризуется ужесточением противоречий между развитием энергетики, транспорта, сельскохозяйственных производств в экономически развитых странах и состоянием окружающей среды. Эти противоречия находят выражение в возрастающем загрязнении биосферы различными твердыми частицами (пыль, зола, сажа), оксидом и диоксидом углерода, диоксидом серы, оксидами азота различной валентности, разными летучими углеводородами, в том числе канцерогенными и токсичными, хлор-, фтор-, серосодержащими отходами, ядохимикатами, пестицидами, диоксинами, фуранами, которые являются фактически отравляющими веществами [2]. Количество накопленных отходов промышленных производств увеличивается в прямой пропорции с ростом населения планеты, вносящего свой соответствующий вклад в загрязнение окружающей среды ростом бытовых твердых отходов (ТБО), включающих также и непригодные лекарственные, химические препараты и проч.

В настоящее время 36 % стоимости произведенных каталитических преобразователей или 3,1 млрд. долл. составляет цена катализаторов, предназначенных для решения экологических проблем. Эта цифра значительно превысила стоимость катализаторов, выпущенных для использования в нефтехимических процессах и для применения в химической промышленности [3].

Из большого количества веществ, загрязняющих атмосферу, выделяют пять основных, на долю которых приходится до 95 % валовых выбросов токсичных веществ: твердые частицы (пыль, зола, углерод), оксиды серы, оксиды азота, оксиды углерода, углеводороды. Значительную негативную роль в загрязнении воздушного бассейна выполняют отработавшие газы автотранспорта, выбросы которых составляют 60–65 % совокупных выбросов в атмосферу. Основные выбросы от источников сгорания автомобильного топлива соответствуют вышеприведенным, к которым добавляются альде-

гиды и органические кислоты и свинец, имеющий относительную вредность 10 000 ед. в сравнении одной единицей этого показателя у угарного газа [1].

Исследования по улучшению топлив и различных присадок к ним, разработка альтернативных видов топлива, совершенствование конструкций двигателей, принятые законодательные меры по запрещению эксплуатации транспортных средств без каталитаторных коробок и контроль состава выпускных газов транспортных средств в последнее время привели к некоторому снижению уровня попадания токсичных компонентов в атмосферу.

Достигнутый положительный эффект привел к некоторому снижению актуальности проблемы нейтрализации отходящих газов средств передвижения в экономически развитых странах. Объективные условия, отражающие уровень развития этих стран, выдвинули затем на первый план не менее значительную проблему – очистку выбросов мусоросжигательных печей от вредных газовых примесей, поскольку с начала 90 г.г. интенсивно вводятся в действие заводы по технологии переработке мусора.

Твердые бытовые отходы (ТБО) – собирательное название разнообразных бывших в употреблении материалов, предметов домашнего и промышленного происхождения. В Украине в 2000 году объем образовавшихся утильных ТБО составил 40 000 тыс. м³, в т.ч. количество токсичных, непригодных пестицидов – 50 тыс. т. По составу ТБО неоднородны и содержат макулатуру (20–40 %), черные и цветные металлы (2–5 %), пищевые отходы (20–40 %), пластмассу (1–5 %), стекло (4–6 %), текстиль (4–6 %) и др.

Органическая составляющая ТБО содержит возбудители аэрогенных заболеваний – туберкулеза, кори, свинки, гриппа, аллергии, и др., а также бактерии, вирусы, грибковые паразиты, а также яйца гельминтов, сохраняющие жизнеспособность значительное время. Т.е. сбор, переработка и обезвреживание отходов является весьма актуальным для поддержания здоровой среды обитания человека.

Мировая практика показывает, что для обезвреживания ТБО, в основном, применяют два способа – захоронение или сжигание. В развитых странах предпочитают утилизировать мусор по второму способу т. к. вывоз мусора на свалки приводит к большой экологической нагрузке на среду обитания человека: происходит загрязнение продуктами распада мусора воздуха, почвы, грунтовых вод. В процессе разложения органических веществ, а также в результате притока воды от осадков в теле свалки ТБО образуется фильтрат. Движение фильтрата в толще свалки сопровождается процессами поглощения загрязнений. Фильтрат является концентрированным стоком, загрязненным фенолами, нефтепродуктами фосфатами, солями тяжелых металлов (медь, свинец, марганец, ртуть) химическими веществами: аммиаком, оксидами азота, серы, уксусно-этилового эфира, ацетилальдегидами низших алифатических спиртов C₃–C₉ и проч.

Преимущество метода термического сжигания ТБО состоит и в уменьшении на 85 % первоначального объема мусора. Т. е. для захоронения золы и шлаков требуется земли в 30 раз меньше, чем при складировании твердых отходов на свалках.

При сжигании 1 т ТБО образуется около 5 000–6 000 м³ дымовых газов. В зависимости от состава ТБО, режимов сжигания и процесса очистки количественное содержание химических соединений в дымовых газах значительно колеблется. Дымовые газы в своем составе содержат оксид углерода, оксиды азота, диоксид серы, бензол, толуол, ксилол, ацетон, HCl, HF, аммиак, полициклические ароматические углеводороды, диоксины, фураны и др. Особо опасными для здоровья являются оксиды азота, канцерогенные вещества – полициклические ароматические углеводороды, а также диоксины и фураны, которые относятся к отравляющим веществам.

Процесс очистки хлорсодержащих выбросов в присутствии катализатора состоит в том, что хлорсодержащие углеводороды в газовой фазе реагируют на активных центрах поверхности твердого тела – катализаторе с кислородом, образуя продукты полного разложения – CO_2 , H_2O и HCl .

При протекании каталитических реакций скорость процесса определяется, в основном, двумя стадиями:

- скоростью реакции на поверхности катализатора;
- скоростью диффузии реагентов к этой поверхности.

Теория каталитических процессов очистки газовых выбросов в атмосферу свидетельствует о том, что наиболее полно такой процесс реализуется, если его лимитирует внешнедиффузионная область, совмещенная с химической реакцией. В этом случае появляется возможность значительно уменьшить количество катализатора, которая влечет соответствующее уменьшение размеров контактных аппаратов, и создать устойчивый температурный режим. При условиях протекания процесса во внешнедиффузионной области газовые выбросы, содержащие примеси, которые являются ядами для катализаторов, будут иметь недостаточную концентрацию для отравления катализатора [4].

Посредством экспериментального стенда (рис. 2.1) проведены исследования эффективности использования керамических пластинчатых носителей катализаторов различного профиля и наполнения в реакционном объеме в процессах очистки вредных газовых выбросов.

Для этого были проведены опыты для каждой группы углеводородов при значениях объемных скоростей 3000 ч^{-1} , 7000 ч^{-1} , 15000 ч^{-1} , 30000 ч^{-1} , в интервале температур $150\text{--}650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты экспериментов по окислению углеводородной смеси с использованием керамического пластинчатого носителя (ППКН) с платино-палладиевым катализатором, который наносился на керамику с содержанием 0, 05 и 0,005 г каждого из драгметаллов на один грамм керамики (ППКН – 0,05 и ППКН – 0,005) представлены на рис. 1–3.

Как следует из представленных рисунков, оба вида катализатора достаточно активны в процессе окисления углеводородов, но активность их различна. При более низких температурах активность ППКН–0,05 выше, чем катализатора ППКН–0,005. При температуре $500 \text{ }^\circ\text{C}$ активность обоих катализаторов начала соответствовать друг другу, и степень очистки практически не зависела от скорости газового потока и составляла 95–98 %. Такая повышенная активность катализатора, по-видимому, связана с присутствием в составе керамического алюмооксидного носителя оксидов редкоземельных элементов, вносящих определенный вклад в повышение реакционной активности катализаторов на основе драгметаллов. При этом следует отметить, что степень очистки исследованных токсичных углеводородных веществ при различных объемных скоростях процесса является высокой и практически неизменной. Поэтому следует заключить, что скорость процесса конверсии в данном случае протекает в смешанной диффузионно-кинетической области со смещением в диффузионную в области высоких температур, а при низких – в кинетическую.

Следующим этапом экспериментов было определение эффективности выбранного катализатора при окислении на нем отдельных составляющих дымового газа МСУ. На рис. 3 представлены результаты окисления оксида углерода, ацетона, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), предельных углеводородов $\text{C}_3\text{--}\text{C}_{20}$ и хлорсодержащих углеводородов (ХСУ). ПАУ содержали бензол, толуол, ксилол, фенол, формальдегид, фенантрен, нафталин, карбазол, бенз(а)пирен.

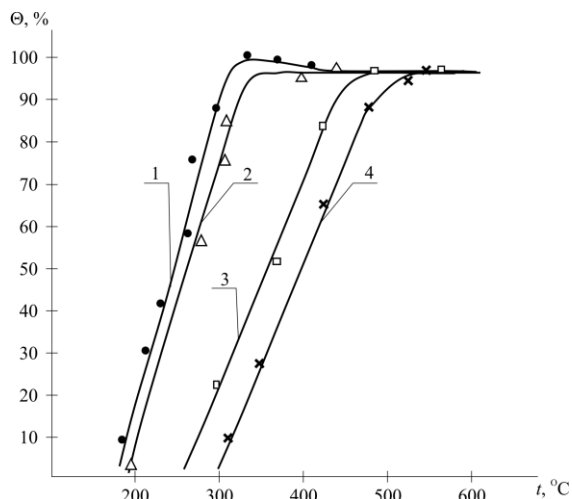


Рисунок 1 – Зависимость степени превращения Θ углеводородной смеси C_3-C_{20} , ХСУ, ПАУ от температуры при объемных скоростях 1 – 3000 $ч^{-1}$, 2 – 7000 $ч^{-1}$, 3 – 15000 $ч^{-1}$, 4 – 30000 $ч^{-1}$ на катализаторе ППКП – 0,005

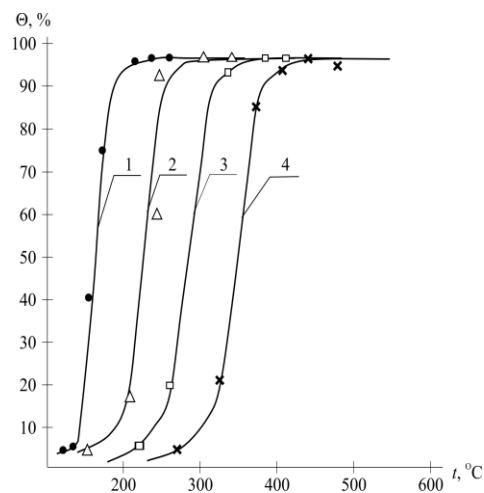


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения Θ углеводородной смеси C_3-C_{20} , ХСУ, ПАУ от температуры при объемных скоростях 1 – 3000 $ч^{-1}$, 2 – 7000 $ч^{-1}$, 3 – 15000 $ч^{-1}$, 4 – 30000 $ч^{-1}$ на катализаторе ППКП – 0,05

В группу хлорорганических соединений входили: эпихлоргидрин, винилхлорид, хлорбензол, четыреххлористый углерод и сажа, которая содержала диоксины и фураны.

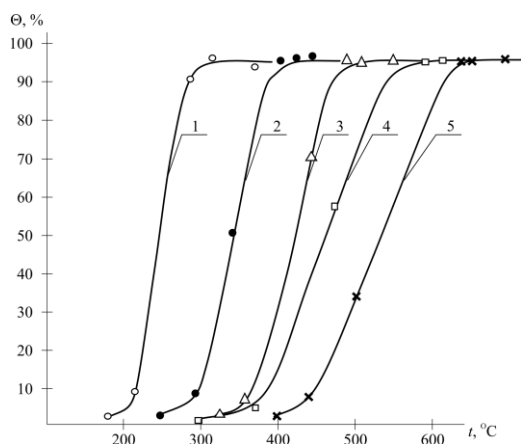


Рисунок 3 – Зависимость степени превращения Θ : 1 – СО; 2 – ПАУ; 3 – ацетона; 4 – ХСУ; 5 – C_3-C_{20} от температуры при постоянной объемной скорости газа на катализаторе ППКП – 0,005

Данные рис. 3 показывают, что при объемной скорости 30000 $ч^{-1}$ на ППКП–0,005, чтобы получить высокую степень очистки 95–98% при окислении многокомпонентной смеси, для каждой группы компонентов необходимо поддерживать свою оптимальную температуру окисления: для оксида углерода – 270 °С альдегидов – 380 °С, ПАУ – 450 °С, ХСУ – 530 °С и C_3-C_{20} – 580 °С. При этом установлено, что каталитическая активность возрастает в зависимости от молекулярного строения окисляемых веществ в следующем порядке: альдегиды и кетоны, ароматические углеводороды, хлорорганические углеводороды, парафины линейного и разветвленного строения.

Из этого следует, что высшие углеводороды окисляются легче, чем низшие.

Из рис. 3 также следует, что процесс окисления хлорсодержащих углеводородов на катализаторе начинается при температуре выше 300 °С, а при 520 °С происходит их полное превращение в диоксид углерода и хлористый водород, что подтверждено хроматографическим анализом. При более низких температурах, чем указанные, в газовой смеси обнаруживаются вещества, природа которых не была нами идентифицирована.

По-видимому, процесс протекает сложно через совокупность образующихся промежуточно продуктов.

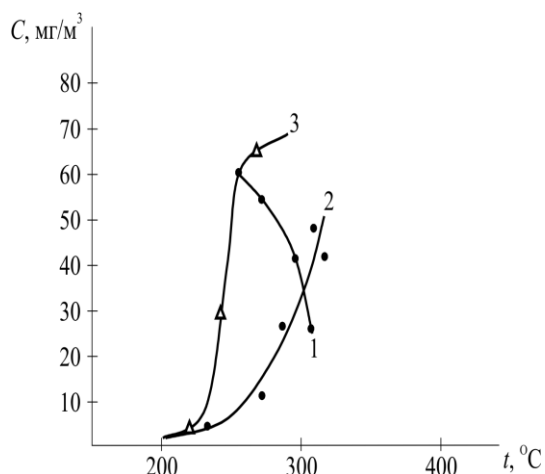


Рисунок 4 – Зависимость концентрации хлористого водорода и хлора, образующихся при окислении хлорсодержащих углеводородов, от температуры. 1 – HCl; 2 – Cl₂; 3 – HCl + Cl₂

Данные рис. 4 позволяют определить количество хлористого водорода, хлора и их суммы, образующихся в процессе глубокого окисления хлорсодержащих углеводородов при разных температурах. Они свидетельствуют, что появление хлористого водорода в реакционной смеси наблюдается выше 200 °С, а максимальное его количество образуется при 250 °С. Хлор в окисляемой смеси обнаруживается при 230 °С в незначительных количествах; выше 300 °С выход его увеличивается с одновременным уменьшением содержания хлористого водорода. По-видимому, первоначально при окислении ХСУ образуется хлористый водород, который в дальнейшем превращается в хлор.

Суммарное содержание в окисляемой смеси HCl и Cl₂ практически остается постоянным. Это может быть обусловлено тем, что при температурах выше 300 °С происходит разрушение ХСУ с отщеплением хлористого водорода. Полного окисления ХСУ в этих условиях не происходит, в то время как окончательное его превращение в диоксид углерода наблюдается при 550 °С.

Литература

1. Крылов О.В., Миначев Х.М., Панчишный В.И. // Проблемы разработки каталитических дожигателей отходящих газов автомобилей и альтернативных экологически чистых топлив // Успехи химии. – 1991. – Т. 60. – Вып. 3. – С. 634–648.
2. Семиноженко В.П., Канило П.М., Остапчук В.М., Ровенский А.И. Энергия. Экология. Будущее. – Харьков.: Прапор, 2003. – 464 с.
3. Business news from focus on catalysts // Appl. Catal. B. – 1996. – Vol. 10. – № 4.– P. 9–11.
4. Венске Р. Технологическая методика конструирования реакторов для каталитического дожигания отходящих газов. // Информациа «Защита атмосферы» 1978, № 1–С. 27–36.

УДК 504.054.001.5; 504.064

Хань Вей, Вей В.С., Зубков Л.П., Бородин В.І.

ПРОЦЕСИ КАТАЛІЗА ЯК ЕФЕКТИВНІ МЕТОДИ ОЧИСТКИ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ ВІД ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН

Для забезпечення умов повної конверсії шкідливих компонентів газових викидів сміттєспалювальних апаратів вивчено температурні залежності ступеня перетворення каталітичного процесу окислення поліциклічних ароматичних вуглеводнів, насичених вуглеводнів C₃–C₂₀ та хлоровмісних вуглеводнів.