

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ СЕРЫ И АЗОТА В МЕТАЛЛУРГИИ

Доц. *Герасименко Т. Е.*, проф. *Мешков Е. И.*,
студ. *Налбандянц К. А.*
Кафедра теории и автоматизации
металлургических процессов и печей.
Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)

Приведен анализ конструкций каталитических реакторов для комплексной очистки технологических газов в металлургии. Выявлено, что конструкция реактора существенно влияет на скорость химического взаимодействия, оптимизацию процесса и степень очистки технологических газов.

Совершенствование технологии и конструкций аппаратов, устанавливаемых в системах газоочистки, является одним из эффективных способов снижения выбросов металлургических предприятий. Часто в отходящих газах металлургических печей помимо пыли содержатся и вредные газообразные компоненты, такие как оксиды серы и азота. Причем концентрация этих компонентов в большинстве случаев недостаточно велика для их дальнейшего использования, например для производства кислот, поэтому целесообразно улавливать или обезвреживать вредные газообразные примеси.

Несмотря на большое количество методов очистки технологических газов от этих веществ их количество в атмосферном воздухе промышленных городов значительно выше нормативов предельно допустимых концентраций, а в случае аварийных выбросов ситуация вообще становится чрезвычайной. В связи с этим удаление загрязняющих веществ из отходящих газов металлургических предприятий в настоящее время является **актуальной задачей** и позволит повысить качество атмосферного воздуха и улучшить самочувствие населения промышленных городов.

Существенно снизить количество оксидов серы и азота, поступающих в атмосферу от металлургических предприятий позволит каталитическая очистка, которая служит для превращения вредных примесей в безвредные либо легко удаляемые из газовой смеси соединения. Каталитическая очистка основана на гетерогенном катализе и позволяет проводить комплексную очистку больших объемов газов с малым содержанием в них нескольких примесей, а сами каталитические реакторы имеют высокую степень очистки, производительность, компактность и небольшую металлоемкость.

Для выбора и внедрения на металлургических предприятиях каталитической очистки важным этапом является анализ существующих катализаторов, носителей катализатора, способов их получения, а также совершенствование конструкций каталитических реакторов с дальнейшим выбором наиболее оптимального способа и аппарата с экологической и экономической точки зрения. Для этого необходимо провести патентный поиск, который позволит определить в настоящее время уровень техники и покажет готовые технические решения. В результате можно выбрать наиболее оптимальное решение с целью дальнейшего совершенствования технологического оборудования.

Проведенные патентные исследования показали, что в металлургии для удаления диоксида серы, наряду с известковым методом, применяют и каталитическую очистку, которая позволяет удалить из газов до 95 – 99 % примеси. Однако в последнее время очистке отходящих газов уделяется мало внимания, о чем свидетельствует спад в количестве запатентованных технических решений в этой области. Именно патентная информация является наиболее представительным и исчерпывающим источником. Её значимость объясняется тем, что она охватывает практически все области техники, содержит самые последние, самые перспективные новшества и во времени опережает все остальные виды публикаций. Данные исследований показали, что около 80 % патентов содержат техническую информацию, которая не была опубликована вне патентной литературы [1]. Для повышения эффективности производственных процессов и совершенствования технологий и установок любое предприятие должно иметь доступ к вышеуказанной информации.

Суть каталитических процессов заключается в реализации химических взаимодействий, приводящих к конверсии подлежащих обезвреживанию примесей в другие продукты в присутствии специальных катализаторов, которые не вызывают изменения энергетического уровня молекул взаимодействующих веществ и смещение равновесий простых реакций, а увеличивают скорость химического взаимодействия.

Катализатор представляет собой смесь нескольких веществ: каталитически активного вещества, активатора и носителя. Каталитически активное вещество – основа катализатора – которое вступает в реакцию обменного действия. В настоящее время накоплен достаточно большой опыт выбора каталитически активных веществ для проведения процесса очистки газов. Обычно это оксиды металлов, чистые металлы или их сплавы, например, палладий, рутений и сплавы, содержащие никель, хром, медь, цинк, ванадий [2]. Активаторы – вещества, не обладающие обычно каталитическими свойствами, но повышающие активность каталитически активных веществ в сотни и даже тысячи раз. Носители – основание, на которое наносится каталитически активное вещество. В качестве носителей используют инертные пористые вещества, обладающие развитой поверхностью, например, силикагели, алюмосиликаты, цеолиты и т.д. Современные носители чаще всего оказывают влияние на активность и селективность катализаторов.

Конструкция реактора существенно влияет на скорость химического взаимодействия и степень очистки технологических газов. Анализ конструктивных решений показал, что к реакторам обычно предъявляются следующие требования: высокая производительность, обеспечение непрерывности процесса при оптимальных технологических режимах, возможность автоматизации, малое гидравлическое сопротивление, доступность загрузки и выгрузки катализатора и небольшая металлоемкость.

Разработано большое количество реакторов, которые делятся по способу взаимодействия газов с катализатором на 3 группы: с неподвижным слоем катализатора, взвешенным слоем катализатора и пылевидным катализатором. Наиболее перспективными для очистки технологических газов в металлургии являются реакторы с неподвижным слоем катализатора, так как при движении газов через слой не происходит захвата наиболее мелких частиц и выноса их в газозоод.

Разработана конструкция каталитического реактора [3], в который газы поступают через входной патрубок 1, расположенный в нижней крышке 2 корпуса катализатора 3 (см. рис.1). Затем они проходят через отработанный катализатор 4 с металлическими трубками 5, размещенными в нижней крышке 2. Из-за низкой реакционной способности отработанного катализатора химическая реакция на его гранулах идет медленно, тепловыделение (теплопоглощение) незначительно и поэтому происходит незначительное нагревание (охлаждение) реакционной массы в адиабатическом режиме, не требующее отвода или подвода тепла. Локальному перегреву или переохлаждению способствуют металлические трубки 5, хорошая теплопроводность которых способствует выравниванию температуры в объеме гранул отработанного катализатора 4. Кроме того, попадая внутрь трубок, реакционная масса перестает участвовать в химической реакции, что подавляет возникновение локальных пиковых температур и ведет к выравниванию температуры в реакционной массе.

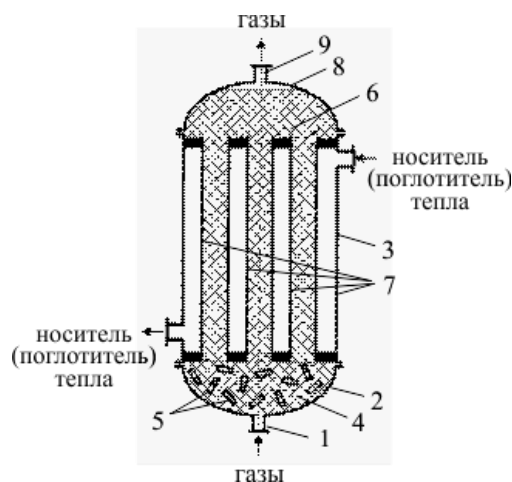
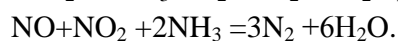
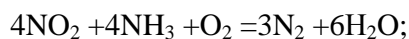
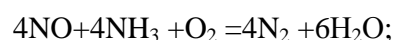


Рис. 1. Кожухотрубный катализатор: 1 – входной патрубок; 2 – нижняя крышка; 3 – корпус; 4 – отработанный катализатор; 5 – металлические трубки; 6 – свежий катализатор; 7 – трубный пучок; 8 – верхняя крышка; 9 – выходной патрубок.

Частично прореагировавшая реакционная масса поднимается вверх и попадает на гранулы свежего катализатора 6, где происходит основная реакция с выделением или поглощением тепла. В зависимости от этого в трубы 7 подают либо поглотитель тепла, либо носитель тепла соответственно для получения оптимальной температуры в слое катализатора. Прореагировавшие газы поступают на свежие гранулы катализатора, расположенные в верхней крышке 8, где в адиабатическом режиме происходит реакция, способствующая окончательной очистке газов. Очищенные газы выводятся из аппарата через патрубок 9. Данная конструкция позволяет уменьшить расход свежего катализатора, предотвратить его термическую деструкцию и продлить срок службы, что является определяющими факторами при выборе аппаратуры для проведения каталитической очистки.

Повысить эффективность и надежность очистки технологических газов, содержащих оксиды азота, можно с помощью реактора, совмещенного со спиральным противоточным теплообменником [4], в котором газ поступает в теплообменник-рекуператор, и подогревается до температуры ниже начала процесса каталитического окисления. Затем направляется на каталитические блоки, нагретые с помощью электронагревателей, и подогревается до температуры, соответствующей началу процесса каталитического восстановления. Термокаталитическое восстановление оксидов азота аммиаком в присутствии кислорода воздуха происходит по реакциям:



Процесс протекает в оптимальном температурном интервале от 350 до 450 °С и обеспечивающем максимальную конверсию аммиака и оксидов азота. После каталитических блоков очищенный газ снова попадает в теплообменник-рекуператор и отдает тепло поступающим газам, что позволяет существенно снизить энергозатраты. Кроме того, в данном реакторе катализатор выполнен из пеникелевых каталитических блоков, что снижает затраты на очистку газа и стоимость каталитического реактора при сохранении высокой эффективности его работы и ресурса.

В большинстве случаев в конструкции применяемых реакторов предусматривается предварительный или промежуточный подогрев, или охлаждение реагентов (в зависимости от эндотермического или экзотермического типа реакции), причем от точности поддержания параметров процесса (температуры, давления и т.п.) зависят производительность реактора, качество очистки и срок службы катализатора. Известны конструкции, которые включают теплообменники, однако, теплопроводящие трубы в основном размещают вне реакционных зон и подвод (отвод) тепла осуществляется только к реагентам, а непосредственный нагрев

(охлаждение) слоев катализатора внешним источником отсутствует. Это исключает возможность поддержания оптимального температурного режима по потоку реагента в каталитической зоне.

Для проведения реакций, требующих интенсивного подвода (отвода) тепла, разработана конструкция реактора [5], в корпусе которого расположены коллекторы для рабочих сред с теплопередающими элементами, образующими два канала для рабочих сред: аксиальный и радиально-спиральный (см. рис.2). В распределительную камеру 8 реактора загрязненные газы поступают через входной патрубок 4, откуда направляются во все вертикальные (аксиальные) щелевые каналы, заполненные мелкозернистым катализатором, и по завершении каталитической реакции поступают в камеру чистого газа 11. По радиально-спиральным каналам 12 прокачивается теплоноситель (поглотитель) с температурой, обеспечивающей проведение завершающей фазы каталитической реакции, и теплообмен осуществляется через стенки теплопередающих элементов 7. Причем теплоноситель (поглотитель) подается во внутреннюю распределительную камеру 8 через патрубок 2, а отводится из кольцевой камеры 9 через патрубок 3. Благодаря противоточному направлению движения газов и теплоносителя обеспечиваются оптимальные условия для теплообмена между рабочими средами, что предотвращает опасность термической деструкции исходных веществ и целевого продукта. Кроме того, значительно снижается термическая дезактивация катализатора, что способствует увеличению срока службы катализатора.

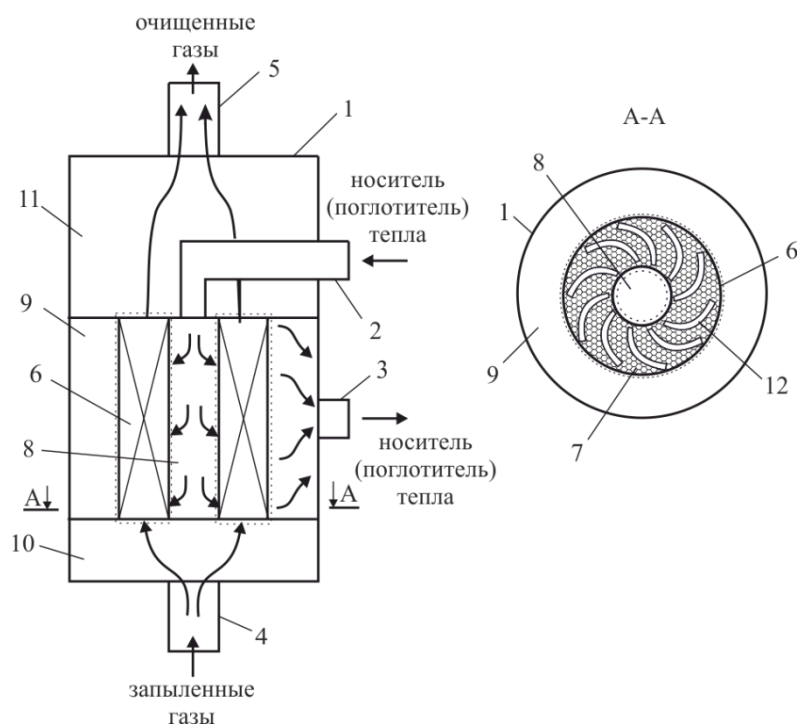


Рис. 2. Каталитический реактор: 1 – корпус; 2 – патрубок для ввода теплоносителя; 3 – патрубок для вывода теплоносителя; 4 – патрубок для подачи газа; 5 – патрубок для отвода газа; 6 – теплообменный блок; 7 – теплопередающие элементы; 8 – внутренняя распределительная камера; 9 – кольцевая камера; 10 – нижняя распределительная камера; 11 – камера чистого газа; 12 – щелевые каналы.

Таким образом, поиск и анализ технических решений с использованием патентной и технической литературы способствует выбору и внедрению наиболее оптимального и экономичного способа и устройства каталитической очистки технологических газов в металлургии, способного осуществить комплексную очистку больших объемов газов с малым содержанием в них нескольких примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Авердал Я.* Использование патентной информации // Проблемы интеллектуальной собственности. 1996. Вып. 8. С. 62-75.
2. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник в 2-х ч. Ч. 1. Пер. с англ. / Под ред. *Калверта С., Инглунда Г.М.* М.: Металлургия, 1988. С. 314-318.
3. Патент РФ № 2180266. Кожухотрубный каталитический реактор / *Голованчиков А.Б., Рябчук Г.В.* и др. МПК⁹ В01J 8/06, опубл. 10.03.2002.
4. Патент РФ № 2264852. Каталитический реактор очистки газовых выбросов от оксидов азота с помощью аммиака, совмещенный со спиральным противоточным теплообменником-рекуператором / *Анциферова И.В., Макаров А.М.* и др. МПК⁹ В01J 8/02, опубл. 27.11.2005.
5. Патент РФ № 2371243. Каталитический реактор / *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* МПК⁹ В01J 8/00, опубл. 27.10.2009.