

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

Ташкентский Государственный Технический Университет
им. А.Р. Беруни

На правах рукописи

Мардоев Худойберди Джовлиевич

«Интенсификация процесса окисления продуктов неполного горения
отходящих газов промышленности и теплоэнергетики»

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра по специальности:
5А522508 «Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей технологии»

Работа рассмотрена и
рекомендована к защите

Научный руководитель
К.Х.Н., доцент. Сафаев М.А.

Зав. кафедрой: «ТПНГ»:
проф. Мирзарахимов М.С..

«___» _____ 2012 г.

Ташкент 2012 г.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А.Р. БЕРУНИ
ФАКУЛЬТЕТ НЕФТИ И ГАЗА

Кафедра : «Технология переработки нефти и газа»

Специальность: 5А522508 «Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей
технологии»

группа 51м 10 «ТПНГ»

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой

проф. Мирзарахимов М.С.

«__»_____2010 год

Задание на диссертационную работу
студента магистратуры

Мардоев Худойберди Джовлиевич

1. Тема диссертации «Интенсификация процесса окисления
продуктов неполного горения отходящих газов промышленности и
теплоэнергетики» одобрено на заседании кафедры. «ТПНГ»

“20” сентября 2010г.

2. Срок выполнения диссертационной работы 06.06.2012 г.

3. Сведения для выполнения диссертационной работы. – *Периодическая литература по
получению и облагораживанию энергоносителей.*

4. Содержание расчетно-пояснительной записки диссертационной работы (перечень
рассмотренных вопросов)

Введение

Литературная часть

Технологическая часть

Проектно-аналитическая и экспериментальная часть

Заключение и использованные литературы

5. Перечень графической части диссертационной работы (наименование чертежей
указывается конкретно)

1 лист – *Характеристика дебутанизированных бензинов каталитического риформинга*

2 лист – *Результаты каталитического риформинга фракции 85—180°С на
катализаторах АП-56 и АП-64*

3 лист – *Принципиальная технологическая схема установки ультраформинг*

6. Консультанты по диссертационной работе

| № пп | Тема раздела | Консультант | Дата | |
|------|---|-------------|----------------|-------------------|
| | | | Задание выдано | Задание выполнено |
| 1. | <i>Литературный обзор состояния вопроса</i> | | | |
| 2. | <i>Методика исследования</i> | | | |
| 3. | <i>Методика обработки опытных данных</i> | | | |

7. Выполнение диссертационной работы и представление к защите

| № пп | Содержание диссертационной работы | Срок выполнения (дата) | Отметка о проверке |
|------|---|---------------------------|--------------------|
| 1. | <i>Литературный обзор</i> | <i>20.09.09.-31.05.11</i> | |
| 2. | <i>Проведение аналитических исследований по получению активного катализатора гидрооблагораживании моторных топлив</i> | <i>20.09.09.-1.05.11</i> | |
| 3. | <i>Обработка полученных данных исследований</i> | <i>31.01.11.-1.05.11.</i> | |
| | | | |

Научный руководитель доц. Сафаев М.А. _____ (подпись)

Задание получил Мардоев Худойберди Джовлиевич
 _____ (подпись)

Задание выдано 20 сентября 2010 год

Оглавления

| | |
|--|----|
| Введение..... | |
| Глава 1. Литературный обзор..... | |
| 1.1. Процесс окисления..... | |
| 1.2. Продукты неполного горения..... | |
| 1.3. Химические методы очистки отходящих газов..... | |
| 1.4. Методы каталитической очистки отходящих газов..... | |
| Глава 2. Технологическая часть | |
| 2.1. Катализатор для очистки отходящих газов..... | |
| 2.2. Катализаторы очистки отходящих газов..... | |
| Глава 3. Экспериментальная часть..... | |
| 3.1. Объект и методы исследования..... | |
| 3.2. Утилизация сероводорода H_2S и регенерация серной кислоты H_2SO_4 | |
| 3.3. Очистка отходящих газов от оксидов азота..... | |
| 3.4. Сокращение тепловых отходов за счет использования вторичных источников энергии..... | |
| 3.5. Способ очистки газов от вредных примесей и устройства для его осуществления..... | |
| 3.6. Технологический схема и описание технологические процесса. | |
| Выводы..... | 70 |
| Список использованной литературы..... | 71 |

Введение

Актуальности проблемы: Основным энергоносителем и основным источником углеводородного сырья в Узбекистане является нефть. Темпы развития нефтяной промышленности в бывшем Советском Союзе не имели аналогов в мире. При этом нефтяная промышленность Узбекистан унаследовала наращивание добычи нефти без должного учета последствий для промышленной и экологической безопасности. Ее деятельность в настоящее время сопряжена с работой нефтяных заводов, находящихся в упадочном техническом состоянии (средняя глубина переработки нефти не более 65%), и оборудования устаревшей системы автоматизации и высокой степенью изношенности. Поэтому предприятия топливно-энергетического комплекса (ТЭК) Узбекистан, - в том числе - по добыче и переработки нефти, несмотря на снижение объемов производства, остаются крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды. На их долю приходится около 48% выбросов вредных веществ в атмосферу, 27% сброса загрязненных сточных вод и до 70% общего объема парниковых газов.

Влияние нефтяной отрасли на состояние окружающей среды и здоровье населения земли неоспоримо является глобальным. Решение проблемы лежит в социально - экологическом воспитании общества и осознании того, что последствия будут иметь тоже глобальный характер.

Проблема выбросов газов и пыли является не менее актуальной, чем другие. Нефтеперерабатывающими предприятиями выбрасывается в атмосферу свыше 1050 тыс. т загрязняющих веществ, при этом доля улова на фильтрах составляет только 47,5%. Основной состав выбросов предприятия в атмосферу: 23% - углеводороды; окислы: 16,6% - серы, 7,3% - углерода, 2% - азота. По некоторым данным в российской нефтеперерабатывающей промышленности выбрасывается в атмосферу около 0,45% перерабатываемого сырья, в то время как на Западе - 0,1%. Значительный вклад в загрязнение атмосферы вносит и факельное хозяйство НПЗ. При сжигании топлива в факельных печах образуются аэрозольные частицы - продукт конденсации углерода и канцерогенные углеводороды типа бенз(а)пирен.

Влияние процессов сгорания углеводородных систем в двигателях транспортных средств и печах приводит к резкому увеличению содержания СО и СО₂ и кислых газов в атмосфере. Сжигание нефти, газа и угля сопровождается выбросом до 5 млрд. т. в год углекислого газа. На фоне уменьшения площади лесов наблюдается рост концентрации СО₂ в атмосфере от 0,03 до 0,041%. В воздухе городов над промышленными зонами доля СО₂ может достигать 0,1% отсюда следует реальность парникового эффекта.

Научно-техническая революция промышленного производства в XX - веке способствовали не только росту благосостояния человека, но и отрицательно сказались на состоянии окружающей среды в ряде регионов нашей планеты.

Ухудшение состояния окружающей природной среды обусловлено, в основном, образом жизни современного человека. Действие человека как экологического фактора в природе огромно и чрезвычайно многообразно. В настоящее время ни один из экологических факторов не оказывает столь существенного и всеобщего, то есть планетарного, влияния, как человек, хотя это наиболее молодой фактор из всех действующих на природе. Поэтому охрана природы, рациональное использование природных ресурсов - важнейшие проблемы современности, от решения которых зависит здоровье и благосостояние нынешних и будущих поколений.

Постоянно усиливающееся загрязнение атмосферы связано с интенсивным развитием промышленности и энергетических производств, сопровождающимся все возрастающими объемами расходования невозполнимых природных ресурсов. Одной из важнейших проблем при охране окружающей среды является защита воздушного бассейна от чрезмерных загрязнений. Следовательно, развитие новых технологических процессов должно быть сбалансировано с разработкой технологии и аппаратуры, предотвращающих выбросы в атмосферу либо ограничивающих их до допустимых уровней.

Нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) представляет собой совокупность основных нефтетехнологических процессов (установок, цехов, блоков), а также вспомогательных и обслуживающих служб, обеспечивающих нормальное функционирование промышленного предприятия (товарно-сырьевые, ремонтно-механические цеха, цеха КИПиА, паро-, водо- и электроснабжения, цеховые и заводские лаборатории, транспортные, пожаро- и газоспасательные подразделения и т. д.). Целевое назначение НПЗ — производство в требуемом объеме и ассортименте высококачественных нефтепродуктов и сырья для нефтехимии (в последние годы — и товаров народного потребления).

Ущерб промышленных технологий НПЗ для окружающей среды можно охарактеризовать риском, характер и масштабы которого зависят от типа и объемов потребляемых нефти и топлива, способов их использования, уровня технологии системы безопасности и эффективности проведения работ по уменьшению загрязнений. Гигиеническая значимость этих производств очень высока потому, что сама нефть и процесс ее переработки включают сотни химических веществ, присутствующих одновременно в различных комбинациях между собой, сочетаниях с другими неблагоприятными факторами.

Основными источниками выбросов вредных примесей в атмосферу являются дымовые трубы технологических печей, факельное производство, сточные воды, предохранительные клапаны, вентвыбросы из помещений насосных и др.

В атмосферу выделяются вредные примеси испарений легких фракций нефти, а также дымовые газы (метан, ангидрид сернистый, оксид углерода, окислы азота, мазутная зола, бенз(а)пирен, сероводород, фенол, меркаптаны и др.).

Сжигаемый на факеле газ загрязняет атмосферу дымом и копотью. Особенно много сажи выделяется при сжигании сбросных газов, содержащих тяжелые непредельные углеводороды.

Одним из наиболее эффективных способов очистки газовых выбросов на нефтеперерабатывающих предприятиях является каталитическая очистка. В отличие от сжигания в факеле, этот метод не образует вторичных (иногда даже более опасных для состояния окружающей среды) загрязнителей. Катализаторы производства ЗАО «ЭКАТ» способны справиться с широким спектром загрязняющих веществ, что очень актуально для НПЗ, так как процесс переработки нефти сопровождается выделением множества вредных газов. Эффективность очистки выбросов большинства веществ (углеводорода, фенола, формальдегида, оксида азота, оксида углерода и др.) составляет до 99,8%.

Всего в мире на нефтеперерабатывающих заводах производится 200 млн. т сжиженных углеводородных газов (СУГ), в том числе в России в 2004 г. было получено 8 млн. т т.е. 4% мирового производства СУГ. В тоже время при нефтедобыче ежегодно в мире сжигается на факелах около 100 млрд. м³ углеводородных газов, в том числе в России горит ежегодно на факелах нефтяных и газовых месторождений 25 млрд. м³ ПНГ, т.е. 25% всего мирового количества сжиженного углеводородного газа. В 2004 г. в России при добыче нефти сгорело углеводородных газов в три раза больше, чем было произведено СУГ на нефтеперерабатывающих заводах.

Например, при добыче нефти в России потери углеводородного сырья на факелах превышают 10%. При сжигании попутного нефтяного газа на факеле происходят потери не только ценного углеводородного сырья, бесполезно расходуется энергия горючих компонентов, но и наносится заметный ущерб окружающей среде: тепловое загрязнение, загрязнение пылью и сажей, загрязнение токсичными составляющими. Вместе с СО и СО₂ выбрасывается вся органика, отравляющая атмосферу. И в таких случаях получается, что выгоднее сжигать попутный газ на факеле чем его утилизировать с получением товарных жидких углеводородов, с доставкой последних потребителям. Но при усилении государством экологических требований, что, видимо, произойдет в ближайшее время, ситуация резко изменится и потребует пересмотра нефтегазодобывающими компаниями вопроса целесообразности утилизации факельных газов. Каждый не переработанный миллиард куб. метров попутного нефтяного газа эквивалентен потере товарных жидких углеводородов на десятки миллионов долларов, а при его сжигании на факелах наносит значительный ущерб окружающей среде.

К мероприятиям по снижению выбросов вредных веществ, относят:

- совершенствование технологических процессов и внедрение малоотходных и безотходных технологий;
- изменение состава и улучшение качества используемых ресурсов;
- комплексное использование сырья и снижение потребления ресурсов, производство которых связано с загрязнением окружающей среды;

- изменение состава и улучшение качества выпускаемой продукции (неэтилированные бензины, малосернистые топлива и т.д.);
- очистку сбрасываемых промышленных газов;

К мероприятиям по снижению степени распространения вредных веществ, относят: нейтрализацию, консервацию, захоронение и утилизацию выбросов. Следует отметить, что строительство высоких и сверхвысоких труб не уменьшает выброс вредных веществ в атмосферу и степень их распространения, а обеспечивает снижение приземной концентрации вредных примесей.

При рассмотрении технологических мероприятий по снижению выбросов вредных веществ их принято разбивать на группы в соответствии с тем, выбросы каких веществ они предотвращают.

Диоксид серы и сероводород. Снижение выбросов SO_2 и H_2S . Для снижения выбросов диоксида серы с дымовыми газами основными методами защиты воздушного бассейна являются:

- усреднение состава перерабатываемых нефтей и, соответственно, остаточных фракций, используемых в качестве нефтезаводского топлива;
- использование малосернистых остаточных топлив;
- увеличение доли газа в топливе;
- очистка топливных газов.

Известные методы сероочистки составляют две основные группы:

- мокрые способы (с использованием абсорбентов, суспензий);
- сухие способы (хемосорбция, адсорбция, катализ).

Глава 1. Литературные обзор

1.1. Процесс окисления

Процесс окисления рекомендуется проводить в нейтральной или слабоокислой среде при температуре $5 - 25^{\circ}\text{C}$.

Процесс окисления при этом идет значительно быстрее, чем прямое окисление диоксида серы. Схема гальванического элемента, построенного на основе окислительно-восстановительной реакции.

Процессы окисления и восстановления можно физически отделить друг от друга и осуществить перенос электронов по внешней электрической цепи. Пусть в стакан 2 налит раствор иодида калия К.

Процессы окисления и восстановления можно физически отделить друг от друга и осуществить перенос электронов по внешней электрической цепи.

Процессы окисления на аноде и восстановления на катоде всегда строго сбалансированы. Это означает, что количество образовавшихся на аноде электронов в точности равно количеству электронов, участвующих в реакции восстановления на катоде.

Процессы окисления, периодические или непрерывные, ведут в аппаратах колонного типа, в которых окисляющееся соединение стекает сверху вниз по тарелкам, а воздух подается в нижнюю часть. Теплота реакции отводится с помощью внутренних змееви-ковых теплообменников или выносных холодильников. Так как получающиеся карбоновые кислоты обладают корродирующим действием, аппараты изготовляют из специальных сортов стали, алюминия, иногда титана. Окисление ведут при $120 - 200^{\circ}\text{C}$ под давлением $0,2 - 1$ МПа с катализатором до определенной степени превращения, при которой скорость окисления начинает падать. Образовавшуюся карбоновую кислоту отделяют от исходного продукта, который возвращают на окисление. Так в промышленности получают бензойную кислоту окислением толуола.

Процессы окисления - восстановления всегда связаны с переходом (отдачей или присоединением) электронов и сопровождаются соответственно увеличением или уменьшением валентности элемента.

Процесс окисления с квенчинг-секцией на существующем оборудовании установки хотя и позволяет получить положительный эффект, но одновременно приводит к дополнительным затратам на перекачивание рециркулята.

Процесс окисления и осмоления автомобильных бензинов значительно ускоряется в присутствии ранее отложившихся в резервуаре смолистых веществ или остатков осмоленного бензина от предыдущего хранения. Соединения, образующиеся при действии водного.

Процесс окисления кислородом воздуха в щелочной среде претерпевает также гидроксид железа (II), что хорошо заметно при прибавлении к соли железа (II) гидроксида натрия или калия.

Процесс окисления при этом идет значительно быстрее, чем прямое окисление диоксида серы.

Процесс окисления рассматривается состоящим из трех стадий: инициирования (зарождения) цепи, развития цепи и обрыва ее.

Процесс окисления, по мнению авторов, складывается из следующих основных стадий: 1) абсорбция кислорода раствором (образование растворенного кислорода); 2) адсорбция растворенного кислорода на поверхности гидратов и активация его превращением в атомарный кислород; 3) химический процесс окисления $Fe^{2+} - Fe$ активированным кислородом; 4) образование гидратов.

Процессы окисления на катализаторах очень широко распространены в промышленности. Как по тоннажу продуктов, так и по разнообразию их, они занимают одно из первых мест в химической промышленности. Достаточно упомянуть такие процессы, как окисление аммиака и сернистого газа, этилена и нафталина, метана и метанола. Степень их разработки и освоения - крайне разнообразна. Большая часть перечисленных процессов давно освоена промышленностью и сейчас главной проблемой является интенсификация их, переход к сверхмощным агрегатам, производительность которых в 10 - 15 раз больше существующих. С другой стороны, такие процессы как неполное окисление метана до метанола и формальдегида или окисление хлористого водорода находятся лишь в стадии разработок.

Процесс окисления ведут при $260 - 290^{\circ}C$, если окислителем служит воздух, и при $230^{\circ}C$, если окислителем служит кислород. Колебание температуры в контактном аппарате не должно превышать 10 град, так как основные показатели процесса - степень окисления, селективность и - активность катализатора - сильно зависят от температуры.

Процесс окисления протекает при $P = 0,1$ МПа и $t = 370^{\circ}C$ на оксидном хромовом катализаторе.

Процессы окисления молекулярным кислородом относятся к одним из наиболее многотоннажных методов химической переработки углеводородов из природного сырья (нефти, углеводородных газов, угля, сланцев) в различные ценные кислородсодержащие продукты органического синтеза: гидропероксиды, спирты, карбонильные соединения, кислоты, сложные эфиры.

Процессы окисления являются весьма сложными, носят автоускоренный характер, связанный с распадом промежуточных продуктов гидропероксидов (пероксидов) на свободные радикалы.

Процесс окисления м- и п-диизопропилбензолов в дигидропероксиды проводят при температуре $80 - 120^{\circ}C$ и атмосферном давлении. Повышение температуры реакции приводит к уменьшению селективности процесса по целевому продукту. Реакторы гетерогенно-каталитического окисления.

Процессы окисления и окислительного аммонолиза характеризуются высокой экзотермичностью. Поэтому при конструировании реакционных аппаратов предусматривается хороший отвод теплоты реакции, ее утилизация и исключение зон перегрева.

Процесс окисления проводится в трубчатом реакторе и характеризуется достаточно низкими расходными коэффициентами по сырью и энергии.

Процессы окисления широко распространены. Число кислородсодержащих соединений, получивших применение в качестве душистых веществ, очень велико. Процессы окисления используются в промышленности душистых веществ как для получения промежуточных, так и готовых продуктов. Различают окисление химическими реактивами и окисление кислородом воздуха.

Процесс окисления при получении битумов - базовых компонентов - возможно осуществлять и в кубе и в трубчатом реакторе.

Процесс окисления - с целью получения битумов как у нас, так и за рубежом осуществляется в большинстве случаев на кубовых установках периодического или непрерывного действия.

Процесс окисления непрерывен на воздухе, поэтому разрушение носит прогрессирующий характер. Фреттинг-коррозия способствует разрушению заклепочных, прессовых, резьбовых, шлицевых и шпоночных соединений.

Процессы окисления широко распространены. Число кислородсодержащих соединений, получивших применение в качестве душистых веществ, очень велико. Процессы окисления используются в промышленности душистых веществ как для получения промежуточных, так и готовых продуктов. Различают окисление химическими реактивами и окисление кислородом воздуха

1.2. Продукты неполного горения

Продукты неполного горения и летучие, выделяющиеся в первой секции многосекционного противоточного аппарата, имеют весьма сложный состав, обладают химическим и физическим тепловым потенциалом и склонностью к загрязнению атмосферы. Поэтому перед выбросом из системы их нужно дожигать и физическое тепло дымовых газов использовать в первую очередь для нагрева воздуха, поступающего в прокалочную печь (см. рис. 77), во вторую - для получения водяного пара. Проектные данные показывают, что на 1 т обогащенного кокса можно получать 0,8 – 1,0 т водяного пара давлением 10 - 14 ат. При обессеривании сернистых нефтяных коксов, в отличие от малосернистых, в изотермической камере кроме обогащенного кокса выделяются сернистые соединения. Показано, что величина потерь и количество удаленной серы при высоких температурах (свыше 1300°C) совпадают; это дает основание предполагать, что продуктами разложения органических соединений серы, содержащихся в нефтяном коксе, являются сера и сероводород. Несовпадение величины потерь и количества выделяемой серы для высокозольного порошкообразного кокса объясняется удалением части золы при высоких температурах. Продукты неполного горения и летучие, выделяющиеся в первой секции многосекционного противоточного аппарата, имеют весьма сложный состав, обладают химическим и физическим тепловым потенциалом и склонностью к загрязнению атмосферы. Поэтому перед выбросом из системы их нужно дожигать и физическое тепло дымовых газов использовать в первую очередь для нагрева воздуха, поступающего в прокалочную печь (см. рис. 77), во вторую - для получения водяного пара. Проектные данные показывают, что на 1 т обогащенного кокса можно получать 0,8 – 1,0 т водяного пара давлением 10 - 14 ат. При обессеривании сернистых нефтяных коксов, в отличие от малосернистых, в изотермической камере кроме обогащенного кокса выделяются сернистые соединения. Показано, что величина потерь и количество удаленной серы при высоких температурах (свыше 1300°C) совпадают; это дает основание предполагать, что продуктами разложения органических соединений серы, содержащихся в нефтяном коксе, являются сера и сероводород. Несовпадение величины потерь и количества выделяемой серы для высокозольного порошкообразного кокса объясняется удалением части золы при высоких температурах.

Продукты неполного горения (защитный газ) направляются в радиационные трубы 5, в которых дожигаются при добавке через сопла 4 вторичного воздуха.

Продукты неполного горения из рабочей камеры / поступают в камеру 3 дожигания, отделенную от рабочей камеры тонким сводом из достаточно теплопроводного огнеупорного материала (обычно из карборунда), через который в последнюю передается часть тепла. Из камеры дожигания продукты горения попадают в рекуператор, обеспечивающий высокий подогрев воздуха.

Продукты неполного горения и разложения смешиваются в дымовых каналах с подсосываемым через неплотности воздухом и воспламеняются.

Продукты неполного горения при температуре 1250 - 1350 °С поступают в одну или несколько камер дожигания (Б), расположенных снаружи полумуфеля, куда подводится дополнительный воздух. Поэтому стенки, отделяющие полумуфель от камер дожигания, нагреваются до более высокой температуры, чем температура газов в полумуфеле. Чем выше теплопроводность этих стенок, тем более ощутим указанный эффект.

В продукты неполного горения углеводородов в кислороде при температуре около 1400° С вводят определенное количество перегретого водяного пара, в результате чего после частичной отмывки диоксида углерода достигают необходимого значения функционала.

При неполном горения углеводородов получают следующие продукты полного и неполного горения: углекислота, водяной пар, окись углерода, водород и сажа. При температуре выше 1000° С между газообразными компонентами устанавливается равновесие водяного газа. Присутствие в системе сажи не препятствует установлению этого равновесия, так как скорость взаимодействия углеродной поверхности с газообразными компонентами значительно меньше скорости установления равновесия реакции водяного газа.

На высоте 350 мм от колосниковой решетки продукты неполного горения отводятся в смесительную камеру под разрежением, создаваемым верхним инжектором. Сжатый воздух засасывает атмосферный, а их смесь-продукты горения, нагнетая их через футерованную трубу в форму. Смешиваясь с воздухом, продукты неполного горения догорают.

Дожигание газов над псевдооживленным слоем позволяет устранить продукты неполного горения в дымовых газах.

Заводская настройка прибора не давала возможности анализировать продукты неполного горения, так как алюмогель не позволяет производить разделение низкокипящих газов.

В третьей, по ходу газов, зоне все продукты неполного горения догорают, нагрев металла в этой части печи происходит в атмосфере продуктов полного горения.

Рассмотренное равновесие сохраняется и в том случае, если продукты неполного горения содержат кроме компонентов реакции водяного газа и другие продукты неполного горения: метан или частички твердого углерода.

В составе продуктов горения в этом случае обнаруживаются не только продукты неполного горения (например, окись углерода), но часто и молекулы непрореагировавших горючих газов (водород, метан и пр.

При использовании в качестве топлива кокса (рис. VI-8) продукты неполного горения топлива из откатной топки 5 в смеси с воздухом, подсосываемым через щель между топкой и барабаном 7, поступают в печь. Число оборотов барабана невелико и обычно не превышает 0,5 - 1 об / мин.

Очень важно иметь при этом ясное представление о том, какие продукты неполного горения следует искать в дымовых газах.

При получении технологического газа для синтеза высших спиртов и моторных топлив в продукты неполного горения углеводородов в кислороде при той же температуре вводят определенное количество диоксида углерода, что приводит к сдвигу равновесия реакции водяного газа в сторону снижения отношения $[\text{H}_2] : [\text{CO}]$ до заданного значения.

Вследствие недостаточной однородности смеси процесс горения в зоне 4 может не завершиться и продукты неполного горения попадут в низкотемпературные области факела, где догорание становится невозможным.

Если в кладке щелей имеются слишком большие неплотности, то количество воздуха для горения газа в щели может оказаться недостаточным и в отходящих газах за котлом могут быть обнаружены и продукты неполного горения газа и большие избытки кислорода. Это объясняется тем, что воздух, проходящий мимо щели, в горении практически не участвует, а только разбавляет продукты сгорания.

Если в кладке щелей имеются неплотности, через которые воздух может проникать в топочный объем, минуя огневую щель, то количество воздуха, участвующее в горении газа, уменьшается и в отходящих газах появляются продукты неполного горения. Чтобы обеспечить полное сгорание газа, приходится больше открывать воздушную регулировочную заслонку или увеличивать разрежение в топке, что приводит к повышению коэффициента избытка воздуха за котлом. Если в кладке щелей имеются слишком большие неплотности, то количество воздуха для горения газа в щели может оказаться недостаточным и в отходящих газах за котлом могут быть обнаружены продукты неполного горения газа и большие избытки кислорода. Это объясняется тем, что воздух, проходящий мимо щели, в горении практически не участвует, а только разбавляет продукты горения.

Таким образом, при двухпроводных горелках имеются как бы два фронта горения: внутренний между второй и третьей зонами, где сгорает только часть газа в зависимости от количества первичного воздуха, и наружный фронт, где при смешении со вторичным воздухом догорают газ и продукты неполного горения, образовавшиеся во внутренней зоне. Естественно, при различных соотношениях между количеством первичного и вторичного воздуха форма и длина факела изменяются.

Горение при недостатке воздуха называется неполным. Продукты неполного горения содержатся также в дыме при полном горении, но в меньших количествах.

В некоторых типах печей, в частности безокислительного нагрева, для уменьшения потери металла с окалиной сжигание газа производят специально с недостатком воздуха, однако в таких случаях величина неполного горения строго регламентируется характером требуемой печной атмосферы. Продукты неполного горения дожигаются в специальной камере дожигания и получаемое тепло используется для подогрева воздуха или металла.

Горение топлива происходит в камере А. Продукты неполного горения засасываются при помощи воздушного сопла в камеру дополнительного горения В. В сопло подается воздух, подогретый в каналах, выложенных вокруг камеры А; продукты горения вводятся в форму, а отработанные газы через соответствующие отверстия выбрасываются под давлением в помещение, частично проникая внутрь опоки.

Поскольку топливо подается в камерную часть топки над слоем, в зоне ввода происходит его разделение: мелкие частицы (крупностью до 0,5 мм) сгорают в обычном пылевом факеле (75 - 88 % всего топлива), а крупные (0,5 - 15 мм) выпадают в слой и выгорают в нем. Выносимые из слоя продукты неполного горения также дожигаются в факельной части.

Газ нижних горелок перемешивается с газом верхних горелок у перевальной арки, а затем расслаивается промежуточным сводом 5 в методической зоне 4, над которым подается холодный воздух. В методической зоне догорают продукты неполного горения, поступающие из сварочной зоны вместе с воздухом, вдуваемым в надсводовое пространство. Продукты полного горения уходят через рекуператор 6 в цех.

Горелки-регенераторы левой и правой стороны печи работают попеременно. При работе печи с правыми горелками продукты неполного горения отводятся из печи через левые горелки-регенераторы, нагревая насадку регенераторов. Продукты полного горения отсасываются из регенератора дымососом по трубопроводу.

Простейшая схема камерной печи, работающей на обогащенном кислородом РОЗ-духе будет следующая. Под сводом печи (при входе в рекуператор) продукты неполного горения дожигаются и направляются в рекуператор.

При низкотемпературном горении часто наблюдается некоторый химический недожог, вызываемый замедленным протеканием химических реакций при ограниченном времени пребывания горючей смеси в топочном пространстве. В составе продуктов горения в этом случае обнаруживаются не только продукты неполного горения (например, окись углерода), но часто и молекулы непрореагировавших горючих газов (водород, метан и пр.).

Воздух, проходящий через решетку и поступающий в слой топлива, называют первичным. Если первичного воздуха для полного горения топлива не хватает и над слоем имеются продукты неполного горения, то дополнительно подают воздух в надслойное пространство. Такой воздух называют вторичным.

Состав продуктов горения зависит от свойств топлива и характера процесса горения. Восстановление происходит по реакции CO_2 , CO - 38 790 кал и дает продукты неполного горения.

В производственных условиях часто не измеряют действительное количество воздуха, израсходованного для сгорания, а подсчитывают коэффициент избытка по составу отработавших или дымовых газов. Если в отработавших газах много кислорода, то воздуха подается больше, чем требуется по расчету (стехиометрически): а 1 - смесь бедная. Если

обнаружены продукты неполного горения, кислорода для горения недостаточно: а 1 - смесь богатая.

На высоте 350 мм от колосниковой решетки продукты неполного горения отводятся в смесительную камеру под разрежением, создаваемым верхним инжектором. Сжатый воздух засасывает атмосферный, а их смесь-продукты горения, нагнетая их через футерованную трубу в форму. Смешивайсь с воздухом, продукты неполного горения догорают.

Печь оборудована двумя регенераторами с металлической насадкой, обеспечивающими непрерывную подачу в горелки 2 подогретого до 1000°C воздуха. Горелки каждой стороны печи работают попеременно; на схеме показано положение включения левых горелок. Из рабочей камеры печи 7 продукты неполного горения уходят через противоположный канал 5 в правый регенератор.

Если отсос неизокинетический, то полученные значения концентрации пыли и содержания горючих в ней должны быть скорректированы умножением на поправочные коэффициенты, выявленные в процессе предварительного методического исследования, особенно при отборе из зоны активного горения. Газоотборная трубка вмонтирована в описываемый зонд. Пробы газа анализируются на содержание CO_2 и O_2 аппаратом ГХП-3М, а хромато-графическим методом определяются продукты неполного горения.

Если в кладке щелей имеются неплотности, через которые воздух может проникать в топочный объем, минуя огневую щель, то количество воздуха, участвующее в горении газа, уменьшается и в отходящих газах появляются продукты неполного горения. Чтобы обеспечить полное сгорание газа, приходится больше открывать воздушную регулировочную заслонку или увеличивать разрежение в топке, что приводит к повышению коэффициента избытка воздуха за котлом. Если в кладке щелей имеются слишком большие неплотности, то количество воздуха для горения газа в щели может оказаться недостаточным и в отходящих газах за котлом могут быть обнаружены продукты неполного горения газа и большие избытки кислорода. Это объясняется тем, что воздух, проходящий мимо щели, в горении практически не участвует, а только разбавляет продукты горения.

К моменту, когда капля достигает днища колонки, вся вода испаряется и образуется неспешившийся, неслипшийся порошок. Скорости потоков жидкости и горячего воздуха, а также время их контакта должны способствовать свободному парению порошка. Весьма важно, чтобы сушильный агент был свободным от загрязняющих примесей, которые могут испортить вкус и аромат порошка. Если для получения сушильного агента используют горячие газообразные продукты сжигания СНГ при последующем разбавлении их воздухом, то в этих продуктах сгорания должны полностью отсутствовать сернистые соединения, продукты неполного горения и сажа, что гарантирует требуемое качество продукта.

В результате горения веществ образуются газообразные, жидкие и твердые продукты; при полном сгорании получаются CO_2 , H_2O , SO_2 и P_2O_6 , не горящие и не поддерживающие горения вещества. При неполном сгорании

органических веществ образуются более разнообразные продукты. В состав их, кроме продуктов полного сгорания, входят: окись углерода, спирты, кетоны, альдегиды, кислоты и другие сложные органические соединения. Продукты неполного, сгорания часто являются ядовитыми, способными гореть и образовывать с воздухом взрывчатые смеси. Продукты полного и неполного горения образуют различный по составу дым. Дым состоит из мельчайших твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в каком-либо газе. Твердыми частицами являются главным образом углерод диаметром от 0,002 до 1 мм. Эти частицы легко оседают в виде копоти или сажи.

1.3. Химические методы очистки отходящих газов

Окислительные методы

Особенность применения химических методов очистки отходящих газов

Устранение нежелательных компонентов в газах с использованием химических методов означает, что в основе процесса лежит химическая реакция и ее роль является преобладающей по сравнению с процессами адсорбции, абсорбции, конденсации или сжигания. В большинстве случаев, однако, технология сочетает в себе несколько операций и достаточно сложно классифицировать метод очистки в соответствии с перечисленными выше физико-химическими методами. Например, метод очистки газа от SO_2 с использованием извести или известкового молока не приводится здесь в качестве химического, поскольку определяющей операцией является абсорбция на стадии скруббирования. Из этого примера видно, что определение, данное «химическому» методу очистки, неоднозначно и вводится для удобства изложения и необходимости классификации.

Вследствие разнообразия топок, котельных и других аналогичных устройств сфера приложения описываемых методов контроля чистоты выбросов очень широка. Специалист в данной области имеет возможность выбрать наиболее оптимальный вариант или найти способы улучшения уже функционирующих конструкций. Общий интерес представляет применимость отдельных методов к конкретным типам загрязняющих выбросов, их универсальность, экономичность, перспектива усовершенствования, увеличение производительности и возможные недостатки.

Каталитические методы очистки газов основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов, т. е. на закономерностях гетерогенного катализа. В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, превращаются в другие соединения, т. е. в отличие от рассмотренных методов примеси не извлекаются из газа, а трансформируются в безвредные соединения, присутствия которых допустимо в выхлопном газе, либо в соединения, легко удаляемые из газового потока. Если образовавшиеся вещества подлежат удалению, то требуются дополнительные операции (например, извлечение жидкими или твердыми сорбентами).

Трудно провести границу между адсорбционными и каталитическими методами газоочистки, так как такие традиционные адсорбенты, как активированный уголь, цеолиты, служат активными катализаторами для многих химических реакций. Очистку газов на адсорбентах-катализаторах называют адсорбционно-каталитической. Этот прием очистки выхлопных газов весьма перспективен ввиду высокой эффективности очистки от примесей и возможности очищать большие объемы газов, содержащих малые доли примесей (например, 0,1--0,2 в объемных долях SO_2). Но методы утилизации соединений, полученных при катализе, иные, чем в адсорбционных процессах.

Адсорбционно-каталитические методы

Адсорбционно-каталитические методы применяют для очистки промышленных выбросов от диоксида серы, сероводорода и сероорганических соединений. Катализатором окисления диоксида серы в триоксид и сероводорода в серу служат модифицированный добавками активированный уголь и другие углеродные сорбенты. В присутствии паров воды на поверхности угля в результате окисления SO_2 образуется серная кислота, концентрация которой в адсорбенте составляет в зависимости от количества водяного пара при регенерации угля от 15 до 70%.

Схема каталитического окисления H_2S во взвешенном слое высокопрочного активного угля приведена на рис. 8. Окисление H_2S происходит по реакции



Активаторами этой каталитической реакции служат водяной пар и аммиак, добавляемый к очищаемому газу в количестве $\sim 0,2 \text{ г/м}^3$. Активность катализатора снижается по мере заполнения его пор серой и когда масса S достигает 70--80% от массы угля, катализатор регенерируют промывкой раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Промывной раствор полисульфида аммония разлагают острым паром с получением жидкой серы.

Представляет большой интерес очистка дымовых газов ТЭЦ или других отходящих газов, содержащих SO_2 (концентрацией 1-2% SO_2), во взвешенном слое высокопрочного активного угля с получением в качестве товарного продукта серной кислоты и серы.

Другим примером адсорбционно-каталитического метода может служить очистка газов от сероводорода окислением на активном угле или на цеолитах во взвешенном слое адсорбента-катализатора.

Каталитическое окисление токсичных органических соединений и оксида углерода

Широко распространен способ каталитического окисления токсичных органических соединений и оксида углерода в составе отходящих газов с применением активных катализаторов, не требующих высокой температуры зажигания, например металлов группы платины, нанесенных на носители.

В промышленности применяют также каталитическое восстановление и гидрирование токсичных примесей в выхлопных газах. На селективных катализаторах гидрируют CO до CH_4 и H_2O , оксиды азота -- до N_2 и H_2O . Применяют восстановление оксидов азота в элементарный азот на палладиевом или платиновом катализаторах.

Каталитические методы получают все большее распространение благодаря глубокой очистке газов от токсичных примесей (до 99,9%) при сравнительно невысоких температурах и обычном давлении, а также при весьма малых начальных концентрациях примесей. Каталитические методы позволяют утилизировать реакцию теплоту, т.е. создавать энерготехнологические системы. Установки каталитической очистки просты в эксплуатации и малогабаритны.

Недостаток многих процессов каталитической очистки -- образование новых веществ, которые подлежат удалению из газа другими методами (абсорбция, адсорбция), что усложняет установку и снижает общий экономический эффект.

Термические методы обезвреживания газовых выбросов

Термические методы обезвреживания газовых выбросов применимы при высокой концентрации горючих органических загрязнителей или оксида углерода. Простейший метод -- факельное сжигание -- возможен, когда концентрация горючих загрязнителей близка к нижнему пределу воспламенения. В этом случае примеси служат топливом, температура процесса 750-900 °С и теплоту горения примесей можно утилизировать.

Когда концентрация горючих примесей меньше нижнего предела воспламенения, то необходимо подводить некоторое количество теплоты извне. Чаще всего теплоту подводят добавкой горючего газа и его сжиганием в очищаемом газе. Горючие газы проходят систему утилизации теплоты и выбрасываются в атмосферу. Такие энерготехнологические схемы применяют при достаточно высоком содержании горючих примесей, иначе возрастает расход добавляемого горючего газа.

Для полноценной очистки газовых выбросов целесообразны комбинированные методы, в которых применяется оптимальное для каждого конкретного случая сочетание грубой, средней и тонкой очистки газов и паров. На первых стадиях, когда содержание токсичной примеси велико, более подходят абсорбционные методы, а для доочистки - адсорбционные или каталитические.

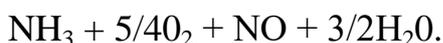
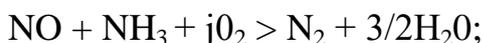
Очистка газов от оксида азота

Введение аммиака газ химический очистка токсичный

Методы очистки газов от NO_x являются наиболее удачным примером применения химических методов для обеспечения экологической чистоты промышленных выбросов. Особо отмечены два метода: некаталитическое гомогенное восстановление NO_x добавками аммиака и селективный гетерогенно-каталитический процесс восстановления оксидов азота в присутствии NH_3 .

Основы методов

Метод основан на восстановлении NO до N_2 и H_2O в присутствии кислорода и вводимого восстановителя -- аммиака (NH_3) и предназначен для очистки отходящих газов систем сжигания от оксидов азота. Процесс описывается следующими брутто-уравнениями :



Первая реакция преобладает при температуре газового потока в интервале 880-1000°C. Начиная с 1100°C вклад реакции становится существенным и наблюдается нежелательное образование NO. Таким образом, процесс восстановления очень чувствителен к температуре и наиболее эффективен в достаточно узком температурном интервале 970 ± 50 °C. Экспериментальные данные наглядно демонстрируют связь селективности процесса с изменением температуры. Добавка водорода снижает нижний температурный предел, и таким образом значительно расширяется допустимый температурный интервал. При мольном отношении $H_2 : NH_3 = 2:1$ восстановление оксидов азота происходит достаточно быстро при температуре около 700 °C.

Очистку газов от оксидов азота описываемым способом можно применять в широком масштабе в различных стационарных сжигающих устройствах, например в городских и промышленных котельных и при очистке газов металлургических производств (доменные печи, вагранки). Метод прошел успешную проверку на ряде котельных и промышленных топок в Японии и при очистке газов парогенераторов в США, предназначенных для повышения нефтеотдачи пластов. В Калифорнии наряду устройств подтверждена эффективность очистки отходящих газов с точки зрения допустимой чистоты выброса в соответствии с экологическими требованиями. До настоящего времени метод, однако, не опробован для очистки дымов топок, работающих на угле.

Факторы определяющие степень восстановления оксидов азота

Степень восстановления оксидов азота определяется следующими факторами:

1. Тип топки, характеристики топлива.
2. Время пребывания газовой смеси в области оптимальной температуры в процессе движения потока.
3. Распределение температуры в топке.
4. Отношение NH_3/NO_x и концентрация NO_x .
5. Перемешивание в потоке.

С практической точки зрения наиболее важно установить место ввода аммиака в газовый поток, чтобы обеспечить максимально быстрое смешивание аммиака (и в случае необходимости H_2) в оптимальном температурном интервале, совпадающем со стационарным режимом топки. Для этого необходимо иметь профиль распределения температуры по потоку при различных мощностях загрузки топлива. Обычно при правильном выборе температурной области для протекания реакции достаточно 0,2- 0,3; при содержании оксидов азота в количестве не выше 200 млн-1 используется отношение $NH_3 : NO = 1,5$. При дальнейшем увеличении количества NO_x это отношение уменьшается до 1,0. Эффективность восстановления возрастает с уменьшением количества кислорода в газовом потоке, однако лишь до определенного уровня в соответствии с уравнением брутто-реакции. Следует отметить, что это согласуется с практикой, когда для уменьшения образования оксидов поддерживают небольшой избыток воздуха.

Поскольку данный метод очистки топочных газов находится в стадии развития, необходимо отметить ряд недостатков, нерешенных вопросов и факторов, позволяющих в будущем его усовершенствовать.

1. Необходимо очень точно устанавливать место ввода аммиака в топочный газ, поскольку процесс восстановления NO аммиаком эффективно протекает в узком температурном интервале.
2. Строгие требования к процессу восстановления и зависимость температуры потока от загрузки топлива и его калорийности могут ограничивать мощность сжигающего устройства.
3. Выброс в атмосферу аммиака (обычно не выше 50 млн-1) и других побочных продуктов.
4. При сжигании высокосернистых нефтей или углей теплообменник котла может забиваться бисульфатом аммония.
5. Стоимость очистки может превысить затраты на усовершенствование сжигающего устройства.

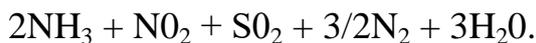
Большинство указанных недостатков, как было показано экспериментально, может быть устранено путем многофорсуночного ввода аммиака при повышении загрузки топки топливом, путем промывки дымоходов водой и отдува сажи воздухом для предотвращения закупорки газовых магистралей.

Главное достоинство метода -- возможность снижать концентрацию оксидов азота в топочном дыме на 40-60 % и совместимость с техническими решениями по улучшению режимов сгорания с целью снижения в топочном газе содержания NOx.

Для более глубокой очистки дыма следует устанавливать дополнительное оборудование.

Метод селективного каталитического восстановления (СКВ)

В мировой практике проблеме очистки топочных газов уделяется большое внимание и разрабатывается несколько направлений, Однако наиболее перспективен «сухой» (без стадии промывки) способ, так как он прост и отличается более низкой стоимостью. Введение стадии абсорбции оксидов растворами резко усложняет технологию вследствие необходимости очистки сточных вод. Селективное каталитическое восстановление основано на реакции восстановления оксидов азота аммиаком на поверхности гетерогенного катализатора в присутствии кислорода. Термин «селективный» в данном случае отражает предпочтительное протекание каталитической реакции аммиака с оксидами азота по сравнению с кислородом. В то же время кислород является реагентом в каталитической реакции. Метод СКВ применим в первую очередь к топочным газам в условиях полного сгорания содержание кислорода в них более 1 % и отходящий газ подвергается химической реакции в окислительных условиях. Ранее описанный процесс некаталитического восстановления (НКВ) применим к топочным газам с высоким процентным содержанием исходного топлива, т. е. когда обеспечиваются восстанавливающие свойства газового потока. Процесс СКВ может быть представлен следующими брутто-уравнениями:



Реакция является основной, так как оксид азота NO составляет обычно около 95 % в сумме оксидов азота. В соответствии с этими уравнениями с теоретической точки зрения достаточно стехиометрического количества аммиака относительно оксидов азота для перевода их в экономически чистые продукты -- молекулярный азот (N_2) и H_2O . При мольном отношении $\text{NH}_3 : \text{NO}_x = 1:1$ восстанавливается 80-90 % оксидов азота, и в отходящем газе содержание аммиака не превышает 20 млн-1. Метод СКВ используется в широком масштабе для очистки газов городских и промышленных котельных, работающих на газе и нефти. В США и Канаде разновидность метода селективного каталитического восстановления широко используется для очистки хвостовых газов заводов по производству азотной кислоты и других химических производств. В настоящее время в США разрабатывается ряд процессов, призванных наглядно продемонстрировать эффективность метода СКВ для очистки топочных газов при использовании всех типов топлива -- газ, уголь, нефть. Эффективность метода СКВ определяется параметрами:

- 1) система сжигания -- вид топлива;
- 2) состав катализатора;
- 3) активность катализатора, его селективность и время действия;
- 4) форма катализатора, конфигурация каталитического реактора;
- 5) отношение $\text{NH}_3 : \text{NO}_x$ и концентрация NO_x ;
- 6) температура каталитического реактора;
- 7) скорость газового потока.

Метод СКВ предусматривает наличие катализатора, каталитического реактора, емкости для хранения аммиака и систему его подачи в газовый поток. Большое сопротивление каталитического реактора приводит к падению давления потока; для его компенсации предусматривается система вентиляторов.

Наиболее эффективно каталитическое восстановление происходит в области 300-450°C. Для обеспечения именно такой температуры газового потока каталитический реактор располагают между экономайзером котла и теплообменником для подогрева входящего воздуха. Общепринятая схема приведена на рис. 11. От конструкции реактора и типа катализатора зависит качество всего процесса восстановления, что требует детального обсуждения.

Большинство катализаторов формируется на основе диоксида титана (TiO_2) и пентоксида ванадия (V_2O_5). Диоксид титана -- удобный носитель и не отравляется SO_3 . Пентоксид ванадия промотирует реакцию взаимодействия аммиака и оксидов азота и мало чувствителен к действию SO_2 . Композиция катализатора и соотношение составных частей защищены в большинстве случаев патентами.

Тип реактора и структура катализатора могут изменяться в широких пределах, однако основным фактором при конструировании является содержание мелкодисперсных частиц в топочном газе. Для котельных на газе катализатор используют в виде сферических шариков, колец или цилиндров, расположенных слоем на сетчатом поддоне. Для котельных, использующих в качестве топлива нефть или уголь, характерно большое содержание золы в потоке топочного газа. В этом случае предпочтительны системы с параллельным газовым потоком в каталитической зоне, в этих устройствах топочный дым проходит по открытым каналам, стенки которых параллельны поверхности катализатора. Мелкие частицы остаются в турбулентном потоке, в то время как оксиды азота вступают в каталитическую реакцию с поверхностью катализатора в результате турбулентности и диффузии.

Разновидностью данного типа являются устройства, в которых катализатор удерживается в стенках каналов с помощью специальных сеток или экранов.

Катализатор может быть порошкообразным материалом различной дисперсности или закрепляться на поверхности металлических или керамических носителей. Для удобства изготавливают блоки объемом 1 м^3 , которые послойно соединяют в реакторе.

Топочный дым

Несмотря на большую работу по совершенствованию реактора и типа катализаторов, некоторые вопросы требуют дальнейшей доработки. Не во всех случаях можно предотвратить отравление катализатора ядами, присутствующими в топочном газе, и предотвратить осаждение крупных частиц золы и сажи на каталитической поверхности. Мелкие частицы размером $< 1 \text{ мкм}$ могут закрывать каталитические центры на поверхности носителя. Особенно важно продлить время работы катализатора и сохранность реактора без закупорки каналов при использовании в качестве топлива угля. Необходимо увеличить продолжительность работы катализатора с 1 до 2 лет при наличии в топочном дыме оксидов серы и сажи.

В методе СКВ эффективность восстановления определяется скоростью потока, мольным отношением аммиак : оксиды азота и температурой при мольном отношении, равном 1; обычно восстанавливается более 90 % оксидов, содержащихся в исходном В случае большого отношения степень восстановления увеличивается при одновременном нежелательном увеличении в атмосферу аммиака.

Основной недостаток метода СКВ -- образование и осаждение на стенках технологического оборудования твердого сульфата аммония и расплава бисульфата аммония при выходе из каталитического реактора. Эти соединения -- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4SO_4 образуются по реакции вводимого аммиака с SO_3 , который получается при сгорании высокосернистых топлив. Особенно трудно избежать осаждения солей в воздушном теплообменнике. Наиболее острой эта проблема является для технологических линий с использованием устройств электростатической очистки топочного газа перед его подачей в каталитический реактор и далее в воздушный теплообменник,

когда в качестве топлива применяются нефть и уголь с высоким содержанием серы. Вероятно, частицы золы в турбулентном газовом потоке способствуют механической очистке стенок от солей или аммонийные соли конденсируются на мелкодисперсных частицах и в таком виде выносятся с потоком из теплообменника. Тем не менее в большинстве случаев необходимо предусматривать способы очистки от копоти горячих и холодных внутренних поверхностей оборудования и промывку теплообменника водой для растворения солей. Воду после промывки, как и сточные воды из блока десульфуризации газового потока (ДГП), необходимо очищать от аммиака перед сбросом. В настоящее время разработаны специальные конструкции теплообменников, не допускающие конденсации солей, однако они не введены в практику.

Другими проблемами являются: выбросы в атмосферу аммиака и его соединений, а также иных нежелательных продуктов, например SO_3 , необходимость использования дополнительных устройств для очистки потока -- блок обессеривания и др., отсутствие надежной аппаратуры для определения количества аммиака в отходящем газе, чувствительность каталитического процесса к температурному режиму и связанные с этим ограничения в загрузке топлива, замена и дезактивация катализатора удобными с точки зрения охраны окружающей среды методами, надежность устройств очистки и их экономическая целесообразность.

Несмотря на это, метод СКВ успешно используют для очистки газов котельных, работающих на нефти и газе; в стадии проектирования находится ряд сжигающих устройств на угле. При необходимости восстановить 80 % или более оксидов азота в топочном газе метод СКВ является единственно возможным. Кроме того, метод предполагает совершенствование; его можно успешно сочетать с методами совершенствования системы сжигания для снижения количества оксидов азота

Другие методы очистки газов от оксида азота

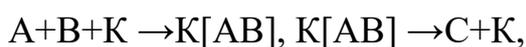
Неселективное каталитическое восстановление (НСКВ)

В данном методе восстанавливающий агент -- аммиак -- заменяется другими восстановителями (H_2 , CO , углеводороды). Эти восстановители действуют не селективно, поскольку взаимодействуют с кислородом и SO_x газового потока; это взаимодействие идёт параллельно с целевой реакцией восстановления оксидов азота, что требует значительного избытка восстановителей. Чтобы обеспечить неселективное каталитическое восстановление, целесообразно проводить сжигание таким образом, чтобы образующийся топочный газ обладал восстанавливающими свойствами. Практически это означает подачу в камеру сжигания топлива и кислорода в количествах, близких к стехиометрическому отношению (так называемая обедненная горючим смесь). В этих условиях CO и непрореагировавшие углеводороды вступают в реакцию каталитического восстановления NO_x и отпадает необходимость в дополнительном введении восстановителя в

газовый поток. Такому процессу сжигания аналогичен процесс регулирования степени сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания автомобилей. Перенос технических решений автомобильной промышленности на стационарные сжигающие устройства находятся в стадии начальной разработки и не обсуждается более подробно.

1.4. Методы каталитической очистки отходящих газов

Суть каталитических процессов газоочистки заключается в реализации химических взаимодействий, приводящих к конверсии подлежащих обезвреживанию примесей в другие продукты в присутствии специальных катализаторов. Последние не вызывают изменения энергетического уровня молекул взаимодействующих веществ и смещения равновесия простых реакций. Их роль сводится к увеличению скорости химических взаимодействий. Каталитические взаимодействия в гетерогенном катализе происходят на границе раздела фаз конвертируемой газовой смеси и катализатора. Последний обеспечивает взаимодействие на его поверхности конвертируемых веществ с образованием активированных комплексов в виде промежуточных поверхностных соединений катализатора и реагирующих веществ, формирующих затем продукты катализа, освобождающие (восстанавливающие) поверхность катализатора. Схема этого явления для газовой реакции $A + B \rightarrow C$ в присутствии катализатора K может быть представлена следующим образом:



где $K[AB]$ – активированное промежуточное соединение на поверхности катализатора.

В ряде случаев функции поверхности катализатора заключаются в зарождении реакционных цепей, развивающихся затем в объеме конвертируемой газовой фазы, где осуществляется дальнейшая конверсия целевого компонента по гетерогенно-гомогенному механизму.

Активность катализатора обычно определяется совокупностью физико-химических свойств, как самого катализатора, так и конвертируемого газового потока. В наибольшей степени она зависит от температуры каталитического превращения, структуры катализатора, содержания в нем промоторов, давления, объемного расхода, концентрации и молекулярных масс исходных реагентов и продуктов конверсии в газовой смеси.

Масса и свойства катализатора теоретически не должны претерпевать изменений в процессе его работы. На практике, однако, в процессе эксплуатации катализаторов они в той или иной степени подвергаются постепенной дезактивации или деструкции. Последние вызываются химическими (отравление каталитическими ядами, присутствующими в конвертируемых газах, недостаточная селективность катализатора, возможность образования нелетучих продуктов и т. п.) и физическими (механическое истирание, спекание, агрегатирование под действием избыточной свободной энергии поверхности и т. п.) факторами и ведут к необходимости периодической регенерации (активации) или замены катализаторов. В этой связи к промышленным катализаторам предъявляют требования в отношении высокой активности и теплопроводности, а также стойкости к механическим и термическим нагрузкам. Наряду с этим они

должны быть дешевыми и, обладая необходимыми структурными параметрами, иметь, возможно, более низкие температуры зажигания и геометрию частиц, обеспечивающую низкое гидравлическое сопротивление слоя.

Необходимые для эффективного осуществления соответствующих процессов газоочистки катализаторы обычно подбирают экспериментальным путем.

В процессах санитарной каталитической очистки отходящих газов промышленности высокой активностью характеризуются контактные массы на основе благородных металлов (платина, палладий, серебро и др.), оксидов марганца, меди, кобальта, а также оксидные контакты, активированные благородными металлами (1,0–1,5%).

Среди катализаторов условно различают:

цельнометаллические – представляют собой металлы платиновой группы или неблагородные металлы, нанесенные на сетки, ленты, спирали;

смешанные — включают металлы платиновой группы и оксиды неблагородных металлов, нанесенных на оксид алюминия или другие металлы;

керамические – состоящие из металлов платиновой группы или оксидов неблагородных металлов, нанесенных на керамическую основу виде сот или решеток;

насыпные – приготовленные в виде гранул или таблеток различной формы с нанесенными на него металлом платиновой группы или оксидами неблагородных металлов, а так же виде зерен оксидов неблагородных металлов.

Достоинства и недостатки: наибольшее преимущество перед другими типами катализаторов имеют катализаторы, нанесенные на металлические носители: более термостабильные имеют период эксплуатации 1 год и более, отличаются высокой износостойкостью и прочностными характеристиками; имеют развитую поверхность и пониженную насыпную плотность; их регенерация не представляет существенных трудностей. Это обуславливают широкую распространенность цельно-металлических катализаторов для обработки значительных объемов газовых выбросов, содержащих пары растворителей, фенолов и других токсичных органических веществ.

Более простые и дешевые в изготовлении катализаторы на основе из керамики: характеризуются низким гидравлическим сопротивлением, меньшей насыпной плотностью, но менее термостабильные, чем цельнометаллические.

Установки прямого сжигания представляют собой камеру, в которую по самостоятельным каналам подается топливо, очищаемый газ и воздух. Для полного окисления горючих компонентов необходимо тщательное перемешивание смеси. С целью снижения затрат отходящие газы чаще всего сжигаются совместно с твердыми отходами. В результате упрощается проблема утилизации промышленных отходов в целом, а также резко снижаются энергетические и эксплуатационные затраты. С помощью

современных установок термодожига можно обеспечить полную безвредность и высокую производительность этого процесса.

Одним из таких устройств является установка типа «Вихрь» для бездымного сжигания нефтепродуктов, подлежащих вторичному использованию. В этой установке совмещены функции обезвреживания газов и сжигания отходов. Поступающий в установку шлам первоначально автоматически обезвоживается, а затем направляется в топочную камеру, где сжигается в ускоренном режиме при температуре порядка 1000°C и подаче строго рассчитанного количества сжатого воздуха. Такие жесткие условия процесса способствуют тому, что побочные реакции окисления, ведущие к образованию тяжелых смолистых продуктов, оседающих плотными трудновыгораемыми наслоениями, отсутствуют. Процесс обеспечивает полное окисление продуктов, бездымность горения, отсутствие запахов и требуемую степень обезвреживания отходящих газов. По простоте конструкции, надежности в работе, высокому КПД и возможности подключения теплообменников для утилизации тепла установка «Вихрь» значительно превосходит другие агрегаты аналогичного назначения.

Недостаток метода — необходимость высоких температур, что приводит к повышенным энергозатратам.

С целью снижения температуры обезвреживания органических примесей применяют установки сжигания, где в качестве инициатора окисления используются различные катализаторы. Тем самым достигается снижение температуры обезвреживания более чем в два раза и обеспечивается возможность нейтрализации газов с низким содержанием вредных примесей.

Особенность установки термокаталитического обезвреживания состоит в том, что затраты энергии необходимы только в момент пуска, т. е. когда требуется подогреть газовый поток до начальной температуры каталитического окисления (300 — 400°C). Затем процесс протекает самопроизвольно за счет теплоты реакции окисления.

Термокаталитическое дожигание органических веществ до диоксида углерода и воды применяют в тех случаях, когда отходящие газы представляют собой многокомпонентную смесь различных органических веществ. В настоящее время разработаны типовые схемы обезвреживания выбросов от сушильных камер путем сжигания паров растворителей на поверхности катализатора.

Сероводород, который входит в состав отходящих газов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, утилизируют, перерабатывая его на серную кислоту. Процесс получения серной кислоты из H_2S называют «метод мокрого катализа». Он состоит из трех основных стадий:

- окисление сероводорода до диоксида серы SO_2 при высоких температурах;
- окисление диоксида серы SO_2 до триоксида серы SO_3 на ванадиевом катализаторе в присутствии паров воды;
- образование серной кислоты за счет взаимодействия SO_3 с парами воды и выделение ее из газовой фазы.

В связи с увеличивающимися масштабами добычи и переработки нефти сероводород становится одним из источников сырья для производства серной кислоты. Рассмотрим одну из современных технологий утилизации сероводорода и регенерации отработанной серной кислоты.

Технология разработана фирмой «Haldor Topsoe» («Хальдо Топсе») (Дания) и ОАО «ВНИПИнефть» (Россия) и внедрена на российских заводах в 2005 — 2007 гг.

Отличительной особенностью предлагаемой технологии является переработка в едином технологическом процессе всех серосодержащих отходов производства независимо от процесса их получения и агрегатного состояния.

Сырьем для производства серной кислоты являются отходящие газы, содержащие сероводород различной концентрации, и отработанная серная кислота.

Технология комплексной переработки отходов построена по принципу организации малоотходных и ресурсосберегающих производств и обладает рядом отличительных достоинств.

1. Впервые в качестве сырья используют отходящие газы с различных стадий основного производства, отличающиеся по составу и содержанию H_2S . По единой технологической схеме организована переработка отходящих газов и отработанной серной кислоты.

2. Процесс производства серной кислоты построен на современном уровне с использованием последних достижений современной химической технологии. Режимы проведения отдельных стадий процесса оптимизированы, организованы замкнутые производственные циклы материальных и энергетических потоков. Внедрены энергосберегающие технологии. Образование отходов минимизировано.

3. Производство высокоавтоматизированно. Управление процессом с помощью ЭВМ позволяет точно выдерживать сложный технологический режим каждой стадии.

Характеристика производства. В качестве сырья используют сероводородсодержащий газ (табл. 11.8) с различных установок завода и отработанную серную кислоту.

Кроме того, в процессе может быть использован воздух, получаемый со стадии отпарки кислых вод следующего состава:

O_2 , об. % 13,1

H_2S , об. % 0,004

CO_2 , мг/м³ 120

углеводороды, мг/м³ не более 2000

Отработанная серная кислота, применяемая в качестве сырья, имеет состав, масс. %:

моногидрат H_2SO_4 90 — 92

углеводороды 5,0 — 6,3

вода 3,0 — 3,7

В качестве готовой продукции выпускают серную кислоту состава, масс.

%:

моногидрат H_2SO_4 98

железо не более 0,02

Таблица 11.8. Состав отработанных серосодержащих газов

Отработанный газ

Содержание компонентов, масс. %

H_2S

NH_3

С блока регенерации аминов

>86,2

—

<10,7

<3,1

С блока отпарки кислых вод

>52,7

<29,7

<0,1

<17,4

С заводского коллектора

<98

Для понижения температуры замерзания кислоту разбавляют водой до концентрации 92,5 — 94,0% и выпускают также в качестве готовой продукции.

Получаемый с установок технологической линии пар среднего и высокого давления также относят к готовой продукции и используют для нужд завода.

Отходы производства. Газовые выбросы. Высокая автоматизация производства и четкое соблюдение технологического режима позволяют поддерживать концентрацию неорганических примесей (SO_2 , NO , NO_2 и CO) в отходящих газах на уровне ПДК. Специальной очистки отходящих газов от этих примесей не предусмотрено. Углеводороды в отходящих газах отсутствуют.

Сточные воды. При подготовке воды для паровых котлов образуются содесодержащие сточные воды. Их направляют на очистные заводские сооружения.

Твердые отходы. В процессе переработки серосодержащих соединений образуются два вида твердых отходов — ванадиевый катализатор VK-WSA и пыль. Катализатор заменяют один раз в пять лет. Отработанные катализаторы направляют на Череповецкое ПО «Аммофос». При регенерации серной кислоты образуется небольшое количество пыли. Ее осаждают в аппаратах-электроосадителях и вывозят на полигон.

Переработку сероводорода осуществляют сжиганием при температуре около $1600^\circ C$ с образованием сернистого ангидрида и паров воды.

Отработанная серная кислота разлагается в среде сероводородного газа при температуре около 1000°C на сернистый ангидрид и воду. Сернистый ангидрид окисляется до серного ангидрида в реакторах на трех слоях ванадиевого катализатора VK-WSA. Образующееся тепло используется для выработки пара в энерготехнологических котлах, котле избыточного тепла блока разложения серной кислоты и охладителе соли. Серный ангидрид реагирует с водяным паром и образует серную кислоту в газовой фазе. Ее переводят в жидкое состояние методом конденсации.

Глава 2. Технологическая часть

2.1. Катализатор для очистки отходящих газов

Катализатор для очистки отходящих газов технологических процессов и автотранспорта, от монооксида углерода и/или оксидов азота, и/или органических соединений. Сущность изобретения: катализатор для очистки отходящих газов технологических процессов и автотранспорта, от монооксида углерода и/или оксидов азота, и/или органических соединений содержит носитель из пористого газопроницаемого материала и каталитически активное вещество, нанесенное на носитель, и включающее по меньшей мере один металл из платиновой группы и/или по меньшей мере один оксид переходного металла четвертого периода периодической системы, при этом носитель имеет нерегулярную ячеистую структуру, полученную дублированием структуры полимерного открытоячеистого материала металлом, со средним диаметром каждой ячейки 0,5 - 5,0 мм и кажущейся плотности 0,1-1,0 г/см³. 1 табл.

Изобретение относится к средствам для очистки газов от токсичных компонентов, а более точно касается катализаторов для очистки отходящих газов.

Известен катализатор для очистки отработанных газов двигателя внутреннего сгорания, содержащий носитель из термостойкого керамического материала с ячеистой структурой и нанесенным на него каталитическим активным покрытием (1). У таких катализаторов недостаточно механическая прочность керамического носителя в жестких условиях эксплуатации автотранспорта, что приводит к снижению сроков его работы.

Известен также катализатор, содержащий в качестве активного материала или его носителя керамический вспененный материал, содержащий сеть нерегулярных проходов внутри него со средним минимальным размером 20-300 мкм (2) ИВ. В связи с использованием в катализаторе керамического материала его механическая прочность в условиях эксплуатации автотранспорта недостаточна. Кроме того, размеры пор этого материала таковы, что слой катализатора создает значительное избыточное давление при высоких скоростях газового потока. Наиболее близким к предлагаемому решению является катализатор ячеистого строения для очистки отработанных газов дизелей, содержащий носитель из пористого, воздухопроницаемого материала, обладающего термостойкостью и имеющего регулярную ячеистую структуру, на стенки которого нанесены активное покрытие, обладающее активностью по отношению к СО, НС и NO_x (3).

Использование носителя с регулярной структурой ячеек и параллельными полыми каналами приводит к прохождению части отработанных газов без контакта с поверхностью катализатора, что снижает эффективность очистки выбросов.

В основу изобретения положена задача создать катализатор для очистки отходящих газов, благодаря применению которого обеспечивался бы наиболее полный контакт отходящих газов с его поверхностью для повышения эффективности очистки, что достигается за счет изменения носителя.

Эта задача решается тем, что в катализаторе для очистки отходящих газов технологических процессов и автотранспорта от монооксида углерода и/или оксидов азота, и/или органических соединений, содержащий носитель из пористого газопроницаемого материала и каталитически активное вещество, нанесенное на носитель и включающее по меньшей мере один металл из платиновой группы и/или по меньшей мере один оксид переходного металла четвертого периода периодической системы. Согласно изобретению носитель имеет нерегулярную ячеистую структуру, полученную дублированием структуры полимерного открытоячеистого материала металлом, со средним диаметром каждой ячейки 0,5-5,0 мм и кажущейся плотностью 0,1-1,0 г/см³. Носитель может быть выполнен из никеля или меди, или сплава никеля с медью с содержанием меди 50 мас.% или сплава никеля с хромом с содержанием хрома менее 30 мас. % или стали с содержанием углерода менее 0,4 мас.% и легированной никелем и/или хромом.

Целесообразно, чтобы для очистки отходящих газов автотранспорта носитель, выполненный из никеля или сплава никеля с хромом с содержанием хрома менее 30 мас.% или стали с содержанием углерода менее 0,4 мас.% и легированной никелем и/или хромом, имел бы средний диаметр каждой ячейки 1,5-3 мм.

Катализатор для очистки отходящих газов различных технологических процессов или автотранспорта от монооксида углерода и/или оксидов азота, и/или органических соединений содержит носитель и нанесенное на него каталитически активное вещество.

Носитель выполняется из пористого газопроницаемого материала и имеет нерегулируемую ячеистую структуру, которую получают дублированием структуры полимерного открытоячеистого материала металлом. Таким полимерным материалом, может быть, например, пенополиуретан.

В процессе формирования ячеистой структуры получают ячейки, имеющие средний диаметр 0,5-5,0 мм, а кажущаяся плотность носителя 0,1-1,0 г/см³. Такой носитель представляет собой жесткий трехмерный металлический каркас, что обеспечивает ему высокую механическую прочность. Катализатор с этим носителем имеет хорошую газопроницаемость, которую можно регулировать изменением среднего диаметра ячейки. При этом использование носителя с диаметром ячейки менее 0,5 мм значительно увеличивает сопротивление слоя катализатора газовому потоку, что ограничивает применение катализатора в процессах с высокими объемными скоростями потока газа. Увеличение среднего размера ячейки более 5,0 мм приводит к прохождению значительной части газа через катализатор без контакта с его поверхностью, что также снижает эффективность очистки. Использование носителя с кажущейся плотностью менее 0,1 г/см³ снижает

срок службы катализатора из-за недостаточной механической прочности и коррозионной стойкости. Увеличение кажущейся плотности более 1 г/см³ приводит к большому расходу металла без увеличения эффективности катализатора, что экономически нецелесообразно.

Носитель выполняют из меди или никеля, или из сплава никеля с медью при содержании меди менее 50 мас.%, или из сплава никеля с хромом при содержании хрома менее 30 мас.%, или из стали с содержанием углерода менее 0,4 мас. % , и легированной никелем и/или хромом. Такие сплавы широко известны и все перечисленные материалы образуют ячеистую структуру при дублировании структуры полимерного материала, которое осуществляют известным способом.

Однако для использования в системе нейтрализации выхлопов автомобилей наиболее эффективны катализаторы с носителем, выполненным из коррозионностойких материалов - никеля, сплава никеля с хромом или нержавеющей стали, и имеющим средний диаметр ячейки 1,5-3 мм, что позволяет достичь минимального снижения мощности двигателя при сохранении достаточно высокой эффективности очистки выбросов.

Кроме того, предлагаемые материалы носителя, содержащие медь или никель или хром, обладают каталитической активностью в процессе глубокого окисления монооксида углерода и органических соединений, что дополнительно повышает эффективность работы катализатора.

Повышение эффективности работы катализатора по сравнению с известными катализаторами прежде всего достигается за счет увеличения турбулентности газового потока при прохождении его через систему нерегулярно ориентированных ячеек каркаса носителя, что обеспечивает очищаемой газовой смеси лучший контакт с поверхностью катализатора.

В качестве каталитически активного вещества, нанесенного на носитель, используют материалы, состоящие или включающие по меньшей мере один оксид переходного металла четвертого периода периодической системы. Например, используют платину, родий, палладий, рутений, оксид меди, оксид кобальта, оксид хрома, оксид марганца, оксид ванадия, оксид железа, оксид никеля и другие.

Каталитически активное вещество наносят на носитель методом химического или электрохимического осаждения, вакуумного напыления, пропиткой из растворов термически разлагаемых солей или другим известным способом.

Покрытие из каталитически активного вещества имеет такие размеры, что практически не изменяет полученную геометрию ячеистой структуры носителя и величину среднего диаметра ячеек этой структуры.

П р и м е р 1. 100 г порошка нихрома (90% Ni:10%Cr) дисперсностью 1-5 мкм смешивают с 20 г поливинилового спирта. Полученным шликером пропитывают пенополиуретан с диаметром ячейки 1,5 мм. Полученный образец прокаливают в водородной атмосфере при 1250оС 2 ч.

Для нанесения активной фазы 7 г PdCl₂ и 10 г HCl растворяют в 1,5 л дистиллированной воды. В раствор, нагретый до 60-70оС, погружают

носитель на 2-3 мин, затем образец промывают холодной водой и высушивают. Контроль количества нанесенного палладия производят по составу электролита. Полученный катализатор испытывают в проточной каталитической установке при 150-500°C. Состав реакционной газовой смеси, мас. %: CO 2, н-бутан 0,5, NOx 0,5, O2 2,5, остальное азот.

Примеры, подтверждающие реализацию изобретения и показывающие достигаемый эффект при его применении, приведены в таблице.

Испытания катализаторов проводят на стендовой каталитической установке, включающей автомобильный двигатель и системы регулирования температуры, скорости потока и состава газовой смеси. Технико-эксплуатационные характеристики катализаторов приведены в таблице. Степень конверсии токсичных компонентов приведена при T = 350°C, объемной скорости потока 50000 ч⁻¹, соотношением кислород/окисляемые компоненты около 1.

Как видно из таблицы, применение предлагаемого катализатора для очистки отходящих газов, в частности от CO, HC, NOx, позволяет увеличить степень конверсии перечисленных газов по сравнению с известными катализаторами, обеспечивая степень очистки не более 91, 85 и 72% соответственно для указанных газов, при этом эффект достигается одновременно для всех компонентов или по меньшей мере для одного из них, что в условиях значительной токсичности газовых выбросов является немаловажным.

Таким образом, применение предлагаемого решения позволит снизить токсичность газовых выбросов промышленных предприятий и автотранспорта с большим содержанием CO, NOx или HC, повысит эффективность и срок службы катализаторов газоочистки по сравнению с известными образцами.

1. КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ технологических процессов и автотранспорта от монооксида углерода и/или оксидов азота и/или органических соединений, содержащий носитель из пористого газопроницаемого материала и каталитически активное вещество, нанесенное на носитель и включающее по меньшей мере один металл из платиновой группы и/или один оксид переходного металла четвертого периода Периодической системы с общим содержанием 0,1 - 10 мас.%, остальное - носитель, отличающийся тем, что катализатор содержит носитель, имеющий нерегулярную ячеистую структуру, полученную дублированием структуры полимерного открытоячеистого материала металлом, со средним диаметром каждой ячейки 0,5 - 5,0 мм и кажущейся плотностью 0,1 - 1,0 г/см.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что носитель выполнен из никеля или меди, или сплава никеля с медью с содержанием меди менее 50 мас.%, или сплава никеля с хромом с содержанием хрома менее 30 мас.%, или стали с содержанием углерода менее 0,4 мас.% и легированной никелем и/или хромом.

3. Катализатор по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что носитель, выполненный из никеля или сплава никеля с хромом с содержанием хрома менее 30 мас.% или стали с содержанием углерода менее 0,4 мас.% и легированной никелем и/или хромом, имеет средний диаметр ячейки 1,5 - 3 мм.

2.2. Катализаторы очистки отходящих газов

Катализатор CHEROX 40-30 (Чехия). Применяется для очистки отработанных газов транспорта.

Примерный химический состав: палладий и окись меди на окиси алюминия:

| | |
|--|----------|
| Внешний вид | Таблетки |
| Размер таблеток, мм | 5x5 |
| Насыпной вес, г/см ³ | 0,8±0,1 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 200 |
| Механическая прочность, кг/см ² | 150 |

Испытания каталитической активности проводятся в токе выхлопных газов бензиновых двигателей. Степень окисления токсичных компонентов составляет 70%.

Катализатор используется для обезвреживания выхлопных газов бензиновых двигателей. Срок службы оценивают пробегом автомобиля с расходом 1000 литров бензина.

Катализатор 7714/К (Германия). Применяется для каталитического дожигания вредных органических веществ.

Примерный химический состав: платина на специальном носителе на основе окиси алюминия:

| | |
|---|--------|
| Внешний вид | Шарики |
| Диаметр шариков, мм | 3–5 |
| Плотность, г/см ³ | |
| истинная | 3,07 |
| кажущаяся | 0,85 |
| насыпная | 0,85 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 213 |
| Механическая прочность | |
| на истирание, % вес., не менее | 93,0 |
| истираемость, % вес., не более | 4 |
| Пористая структура | |
| общий объём пор, см ³ /г | 0,73 |
| объём пор r=100Å, см ³ /г | 0,48 |
| | |

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

Испытание активности проводят на смеси Н-гептана (0,3об. %) с воздухом при нагрузке 9000 ч^{-1} . Определяют степень превращения в зависимости от температуры. Отравляющее действие оказывают соединения серы, фосфора, свинца, отложение пыли на катализаторе.

Срок службы от одного до двух лет.

Катализатор производится на предприятии Лейна–Верке им.Ульбрихта.

Катализатор РА-2 (Польша). Применяется для очистки промышленных отходящих газов двигателей внутреннего сгорания.

Примерный химический состав: платина на активной окиси алюминия.

| | |
|--|-----------|
| Внешний вид | Шарики |
| Размер шариков, мм | 2–5 |
| Плотность, г/см ³ | |
| истинная | 1,75 |
| насыпная | 0,87–0,95 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 150–190 |
| Механическая прочность на раздавливание, кг/таблетку | 17 |
| Пористая структура | |
| общий объём пор, см ³ /г | 0,38–0,40 |

| | |
|-----------------------|-------|
| средний радиус пор, Å | 45–50 |
|-----------------------|-------|

Активность катализатора определяют термодифференциальным методом и характеризуют температурой достижения 10% и 90%-ной конверсии эталонного газа. По техническим условиям катализатор обеспечивает степень превращения 10% при температуре 200⁰С.

Процесс очистки ведут при следующих условиях.

| | |
|-------------------------------|----------------------------|
| Область рабочих температур | 250–700 ⁰ С |
| Давление | 1 атм |
| Объёмная скорость подачи газа | 5000–50000 ч ⁻¹ |

В каталитический реактор поступает газ, предварительно очищенный от пыли, нагретый до 90⁰С. Концентрация органических соединений и окиси углерода в очищенном газе 100 ppm.

Отравляющее действие на катализатор оказывает соединения свинца, мышьяка, хлора.

Срок службы катализатора не менее 4500 часов.

Катализаторы «АЗИННЕФТЕХИМ-670», «АЗИННЕФТЕХИМ-966» (Азербайджан). Предназначен для каталитического обезвреживания токсичных сгораемых компонентов отходящих газов различных производств и автотранспорта.

Процесс обезвреживания сгораемых токсичных компонентов отходящих газов проводится при атмосферном давлении. Степень превращения их в СО₂ должна составлять 50–90% в зависимости от условий проведения процесса. Активность катализатора устойчива при температуре ниже 900⁰С.

Сернистые соединения, присутствующие во многих газовых выбросах, могут привести к снижению активности катализатора. В лабораторных условиях степень окисления СО в присутствии 0,1% (об.) сернистого газа при объёмной скорости 30000 ч⁻¹ и температуре 400–550⁰С составляет 85%. В случае отложения сажи или отравления сернистыми соединениями активность можно восстановить продувкой воздухом при температуре 700–800⁰С в течение 1–2 часов.

Палладий – пиролюзитовый катализатор (Россия). Применяется для тонкой очистки воздуха от углеводородов.

Примерный химический состав: палладий (0,25вес.%), природная пиролюзитовая руда (содержание активной двуокиси марганца 72–80%)

| | |
|-------------------|----------------------------|
| Внешний вид | Гранулы неправильной формы |
| Размер гранул, мм | 2–6 |

| | |
|---|-------|
| Удельная поверхность, м ² /г | 10–14 |
| Содержание активного кислорода, % | 72–80 |

Катализатор устойчив при нагревании до 350⁰С.

Катализатор обеспечивает практически полную очистку увлажненного и сухого воздуха от примесей углеводородов всех классов, при их концентрации до 0,01 об. % при температуре 200–250⁰С и объёмной скорости до 10000 ч⁻¹.

Серебряно – пиролюзитовый катализатор (Россия). Применяется для очистки воздуха от примеси азота.

Примерный химический состав: серебро (1 вес.%), природная пиролюзитовая руда (содержание активной двуокиси марганца 72–80 %).

| | |
|---|--------------------------------------|
| Внешний вид | Блестящие гранулы неправильной формы |
| Размер гранул, мм | 2–6 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 10–14 |
| Содержание активного кислорода | 72–80 % |

Катализатор устойчив при нагревании до 350⁰С .

Катализатор обеспечивает практически полную очистку увлажненного и сухого воздуха от примесей озона при объёмной скорости до 5000 ч⁻¹ и температуре 10–20⁰С .

Катализатор ИКТ-12-6, ИК-12-3 (Россия). Применяются для очистки отходящих газов выбросов от вредных органических примесей. В частности, может быть применено для очистки отходящих газов: производства формальдегида; от примесей органических веществ и окиси углерода.

Примерный химический состав: окись меди, нанесённая на окись алюминия. Имеют разные физико-механические показатели.

Выпускается также катализатор ИК-12-4 (Россия). Примерный химический состав: окись меди, окислы железа. Предназначен для процессов каталитической очистки отходящих промышленных газов от примесей органических веществ и окиси углерода.

Все эти катализаторы приготовлены методом экструзии.

Катализаторная масса (Индекс 86-U11 Россия) для очистки газов от примесей фосфинов, сероводорода, двуокиси серы и арсина путём их окисления, применяется для очистки карбидного ацетилен, природного газа, а также отходящих газов фосфорных, вязкозных и других производств.

В состав массы входят: хромовый ангидрид, инфузорная земля, серная кислота, микродобавки.

| | |
|------------------|--------------------------------------|
| Внешний вид | Рыхлая масса жёлто-оранжевого цвета. |
| Размер зерен, мм | 1,0–2,0 |

Масса обычно используется в установках, состоящих из двух химических очистителей полочного типа. Интервал рабочих температур 10–40 °С. Масса сохраняет активность в интервале температур от 0,01% об. При исходном содержании примесей в газе 0,07–0,09 об. %.

Расход каталитической массы на 1т очищаемого ацетилена составляет 0,1т, введение микродобавок способствует полному восстановлению шестивалентного хрома до нетоксичного трёхвалентного.

Регенерируемая каталитическая масса для очистки газов от примесей фосфор-, серо- и мышьяксодержащих соединений (индекс 86-U12, Россия). Регенерируемая каталитическая масса для очистки карбитного ацетилена от примесей фосфина, сероводорода, двуокиси серы и арсина путём их окисления, может быть использована для очистки природного газа, отходящих газов, фосфорных, вязких и других производств.

Примерный химический состав: галогенид железа, нанесённый на инфузорную землю.

| | |
|--|-----------------------------------|
| Внешний вид | Рассыпчатое вещество бурого цвета |
| Интервал рабочих температур | 10–40 °С |
| Термостабильность (сохранение активности) | –10÷+50 °С |
| Рабочее давление | 1 ат |
| Толщина очищаемого слоя | 40 мм |
| Объёмная скорость (при очистке ацетилена) | 1200 ч-1 |
| Степень очистки ацетилена при концентрации РНЗ в исходном газе 0,12% об. | 100% |
| Удельный расход массы | 45–50 г/м ³ |
| Число возможных регенераций | 8 |

| | |
|--|--------------------|
| Количество ацетилена, очищаемого за 1 цикл на 1 кг массы | 2,8 м ³ |
|--|--------------------|

Условия регенерации: контакт с влажным воздухом в течение 20 часов при температуре 15–25 °С и атмосферном давлении.

| | | | |
|--|--|--------|-----------|
| Катализатор | Внешний вид | Шарики | шариковый |
| | Диаметр шариков, мм | 3–5 | |
| | Плотность, г/см ³ | | |
| | истинная | 3,07 | |
| | кажущаяся | 0,85 | |
| | насыпная | 0,85 | |
| | Удельная поверхность, м ² /г | 213 | |
| | Механическая прочность | | |
| | на истирание, % вес., не менее | 93,0 | |
| | истираемость, % вес., не более | 4 | |
| | Пористая структура | | |
| | общий объём пор, см ³ /г | 0,73 | |
| | объём пор $r=100\text{Å}$, см ³ /г | 0,48 | |
| | объём пор $r=100\text{--}500\text{Å}$, см ³ /г | 0,05 | |
| объём пор $r>500\text{Å}$, см ³ /г | 0,20 | | |

алюмоплатиновый дожига газовых выбросов ОХР-91Ш

ТУ 38.402-62-221-99

Катализатор шариковый алюмоплатиновый дожига газовых выбросов ОХР-91Ш предназначен для очистки отходящих технологических газов от вредных органических примесей в производствах высших жирных спиртов, синтетических каучуков, фенола, стирола, изопропилбензола и других органических соединений

Катализатор ОХР-91Ш представляет собой каталитический контакт, состоящий из алюмосиликатного носителя “Цеокар 3ф” (ТУ 38.1011114-87) или Ц-10 (ТУ 38.1011372-94), активированного платиной. Наименование показателя Норма

1. Массовая доля платины (в пересчете на прокаленную при 850° С массу), % 0,12+0,04
2. Насыпная плотность катализатора 0,6
3. Массовая доля целевой фракции 2,5 мм и более, %, не менее 95
4. Механическая прочность шариков на раздавливание, кг/шар, не менее 5

5. Массовая доля потерь при прокаливании при 850°С, % не более 7
6. Массовая доля целых и механически прочных шариков (с использованием эрлифта), %, не менее 50
7. Общий объем пор, см³/г, не менее 0,4
8. Активность (определяется при температуре дожига 400-550° С):
Концентрация стирола (этилбензола) в исходном абгазе, мг/м³ 200-500
Степень конверсии стирола (этилбензола), % 95,0-98,0
Остаточное содержание стирола (этилбензола) в воздухе, мг/м³., не более 10

Катализатор шариковый алюмопалладиевый дожига газовых выбросов OXR-93Ш

ТУ 38.402-62-221-99

Катализатор шариковый алюмопалладиевый дожига газовых выбросов OXR-93Ш предназначен для очистки отходящих технологических газов от вредных органических примесей в производствах высших жирных спиртов, синтетических каучуков, фенола, стирола, изопропилбензола и других органических соединений

Катализатор OXR-93Ш представляет собой каталитический контакт, состоящий из алюмосиликатного носителя "Цеокар 3ф" (ТУ 38.1011114-87) или Ц-10 (ТУ 38.1011372-94), активированного палладием.

Наименование показателя Норма

1. Массовая доля палладия (в пересчете на прокаленную при 850° С массу), % 0,10+0,25
2. Насыпная плотность катализатора 0,6
3. Массовая доля целевой фракции 2,5 мм и более, %, не менее 95
4. Механическая прочность шариков на раздавливание, кг/шар, не менее 5
5. Массовая доля потерь при прокаливании при 850°С, % не более 7
6. Массовая доля целых и механически прочных шариков (с использованием эрлифта), %, не менее 50
7. Общий объем пор, см³/г, не менее 0,4
8. Активность (определяется при температуре дожига 400-550° С):
Концентрация стирола (этилбензола) в исходном абгазе, мг/м³ 200-500
Степень конверсии стирола (этилбензола), %, не менее 95,0
Остаточное содержание стирола (этилбензола) в воздухе, мг/м³., не более 10

Глава 3. Экспериментальная часть

3.1. Утилизация сероводорода H_2S и регенерация серной кислоты H_2SO_4

Утилизация сероводорода H_2S и регенерация серной кислоты H_2SO_4 . Регенерацию проводят в двух аппаратах при различных температурных режимах. Высокотемпературное окисление сероводорода осуществляют в топках энерготехнологических котлов, где сероводород сгорает при температуре около $1600\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием сернистого ангидрида и паров воды.

Протекает реакция $2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O + Q$

На один объем сероводорода нужно 7,2 объема воздуха. Если на сжигание сероводорода подавать недостаточное количество воздуха, то в топке котла развивается более высокая температура, которая может стать выше допустимой.

Сжигание сероводорода с минимальным избытком воздуха опасно. При недостатке кислорода происходит неполное окисление H_2S : $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$ и выделяется элементарная сера.

Недостаток кислорода приводит к нежелательным последствиям:

- сероводород сгорает неполностью и происходит выделение элементарной серы, которая начинает гореть в газоходе перед контактным аппаратом, а также в самом контактном аппарате. В результате в аппарате температура резко возрастает, что может привести к плавлению контактной массы и даже металла самого реактора;
- при недостаточном количестве воздуха при сжигании сероводорода образуется газ с содержанием 7 — 12% сернистого ангидрида. Это приводит к повышению температуры точки росы технологического газа, содержащего SO_3 , и к увеличению коррозии аппаратуры.

Печной газ, получаемый без добавления топливного газа, имеет состав, об. %:

диоксид серы SO_2 6 — 12

кислород O_2 4 — 8

азот N_2 73 — 75

пары воды H_2O 10 — 13

диоксид углерода CO_2 1,0 — 1,5

Оптимальная концентрация SO_2 на входе в контактный аппарат должна быть 4,6 %. Это достигается добавлением в топку топливного газа и избытка кислорода.

Высокотемпературное разложение серной кислоты. Реакция образования серной кислоты при взаимодействии серного ангидрида и воды является обратимой. Пары серной кислоты при повышении температуры диссоциируют: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$

При температуре выше 400°C равновесие реакции более чем наполовину смещено в сторону серного ангидрида. Дальнейшее нагревание вызывает диссоциацию $\text{SO}_3 + 2\text{SO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$

При температуре выше 700°C в парах преобладает SO_2 , а выше 1000°C SO_3 диссоциирует полностью.

Разложение серной кислоты проводят при температуре 1000°C . Для увеличения степени разложения серного ангидрида в газ вводят дополнительно сероводород.

Сероводородные газы с различных технологических операций перемешивают и направляют в печь Н 100. Дополнительно в печь подается воздух и топливный газ. Расход газов измеряется и корректируется с помощью ЭВМ.

В печи происходит реакция окисления сероводорода при температуре 1565°C .

Тепловые элементы котла-утилизатора В 161 расположены в печи в зоне реакции. Печь Н 100 и котел-утилизатор В 161 образуют замкнутый контур, в котором циркулирует теплоноситель. Тепло нагретого теплоносителя используют в котле-утилизаторе В 161 для выработки пара. Питание котла осуществляется обессоленной водой. Образованный пар с температурой 397°C направляют в паропровод.

Технологический газ после охлаждения до температуры около 400°C направляют на окисление. Отработанная серная кислота, имеющая в своем составе углеводороды, направляется в печь разложения Н 103. Дополнительно в печь подается воздух и сероводород. В печи Н 103 поддерживается температура около 1000°C . Технологический газ из печи Н 103 с температурой $950 — 1000^\circ\text{C}$ направляется в котел избыточного тепла Е 104. Котел Е 104 и котел-утилизатор В 162 образуют замкнутый цикл циркуляции теплоносителя. В котле Е 104 теплоноситель нагревается за счет тепла технологических газов и поступает в котел-утилизатор В 162, где теплоту теплоносителя используют для выработки пара из питательной воды. Далее охлажденный газ вновь поступает в котел избыточного тепла Е 104, где нагревается за счет теплоты технологических газов. Из котла-утилизатора В

162 выработанный пар с температурой 260 ° С направляют в паропровод. Технологический газ с температурой 425 °С поступает на стадию окисления.

Процесс высокотемпературной обработки промышленных отходов полностью автоматизирован. Автоматически измеряют расходы H_2S , топливного газа и отработанной серной кислоты. Сигнал направляется в блок вычислений. В зависимости от полученных данных регулируется расход воздуха.

Блоки контроля и регулирования определяют:

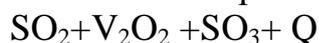
- необходимый расход воздуха на сжигание;
- содержание O_2 в технологическом газе;
- расход отходящих газов из печи и котла;
- необходимый расход воздуха на разбавление отходящего газа.

Стадия окисления сернистого ангидрида. При производстве серной кислоты методом мокрого катализа сернистый ангидрид окисляется в серный ангидрид в реакторе на ванадиевом катализаторе в присутствии воды. Ванадиевые катализаторы сравнительно устойчивы, однако вследствие конденсации серной кислоты контактная масса разрушается и ее каталитическая активность снижается, поэтому температура в них должна поддерживаться в диапазоне 400 — 600 °С.

В контактном серноокислотном производстве большое значение имеет начальная температура слоя контактной массы, от которой зависит активность катализатора и длительность разогрева контактной массы.

Температура, при которой обеспечивается быстрый разогрев до достижения оптимальных условий процесса, называется температурой зажигания контактной массы. Эта температура зависит от вида катализатора, его массы и теплового эффекта реакции окисления.

Температура зажигания ванадиевого катализатора, при которой зажигается первый слой контактной массы, равна 400 °С. При температуре ниже 400 °С активность контактной массы уменьшается. Максимальная температура газа на выходе с первого слоя контактной массы не должна превышать 600 °С, так как при более высокой температуре масса спекается и теряет активность. Сернистый ангидрид окисляется в серный до 99 % по схеме реакции:



Эта реакция является обратимой и протекает с выделением тепла, поэтому в ходе осуществления реакции температура реагирующих веществ будет повышаться. Для достижения оптимальных условий проведения процесса тепло нужно отводить.

Окисление сернистого газа проводят в полочных контактных аппаратах, имеющих от трех до пяти полок, на которые загружена контактная масса. Между полками размещают теплообменники. Они выполняют функцию охладителей газа. После каждой полки контактного аппарата технологический газ поступает в теплообменник, где температура его снижается до температуры зажигания катализатора. После охлаждения в теплообменнике газ поступает на следующую полку реактора.

В качестве охлаждающего агента чаще всего используют воздух. В рассматриваемой технологической схеме применено солевое охлаждение контактного аппарата.

Для охлаждения технологического газа используют расплав смеси солей состава, масс. %:

нитрат калия KNO_3 53

нитрит натрия NaNO_2 40

нитрат натрия NaNO_3 7

Технологический газ, содержащий SO_2 , проходит через теплообменник Т и поступает на первую полку контактного аппарата R 106 с температурой 415 °С. В результате реакции окисления температура газовой смеси повышается до 539 °С. С этой температурой газ поступает в межслойный теплообменник Е 107. На первой полке реактора окисляется около 70 % исходного количества газа.

После охлаждения газа до 435 °С его направляют на вторую полку контактного аппарата. В связи с тем, что количество SO_2 в технологическом газе уменьшилось, на второй полке выделяется меньшее количество теплоты и температура газа повышается до 450 °С. Далее газ проходит второй межслойный теплообменник Е 108 и охлаждается до 405 °С.

После охлаждения в межслойном охладителе Е 108 газ поступает на третью полку контактного аппарата. Третий слой катализатора работает в самых жестких условиях, поскольку оставшаяся концентрация SO_2 в газе мала и скорость реакции окисления невелика. Поэтому объем катализатора на третьей полке увеличен, а повышения температуры газовой смеси в ходе реакции почти не происходит.

После третьей контактной полки газовая смесь охлаждается в газоохладителе Е 109, который расположен на дне реактора, и поступает в конденсатор WSA. Технологический газ выходит из реактора с температурой, равной 290 °С.

Для регулирования температуры используют расплав солей. Расплав соли из емкости В 170 с температурой 270 — 280 °С подается двумя потоками к газоохладителю Е 109 и межслойному охладителю Е 108. Температура соли на выходе из Е 109 не выше 337 °С, а на выходе из Е 108 не выше 350 °С.

Расплавленная соль, выходящая двумя потоками из Е 109 и Е 108, смешивается и направляется к первому межслойному охладителю Е 107, где нагревается теплообменом с технологическим газом от первого катализаторного слоя до температуры не более 464 °С. Часть солевого потока может вернуться в емкость для хранения В 170. Расход соли замеряется и регулируется автоматически.

Соль из первого межслойного охладителя Е 107 поступает в теплообменник Т для подогрева воздуха разбавления. Температура воздуха на выходе из подогревателя 410—415 °С. Часть соли поступает на охлаждение, а затем возвращается в емкость для хранения расплавленной соли В 170. Стадия образования и конденсации серной кислоты. Технологический газ после контактного аппарата содержит 4,6 % SO_3 и 5,3 % H_2O . Газ после

реактора направляют в газоохладитель, где при охлаждении серный ангидрид реагирует с водяным паром и образует серную кислоту в газовой фазе: $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$ газ пар газ.

Окончательная гидратация серного ангидрида и выщеление серной кислоты из газовой фазы происходят в конденсаторе WSA. Конденсатор представляет собой колонну, внутри которой находится пакет стеклянных трубок. Технологический газ, содержащий пары серной кислоты, проходит внутри трубок. С внешней стороны трубки охлаждаются воздухом. По мере движения снизу вверх по высоте колонны технологический газ охлаждается воздухом и из него конденсируется серная кислота. По стенкам трубок она стекает вниз в футерованный полуцилиндрический сосуд.

Конденсатор является аппаратом с пленочным режимом работы, в котором газ проходит снизу вверх по стеклянным трубкам диаметром 40 мм, охлаждаемым с внешней стороны. Технологический газ проходит вверх по стеклянным трубкам, в которых кислота конденсируется и концентрируется. Снаружи трубки охлаждаются потоком воздуха в режиме противотока. На конце трубки установлен патронный фильтр для очистки от тумана серной кислоты. Конденсат кислоты в верхней части имеет концентрацию 70 — 75 % и температуру 110°C. По мере стекания по трубке концентрация и температура кислоты повышаются и на выходе из конденсатора составляют соответственно 98 % и 260 °C.

Конденсаторная колонна разделена на 8(6) модулей, каждый из которых содержит пакет из 826 трубок. Внутри каждой стеклянной трубки имеется спираль из боросиликатного стекла (по 6 шт. в трубке) и на верхнем конце каждой трубки установлен воздушный фильтр. Трубки закрепляются тефлоновыми манжетами в верхней части и могут легко перемещаться, благодаря свободному нижнему концу.

В процессе конденсации кислоты на стеклянных трубках конденсатора в газовой фазе образуется кислотная аэрозоль, которая в виде капель улавливается воздушным фильтром. Принцип действия фильтра такой же, как у каплеуловителя. Отфильтрованные капли стекают вниз через фильтр по стеклянной трубке. Важно, чтобы конденсатор работал в диапазоне температур, при котором эмиссия SO_3 не превышает 20 ррш.

Для регулирования высококонцентрированных кислотных паров конденсатор оборудован специальной системой. Блок регулирования кислотных паров состоит из газотопливной горелки для сжигания паров силиконового масла и масляного испарителя. В масляном испарителе при пропускании воздуха через резервуар испаряется силиконовое масло. Температура в масляном испарителе поддерживается на уровне 40 °C с помощью электрического нагревателя. Воздух с парами масла на выходе из испарителя смешивается с потоком воздуха и подается в камеру сгорания, где образуются частицы SiO_2 . Увеличение или уменьшение количества частиц регулируется количеством воздуха, проходящего через резервуар с силиконовым маслом.

Газ, содержащий SiO_2 , при температуре 280 — 320°C подается в канал газохода, где смешивается с технологическим газом. В конденсаторе частицы диоксида кремния выполняют роль центров конденсации серной кислоты.

Опытным путем установлено, что при устойчивой работе системы остаточная концентрация SO_3 в газе составляет ниже 6 ррт. Технологический газ, очищенный от паров серной кислоты, смешивается с воздухом и поступает в дымовую трубу. Температура отходящих газов составляет 90 — 115 °С.

Горячая серная кислота с температурой 260°C и концентрацией 98 % из конденсатора поступает в нижний приемный сосуд, а далее по двум трубопроводам — в барабан-приемник кислоты. Далее она смешивается с холодной рециркулирующей кислотой.

Кислота, охлажденная до температуры 38°C, откачивается на установку алкилирования и в блок разбавления кислоты. Для охлаждения конденсатора служит атмосферный воздух, подаваемый из воздуходувки. Охлаждающий воздух подают в конденсатор противотоком технологическому газу и распределяют по модулям конденсатора. Он проходит шесть витков воздушной линии с внешней стороны стеклянных трубок, нагреваясь при этом до 220°C. Часть горячего воздуха после конденсатора используют для разбавления технологического газа, который подают в контактный аппарат.

Предусмотрена также подача горячего воздуха в печь для сжигания сероводорода.

Технологический газ с температурой 290°C смешивается в газоходе с воздухом, содержащим частицы SiO_2 , и поступает в нижнюю часть аппарата-конденсатора WSA. Образующаяся в процессе конденсации серная кислота собирается в нижней части аппарата и перекачивается в сборник серной кислоты В 120. Из сборника В 120 серная кислота поступает в систему циркуляции кислоты, где доводится до заданной концентрации, и далее ее направляют на технологические операции, осуществляемые на производстве, или выпускают в качестве готового продукта. Технологический газ, освобожденный от серной кислоты, собирают в верхней части конденсатора Е 110 и выбрасывают в атмосферу.

Воздух для охлаждения конденсатора с температурой 30°C при необходимости смешивают с более нагретым газом. Затем воздух нагнетается воздуходувкой К 130 А/В и с температурой 38°C подают в верхнюю часть аппарата. Он опускается вниз, нагревается за счет охлаждения технологического газа и с температурой 227°C выводится из конденсатора.

3.3. Очистка отходящих газов от оксидов азота

Основным антропогенным источником выбросов оксидов азота в атмосферу в настоящее время являются процессы сжигания органического топлива на стационарных установках и двигателях внутреннего сгорания. На их долю приходится более 95% всех выбросов. Одна из основных трудностей улавливания оксидов азота из отходящих газов, как и оксидов серы, связана со сравнительно малой концентрацией при объемах выбрасываемых газов.

Весьма распространенными поглотителями оксидов азота являются растворы соды, едкого натра и карбоната аммония, известковое молоко. Известно, что процесс очистки отходящих газов от оксидов азота протекает в две стадии: сначала оксиды азота взаимодействуют с водой с образованием кислот, затем происходит нейтрализация кислот щелочами.

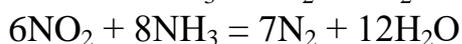
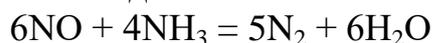
Адсорбционные методы

В случае небольших объемов газов нашли применение адсорбционные методы. Хорошим сорбентом оксидов азота служит активированный уголь, но его применение затрудняется из-за легкой окисляемости, что может привести к сильному разогреву и даже к возгоранию угля (при значительных концентрациях оксидов азота). Силикагель по адсорбционным свойствам несколько уступает углю, но он более прочен и не окисляется кислородом, а окисление NO в NO₂ в его присутствии протекает даже быстрее. Однако широкому распространению этих методов препятствует то, что одновременно сорбируются и другие примеси, в результате снижается адсорбционная емкость сорбентов и осложняются процесс десорбции и использование ценных компонентов.

Каталитическое восстановление.

Одним из основных, хорошо освоенных промышленных методов очистки отходящих газов от оксидов азота является их восстановление на катализаторе до молекулярного азота. При использовании неселективного катализатора восстановитель расходуется не только на восстановление азота, но и вступает во взаимодействие с кислородом, обычно содержащимся в газовом потоке. В качестве восстановителя применяются водород, природный газ, оксид углерода. Катализаторами обычно служат элементы платиновой группы. Температура процесса колеблется от 400 до 800°C.

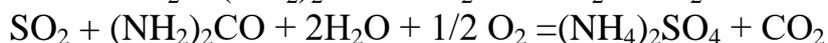
Наиболее широкое распространение получило селективное каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком:



Карбамидный метод.

Метод позволяет очищать дымовые газы от оксидов азота на 95% и практически полностью удалять оксиды серы из них. Процесс не требует предварительной подготовки газов, в результате очистки образуются нетоксичные продукты - N_2 , CO_2 , H_2O , и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Эффективность метода практически не зависит от колебаний входных концентраций оксидов азота и серы. [1]

В общем виде процесс описывается приведенными ниже уравнениями реакций:



Снижение выбросов оксидов азота в атмосферу путем регулирования процесса горения.

Наряду с установкой газоочистного оборудования в конце технологического цикла сжигания топлива весьма эффективными являются ряд режимных и технологических мероприятий, позволяющих существенно снизить количество образующихся в процессе горения оксидов азота. К этим мероприятиям относятся:

сжигание с низким коэффициентом избытка воздуха;

рециркуляция части дымовых газов в зону горения;

сжигание топлива в две и три ступени;

применение горелок, позволяющих понизить выход NO_x ;

подача влаги в зону горения;

интенсификация излучения в топочной камере;

выбор профиля топочной камеры, которому отвечает наименьший выход NO_x .

Следует отметить, что указанные мероприятия способны в той или иной мере подавить образование NO_x из азота воздуха, но не могут предотвратить их образования из азота, имеющегося в составе топлива.

выброс печь атмосфера загрязнение

3.4. Сокращение тепловых отходов за счет использования вторичных источников энергии

Разнообразие используемых на НПЗ процессов, потребление различных видов энергии при большом количестве отбросного тепла обуславливают применение энерготехнологических схем, в которых объединяются материальные и энергетические потоки с более высокой эффективностью использования потребляемой энергии и возможностью сочетания работы компрессоров, турбин, насосов, экспандеров, генераторов электрической и тепловой энергии, а также другого оборудования. Остановимся только на некоторых из таких схем, получивших распространение на НПЗ.

Применение газовых и гидравлических турбин

Применение газовых турбин (экспандеров) в газотурбинных циклах позволяет обеспечить многие процессы, протекающие при повышенных давлении и температуре, частично или полностью энергией, расходуемой на компримирование. Отходящие газы реакции используются для привода компрессора-экспандера (рис. 3), причем чем выше температура этих газов на входе, тем больше количество вырабатываемой энергии. Если температура отходящих из экспандеров газов ниже температуры окружающей среды, то эти газы можно применять для охлаждения технологических потоков. Примером использования вторичных источников энергии служит применение воздуходувки на установках каталитического крекинга, привод которой осуществляется отходящими дымовыми газами регенерации.

Современные системы рекуперируют мощность до 195-103Н. При избыточном давлении выходящих из регенератора газов, равном 0,175 МПа (температура 650—670°C); одноступенчатая турбина обеспечивает необходимую мощность для привода воздуходувки, при более низком

избыточном давлении (0,07— 0,10 МПа) — только 60—65% мощности. Однако и при таком обеспечении мощности система рентабельна (сроки окупаемости затрат приемлемы).

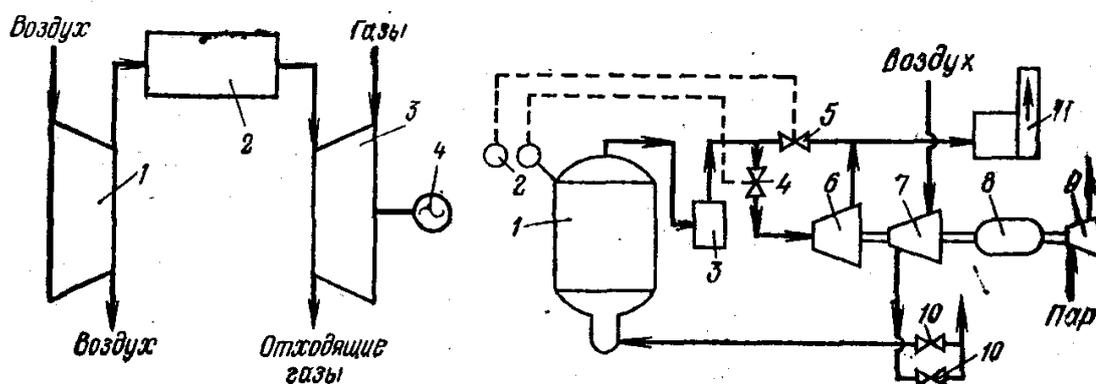


Рис. 3 Схема использования энергии отходящих газов на установке с компрессором-экспандером:

1 — компрессор-экспандер; 2 — реактор; 3 — турбина; 4 — мотор (или генератор).

Рис. 4 Схема включения турбодетандера на установке каталитического крекинга:

1 — регенератор; 2 — регулятор давления; 3 — сепаратор III ступени пылеотделения; 4 — впускной клапан турбодетандера; 5 — клапан на обводной линии; 6 — турбодетандер; 7 — воздуходувка; 8 — мотор-генератор; 9 — пусковая турбина; 10 — клапан для вывода воздуха в атмосферу; 11 — котел для дожигания CO.

Основное оборудование системы рекуперации состоит из следующих аппаратов, последовательно соединенных между собой: газовая турбина — мотор-генератор — воздуходувка — паровая турбина (последняя используется только при пуске установки) [16]. Электродвигатель включается позже (для разгона до необходимой частоты вращения). Паровая турбина во время разгона отключается, а мотор-генератор начинает вырабатывать электроэнергию, поступающую в заводскую сеть (рис. 4).

Расчетный срок окупаемости — около двух лет, эксплуатационные затраты не превышают 2,5—3,0% начальных вложений. На некоторых современных установках вместо воздуходувки, устанавливают многоступенчатый (до 15 -ступеней) осевой воздушный компрессор с регулируемым углом наклона впускных лопаток и лопаток статора, что позволяет изменять подачу воздуха в широких пределах.

Применение гидравлических турбин (обращенных насосов) целесообразно для рекуперации потенциальной энергии жидкостных потоков. Гидравлические турбины можно использовать для привода насосов, компрессоров, электрогенераторов. Они нашли применение на установках гидрогенизационных процессов.

Установки с гидравлической турбиной позволяют снизить на 40—60% расход энергии при перекачивании. Срок окупаемости таких турбин составляет около двух лет. Применяемые на практике турбины рекуперировать мощности от 2,26 до 17,6-103Н.

Основное оборудование системы рекуперации: насос, электродвигатель, муфта сцепления и гидравлическая турбина. Пускается насос с помощью электродвигателя, и по мере выхода на рабочие режимы включается турбина, а нагрузка электродвигателя постепенно снижается.

Использование тепла отходящих потоков

Эффективность использования тепла отходящих потоков определяется рядом факторов: температурами отходящих потоков, потребностью в регенерируемой энергии, наличием источников и стоимостью первичной энергии, стоимостью используемого оборудования, затратами на обслуживание и эксплуатационными затратами, требованиями защиты окружающей среды. С учетом этих факторов и определяют экономический оптимум между объемом и стоимостью регенерируемого тепла, затратами на оборудование и его эксплуатацию. В большей степени этот оптимум (при прочих равных условиях) зависит от стоимости первичной энергии. Тепло отходящих потоков можно использовать в следующих направлениях:

- для подогрева сырья перед печами на данной или смежной установках;

- для производства пара высокого давления, применяемого далее для высокотемпературного нагрева потоков и генерирования электрической энергии на специальных блоках (создание котлов-утилизаторов, рассчитанных на высокое давление пара — 10—16 МПа и температуру перегретого пара 500—530°С—стимулировало проведение исследований по применению такого пара для нагрева сырья технологических установок);

- для производства пара среднего и низкого давлений, применяемого для отпаривания продуктов в основных и отпорных колоннах, для продувки оборудования, подачи на форсунки и эжекторы, для отопительных целей и т. п.;

- для теплообмена и частичного испарения продуктов в нагревателях-кипятильниках на блоках стабилизации бензина и на установках вторичной его перегонки с использованием однократной конденсации паров;

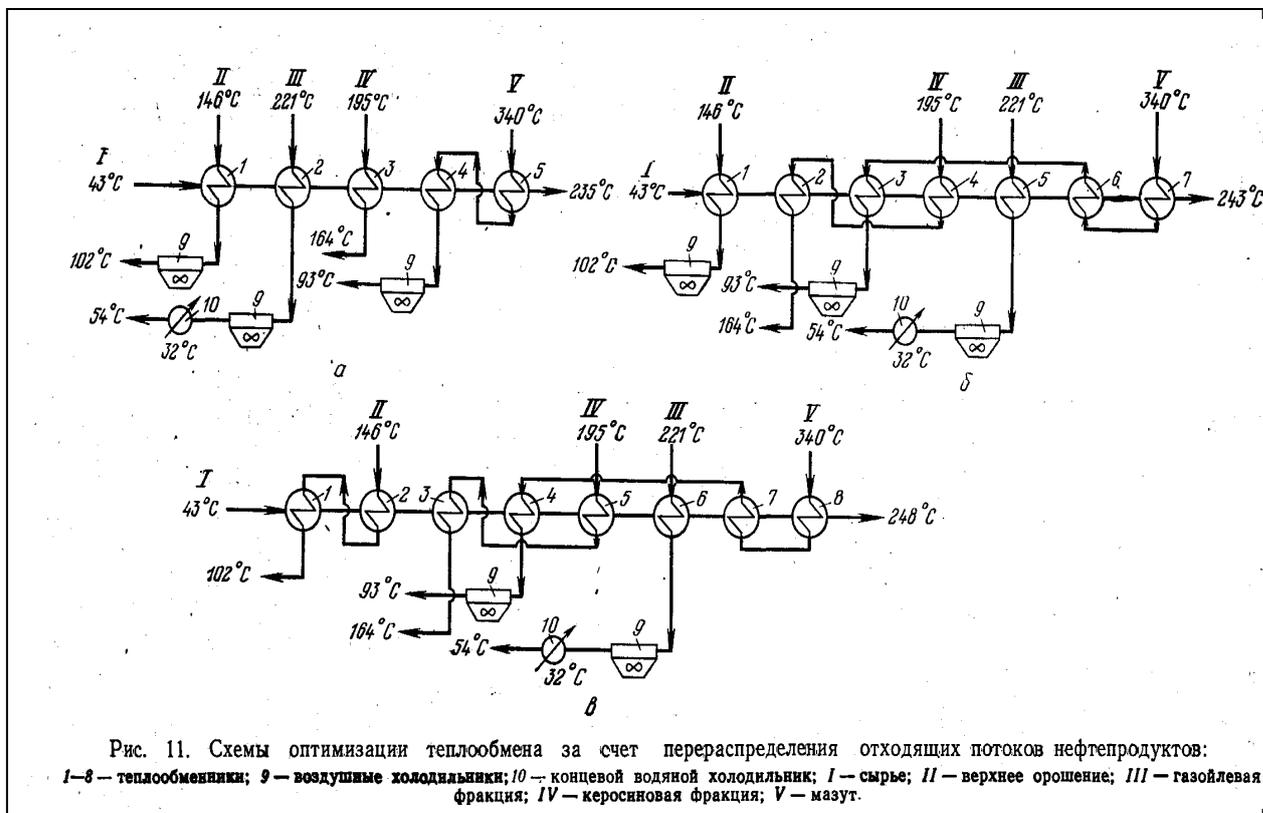
- для подогрева воды, применяемой при обессоливании нефти, для отопительных целей и обогрева пароспутников;

- для производства «холода» и сокращения расхода охлаждающей воды или воздуха.

Использование низкопотенциального тепла. Низкопотенциальное тепло — это тепло охлаждающей воды, отходящей из конденсаторов и холодильников, и тепло воздуха, охлаждающего аппараты воздушного охлаждения. Использование этого тепла представляет интерес, особенно когда имеются большие ресурсы его, а стоимость энергии высока. В области низких температур некоторые органические продукты обладают лучшими термодинамическими свойствами, чем водяной пар.

Значительная экономия энергии достигается при применении цикла с тепловым насосом в тех процессах, где разность температур среды в конденсаторе и в испарителе мала (причем, чем меньше разность температур,

тем экономичнее цикл), а также при большом потреблении первичной энергии. К таким процессам относятся, например, перегонка, выпаривание, сушка.



Тепловые насосы — устройства, в которых тепловая энергия от источника низкого потенциала переносится к источнику более высокого потенциала, т.е. имеет место трансформация тепловой энергии. Принцип работы их основан на термокомпрессии или термохимическом и термоэлектрическом преобразованиях с применением полупроводниковых материалов и др. Применяя тепловой насос, можно из теплой воды, циркулирующей в оборотных система* водоснабжения и поступающей на градирни с температурой 35—45° С, получить горячую воду с температурой 70—90° С.

Затраты на тепловой насос становятся оправданными, когда отношение потребленного тепла к произведенной работе значительно выше отношения стоимости использованного оборудования к энергетическим затратам при требуемом уровне температуры. Применение тепловых насосов целесообразно при разгонке близкокипящих компонентов (например, ароматических углеводородов). В этом случае перепад температур между верхом и низом колонны не велик, что обеспечивает высокий к. п. д. цикла. Схемы установки перегонки с тепловым насосом приведены на рис. 6.

Наиболее перспективным является использование низкопотенциального тепла для производства холода с дальнейшим использованием

его для охлаждения обратной воды после градирен. До настоящего времени установки по производству холода применяются на НПЗ ограниченно и только для процессов,

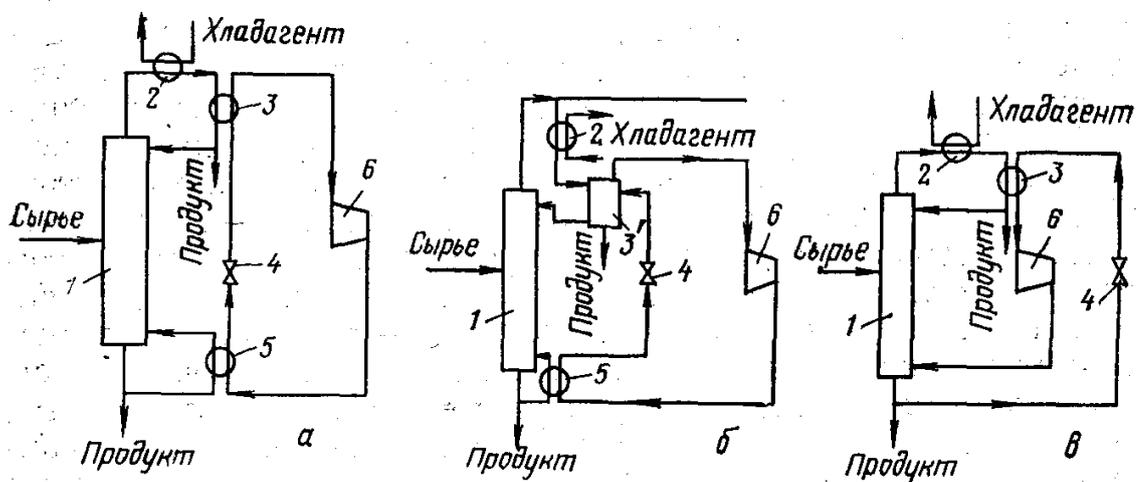


Рис 6 Варианты схем установок перегонки с тепловыми насосами:
 а — при сжатии паров рабочего тела; б — при сжатии паров верхнего продукта и испарении жидкости в кипятильнике; в — при испарении и сжатии паров нижнего продукта;
 1 — фракционирующая колонна; 2 — конденсатор; 3 — теплообменник; 3' — испаритель;
 4 — редукционный клапан; 5 — подогреватель; 6 — компрессор.

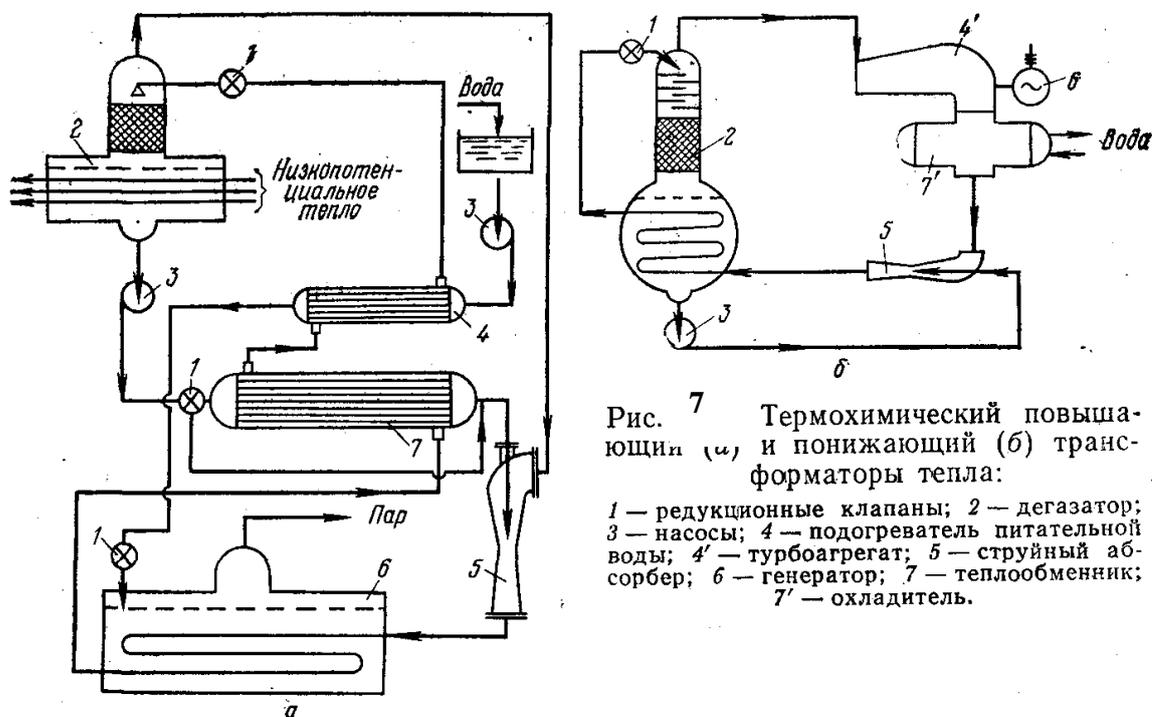


Рис. 7 Термохимический повышающий (а) и понижающий (б) трансформаторы тепла:

1 — редукционные клапаны; 2 — дегазатор; 3 — насосы; 4 — подогреватель питательной воды; 4' — турбоагрегат; 5 — струйный абсорбер; 6 — генератор; 7 — теплообменник; 7' — охладитель.

где это вызывается крайней необходимостью. Они дают относительно «дорогой холод», их холодильные коэффициенты низки, поэтому и их использование неэкономично.

Кроме того, традиционно считалось, что возможности потребления воздуха и воды неограниченны, стоимость их не учитывалась при расчете себестоимости продуктов. И только в последние годы в связи с усилением борьбы с загрязнением окружающей среды эти вопросы пересматриваются.

Одним из вариантов экономичного использования тепловых насосов является схема термохимической трансформации тепла с применением струйного абсорбера, предложенная В. П. Харитоновым [17]. Она основана на преобразовании низкопотенциального тепла в высокопотенциальный теплоноситель или охлаждающий низкотемпературный агент с помощью химической энергии молекулярных связей. Подобно тому, как в электрических трансформаторах напряжение электрического тока преобразуется с помощью другого вида энергии — электромагнитной, в термохимических трансформаторах тепла промежуточным видом энергии является химическая. На рис. 7 приведена одна из модификаций схемы Харитонова — повышающий трансформатор тепла с выработкой водяного пара. Рабочим телом трансформатора может быть, например, раствор моногидрата аммония в воде. Подробное описание схемы приведено в работе [18]. В отличие от компрессионных схем, в которых пары аммиака сжимаются компрессором, в струйном абсорбере основная часть аммиака сжимается в сконденсированном виде. Затраты энергии на сжатие жидкого аммиака значительно меньше, чем на сжатие его паров. В схеме повышающий трансформатор Харитонова скрытая теплота растворения дважды используется со знаком плюс: первый раз за счет эндотермической реакции распада моногидрата аммония в дегазаторе (благодаря чему охлаждающий раствор поглощает большое количество тепла из охлаждающей среды) и второй раз — в струйном абсорбере, когда экзотермическая реакция образования моногидрата (при смешении паров аммиака с избытком воды слабого раствора) используется на нагревание образовавшегося концентрированного раствора. Таким образом, замена сжатия паров рабочего тела сжатием жидкой смеси и использование химических реакций абсорбции и десорбции положительным образом отличает эту схему от известных схем компрессионных и абсорбционных установок. Эффективность процесса можно повысить, например, заменив редуционный клапан гидротурбиной.

Указанную схему легко преобразовать в понижающий трансформатор для получения холода, если горячий раствор из абсорбера использовать для дегазации в дегазаторе. Внешним будет тепло, отнимаемое от рассола в испарителе жидкого аммиака, поступающего из конденсатора через редуционный клапан или гидротурбину. Наиболее эффективной является схема термохимического трансформатора тепла с применением аммиачных турбоагрегатов для выработки электрической энергии за счет понижения давления паров аммиака в варианте понижающего трансформатора. На рис. 13,6 приведена схема термохимического трансформатора тепла, в которой низкопотенциальное тепло оборотной воды используется для снижения ее температуры перед поступлением в конденсаторы-холодильники на технологических установках.

Для сравнения приведены показатели выработки холода термохимическим трансформатором тепла (ТХТТ), компрессорной аммиачно-холодильной установкой (КАХУ) и аммиачно-абсорб-ционной холодильной машиной (ААХМ):

| Показатели | ТХТТ | КАХУ | ААХМ |
|---|------|------|------|
| Стоимость установки, тыс. руб. | 170 | 290 | 220 |
| Масса установки, т | 130 | 200 | 194 |
| Расход | | | |
| электрической энергии, кВт·ч/МДж | 7,6 | 77 | 1,1 |
| охлаждающей воды, м ³ /ч | 20 | 200 | 70 |
| пара, т/ч | — | — | 1 |
| Стоимость холода, руб./МДж | 10 | 53 | 72 |

Таким образом, выработка холода термохимическим трансформатором тепла почти в 5,5 раза экономичнее выработки на компрессионных установках и в 7,1 раза — на аммиачно-абсорб-ционных холодильных машинах. Термохимические трансформаторы тепла предпочтительно сооружать на отдельных установках, нуждающихся в хладагенте, или возле градирен, снабжающих потребителей низкотемпературной водой. Аммиачно-абсорб-ционные установки могут быть запроектированы и по комбинированной схеме, например, летом, работать на получение холода, а зимой — на получение тепла.

Если за счет установок термохимической трансформации отработанного тепла с выработкой холода понизить среднегодовую температуру охлаждающей оборотной воды на действующем НПЗ только на 10°С, то экономия охлаждающей воды на заводе составит порядка 30% и примерно на 20% будет снижен, расход сточных вод, сбрасываемых в водоем. Расчеты показывают, что внедрение комплексных схем энергоиспользования в масштабе современного НПЗ позволит за счет экономии денежных затрат на топливо, тепловой и электрической энергии (используемой для водоснабжения) окупить расходы, связанные с дополнительными капитальными вложениями на сооружение необходимых установок в относительно короткий (до 5 лет) срок.

На современных заводах до 40% низкопотенциального тепла теряется при охлаждении продуктов с температурой выше 120° С, до 35%—продуктов с температурой 90—120° С и до 25% — с температурой ниже 90° С; по отношению к суммарным энергетическим затратам эти потери составляют соответственно 20, 12 и 9%. В то же время тепло можно использовать для подогрева воздуха и топлива, подаваемых в трубчатые печи, для подогрева питательной воды, подаваемой в котлы-утилизаторы, и для получения горячей воды, с использованием для обогрева трубопроводов (вместо пароспутников) или для обессоливания нефти. Однако возможность

использования низкопотенциального тепла на НПЗ за счет перечисленных мероприятий не превышает 5—8% от общего количества, а достигаемая при этом экономия энергии составляет 1,5—3,5% (без использования для охлаждения части оборотной воды с помощью тепловых насосов). Дальнейшее повышение степени использования низкопотенциального тепла нерентабельно, из-за увеличения поверхности теплообмена и стоимости оборудования.

Оптимальным следует считать производство горячей (90° С) воды для промышленных и жилищно-бытовых нужд смежных предприятий (пивоваренные, писчебумажные, консервные, кожевенные, теплично-парниковые хозяйства и др.).

Возможный отбор тепла от продуктов с температурой в 120° С достигает при этом 80%, от продуктов с температурой 90—120° С — около 50%, а от всех потоков — 15—25% энергопотребления НПЗ. Принципиальная схема водоснабжения сторонних потребителей проста: нагретая в теплообменниках вода циркулирует от завода к потребителям обратно. Она требует установки следующего дополнительного оборудования: станции подготовки подпилочной воды; хранилища для резерва воды на случай внезапного роста ее потребления; резервных теплообменников для подогрева воды (в: случае остановки отдельных блоков завода, подключенных к горячему водоснабжению, или увеличенного водопотребления); аппаратов воздушного охлаждения (для снижения температур возвратной воды до уровня, обеспечивающего теплообмен с охлаждаемыми потоками углеводородов), насосов и др.

Эффективность производства горячей воды для сторонних потребителей зависит от таких факторов, как количество вырабатываемого тепла, протяженность коммуникаций, температуры горячей и возвратной воды, полнота использования тепла потребителями, сезонные и производственные колебания в потреблении, требования техники безопасности и санитарной гигиены и т. д. Множество этих факторов затрудняет оценку экономической эффективности, однако окупаемость затрат поддается расчету при некоторых допущениях:

стоимость вырабатываемого тепла равна стоимости сжигаемых тяжелых нефтяных остатков (предполагается, что затраты энергии на независимое производство горячей воды превышают эту стоимость);

среднегодовая степень использования тепла составляет 57%;

перепад температур горячей и возвратной воды равен 60° С;

капитальные вложения складываются из затрат на оборудование, которое необходимо установить на НПЗ и у потребителей, и стоимости коллекторной сети.

Как показали расчеты, срок окупаемости капитальных вложений практически пропорционален протяженности коммуникаций и обратно пропорционален количеству вырабатываемого тепла. Для НПЗ мощностью 6—12 млн. т переработки нефти в год при утилизации низкопотенциального тепла в размере 10—20% срок окупаемости составляет 3—5 лет при передаче

горячей воды на расстояние от 6 до 10 км. Реализация подобных схем эффективнее централизованного теплоснабжения по существующим или проектируемым схемам, в том числе на базе атомных электростанций .

3.5. Очистки газов от вредных примесей и устройства для его осуществления

Очистка выхлопных газов нефтеперерабатывающих заводов, ТЭЦ и автомобилей, выхлопные газы очищают каталитическим дожиганием на дуните в смеси с вторым твердофазным компонентом железной стружкой. Массовое соотношение дунита и железной стружки равно 9 1. Устройство для очистки газов содержит реактор с катализатором в виде смеси дунита с железной стружкой, который снабжен узлом для подачи очищаемых газов и узлом для подачи топлива. Предпочтительно узел для подачи очищаемых газов снабжен эжектором, второй эжектор, соединенный с воздухозаборником, установлен на выходе газов из реактора. Вторым вариантом устройства для очистки газов по второму варианту содержит узел для подачи газов, реактор с катализатором из дунита и железной стружки, эжектор на входе в реактор для подачи воздуха. Катализатор расположен в виде секций на нескольких уровнях. Реактор снабжен водяной рубашкой для охлаждения. На выходе из реактора может быть установлен второй эжектор, соединенный с турбокомпрессором. Предпочтительно на выходе из реактора последовательно установлены паровой котел, теплообменник и турбокомпрессор. После него имеется узел для улавливания SO_2 в виде душевых камер. За ними предусмотрена охладительная колонна со змеевиком. 3 с. и 6 з.п. ф-лы, 3 ил. Изобретение относится к нефтехимии и автомобильной промышленности, в частности к каталитическому дожиганию выхлопных газов нефтеперерабатывающих заводов, ТЭЦ и подобных объектов, а также утилизации конечных продуктов их переработки. Компонентами отходящих и отработавших газов являются в том или ином количестве горючие или негорючие, токсичные или нетоксичные вещества: оксиды углерода, азота, серы, цианистые соединения, аммиак, азот, водород, углеводороды, кислород, пары воды. Их выбросы в атмосферу отравляют окружающую среду и уносят с собой огромное количество тепла. Наиболее близким по технической сущности к изобретению является способ каталитического дожигания выхлопных газов дизельного двигателя в нейтрализаторе.

Нейтрализатор состоит из пламенного подогревателя, циклона и реакционной камеры, в которой размещен кипящий слой катализатора и статический слой катализатора дунита, активизированного смесью окислов никеля, меди или пирролюзита. При включении двигателя начинает работать электронагреватель, топливный клапан и вентилятор. Топливо, проходя через электронагреватель, испаряется и, попадая на нагретую спираль свечи, воспламеняется в потоке воздуха. Выхлопные газы, проходя через подогреватель, нагреваются до температуры, необходимой для протекания процесса нейтрализации, а затем попадают в

камеру, приводя слой катализатора в псевдооживленное состояние, где происходят основные процессы нейтрализации. Слой особо активного катализатора дунита завершает процесс и предохраняет первый слой от выноса из реакционной камеры. Основными недостатками известного способа нейтрализации вредных газов и устройства на основе способа являются недостаточно эффективное использование особо активного катализатора дунита, а также сложность конструкции нейтрализатора и ограниченная область его применения. Целью изобретения является разработка универсального способа очистки газов от вредных примесей с помощью дунитного катализатора и создание следующих устройств на основе способа: для нейтрализации отходящих газов при малом объеме их и отсутствии достаточного количества горючих компонентов, обеспечивающих требуемую температуру каталитического дожигания (например, при нейтрализации выхлопных газов двигателей автомобилей и других машин); для обезвреживания отходящих газов в большом объеме их и при содержании горючих компонентов, позволяющих получить температуру, обеспечивающую протекание интенсивного каталитического процесса (отходящие газы нефтеперерабатывающих заводов и подобных объектов); для утилизации конечных продуктов отходящих газов нефтеперерабатывающих заводов и подобных объектов с использованием тепла сгорания этих газов. Это достигается тем, что при способе очистки газов от вредных примесей каталитическим дожиганием с помощью дунита в смеси с вторым твердофазным компонентом в качестве последнего используют железную стружку.

Преимуществами железной стружки при приготовлении дунитного катализатора являются невысокая стоимость и доступность по сравнению с оксидами металлов (можно использовать отходы металлообрабатывающих производств); прочность и жесткость стружки, что позволяет получить пористый однородный катализатор с достаточно низким гидродинамическим сопротивлением газовому потоку; при больших (более 50 кг) массах катализатора стружка препятствует прессованию и местному спеканию его. Постепенное окисление железной стружки в процессе работы дожигателя не вредно, так как образующаяся окись железа также обладает каталитическими свойствами. Массовое соотношение катализатора и железной стружки должно составлять 9:1. Очистки газов осуществляется следующим образом. Отработавшие или отходящие газы, имеющие в своем составе горючие и негорючие компоненты оксиды углерода, азота, серы, аммиак, водород, углеводород, кислород и другие, подаются в реактор, заполненный катализатором дунитом в смеси с железной стружкой в соотношении 9:1 по массе. Движение газов в реакторе осуществляется за счет эжекционного эффекта, создаваемого на выходе из реактора воздухом, поступающим через воздухозаборник самотеком во время движения автомобиля (в случае нейтрализации выхлопного газа автомобиля) или из компрессора (при

дожигании газов в стационарных установках). При нейтрализации отходящих газов при малом объеме их и отсутствии необходимого для дожигания количества горючих компонентов предусматривается дополнительная подача горючего в реактор. При достижении температуры порядка 550-600°C подача горючего прекращается и в дальнейшем необходимая температура поддерживается за счет дожигания выхлопного газа.

При нейтрализации отходящих газов нефтеперерабатывающих заводов и подобных объектов, где объем горючих значителен, дополнительной подачи топлива не требуется, так как необходимая для каталитического дожигания температура достигается в процессе дожигания. После нейтрализации газы, содержащие углекислый газ, азот, кислород, оксиды серы, пары воды, выпускаются в атмосферу. В случае утилизации нейтрализованных конечных продуктов нефтеперерабатывающих заводов и подобных объектов и использования тепла, получаемого при дожигании, газы после нейтрализации по трубопроводу с помощью турбонасоса подаются в теплообменник или паровой котел, после чего остывшие газы пропускают через душевые камеры, где происходит растворение оксидов серы в воде. Очищенный от соединений серы газ по мере необходимости поступает в охладительную колонну, откуда охлажденный до температуры 4-6°C через змеевик подается для дальнейшей утилизации, например для получения защитных газовых смесей для сварки металлов по известной технологии. Предложенное устройство для нейтрализации выхлопных газов двигателей автомобилей и других машин отличается от прототипа тем, что вторым твердофазным компонентом дунитного катализатора является железная стружка при массовом соотношении 9:1. Новое устройство отличается от прототипа конструкцией, позволяющей отсасывать газ из реактора благодаря эжекционному эффекту, создаваемому на выходе из реактора воздухом, поступающим через воздухозаборник во время движения автомобиля самотеком. Эти отличительные признаки способствуют снижению гидродинамического сопротивления катализатора при работе двигателя. Для обеспечения процесса горения узел для подачи очищаемых газов снабжен эжектором.

На фиг. 1 изображено предложенное устройство, где 1 корпус реактора; 2 решетка с внутренней сеткой; 3 сетка; 4 крышка; 5 эжектор для высасывания нейтрализованного выхлопного газа из реактора; 6 воздухозаборник, регулирующий скорость подачи воздуха; 7 катализатор; 8 трубка для подачи горючего; 9 эжектор, обеспечивающий подачу воздуха для дожигания. Устройство представляет собой сварную конструкцию из нержавеющей стали толщиной 2-3 мм. Реактор может быть изготовлен из трубы толщиной 3 мм, диаметром 150-160 мм, длиной 500-600 мм. Он заполняется катализатором кусками дунита, измельченного до размера 3-5 мм, и железной стружкой при соотношении 9:1 по массе. Устройство работает следующим образом.

Во время начала движения автомобиля воздух самотеком через воздухозаборник 6, регулирующей его подачу, проходит через нейтрализатор и, создавая эжекционный эффект, способствует движению газов в реакторе. Другой эжектор 9, установленный на входе в реактор, обеспечивает подачу воздуха для дожигания. Топливо через трубку 8 подается в реактор в начале движения автомобиля. Когда температура катализатора достигнет необходимой величины, подача топлива прекращается, в дальнейшем необходимая для дожигания температура (550-600°С) поддерживается за счет дожигания выхлопного газа. Нейтрализованный выхлопной газ через крышку 4 нейтрализатора выводится наружу. Наиболее экономически выгодно использовать дунитный катализатор, если двигатель работает длительное время, например при многокилометровых пробегах автопоездов. С точки зрения техники безопасности это не опасно, так как дунит - материал огнеупорный, температура плавления его 1835°С. На фиг.2 изображено устройство для нейтрализации отходящих и отработавших газов нефтеперерабатывающих заводов, ТЭЦ и других объектов, где 10 кожух реактора, 11 корпус реактора, 12 решетка, 13 сетка, 14 крыша нейтрализатора, 15 эжектор, обеспечивающий движение газов в реакторе, 16 труба для подачи воздуха от турбокомпрессора, 17 катализатор дунит в смеси с железной стружкой, 18 опора решетки, 19 петля для монтажных работ, 20 дно кожуха и опора нижней решетки, 21 камера сгорания и 22 нижний эжектор для засасывания воздуха. Корпус реактора внутреннего диаметра 800-1000 мм и высотой 1300-1500 мм изготавливается из хромоникелевой коррозионно-стойкой стали толщиной 3 мм из огнеупорного кирпича. Катализатор в реакторе располагается в 3-5 секциях высотой 300 мм и массой 180-200 кг катализатора каждая, разделенных между собой решетками для предотвращения спрессования дунита. С этой же целью дунит, измельченный до кусков размером 3-5 мм, смешивают с железной стружкой в соотношении 9:1 по массе. Секция создается внутренней стороной корпуса и решеткой, устанавливаемой на опорах. Решетка сваривается из отдельных штампованных частей, имеет сферическую форму и отверстия диаметром 10 мм, расстояние между которыми 20 мм. Для монтажных работ решетка снабжена петлей. Сверху решетка покрывается сеткой, привариваемой к основаниям решетки и петли. Снизу к корпусу приваривается кольцо из листовой коррозионно-стойкой стали толщиной 3 мм, которое служит с одной стороны дном кожуха реактора, а с другой опорой для нижней решетки. Для других решеток опорами являются небольшие кронштейны (угольники), приваренные к корпусу в несколько рядов. В одном ряду должно быть 10-12 таких опор. Эжекционный эффект в реакторе достигается воздухом, подаваемым турбокомпрессором. Предусмотрены два эжектора: один на выходе из реактора создает в нем разрежение, благодаря которому уменьшается гидродинамическое сопротивление катализатора нейтрализованные газы удаляются в атмосферу; другой на входе в реактор способствует газам до нейтрализации засасывать атмосферный воздух для их дожигания в

необходимом количестве. В зависимости от объема газов, выбрасываемых в атмосферу, внутри крыши корпуса нейтрализатора можно установить несколько самостоятельных эжекторов, что увеличит эффективность работы реактора. Возможно размещение трех эжекторов в одном реакторе. Каждый килограмм дунита обеспечивает нейтрализацию $2 \text{ м}^3/\text{ч}$ газов, а один реактор $2000 \text{ м}^3/\text{ч}$ отходящих газов. Из этого расчета следует выбирать количество самостоятельных эжекторов, следовательно и производительность компрессора. При значительном объеме отходящих газов можно рекомендовать устройство, состоящее из блока автономных реакторов. В процессе каталитического дожигания корпус реактора может нагреваться до температуры $800-1000^\circ\text{C}$. Поэтому реактор необходимо охладить. С этой целью реактор снабжен водяной рубашкой. Реактор устройства, изображенным на фиг.2, не позволяет утилизировать конечные продукты дожигания отходящих газов и использовать тепло, теряемое при этом. Кроме того, не происходит очистка от оксидов серы. Поэтому это устройство может быть использовано в тех случаях, когда отходящие газы не содержат соединения серы или содержат их в незначительных количествах.

Полная утилизация отходящих газов производится в устройстве, образующем вместе с первым (фиг.2) новое устройство. Отпадает необходимость в применении турбокомпрессора и верхнего эжектора, а нейтрализованные газы из реактора с помощью турбонасоса подаются для утилизации. Устройство изображено на фиг. 3, где 23 кожух реактора, 24 корпус реактора, 25 решетка, 26 сетка, 27 крыша реактора, 28 труба для отвода горячих газов после нейтрализации, 29 паровой котел, 30 теплообменник, 31 турбонасос, 32 душевые (брызговые) камеры, 33 колонна со змеевиком, 34 змеевик, 35 ванна, 36 трубка для стока конденсата, 37 трубопровод для отвода охлажденного газа, 38 опоры для решеток, 39 катализатор, 40 петля для монтажных работ, 41 дно кожуха и опора нижней решетки, 42 камера для сжигания отходящих газов, 43 эжектор, обеспечивающий подачу воздуха для дожигания, 44 труба для выхода газов.

Устройство работает следующим образом. Отходящие газы нефтеперерабатывающих заводов и подобных объектов подаются в реактор, в котором катализатор 39 (смесь измельченного до кусков 3-5 мм дунита с железной стружкой в соотношении 9:1 по массе) размещен на нескольких полках-решетках секциями по 180-200 кг каждая. Отходящие газы имеют температуру порядка 600°C , достаточную для каталитического дожигания на дуните. В процессе нейтрализации газы нагреваются до температуры $800-900^\circ\text{C}$. Нейтрализованные горячие газы, минуя атмосферу, с помощью турбонасоса 31, подаются в теплообменник 30, горячая вода из которого может подаваться или в паровой котел для образования перегретого пара, используемого, например, для работы турбокомпрессора, или для других заводских нужд. Из теплообменника остывшие газы, содержащие углекислый газ, азот, кислород, пары воды, сернистый и серный газы, поступают в душевые

камеры 32, где происходит очистка газов от оксидов серы. Сернистый и серные газы растворяются в мельчайших каплях воды, и образующийся слабый раствор серной и сернистой кислот накапливается в ванне 35. Сюда же по трубе 36 поступает конденсат из теплообменника. Очищенный от оксидов серы газ поступает в охладительную колонну 33, откуда охлажденный до температуры 4-6°C через змеевик 34 подается для дальнейшей утилизации, например, для получения защитных газовых смесей для сварки и пайки металлов. Часть газов, не используемая в установке, выбрасывается в атмосферу через трубу. Обычно в отходящих газах нефтеперерабатывающих заводов и подобных объектов содержится большое количество углеводородов. Нейтрализация этих газов осуществляется с помощью заявленных устройств. Применение дунитного катализатора в смеси с железной стружкой в соотношении 9:1 по массе позволит снизить содержание углеводородов в отходящих газах, определяемое нижним уровнем горючести последних, и позволит поддерживать температуру каталитического дожигания в пределах 600-700°C за счет интенсификации химических процессов. Минимально допустимый предел содержания углеводородов определяется экспериментальным путем. Этот способ даст ряд экономических преимуществ: более надежная работа самого реактора при более низких температурах; уменьшение габаритов теплообменников, брызговых камер, расхода воды; повышение выхода полезных компонентов.

Показанные на фиг.2 и 3 устройства являются универсальными установками по очистке газов от вредных примесей. Степень очистки от горючих газов составляет 95-98% от оксидов серы 90-95%. Кроме того, они обеспечивают безотходную обработку отходящих газов, выбрасываемых в атмосферу, и позволяют использовать огромное количество тепла, получаемого при утилизации газов. Это позволяет решать весьма важные экономические и экологические задачи, отвечающие целям изобретения. Формула изобретения: 1. Способ очистки газов от вредных примесей каталитическим дожиганием на дуните в смеси с вторым твердофазным компонентом, отличающийся тем, что в качестве второго твердофазного компонента используют железную стружку. 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют массовое соотношение дунита и железной стружки 9 1. 3. Устройство для очистки газов от вредных примесей, включающее снабженный узлом для подачи очищаемых газов и узлом для подачи топлива реактор с катализатором на основе дунита с вторым твердофазным компонентом, отличающееся тем, что вторым твердофазным компонентом является железная стружка. 4. Устройство по п. 3, отличающееся тем, что узел для подачи очищаемых газов снабжен эжектором, второй эжектор, соединенный с воздухозаборником, установлен на выходе газов из реактора. 5. Устройство для очистки газов от вредных примесей, включающее снабженный узлом для подачи очищаемых газов реактор с катализатором на

основе дунита в смеси с вторым твердофазным компонентом, отличающееся тем, что вторым твердофазным компонентом является железная стружка, на входе в реактор расположен эжектор для подачи воздуха, катализатор в реакторе расположен в виде секций на нескольких уровнях и реактор снабжен водяной рубашкой для охлаждения.

6. Устройство по п. 5, отличающееся тем, что на выходе газов из реактора установлен второй эжектор, соединенный трубопроводом с турбокомпрессором.

7. Устройство по п. 5, отличающееся тем, что на выходе газов из реактора последовательно установлены паровой котел, теплообменник и турбонасос.

8. Устройство по п.7 отличающееся тем, что после турбонасоса установлен узел для улавливания оксидов серы в виде душевых камер.

9. Устройство по п. 8, отличающееся тем, что после душевых камер предусмотрена охладительная колонна со змеевиком.

Заключение

В настоящее время человечество переживает углеводородную эру. Нефтяная отрасль является главной для мировой экономики. В нашей стране эта зависимость особенно высока. К сожалению, российская нефтяная промышленность находится сейчас в состоянии глубокого кризиса и имеет немало проблем.

Проблема охраны окружающей среды является одной из самых актуальных и должна стать государственной проблемой в каждой стране. Рациональное использование ресурсов биосферы, минеральных ресурсов Земли, вторичное использование отходов, создание новых экотехнологий, развитие альтернативных источников энергии, развитие эколого-социального воспитания общественности - единственно возможные пути решения экологических проблем.

В результате данной работы были рассчитаны валовые выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от технологической печи П-2 установки АВТ.

- валовые выбросы оксида углерода составили 1,51 т/период;
- валовые выбросы оксида азота составили 10,35 т/период;
- валовые выбросы метана составили 0,40 т/период;
- валовые выбросы оксида серы составили 3,95 т/период;
- валовые выбросы бензапирена составили $0,29 \cdot 10^{-6}$ т/период

Также в данной работе были предложены меры по защите окружающей среды от промышленных загрязнений. Даны рекомендации по снижению выбросов в атмосферу от технологической печи.

Итак, в работе мною были рассмотрены некоторые аспекты химического загрязнения окружающей среды. Это далеко не все аспекты этой огромной проблемы и только малая часть возможностей решения ее. Чтобы полностью не разрушить место своего обитания и обитания всех остальных форм жизни, человеку необходимо очень бережно относиться к окружающей среде. А это значит необходим строгий контроль прямого и косвенного производства химических веществ, всестороннее изучение этой проблемы, объективная оценка влияния химических продуктов на окружающую среду, изыскание и применение методов минимизации вредного воздействия химических веществ на окружающую среду.

Разработан базовый проект опытно-промышленной установки для утилизации кислых сероводородсодержащих газов нефти и газоперерабатывающих заводов методом окисления в стационарном слое катализатора.

Список использованной литературы

1. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Разработка пластинчато-каталитических реакторов с катализаторными покрытиями на основе экологически чистого адгезива // Тез. докл. V Межд. конф. по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия - 99» . Т. 2. Нижнекамск, 1999. С. 171-172.
2. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Новые конструкции реакторов санитарной очистки газов // Современные химические технологии очистки воздушной среды. Саратов: СГУ, 1992. С. 55.
3. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Разработка путей очистки отходящих газов нефтепереработки и нефтехимии // Тез. докл. I отраслевого совещания «Проблемы и перспективы развития акционерного общества «Уфимский нефтеперерабатывающий завод». Уфа, 1995. С. 38 - 40.
4. Mukhutdinov R.Kh., Samoilo N.A. Apparatus-Technological Arrangement of Purification of High-speed Low-pressure Waste Gases // Abstracts of International Conference «Fundamentals and Applied Problems of Environmental Protection». Tomsk, 1995. P.226.
5. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Теоретические проблемы и аппаратное оформление термочистки отходящих газов от примесей органических веществ // Матер. II Межд. научн. конф. «Теория и практика массообменных процессов химической технологии» (Марушкинские чтения). Уфа, 2001. С. 33 — 37.
6. Очистка отходящих газов в пластинчато-каталитическом реакторе/ Р.Х. Мухутдинов, Н.А.Самойлов, И.В.Паршин и др. // Химия и технология топлив и масел. 1989. №6. С. 39 — 41.
7. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Устройство для очистки газовых выбросов // Научно-технические достижения. Химия и химическая технология . Вып. 3. М.: ВНИИ. 1989. С. 48 - 50.
8. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Аппаратное оформление процесса очистки отходящих газов стадии окисления производства ПМДА // Экология и ресурсосбережение. Химическая технология. 1993. № 2. С. 25 - 30.

9. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н. Методы и устройства сокращения выбросов вредных веществ на автотранспортных предприятиях автотранспортного комплекса // Тез. докл. Межд. науч.-техн. конф. «Экология автотранспортного комплекса». М.: МАДИ (ТУ), 1996. С. 57 - 60.

10. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Способ и устройства обезвреживания низконапорных горячих отходящих газов // Процессы горения и охрана окружающей среды. Ч. 2. Рыбинск: РГАТА, 1997. С. 64 - 67.

11. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Пути обезвреживания отработавших газов с боксов испытания турбореактивных двигателей // Процессы горения и охрана окружающей среды. Ч. 2. Рыбинск: РГАТА, 1997. С. 68 - 84.

12. Исмагилов Ф.Р., Баимбетова Е.С., Моисеев С.А., Подшивалин А.В., Маландин О.К. Новый процесс утилизации сероводородсодержащих газов на НПЗ.// Тез. докл. кон-ференц. молодых ученых, г. Свердловск, УрО АН СССР, май, 1989 г. С. 20-21.

13. Подшивалин А.В., Лагунцов Н.И., Исмагилов Ф.Р. Применение мембранных газораспределительных установок в процессах каталитического сжигания топлива и очистки отходящих газов.// "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры", тез.докл. всесоюзного совещания, г. Пермь, апрель, 1990 г. С. 11-13

3 Везилов Р.Р., Теляшев Э.Г., Журкин О.П., Ларионов С.Л., Подшивалин А.В., Имашев У.Б. Применение блочных катализаторов для термокаталитической переработки нефтяных фракций с получением нефтехимического сырья.// "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры", тез-докл. всесоюзного совещания, г. Пермь, апрель, 1990 г. С. 14

4 Исмагилов З.Р., Фазлеев М.П., Хайрулин С.Р., Добрынкин Н.М., Исмагилов Ф.Р., Подшивалин А.В., Баранник Г.Б. Способ получения элементарной серы из сероводорода.// Авторское свидетельство СССР, № 1723716 от 11.03.90

5 Исмагилов Ф.Р., Добрынкин Н.М., Моисеев С.А., Подшивалин А.В., Хайрулин С.Р. Метод удаления сероводорода прямым окислением его в серу на твердых катализаторах.// Тез. докл. конференц. молодых ученых, г. Свердловск, УрО АН СССР, апрель, 1991 г. С. 23-24

6 Исмагилов Ф.Р., Добрынкин Н.М., Баимбетова Е.С., Подшивалин А.В. Принципиально новые процессы очистки технологических газов от сероводорода и меркаптанов.// Тез. докладов отраслевого совещания по проблемам и перспективам развития ПО "Томский НХК", г. Томск, май, 1991 г. С. 32-33

7 Подшивалин А.В., Казанцев А.В., Исмагилов Ф.Р. Очистка природных попутных нефтяных и технологических газов переработки высоковязких нефтей от меркаптанов.// "Проблемы комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей". Тез. докл. всесоюзной конференции, г. Казань, июнь, 1991 г., С.155

- 8 Исмагилов Ф.Р., Добрынкин Н.М., Подшивалин А.В. Блочные катализаторы сотовой структуры с активным компонентом V₂O₅ в процессах сероочистки.// Тез. докладов конф. молодых ученых, Ленинградский технологический институт, г.Ленинград, июнь, 1991 г. С. 55
- 9 Исмагилов Ф.Р., Павалихин П.Г., Баимбетова Е.С., Подшивалин А.В. Очистка отходящих газов с установки получения серы методом "Клауса".// "Нефтепереработка и нефтехимия" №11, 1991 г. С.53-55.
- 10 Исмагилов Ф.Р., Подшивалин А.В., Добрынкин У.М., Исмагилов З.Р., Настека В.И., Белинский Б.И. Блочные катализаторы в процессах сероочистки отходящих технологических и углеводородных газов.// Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Блочные носители и катализаторы сотовой структуры", г. Новосибирск, апрель, 1992 г. С. 34-35
- 11 Исмагилов Ф.Р., Каспранская С.Г., Подшивалин А.В. Очистка отходящих газов с установки получения серы методом "Клауса".// Тезисы докладов 6-ого отраслевого совещания "Томский НХК", май, 1992 г. С.23-24
- 12 Исмагилов Ф.Р., Подшивалин А.В., Балаев А.В., Настека В.И., Слющенко С.А. Утилизация газов регенерации цеолитов в процессе очистки природных газов от меркаптанов.// "Газовая промышленность", №4, 1993 г. С.21-23.
- 13 Подшивалин А.В., Ковтуненко С.В., Теляшев Р.Г. Технология каталитической очистки серосодержащих газов окислением меркаптанов до дисульфидов.// Тезисы докладов 8-ого отраслевого совещания "Томский НХК" май, 1994 г.
- 14 Подшивалин А.В., Ковтуненко С.В., Исмагилов Ф.Р., Везиров Р.Р. Технология каталитической очистки серосодержащих газов прямым окислением сероводорода до элементарной серы.// Тезисы докладов 8-ого отраслевого совещания "Томский НХК", май, 1994 г.
- 15 Подшивалин А.В., Ковтуненко С.В., Исмагилов Ф.Р., Везиров Р.Р., Ларионов С.Л. Технология очистки углеводородных газов прямым окислением меркаптанов и сероводорода на гетерогенном катализаторе. Тезисы докладов 8-ого отраслевого совещания "Томский НХК" май, 1994 г.
- 16 Исмагилов Ф.Р., Подшивалин А.В., Слющенко С.А. Способ очистки углеводородных газов от меркаптанов. // Патент РФ №2023486, опубл. в БИ №22, 1994 г.
- 17 Подшивалин А.В., Хайрулин С.Р. Разработка высокоселективного катализатора окисления сероводорода.// Тезисы докладов I отраслевого совещания "Проблемы и перспективы развития Акционерного общества Уфимский НПЗ", Уфа, 1995 г. С.40-41
- 18 Подшивалин А.В., Теляшев Э.Г., Урманчеев С.Ф., Ахатов И.И. Моделирование реактора окисления сероводорода.// Тезисы докладов I отраслевого совещания "Проблемы и перспективы развития Акционерного общества Уфимский НПЗ", Уфа, 1995 г. С.41-42.
- 19 Исмагилов Ф.Р., Навалихин П.Г., Подшивалин А.В. Способ получения элементарной серы.// Патент РФ №2056347 от 2.08.91 опубл. в БИ №8

- 20 Akhatov I., Imashev U., Telyashev E., Podshivalin A., Urmancheyev S. Simulation of Termocatalytic Reactor for oxidation of sulfiirated hydrgeu.// Proceeding of 2-nd European Thermal-Sciences and 14-th UIT National Heat Transfer Conference, vol. 2.-1996.-Rome, Italy.-P.891-897
- 21 Подшивалин А.В., Теляшев Э.Г., Урманчиев С.Ф. К математическому моделированию монолитных катализаторов сотовой структуры.// Башкирский химический журнал, т. 3, №3, С. 43-48
- 22 Подшивалин А.В., Теляшев Э.Г., Хайрулин С.Р., Исмагилов З.Р., Сайфулин Н.Р., Навалихин П.Г. Опыт промышленной реализации технологии доочистки отходящих газов процесса получения элементарной серы на блочных катализаторах сотовой структуры.// "Нефтепереработка и нефтехимия", М.: ЦНИТЭНефтехим. - 1996, №7-8, С. 19-21
- 23 Ахатов И.Ш., Гареев Р.Г., Михайленко К.И., Урманчиев С.Ф., Подшивалин А.В. Теоретическое моделирование физико-химических процессов на монолитных катализаторах.// "Нефтепереработка и нефтехимия", М.: ЦНИТЭНефтсхим. - 1996, №7-8, С. 56-58
- 24 Подшивалин А.В., Урманчиев С.Ф. Расчет и оптимизация каталитического реактора сагового типа для процесса доочистки отходящих газов производства элементарной серы.// Тезисы докладов международной научно-практической конференции "Геоэкология в Урало-Каспийском регионе", 20.03.96