

УДК 504.054.001.5; 504.064

Ведь В.Е., Зубков Л.Ф., Бородин В.И., Соловей С.И.

ИНТЕГРАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ И МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗРАБОТКАХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Экологическая обстановка в Украине явилась результатом ее экономического развития – значительным производственным потенциалом, разветвленностью транспортных артерий, высокой плотностью населения, что определяет уровень загрязнения окружающей среды. Критической является ситуация в промышленных регионах страны, потребляющих основные виды топлива и сырья, усугубляемая концентрацией внутри них транспортных средств.

Уменьшение техногенного давления на окружающую среду определяется созданием современных технологий, способствующих снижению вредных твердых отходов, минимизации газовых выбросов в атмосферу и повышению степени их очистки. Основой таких технологий является совокупность методов физического и математического моделирования кинетики и газодинамики процессов конверсии вредных веществ, используемых при проектировании и разработке новых преобразователей газовых выбросов.

Разработан интегрированный подход к проведению исследований по разработке современных высокоэффективных блоков каталитической очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания, мусоросжигательных печей, теплоэнергетических установок [1]. Детализация основных этапов созданного подхода, реализованного при создании нейтрализатора отходящих газов передвижной мусоросжигательной установки, состоит в следующем.

На основе априорной информации о процессе очистки газа производится анализ функционирования теплоэнергетического агрегата, оцениваются конструкционные и эксплуатационные параметры элементов выпускного тракта по температуре и давлению. Место расположения очистного аппарата определяется по концентрациям примесей в газах, скорости движения газа, температуры, допустимого падения давления [2].

Далее проводятся экспериментальные исследования кинетики процесса конверсии физическим моделированием условий его протекания с помощью созданного экспериментального стенда [3].

Исследование зависимости кинетики конверсии вредных газовых выбросов от температуры позволило определить лимитирующую стадию процесса (рис. 1) как смешанную, протекающую в диффузионно-кинетической области со смещением в диффузионную при высоких температурах исследований, а при низких – в кинетическую. Это дало возможность предположить, что процесс очистки наиболее полно будет осуществляться на объемно развитой поверхности носителей, которые, в этой связи, должны быть изготовлены на керамической основе.

Приведенные на рис. 1 данные позволили изучить кинетику конверсии отдельных составляющих дымового газа мусоросжигательной установки – оксида углерода, ацетона, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), предельных углеводородов C_3-C_{20} и хлорсодержащих углеводородов (ХСУ). Хлорорганические соединения состояли из хлорбензола, диоксинов, фуранов и др.

Данные рис. 1 позволили установить оптимальные температуры каталитического превращения многокомпонентной смеси.

Изучены процессы каталитической конверсии групп углеводородов – C₃–C₂₀, ПАУ и ХСУ при различных объемных скоростях движения газового потока. При этом применение методов формальной кинетики при обработке экспериментальных данных позволило получить уравнения, описывающие скорости процессов, как по отдельным группам указанных углеводородов, так и уравнение скорости конверсии совокупности вредных примесей в отходящих газах мусоросжигательной печи:

$$W = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{1,2} \cdot C_{\Sigma Y}^n \cdot C_{O_2}^q}{1 + K_2 \cdot C_{\Sigma Y}^n + K_{1,2} \cdot C_{O_2}^q}, \quad (1)$$

где C_{ΣY} и C_{O₂} – концентрации углеводородов и кислорода, соответственно, % масс.; n, q – порядки реакции по соответствующим компонентам.

Данные, полученные при определении лимитирующей стадии процесса конверсии, позволили установить, что лучшим материалом для изготовления носителей катализаторов является керамика, на основе которой технологическими приемами можно добиться заданной пористости, прочности, а также ввести в ее состав каталитически активные центры

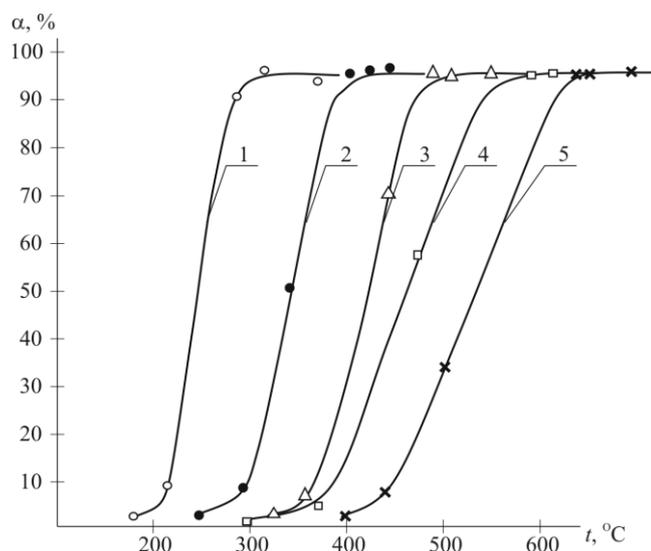


Рисунок 1 – Зависимость степени очистки α от температуры при постоянной объемной скорости при конверсии:
1 – CO; 2 – ПАУ; 3 – ацетона; 4 – ХСУ; 5 – C₃–C₂₀.

Для нахождения условных оптимумов при решении подобных многопараметрических задач целесообразно применять методы планирования многофакторных экспериментов, как, например, предложенный нами [4,5]. При этом оптимизируемые свойства – открытую пористость и предел прочности описывали полиномами второй степени внутри исследованного объекта, представляющего собой (в кодированных переменных) правильную шестимерную фигуру в семимерном пространстве, обра-

зованную изменением концентраций оксидов, на основе которых проводили синтез керамических носителей катализаторов. С целью определения тенденций изменения свойств построение функций отклика проводили для четырехмерных симплексов концентраций, содержащих оксид алюминия в предельном его количестве (рис. 2). При этом остальные легирующие компоненты вводили в количествах до 7-14 % (масс.).

Графическая интерпретация решенной модели позволила определить и предложить для изготовления носителей алюмооксидный керамический материал, содержащий до 7 % оксидов иттрия и церия, которые проявляют высокие каталитические свойства, и отличающийся достаточно высокой открытой пористостью – более 20 %.

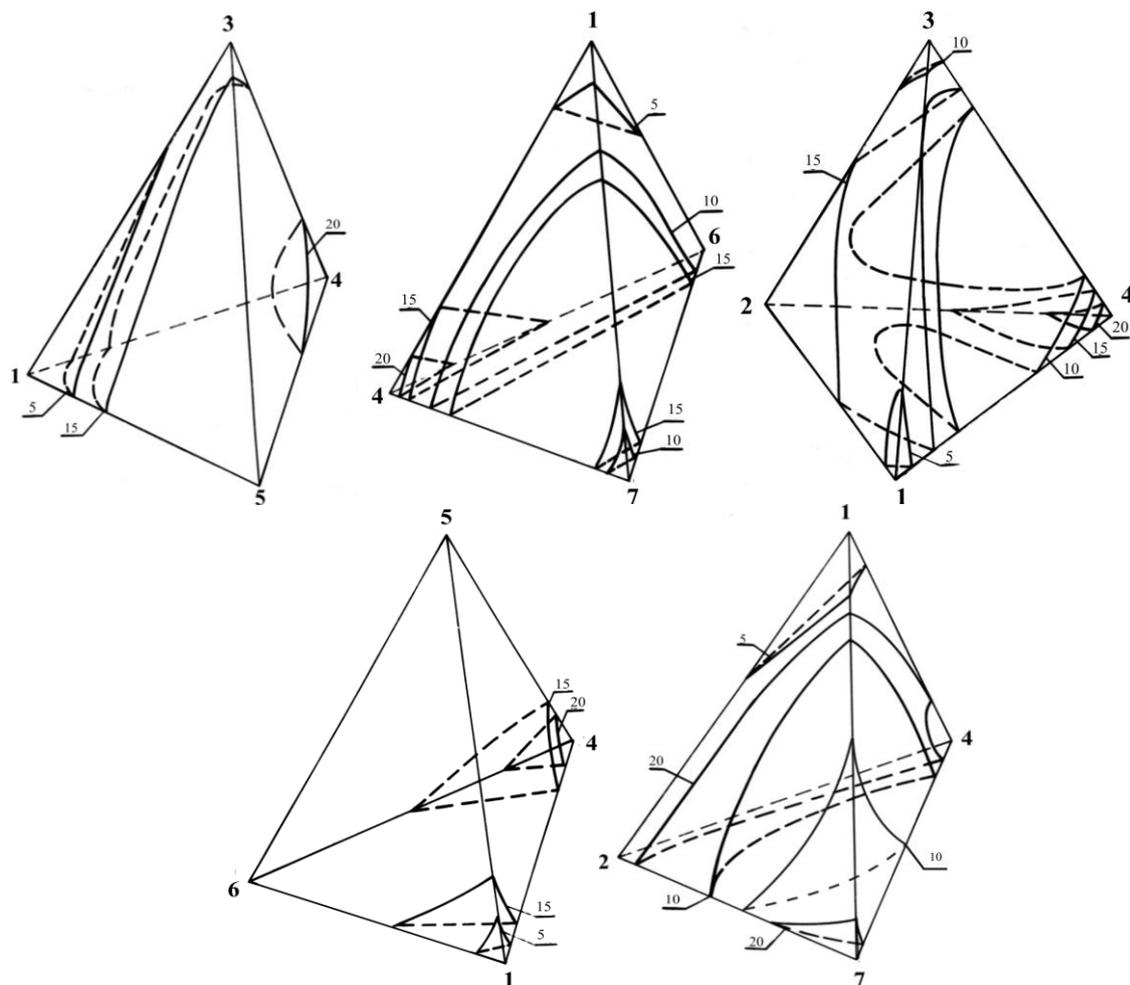


Рисунок 2 – Четырехмерные симплексы концентраций, показывающие взаимное влияние оксидов на открытую пористость, Π_{1500} , %, керамических образцов, термообработанных при 1500°C. Крупные цифры у вершин тетраэдров – индексы переменных в предельных их значениях: 1 – Al_2O_3 ; 2 – Y_2O_3 ; 3 – Er_2O_3 ; 4 – CeO_2 ; 5 – Tm_2O_3 ; 6 – Sm_2O_3 ; 7 – Lu_2O_3 . Более мелко изображенные числа – значения линий и поверхностей равного выхода исследованного свойства

Для разработанной алюмооксидной керамики отработана технология нанесения катализаторов, их качественный и количественный состав, состоящий из смеси платины и палладия, вводимых в ее объем и на поверхность. Эксперименты по определению каталитической активности катализаторов, нанесенных по приведенной технологии на носители, содержащие в своем составе также каталитически активные оксиды редкоземельных элементов, показали достаточность суммарного содержания драгметаллов в единице массы керамического носителя (г) как $1 \cdot 10^{-3}$ г, чтобы обеспечивать в полной степени процессы конверсий вредных газовых выбросов.

Следующим комплексным этапом работы явилась разработка математической модели процесса тепловыделения, вызванного сгоранием горючих вредных веществ, алгоритма численного решения задачи тепловыделения для определения характеристик многоступенчатого каталитического преобразователя вредных газовых выбросов мусоросжигательной печи, его геометрических параметров, а затем исследование эффективности эксплуатации разработанного керамического каталитического преобразователя лопаточного типа в подвижной мусоросжигательной установке.

В результате структурного анализа газодинамического процесса, происходящего в единичном объеме каталитического нейтрализатора, декомпозиции полной математической модели процесса выявлено, что основное влияние на процесс оказывает интенсивность тепловыделения в результате сгорания углерода (сажи) и угарного газа, содержащихся в смеси. Таким образом, для описания процессов смешения двухкомпонентного газа в рассматриваемом случае достаточно использовать усеченные уравнения, полученные из уравнений Навье-Стокса, путем отбрасывания вязких и диффузных членов – приближение Эйлера с источниковыми членами.

Расчетной областью Ω явился канал преобразователя с криволинейными образующими. Ω разбита на пространственные ячейки, размеры граней которых соответствовали характерным размерам канала. Полная система уравнений, описывающая нестационарное трехмерное течение двухкомпонентной смеси газов в декартовой системе координат (x, y, z) имеет вид:

$$\frac{\partial \vec{a}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{b}}{\partial x} + \frac{\partial \vec{c}}{\partial y} + \frac{\partial \vec{d}}{\partial z} = \rho \vec{f}, \quad (2)$$

где $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}, \vec{d}, \vec{f}$ – вектор – столбцы вида:

$$\begin{aligned} \vec{a} &= [\rho, \rho u, \rho v, \rho w, E]^T; \\ \vec{b} &= [\rho u, P + \rho u^2, \rho uv, \rho uw, (E + P)u]^T; \\ \vec{c} &= [\rho v, \rho uv, P + \rho v^2, \rho vw, (E + P)v]^T; \\ \vec{d} &= [\rho w, \rho uw, \rho vw, P + \rho w^2, (E + P)w]^T; \\ \vec{f} &= [0, 0 - g, 0 - gv + e_s/\rho]^T, \end{aligned}$$

t – время; u, v, w – составляющие вектора скорости \vec{q} ; P, ρ – давление и плотность; E – полная энергия единицы объема смеси газов $E = \rho \left(e + \frac{1}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \right)$; e – внутренняя энергия единицы массы газа; компоненты вектора \vec{f} – суть проекции распределенных объемных источников, g – ускорение свободного падения, e_s – интенсивность тепловыделения в единице объема газа вследствие химической реакции.

Закон переноса компонента смеси, полагая, что скорость диффузии его много меньше скорости смеси, имеет вид:

$$\frac{\partial(\rho Q)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u Q)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v Q)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w Q)}{\partial z} = \rho Q_s, \quad (3)$$

где Q – относительная массовая плотность примеси (отношение плотности газообразного вещества примеси к плотности смеси), ρQ_s – интенсивность изменения плотности примеси вследствие химической реакции.

Система уравнений (2, 3) является незамкнутой. Дополним ее уравнениями, определяющими теплофизические свойства компонентов смеси. Для идеального политропного газа величина e связана с P и ρ смеси зависимостью: $e = \frac{P}{(k-1)\rho}$.

Векторное уравнение (3) является следствием законов сохранения массы, импульса и энергии, которые могут быть представлены в интегральной форме для каждой расчетной ячейки:

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \vec{a} dV + \iint_{\sigma} B d\vec{\sigma} = \iiint_V \rho \vec{f} dV, \quad (4)$$

где V – объем элементарной расчетной ячейки; σ – ограничивающая поверхность данной ячейки, которая имеет внешнюю нормаль \vec{n} ($\vec{\sigma} = \sigma \vec{n}$).

Полная система уравнений газовой динамики смеси взаимодействующих газов решалась численно методом С.К. Годунова.

Для реализации предложенной методики использован программный продукт, представляющий интегрированную интерактивную среду пользователя, объединяющую в себе выполняемые модули САЕ (Computer–Aided Engineering) – системы.

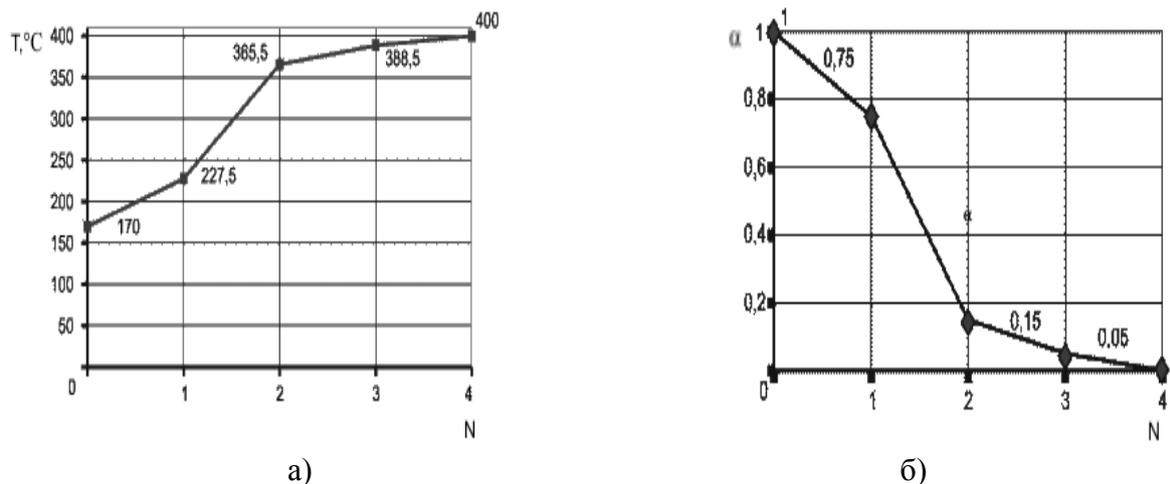


Рисунок 3 – Изменение параметров потока газа по N ступеням (N) тракта каталитического преобразователя: а) – степени превращения вредных газовых примесей; б) – температуры

По разработанной методике произведены расчёты течения в межлопаточных каналах каталитического преобразователя вредных газовых выбросов мусоросжигательной печи (рис. 3). Из представленных графиков изменения относительной массовой плотности угарного газа в потоке воздуха (а), приведенной к параметрам потока на входе, и температуры смеси (б) вдоль тракта четырехступенчатого преобразователя следует, что основная доля примеси сгорает во второй ступени преобразователя, а для полного сгорания примеси достаточно четырех ступеней.

Такие расчеты послужили основой проектирования каталитического преобразователя вредных газовых выбросов мусоросжигательной передвижной установки, рабочее пространство которого было заполнено четырьмя рядами керамических лопаток. Каждый ряд лопаток представлял собой решетку с параллельными торцевыми стенка-

ми. При этом решетки лопаток были двух типов – конфузорные (решетки с нечетными номерами) и диффузорные (решетки с четными номерами). Последовательное чередование решеток двух типов обеспечивало близкие к нулю углы атаки на входе в каждую из решеток и, как следствие, низкие потери потока кинетической энергии при прохождении рабочего тела через рабочее пространство преобразователя. Лопатки решеток располагались таким образом, что входные кромки лопаток решеток с четными номерами находились между выходными кромками лопаток решеток с нечетными номерами, что обеспечивало интенсивное перемешивание потока в межлопаточных каналах решеток. Разработанный контактный аппарат полностью обеспечил кинетику протекания процесса каталитической конверсии вредных примесей со степенью превращения вредных газовых примесей близкой к единице в малом объеме реакционного пространства с незначительным коэффициентом потерь полного давления – 0,005.

Литература

1. Веды В.Е., Остапчук В.Н., Хань Вей, Бородин В.И., Ровенский А.И. Интеграция кинетических, тепловых и газодинамических процессов при проектировании каталитических преобразователей вредных газовых выбросов // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2004. – №2. – С. 91-95.

2. Ровенский А.И., Кухтик Е.В., Рыжавский А.З. Особенности термического обезвреживания бытовых отходов передвижной установкой // *Вестник Национального технического университета «ХПИ»: Сб. науч. тр. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология»*. №3 – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2001. – С. 179-183 .

3. Веды В.Е., Зубков Л.Ф., Ровенский А.И., Соловей С.И. Стенд для изучения аэродинамических и кинетических процессов конверсии вредных примесей в выпускных газах // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2003. – №2. – С. 122-126.

4. Веды В.Е., Зубков Л.Ф. Определение рациональных составов многокомпонентных систем // *Вестник Национального технического университета «ХПИ»: Сб. науч. тр. Тематический выпуск «Химия, химическая технология и экология»* № 41 – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2004. – С.72-77.

УДК 504.054.001.5; 504.064

Веды В.Є., Зубков Л.П., Бородин В.І., Соловей С.І.

ІНТЕГРАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ ТА МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРИ РОЗРОБКАХ КАТАЛІТИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ

Розроблено інтегрований підхід щодо проведення досліджень і моделювання процесів протікання у апаратах, що проектуються, при розробці сучасних вискоєфективних блоків каталітичного очищення газових викидів двигунів внутрішнього згоряння, сміттєспалювальних печей, теплоенергетичних установок. Наведено деталізацію основних етапів створеного підходу, реалізованого при розробці нейтралізатора шкідливих газів пересувної сміттєспалювальної установки.