

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Голяшова Ксения Евгеньевна

**Разработка технологических основ и аппаратурного
оформления процесса очистки дымовых газов,
содержащих оксиды серы и азота, на основе
стекловолоконистых катализаторов**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

Работа выполнена в Отделе технологий каталитических процессов Института катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук и в Лаборатории теории и оптимизации химических и технологических процессов Тюменского государственного университета.

Научный руководитель:

Загоруйко Андрей Николаевич

доктор технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН», ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Брук Лев Григорьевич

доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», профессор кафедры физической химии имени Я.К.Сыркина

Князев Алексей Сергеевич

доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», и.о. декана химического факультета

Защита состоится «30» июня 2026 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.33 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43-А, корпус 2, 130 ауд.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан « » _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.33
доктор технических наук

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'Dof'.

Долганова Ирэна Олеговна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

На сегодняшний день углеводородная энергетика составляет 60% от общего производства энергии и, несмотря на интенсивное развитие атомной и альтернативной энергетики, доля электроэнергии, вырабатываемой при использовании ископаемого топлива, продолжает расти. При сжигании углеводородного топлива образуются различные вредные загрязняющие вещества: оксиды азота, диоксид серы, монооксид углерода, зола, сажа и недогоревшие углеводороды. В связи с этим, защита атмосферного воздуха и охрана здоровья населения являются проблемами, требующими создания новых и усовершенствования существующих технологий.

Особенно остро стоит вопрос выбросов летучей золы угольными электростанциями. На крупных угольных ТЭЦ зола удаляется электрофильтрами; в то же время степень очистки газов от золы с высоким удельным электрическим сопротивлением существенно снижается. Для повышения эффективности улавливания золы применяется технология кондиционирования триоксидом серы – контролируемое введение SO_3 в поток дымовых газов. Существуют системы кондиционирования с отдельным получением SO_2 из серы и его дальнейшим каталитическим окислением. Установка такой системы и обеспечение её работы требует большого объема строительно-монтажных работ, дополнительного оборудования и поставки серы. Соответственно, разработка технологии кондиционирования дымовых газов, которая не повышает содержания серосодержащих соединений в газовом потоке и не требует создания сложной системы кондиционирования, является актуальной задачей.

Помимо твердых золо-пылевых частиц, в состав всех дымовых газов входят оксиды азота, монооксид углерода, недогоревшие углеводороды, которые регламентируются нормами на выбросы и которые необходимо удалять. Каталитическая очистка является высокоэффективным и селективным методом восстановления оксидов азота и окисления монооксида углерода и углеводородов. Специфичность процессов очистки газов стационарных источников заключается в больших объемах газа при низких концентрациях веществ, необходимости соблюдать жесткие ограничения по гидравлическому сопротивлению и возможности размещения систем очистки на территории действующих предприятий. Кроме того, технологии очистки должны быть ресурсо- и энергосберегающими, чтобы не увеличивать эмиссию CO_2 и углеродный след энергетики при решении её экологических проблем. В промышленной практике для очистки газов от оксидов азота используются монолитные блоки на основе керамических носителей, а в качестве восстановителя применяют аммиак либо его водный раствор. Введение аммиака осложняется строгим соблюдением соотношения NH_3/NO_x , особенно в условиях переменного состава газов, проскоком аммиака и необходимостью установки оборудования для хранения и впрыска аммиака/его производных.

Разрешить вышеперечисленные сложности может применение альтернативных восстановителей, в частности недогоревших углеводородов и монооксида углерода, которые присутствуют в газовых выбросах, соответственно в поток не вводятся дополнительные вещества, что исключает образование побочных продуктов. Помимо этого, монооксид углерода и недогоревшие углеводороды являются токсичными веществами, следовательно, их попутное удаление из газового потока является дополнительным преимуществом.

Таким образом, исследование новых катализаторов и разработка технологических основ очистки отходящих газов, и модернизация существующих процессов имеют большой потенциал в отношении повышения экологической эффективности и снижения капитальных затрат и поэтому является актуальной научно-технической задачей.

Степень разработанности темы

Очистка газовых выбросов от оксидов азота является предметом многочисленных исследований во всем мире. Технология селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком коммерциализирована и широко применяется для стационарных объектов. Повышение требований к экологической безопасности и недостатки существующей технологии, связанные с использованием аммиака, стимулируют дальнейшее изучение и поиск оптимальных каталитических систем и альтернативных восстановителей. Фундаментальный вклад в разработку каталитического восстановления оксидов азота внесли З.Р. Исмагилов (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), В.А. Садыков (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), М. Iwamoto (Университет Васэда, Япония), R. Burch (Королевский университет Белфаста, Великобритания), P. Forzatti (Миланский технический университет, Италия), Н.Не (Исследовательский центр экологических наук Китайской академии наук, Китай), O. Deutschmann (Технологический институт Карлсруэ, Германия) и др. Помимо каталитической очистки, большое количество научных трудов посвящено подавлению образования оксидов азота при сжигании топлива: работы Сигала И.Я. (Институт газа Национальной академии наук Украины), Котлера В.Р. (Всероссийский теплотехнический институт), Рослякова П.В. (Московский энергетический институт) и др. Различные варианты технологии кондиционирования дымовых газов разработаны Всероссийским теплотехническим институтом. Также существуют зарубежные коммерческие установки по кондиционированию дымовых газов компаний Pentol и Wahlco.

На эффективность работы катализатора, помимо каталитической активности, оказывают влияние процессы массопереноса. За счёт уникальной геометрической структуры, низкого содержания активного компонента, термической стойкости, высокой механической прочности и гибкости стекловолоконистые каталитические системы зарекомендовали себя в качестве перспективных катализаторов для различных задач, в том числе и для решения экологических проблем. В настоящее время Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН накоплен значительный опыт в использовании стекловолоконистых катализаторов (СВК) в процессах очистки газовых выбросов от летучих органических соединений, монооксида углерода, хлорорганических соединений, углеводородов. В диссертационной работе С.В. Ванага исследованы стекловолоконистые Pt-содержащие катализаторы для окисления диоксида серы в триоксид серы для процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ. Показано, что Pt-СВК проявляют низкую температуру зажигания и высокую стабильность в процессе окисления диоксида серы. В работе С.В. Ванага рассматривалось окисление диоксида серы в отдельной установке, что повышает стоимость кондиционирования, и в газовый поток вводятся дополнительные серосодержащие соединения, а вариант размещения катализатора в газоходе исследован, но отклонён автором из-за слишком высокого гидравлического сопротивления исследуемой структуры картриджа стекловолоконистого катализатора.

С.А. Лопатиным и А.Н. Загоруйко разработаны структурированные системы на основе стекловолоконистых катализаторов, которые за счёт геометрических особенностей структуры имеют низкое гидравлическое сопротивление и отличаются высокоэффективным массообменом. Использование таких структурированных картриджей стекловолоконистых катализаторов в значительной мере расширяет область применения стекловолоконистых катализаторов, в том числе, даёт возможность создать технологии очистки газов стационарных источников от оксидов азота, монооксида углерода, углеводородов и кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы без создания отдельной установки. Дальнейшее изучение и разработка стекловолоконистых катализаторов и технологий на их основе может рассматриваться как многообещающий метод для снижения выбросов оксидов азота, оксида углерода, недогоревших углеводородов и частиц летучей золы.

Цели и задачи работы

Цель работы заключается в разработке технологических основ и аппаратурного оформления процессов кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ и очистки отходящих газов газовых ТЭЦ от оксидов азота на основе исследований процессов синтеза стекловолокнистых катализаторов и их эксплуатационных свойств.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Синтез и исследование новых (на основе оксидов ванадия, марганца и церия, железа и ванадия) и синтезированных ранее (на основе платины) стекловолокнистых катализаторов; исследование их каталитической активности в реакциях окисления диоксида серы и восстановления оксида азота, выбор оптимального катализатора для процессов очистки отходящих газов.
2. Создание кинетических моделей реакции окисления SO_2 в SO_3 и реакции восстановления NO с помощью CO и C_3H_8 на стекловолокнистом катализаторе оптимального состава.
3. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния структуры картриджа на основе СВК на наблюдаемую активность катализатора с учетом диффузионных торможений. Выбор оптимальной структуры картриджей.
4. Разработка технологических основ процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы и его аппаратурное оформление.
5. Выбор оптимальной технологической схемы, расчет эксплуатационных и конструктивных параметров промышленного процесса очистки отходящих и дымовых газов от оксидов азота на основе экспериментальных исследований и численного моделирования.

Научная новизна

1. Впервые исследованы стекловолокнистые катализаторы на основе платины, оксидов ванадия, марганца и церия, железа и ванадия, синтезированные методом поверхностного термосинтеза, в реакциях окисления SO_2 и восстановления NO_x . Установлено, что в реакции окисления диоксида серы стекловолокнистые катализаторы на основе платины проявляют высокую активность (конверсия SO_2 60% при 500°C) и низкую температуру зажигания ($\sim 300^\circ\text{C}$). Стекловолокнистые катализаторы на основе платины активны в реакции восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном как в присутствии, так и в отсутствии кислорода, причем восстановление NO происходит преимущественно за счет CO . В присутствии кислорода максимальная степень превращения составляет: NO – 55%, CO – 87% при 350°C , C_3H_8 – 80% при 500°C ; в бескислородной среде: NO – 60%, CO – 40% при 500°C .
2. Предложена кинетическая модель окисления SO_2 в SO_3 на платиновом стекловолокнистом катализаторе в условиях избытка кислорода, которая описывается уравнением первого порядка по SO_2 с кинетическими параметрами: $k_0 = 1,47 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, $E_a = 65,9 \text{ кДж/моль}$.
3. Установлено, что впервые разработанная кинетическая модель восстановления NO с помощью CO и C_3H_8 на платиновом стекловолокнистом катализаторе в присутствии и отсутствии кислорода, надежно описывает закономерности изменения конверсий NO , CO , C_3H_8 в зависимости от температуры: для кривых конверсий CO и NO характерен максимум в диапазоне температур $300 - 350^\circ\text{C}$, а с дальнейшим ростом температуры активность снижается. Пропан окисляется при температурах выше 350°C с образованием CO и CO_2 . Восстановление NO происходит преимущественно за счет CO , причем скорость восстановления резко возрастает в присутствии кислорода. Созданная кинетическая модель включает в себя 12 стадий, ключевые из которых: обратимая адсорбция NO на окисленных активных центрах с образованием нитрит-нитратных комплексов $[\text{NO}_2]$ с их последующим восстановлением с помощью CO до молекулярного азота, окисление пропана поверхностным кислородом до поверхностного

углеводородного интермедиата, который в дальнейшем окисляется до CO и CO₂, а также гомогенное окисление пропана до CO и CO₂.

Теоретическая значимость работы

Представленные в настоящей работе результаты позволяют расширить теоретический базис представлений о физико-химических закономерностях процессов окисления SO₂ и восстановления NO с помощью CO и C₃H₈ на стекловолоконистых катализаторах. Установлены закономерности влияния активного компонента, способа приготовления, структуры каталитического картриджа на наблюдаемую активность катализатора. Созданные кинетические модели окисления SO₂ и восстановления NO являются теоретической основой для разработки процессов кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы и очистки отходящих и дымовых газов от оксидов азота.

Практическая значимость работы

1. Разработаны теоретические основы процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы, полученным путём каталитического окисления диоксида серы, содержащегося в дымовых газах и его аппаратное оформление. Предложено размещение каталитического слоя, состоящего из структурированных картриджей, непосредственно в газоходе без создания отдельного реактора, при этом слой частично перекрывает сечение газохода. Определена оптимальная конфигурация слоя для обеспечения равномерного распределения триоксида серы по всему объёму газа. Технология предполагает возможность управления концентрацией триоксида серы в газовом потоке. Разработка защищена патентом РФ (Номер RU2825406C1).

2. Разработаны технологические основы процессов очистки дымовых газов от оксидов азота, монооксида углерода. В роли восстановителя NO_x выбран монооксид углерода, который присутствует в газовых выбросах. Определена оптимальная схема размещения картриджей стекловолоконистых катализаторов в газоходе для снижения гидравлического сопротивления слоя катализатора. Показано, что для достижения максимальной степени очистки газов эффективным является сочетание гомогенного субстехиометрического сжигания и каталитической очистки.

3. Создано программное обеспечение («kiNOx», № RU2025691783 от 18.11.2025) для прогнозного моделирования и оптимизации процессов кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы и очистки дымовых газов от оксидов азота, монооксида углерода и углеводородов.

Методология и методы исследования

В работе применялись теоретические и экспериментальные методы исследований с активным использованием методов математического моделирования для осуществления масштабного переноса экспериментальных результатов лабораторного уровня на уровень промышленных процессов.

Для синтеза СВК использовался метод поверхностного термосинтеза, в том числе с оригинальной модификацией, включающей нанесение раствора прекурсора активного компонента на стекловолоконистый носитель напылением.

Для изучения физико-химических свойств образцов применялись: сканирующая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, метод низкотемпературной адсорбции азота.

Исследование каталитической активности образцов осуществлялось на лабораторной установке проточного типа.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния активного компонента, методики синтеза и структуры каталитического картриджа на активность стекловолоконистых катализаторов в реакциях окисления диоксида серы и восстановления оксида азота. Наибольшую активность проявляет образец СВК на основе платины, синтезированный методом

поверхностного термосинтеза, когда активный компонент наносился распылением, содержание платины 0,022 мас.%, что связано с преобладанием высокодисперсных частиц платины (5-15 нм) на поверхности носителя.

2. Кинетические модели реакций диоксида серы и восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном на платиновом СВК: для окисления SO_2 – уравнение первого порядка с кинетическими параметрами $k_0=1,47 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, $E_a=65,9 \text{ кДж/моль}$, позволяющая предсказывать конверсию SO_2 с учетом влияния внешней диффузии с погрешностью не более 11%; для восстановления NO модель, включающая 12 стадий и учитывающая обратимую хемосорбцию NO на окисленной поверхности катализатора, гомогенное и каталитическое окисление пропана, впервые количественно описывающая экспериментальные результаты с учетом внешней диффузии с погрешностью не более 13% в кислородсодержащей смеси и 7% в бескислородной.

3. Доказательство принципиальной возможности осуществления процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы, полученного каталитическим окислением эндогенного диоксида серы, с использованием структурированных картриджей на основе платинового СВК с высотой канала 5 мм, размещенных непосредственно в газоходе при его частичном перекрывании, с технологически приемлемым гидравлическим сопротивлением в пределах 410 Па и с возможностью управления концентрацией SO_3 за счет целенаправленного изменения гидравлического сопротивления слоя с помощью лепесткового устройства в его входной части.

4. Технологические основы и конструктивные параметры процесса очистки отходящих газов газовых ТЭЦ от оксидов азота с помощью CO /углеводородов с использованием параллельных слоев структурированных картриджей платинового СВК с высотой канала 3 мм, размещенных в шахматном порядке в высокотемпературной зоне газохода, что обеспечивает эффективную очистку газов при технологически приемлемом гидравлическом сопротивлении не более 365 Па.

Степень достоверности и апробация результатов

По материалам работы опубликовано 5 статей и 12 тезисов докладов, получен 1 патент РФ и 1 свидетельство на регистрацию программного обеспечения.

Материалы работы были представлены на международных и национальных конференциях: XXVI Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-26), 27-31 октября 2025, Минск; Международная научная конференция «Динамические процессы в каталитических структурах», 28 окт. - 1 нояб. 2024, Тюмень; II International Scientific Conference "Catalysis for a Sustainable World", 12-15 Dec 2023, Москва; XXV Всероссийская конференция по химическим реакторам, 08-13 окт. 2023, Тюмень; IX Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 25-27 мая 2023, Новосибирск; VIII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 28-29 апр. 2022, Алматы; II Международная Российско-Азербайджанская научная конференция "Перспективы инновационного развития химической технологии и инженерии", посвящённая 880-летию Великого Азербайджанского поэта-просветителя Низами Гянджеви, 17-19 нояб. 2021, Уфа; XXIV International Conference on Chemical Reactors. CHEMREACTOR-24, 12-17 Sep 2021, Милан; VI Всероссийская научно молодежная школа-конференция "Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии", 18-20 мая 2020, Омск; V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», посвященная 85-летию КазНУ им. аль-Фараби, 16-18 мая 2019, Новосибирск; 57-я Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», 14-19 апр. 2019, Новосибирск; XXIII International Conference on Chemical Reactors, 04-11 Nov 2018, Ghent.

Кроме того, проект соискателя «Разработка структурированных микроволокнистых каталитических систем для кондиционирования дымовых газов угольных тепловых электростанций» одержал победу в конкурсе Фонда Содействия Инновациям «Умник».

Личный вклад автора состоит в формулировке и обосновании актуальности направления проводимых исследований процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ и очистки газов газовых ТЭЦ от оксидов азота и проведении:

- синтеза стекловолокнистых катализаторов на основе оксидов ванадия, марганца-церия и железа-ванадия с различным содержанием активных компонентов;
- интерпретации результатов физико-химического охарактеризования стекловолокнистых катализаторов на основе платины и оксидов переходных металлов;
- исследования активности катализаторов различного состава и структуры в реакциях окисления диоксида серы и восстановления оксида азота на лабораторной установке, выбор оптимальных катализаторов и типов структурированных картриджей;
- обработки полученных экспериментальных данных, построения кинетических моделей реакций окисления диоксида серы и восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном на платиносодержащем СВК;
- моделирования процесса окисления диоксида серы с использованием структурированных микроволокнистых каталитических систем с целью кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ; моделирования процесса очистки газов угольных и газовых ТЭЦ от оксидов азота монооксида углерода и углеводородов, выработка рекомендаций по оптимальным технологическим схемам, а также по технологическим и конструктивным параметрам процессов. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Голяшовой К.Е. или при ее непосредственном участии.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 151 странице машинного текста, содержит 65 рисунков, 28 таблиц, библиография включает 154 наименования.

Содержание работы

Во введении представлена актуальность выбранной темы диссертационной работы и определены цель и задачи исследований.

В первой главе приводится обзор литературных данных в области технологий очистки газовых выбросов от оксидов азота, диоксида серы и частиц летучей золы. Проанализированы как широко применяемые технологии очистки газов, так и научные разработки, выявлены их преимущества и недостатки.

Рассмотрен процесс удаления частиц летучей золы электрофильтрами и возможность повышения эффективности очистки технологией кондиционирования. В роли кондиционирующего агента может выступать триоксид серы, полученный путём каталитического окисления диоксида серы.

Детальное внимание уделено катализаторам восстановления оксидов азота монооксидом углерода и углеводородами. С учётом особенностей процессов очистки газов стационарных объектов, изучены носители катализаторов, которые могут обладать низким гидравлическим сопротивлением, механической и термической стабильностью, устойчивостью к каталитическим ядам. Анализ литературы выявил, что системы на основе стекловолокнистых катализаторов могут отвечать соответствующим требованиям. Описаны методы приготовления, структурные особенности и способы организации каталитических слоёв на основе стекловолокнистых катализаторов. Исходя из литературных данных, выбраны активные компоненты для нанесения на стеклоткань для реакции окисления диоксида серы и восстановления NO_x , а также выбраны структуры СВК для лабораторных испытаний.

Во второй главе представлены характеристики объекта исследования и методики синтеза образцов. Объектами исследований являются стекловолокнистые катализаторы на основе платины и оксидных систем (Ce-Mn, Fe-V, V), приготовленные методом поверхностного термосинтеза, а также образец платиносодержащего СВК прошлого поколения, синтезированного пропиткой и выщелачиванием стекловолокна, модифицированного диоксидом циркония. Описаны физико-химические методы исследования химического состава, текстурных характеристик, поверхности и термических свойств стекловолокнистых катализаторов.

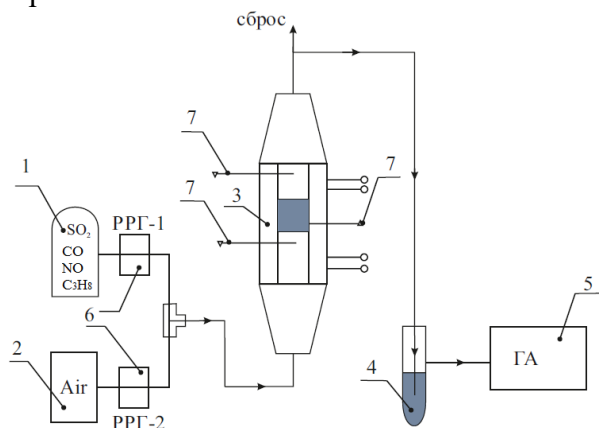


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с диоксидом серы/газовой смесью (CO , NO , C_3H_8), 2 – источник воздуха/азота, 3 – реактор, 4 – ёмкость с олеумом в опытах с SO_2 , 5 – газоанализатор, 6 – регуляторы расхода газов; 7 – термопары в нижней, верхней зоне реактора и в картридже катализатора.

Приведены методики изучения каталитической активности стекловолокнистых катализаторов в процессах окисления диоксида серы и восстановления оксида азота на лабораторной установке в проточном реакторе (рисунок 1). Для лабораторных испытаний стеклоткань с нанесенным активным компонентом структурируется в картриджи, линейные размеры которых $52 \times 44 \times 44$ мм.

Состав модельной смеси обусловлен присутствием в дымовых газах оксидов азота, продуктов неполного горения – монооксида углерода, а также недогоревшего топлива, в данном случае выбран пропан. Концентрации CO , NO и C_3H_8 ~ 80 ppm, 50 ppm и 120 ppm соответственно. Содержание SO_2 в потоке 200 ppm, O_2 – 20 об. %.

В работе проведены опыты в режиме смеси с кислородом – 20 об. % O_2 (газ-разбавитель воздух) и без кислорода (газ-разбавитель азот). В ходе эксперимента осуществляется нагрев от 20 °C до 500 °C и обратный проход по температуре. Бланковые эксперименты без катализатора показали отсутствие конверсии SO_2 в большей температурной области, а при 500 °C степень превращения диоксида серы 3 – 5%; для смеси CO , NO , C_3H_8 зафиксировано наличие активности по всем компонентам при температуре выше 400°C: максимальная конверсия по NO 50%, по пропану 35% при температуре 500°C.

Исследованы различные структуры каталитических картриджей, в том числе разные направления потока относительно поверхности стеклоткани через каталитические слои: продольное движение потока в структурированных картриджах и поперечное движение потока в многослойных укладках. В качестве структурирующих элементов испытаны гофрированная и плоская металлические сетки и объёмная спиралевидная металлическая сетка (рисунок 2).



Рисунок 2 – Внешний вид Pt/CBK (плетение ткани: сатин и ажур) и блоков с объёмной сеткой и гофрированной и плоской металлической сеткой и многослойной укладки.

Исследованы образцы, нанесенные на стеклоткань идентичного состава (94,5-96,0% SiO_2 , до 3,5% Al_2O_3 , до 1% CoO и до 1% $-\text{SO}_4$), но различного плетения. Сатиновое плетение более плотное и целостное толщиной 0,4 мм, а ажурное более объемное и имеет большее расстояние между «ячейками» ткани, толщина ткани 0,9 мм.

В третьей главе рассмотрены результаты физико-химического охарактеризования и исследования каталитической активности стекловолоконистых катализаторов в процессах окисления диоксида серы и восстановления оксида азота, вопросы влияния структуры каталитического картриджа на активность образцов.

Содержание платины в образцах стекловолоконистых катализаторов различается в зависимости от способа приготовления образцов (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание платины в образцах СВК, приготовленных различными методами

Образец	Метод синтеза	Содержание Pt, масс. %
Pt/CBK-п	Пропитка + поверхн. термосинтез	0,058
Pt/CBK-р	Распыление + поверхн. термосинтез	0,022
Pt/Zr/CBK-п	Пропитка + выщелачивание	0,026

Снимки Pt/CBK-р, выполненные методом электронной микроскопии, представлены на рисунке 3.

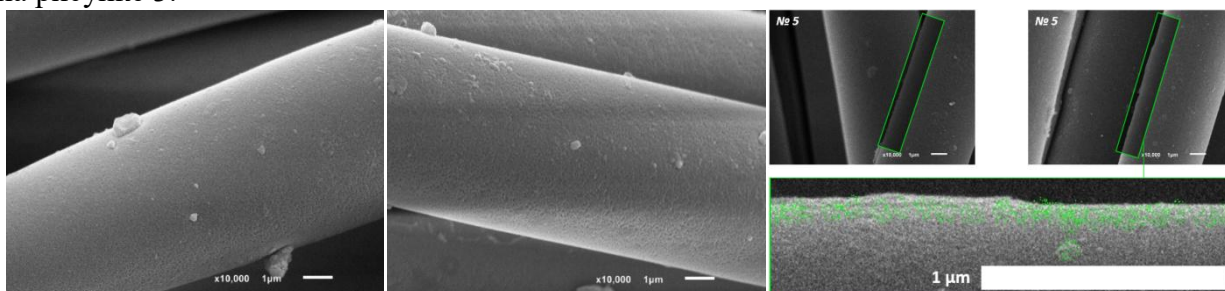


Рисунок 3 – СЭМ снимки Pt/CBK.

Платина распределена по поверхности стеклоткани в виде малых и средних частиц овальной формы линейными размерами от 5 до 310 нм. В образце СВК, синтезированном методом пропитки, присутствуют в основном относительно крупные частицы платины размером более 10 нм. В образце Pt/CBK-р на поверхности преобладают высокодисперсные (5-6 нм) и дисперсные (10-15 нм) частицы платины, а количество образований в межволоконном пространстве меньше, чем в Pt/CBK-п. На поверхности Pt/Zr/CBK находятся как высокодисперсные частицы (5-6 нм), так и частицы среднего размера (10-90 нм) (рисунок 4).

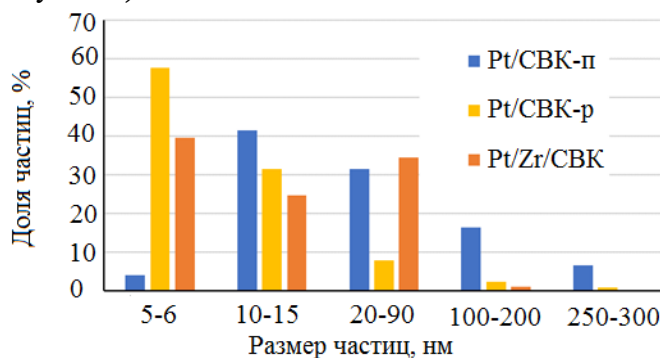


Рисунок 4 – Гистограмма распределения частиц в образцах СВК на основе платины.

В реакции окисления SO_2 в SO_3 стекловолоконистые катализаторы (СВК) на основе платины, приготовленные методом поверхностного термосинтеза, имеют высокую

активность и уникально низкую температуру зажигания ($\sim 300^\circ\text{C}$) в сравнении с традиционными гранулированными ванадиевыми катализаторами ($380\text{--}400^\circ\text{C}$) (рисунок 5а).

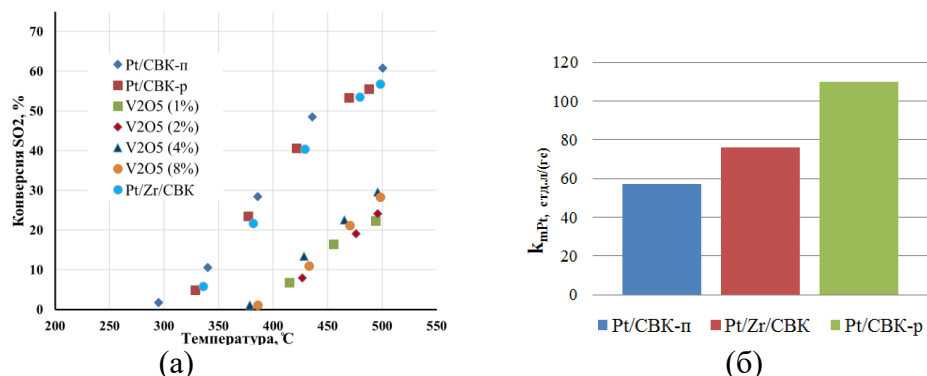


Рисунок 5 – (а) Зависимость конверсии SO_2 от температуры при содержании SO_2 200 ppm; (б) Кажущаяся константа скорости окисления SO_2 на единицу массы Pt при 450°C .

Наибольшую удельную активность в пересчете на массу платины проявляет образец, в котором прекурсор активного компонента наносился на поверхность стекловолнистого носителя распылением; его удельная активность на единицу массы платины в 1,9 раз выше, чем образца, прекурсор которого нанесен пропиткой (рисунок 5б). Подобное различие коррелирует с данными распределения частиц по размерам в образцах: большая активность катализатора связана с наличием фракции высокодисперсных частиц платины на поверхности стеклоткани.

Окисление CO начинается при достаточно низких температурах и достигает 70% при 150°C , с дальнейшим ростом температуры конверсия CO увеличивается медленно, не достигая 100%, что связано с внешнел диффузионным торможением реакции. При температурах выше 400°C наблюдается начало реакции окисления пропана и снижение степени превращения CO, что указывает на то, что пропан окисляется с образованием не только CO_2 , но и CO (рисунок 6 а).

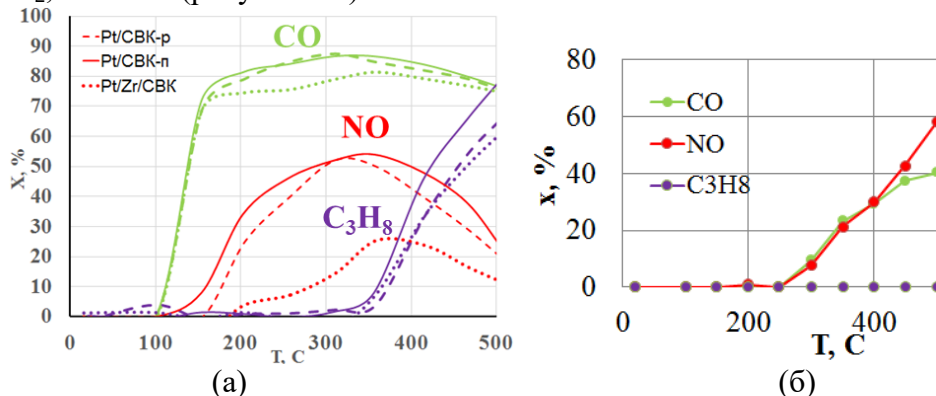


Рисунок 6 – Зависимость степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C_3H_8 (синий) от температуры для Pt/CBK (а) в присутствии кислорода; (б) без кислорода.

Эксперименты на пустом реакторе без катализатора показали, что происходит не только каталитическое окисление пропана, но также есть гомогенная составляющая окисления пропана. Установлено, что в бескислородной среде восстановление NO происходит хуже, чем в присутствии кислорода, несмотря на более восстановительные условия. Это указывает на участие кислорода в образовании промежуточных соединений на поверхности катализатора. В опыте без кислорода концентрация пропана остается постоянной, очевидно, что в отсутствии кислорода пропан не окисляется оксидом азота, а также это свидетельствует о том, что восстановление NO происходит только за счёт монооксида углерода (рисунок 6 б).

В реакции восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном Pt/CBK проявляют более высокую активность, чем СВК на основе оксидов переходных металлов, а для Mn-Ce/CBK наблюдается дезактивация после первого цикла эксперимента с дальнейшей стабилизацией активности.

Исследование влияния структуры картриджа на наблюдаемую активность показало, что конверсия CO, NO и C₃H₈ при продольном движении потока в структурированных картриджах значительно выше, чем в многослойных укладках с поперечным движением потока. В многослойных упаковках поток распределяется неравномерно по объему блока, выбирая путь с наименьшим сопротивлением, в результате чего часть поверхности катализатора остается недоступной для реагентов и практически не участвует в реакциях, а в структурированных картриджах образуются каналы, в которых поток эффективно взаимодействует со всей поверхностью (рисунок 7а).

Показано, что СВК на основе ткани с плетением типа «ажур» характеризуется немного меньшей активностью, чем на основе ткани с плетением типа «сатин», из-за большего объема нитей в ажурной ткани коэффициент диффузии меньше и не вся поверхность доступна для реагентов (рисунок 7 б).

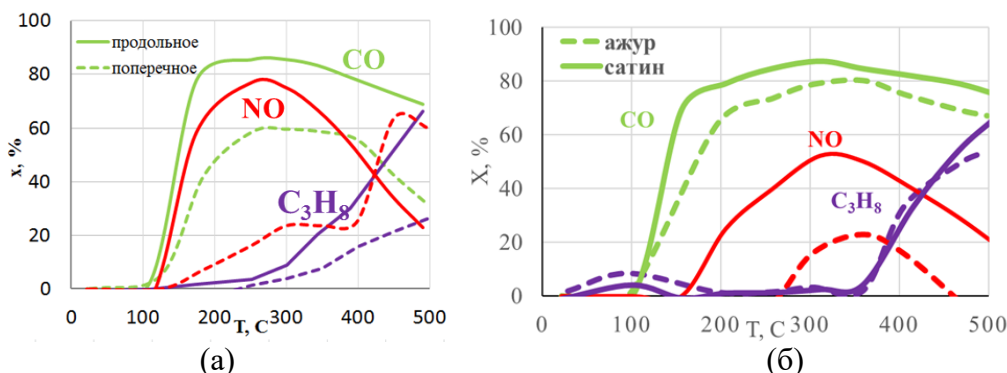


Рисунок 7 – Зависимость степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C₃H₈ (синий) от температуры для (а) продольного и поперечного течения потока и (б) сатинового и ажурного плетения ткани.

Четвертая глава посвящена разработке кинетических моделей для окисления диоксида серы и восстановления оксида азота.

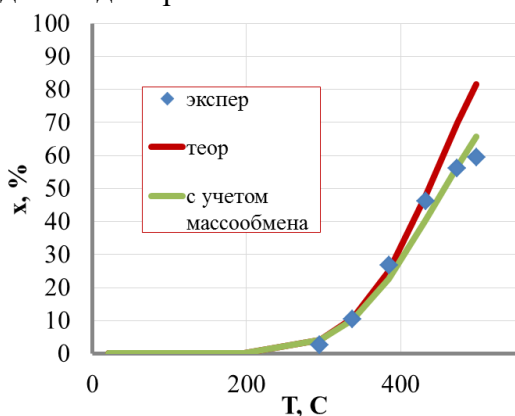


Рисунок 8 – Экспериментальные и расчетные значения конверсии SO₂ от температуры на Pt/CBK.

Скорость реакции окисления диоксида серы на платиновом СВК в избытке кислорода может быть описана уравнением первого порядка по SO₂. Моделирование процесса проводилось в реакторе идеального вытеснения.



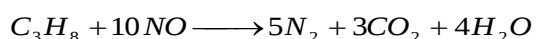
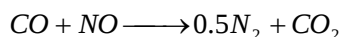
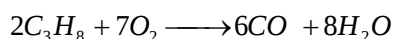
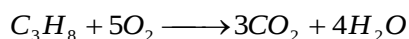
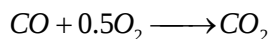
По данным линейной аппроксимации в уравнении Аррениуса можно использовать кинетические параметры ($k_0 = 1,47 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, $E_a = 65,9 \text{ кДж/моль}$) (рисунок 8).

Принято пренебрежение обратимостью реакции окисления диоксида серы за счёт большого избытка кислорода и взаимодействия образовавшегося SO₃ с парами воды из дымовых газов.

Средняя относительная погрешность описания экспериментальных данных составляет 11%. Статистический анализ предложенной модели окисления диоксида серы на Pt/CBK показал, что коэффициент детерминации R² равен 0,96, а критерий Фишера составляет 88,5. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предложенная

модель адекватно описывает экспериментальные данные. С учетом весьма малых абсолютных значений концентраций эти величины находятся в пределах, сопоставимых с погрешностью экспериментальных данных.

Предполагается, что в смеси CO, NO и C₃H₈ и газ-разбавитель (воздух или азот) происходят следующие реакции:



Для создания кинетической модели восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном выбран подход, основанный на элементарных стадиях взаимодействия веществ, стационарные концентрации которых установлены экспериментально, и промежуточных поверхностных соединений.

Концентрации поверхностных соединений получены численным интегрированием по времени кинетических уравнений соответствующих стадий от исходного состояния катализатора до достижения стационарных значений всех поверхностных концентраций.

Кинетическая модель включает следующие особенности:

- рассматривается реакция как каталитического, так и гомогенного окисления пропана, что подтверждается данными экспериментов без катализатора, причем продуктом такого окисления может быть не только CO₂, но также и CO.

- хемосорбция NO на окисленных центрах происходит с образованием нитратных/нитритных комплексов [NO₂], которые могут напрямую взаимодействовать с CO с образованием N₂, CO₂ и восстановленных поверхностных центров. Это предположение принято на основании того, что NO восстанавливается лучше в присутствии кислорода, чем в анаэробной смеси. При высоких температурах (300-400 °C) нитратные/нитритные соединения неустойчивы, т.е. снижение степени превращения оксида азота при повышении температуры связано с разрушением нитратных комплексов.

По предложенной кинетической модели выведены кинетические уравнения для каждого компонента с учётом того, что процесс проходит в реакторе идеального вытеснения. Проведен расчёт кажущейся константы скорости с учётом массообмена.

$$u \frac{dc}{dl} = -kC_S \quad u \frac{dc}{dl} = -S_{y0}\beta(C - C_S)$$

Граничные условия: C(l = 0) = C₀

Степень использования η катализатора для реакции первого порядка и условно одномерного (плоского) образца рассчитывается:

$$\eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi}$$

где φ – модуль Тиле, величина, характеризующая влияние внутренней диффузии:

$$\varphi = d_T \sqrt{\frac{k_m \rho}{D}}$$

где d_T – толщина ткани, м; k_m – константа скорости реакции по массе, 1/с; ρ – плотность стеклоткани, кг/м³.

Влияние внешней диффузии оценивается коэффициентом массообмена:

$$\beta = \frac{ShD}{d_{эkv}^*}$$

Интенсивность массообмена определяет критерий Шервуда Sh:

$$Sh = A Re^m Sc^{\frac{1}{3}}$$

$$\text{При } Re < 80, \quad Sh = 2,95 \cdot Re^{0,31} Sc^{\frac{1}{3}}; \quad \text{при } Re > 80, \quad Sh = 0,84 \cdot Re^{0,59} Sc^{\frac{1}{3}}$$

С учётом полученных данных рассчитываются наблюдаемые константы скорости, по которым определены расчетные степени превращения компонентов:

$$k_n = \frac{1}{1/\beta S_{y0} + 1/\eta k_v}$$

$$x = 1 - e^{-k_n \tau}$$

Относительно поверхностных концентраций был использован метод квазистационарных концентраций. Через выраженные поверхностные концентрации выведены кинетические уравнения в дифференциальной форме для концентраций CO, NO и C₃H₈. Путём интегрирования для каждой точки по длине реактора была рассчитана концентрация промежуточных веществ в стационарном состоянии. Дифференциальные уравнения решались неявным методом второго порядка точности с использованием метода Ньютона. Для решения дифференциальных уравнений был использован язык программирования Julia.

Предложенная кинетическая модель включает в себя 12 реакций, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Кинетическая модель и скорости соответствующих реакций

Реакция	Скорость реакции	k, с ⁻¹	Ea, кДж/моль
[] + CO ↔ [CO]	K = [CO]/([] CO)	0,5	110
[] + NO → [O] + ½ N ₂	w ₂ = k ₂ [] NO	5,5	40
NO + [O] ↔ [NO ₂]	w ₃ = k ₃ NO [O]	1495	60
	w ₋₃ = k ₋₃ [NO ₂]	0,005	180
[NO ₂] + 2CO → 2CO ₂ + ½N ₂ + []	w ₄ = k ₄ CO [NO ₂]	344	27
CO + [O] → [] + CO ₂	w ₅ = k ₅ CO [O]	44	1,9
C ₃ H ₈ + 4[O] → 3[P] + [] + 4H ₂ O	w ₆ = k ₆ C ₃ H ₈ [O] ²	0,01	110
½O ₂ + [] → [O]	w ₇ = k ₇ [] O ₂	290	40
[P] + [O] → CO + 2[]	w ₈ = k ₈ [P] [O]	0,1	0,2
[P] + 2[O] → CO ₂ + 3[]	w ₉ = k ₉ [P][O]	0,55	10
C ₃ H ₈ + (7/2) O ₂ → 3 CO + 4 H ₂ O	w ₁₀ = k ₁₀ C ₃ H ₈ O ₂	0,1	10
C ₃ H ₈ + 5 O ₂ → 3 CO ₂ + 4 H ₂ O	w ₁₁ = k ₁₁ C ₃ H ₈ O ₂	35	90

где [] – свободный центр адсорбции;

NO, CO, C₃H₈, O₂ – концентрации оксида азота и монооксида углерода, пропана и кислорода, мольные доли;

[CO], [O] – поверхность катализатора, занятая адсорбированными CO и O; [P] – промежуточный продукт адсорбции пропана;

w_i – скорости соответствующей стадии;

k_i – константы скоростей реакций;

K – константа равновесия для обратимой реакции адсорбции CO.

Предложенная кинетическая модель обеспечивает хорошее описание экспериментальных данных (рисунок 9) и может быть использована для моделирования и оптимизации каталитических реакторов.

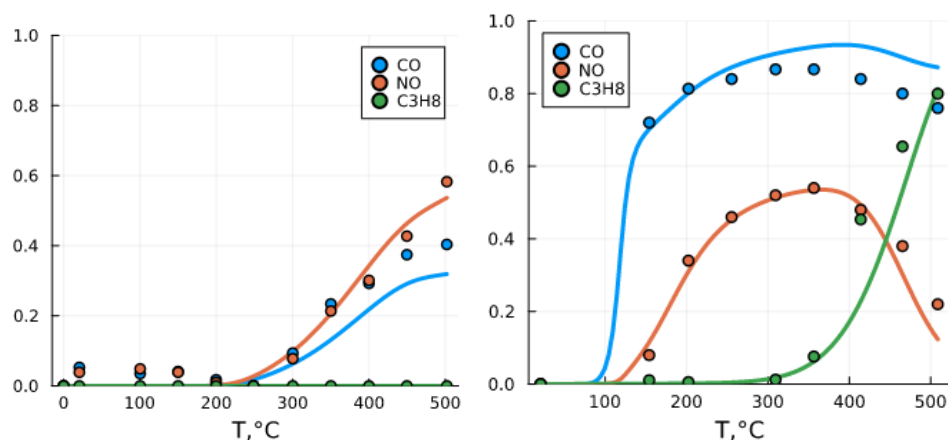


Рисунок 9 – Зависимость степени превращения CO, NO и C₃H₈ от температуры в бескислородной и кислородсодержащей смеси: точки – экспериментальные данные, линии – расчётные с учётом массообмена.

Среднее значение относительной погрешности составляет 13% для опыта в присутствии кислорода и 7,3% для бескислородного. Статистическая проверка адекватности предложенной модели восстановления NO монооксидом углерода и пропаном показала, что критерий Фишера 37,4, р-критерий $4,97 \cdot 10^{-11}$; коэффициенты детерминации в присутствии кислорода составляют 96,3%/94,7%/92,3% по CO/NO/C₃H₈ соответственно (средний по всем данным 94,5%) и без кислорода 87,7%/98,3% для CO/NO соответственно (средний 94,2%).

В пятой главе представлены результаты разработки теоретических основ процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ и очистки газовых выбросов от NO_x на основе стекловолнистых катализаторов с использованием кинетических моделей, предложенных в данной работе.

На угольных ТЭЦ эффективность золоочистки электрофильтрами в значительной степени зависит от электрофизических свойств золы. Введение в поток дымовых газов триоксида серы в малых количествах позволяет снизить электрическое сопротивление золы, тем самым улучшив эффективность электрофильтров.

В данной работе в качестве кондиционирующего агента рассматривается триоксид серы, полученный каталитическим окислением эндогенного диоксида серы. Каталитический картридж на основе Pt/CBK располагается в высокотемпературной зоне газотока (420-450°C) без создания отдельного реактора, перекрывая поперечное сечение газотока частично (рисунок 10). Перекрывание сечения газотока полностью может привести к проблемам с гидравлическим сопротивлением, а неконтролируемое количество триоксида серы может приводить к коррозии оборудования и газопроводов. Показано, что оптимальной структурой является каталитический картридж без гофрированных структурирующих элементов с высотой канала 5 мм. Площадь перекрытого сечения и протяженность каталитического слоя рассчитывается, исходя из количества SO₃, которое требуется для кондиционирования. В то же время, распределение газового потока между каталитическим блоком и свободным пространством газотока определяется равенством гидравлического сопротивления: $\Delta P_6 = \Delta P_{II}$.

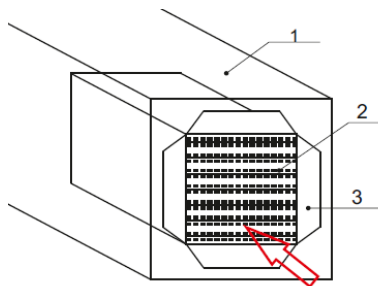


Рисунок 10 – Схема каталитической системы, расположенной в газоходе:

1 – газоход, 2 – каталитический картридж, 3 – лепестковое регулирующее устройство, стрелка – направление газового потока.

Для гидродинамического моделирования распределения газового потока в пространстве газохода и в картридже было использовано ПО COMSOL Multiphysics. Математическая модель учитывала гидродинамику, массоперенос и химическую реакцию окисления SO_2 на платиновом стекловолокнистом катализаторе.

Каталитический блок был представлен в виде пористой среды. Для расчета поля скоростей в свободном потоке применялись уравнения Навье-Стокса, для пористой среды – уравнения Бринкмана. Температура предполагалась постоянной – $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, поскольку адиабатический разогрев при окислении малого количества диоксида серы незначителен.

С учётом симметрии квадратного газохода моделирование выполнено на $1/8$ части его поперечного сечения, что обеспечило снижение вычислительных затрат и возможность применения более детальной расчётной сетки. В процессе моделирования проведено исследование влияния доли перекрытия поперечного сечения газохода (в диапазоне 10 – 65%) и протяжённости каталитического слоя на количество SO_3 и гидравлическое сопротивление системы.

В условиях непостоянства параметров газового потока и состава дымовых газов имеет большое значение управление концентрацией триоксида серы. Для этих целей каталитический картридж на входе оснащается специальным лепестковым устройством, которое путём изменения гидравлического сопротивления увеличивает/снижает поступление диоксида серы вместе с потоком, проходящим через каталитический блок, вследствие чего изменяется количество получаемого триоксида серы (рисунок 11). При моделировании лепестки рассматривались как непроницаемые для потока пластины нулевой толщины, установленные на входе каталитического блока. Управление потоком происходит путём изменения угла раскрытия лепестков. Под углом раскрытия лепестков понимается угол, образуемый плоскостью стенки каталитического картриджа и лепестком.

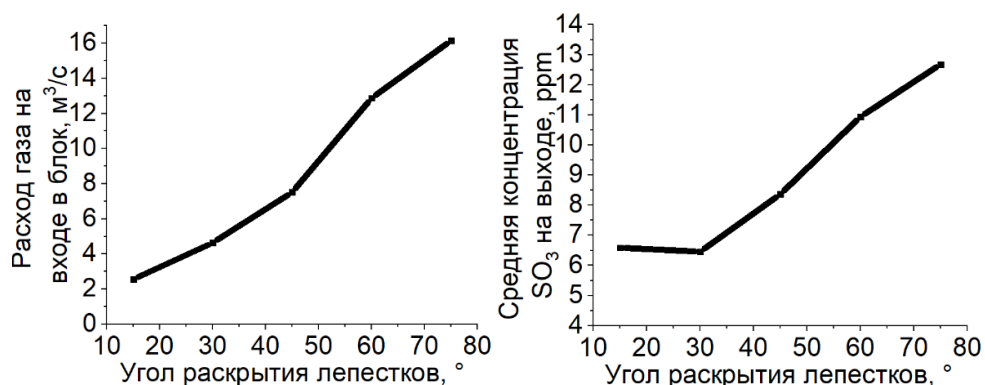


Рисунок 11 – Зависимость расхода газа на входе в блок и средней концентрации SO_3 от угла раскрытия лепестков.

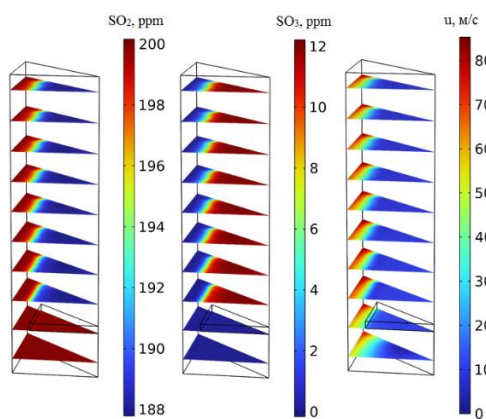


Рисунок 12 – Концентрации (в ppm) SO_2 , SO_3 и скорость газа (м/с) (слева-направо), наблюдаемые в газоходе и каталитическом картридже высотой 0,25 м и стороной 4,56 м (показана 1/8 площади сечения квадратного газохода).

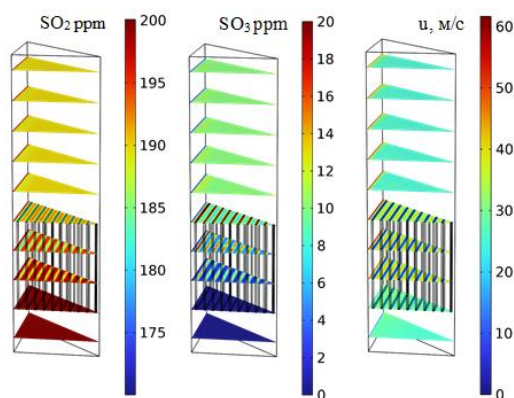


Рисунок 13 – Концентрации (в ppm) SO_2 , SO_3 и скорость газа (м/с) в 10 каталитических картриджах длиной 3 м и шириной 0,05 м

С использованием метода гидродинамического (CFD) моделирования подтверждена возможность регулирования количества триоксида серы и показано, что для кондиционирования дымовых газов типового угольного котла мощностью 300 МВт требуется каталитический слой объемом $5,2 \text{ м}^3$ (сторона каталитического картриджа 4,56 м, протяженность 0,25 м, загрузка Pt/CBK 370 кг), гидравлическое сопротивление которого находится на приемлемом уровне 410 Па (рисунок 12).

Для однородного распределения полученного серного ангидрида по потоку дымовых газов предложено расположение каталитических картриджей «зебрами», где свободное пространство чередуется с блоками небольшой площади сечения, что позволяет избежать градиентов концентраций в пристеночном пространстве газового тракта (рисунок 13).

При равном объеме загрузки оптимальны картриджи меньшей ширины за счёт обеспечения минимального гидравлического сопротивления при сопоставимой конверсии SO_2 . Расстояние между блоками и их количество выбрано из условия баланса между эффективностью кондиционирования и перепадом давления. Оптимальным является расположение 10 блоков толщиной 0,05 м на расстоянии 0,24 м, общий объем загрузки катализатора $15,5 \text{ м}^3$.

Несомненными преимуществами использования технологии кондиционирования дымовых газов триоксидом серы, полученным путём окисления эндогенного диоксида серы, с использованием структурированных картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов, размещенных непосредственно в газоходе, являются:

- Минимизация капитальных затрат за счёт отсутствия отдельного реактора окисления SO_2 и дополнительного оборудования;
- Независимость от сторонних кондиционирующих реагентов;
- Снижение содержания диоксида серы в выходящем потоке.

Следующая проблема, рассмотренная в настоящей работе, - это очистка газовых выбросов газовых ТЭЦ от оксидов азота. В связи с тем, что использование аммиака и его производных в роли восстановителя NO_x осложнено подбором необходимого количества восстановителя в условиях переменного состава газов и температур, проскоком аммиака и образованием промежуточных продуктов. В работе в качестве восстановителей рассмотрены вещества, входящие в состав дымовых газов, а именно оксид углерода (II).

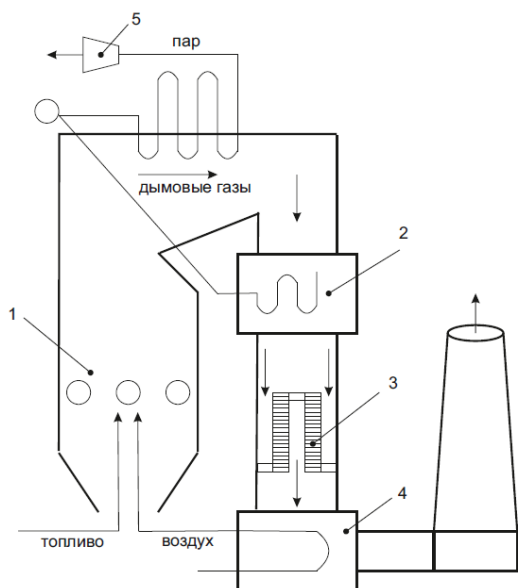


Рисунок 14 – Расположение каталитического слоя в газоходе ТЭЦ: 1 – котёл, 2 – экономайзер, 3 – каталитический слой, 4 – воздухоподогреватель, 5 – турбина.

С целью уменьшения перепада давления, создаваемого слоем катализатора, предложено следующее устройство каталитической системы. Призматические каталитические блоки квадратного сечения малой высоты располагаются слоями параллельно друг другу, при этом расстояния между слоями перекрываются заглушками в шахматном порядке. Таким образом, поток газа поступает в один вход вдоль газохода и вынужденно фильтруется через каталитический слой (перпендикулярно оси газохода) большого сечения и направляется в смежный проход между слоями. При этом каталитические картриджи расположены таким образом, чтобы обеспечивалось продольное течение потока, т.е. газовый поток проходит по каналам, образованным слоями, вдоль плоскости стеклоткани (рисунок 15).

В ходе моделирования установлено оптимальное количество и высота каталитических слоёв, расстояние между слоями, а также структура картриджа при которых достигается максимальная степень очистки газов при приемлемом гидравлическом сопротивлении каталитического слоя.

Зависимость степени превращения веществ от высоты канала и от числа каталитических слоёв показаны на рисунке 16. С увеличением количества каталитических слоёв и уменьшением высоты канала увеличивается степень очистки по каждому компоненту за счёт уменьшения эквивалентного гидравлического диаметра канала и улучшения параметров внешнего массообмена в картридже.

Для разработки технологической схемы восстановления NO_x анализируется вариант, в котором каталитический слой устанавливается в газовый тракт по пути следования дымовых газов от котла до дымовой трубы (рисунок 14).

При прохождении дымовых газов через катализатор происходят следующие процессы: NO восстанавливается до молекулярного азота монооксидом углерода; CO окисляется до CO_2 ; а недогоревшие углеводороды до CO_2 и H_2O . Для разработки технологических основ очистки газов от оксида азота была использована кинетическая модель, предложенная в данной работе, реализованная с помощью языка программирования Julia. За счёт низкой концентрации CO и NO в смеси процесс рассматривается как изотермический.

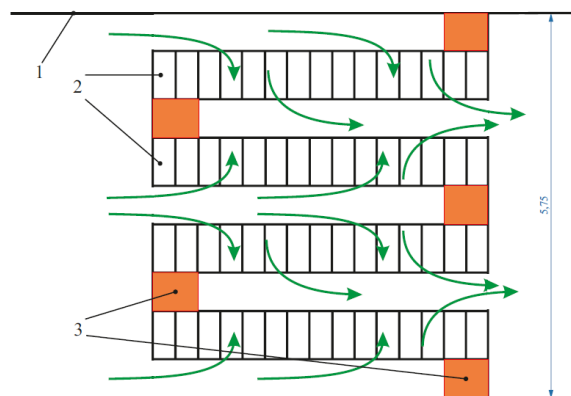


Рисунок 15 – Схема расположения каталитических слоёв в газоходе: 1 — корпус газохода, 2 — слой катализатора, 3 — заглушки, стрелки — направление газового потока.

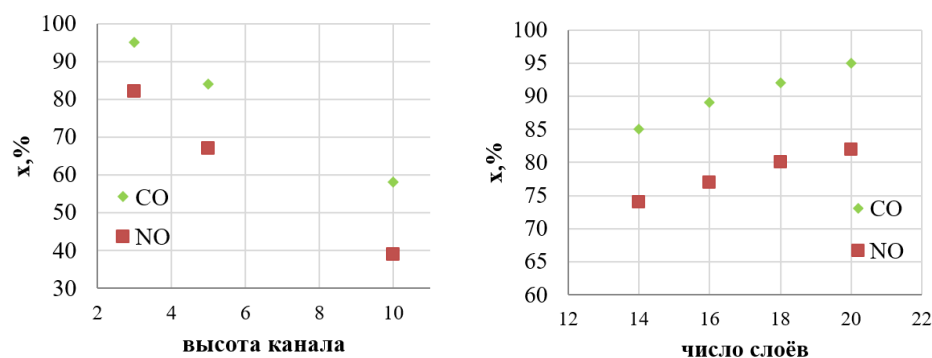


Рисунок 16 – Зависимость степени превращения CO и NO от высоты канала и количества каталитических слоёв.

Оптимальное соотношение степени очистки и гидравлического сопротивления обеспечивает каталитическая система, параметры которой представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Технологические параметры предложенного процесса очистки NO_x

Параметр	Значение
Количество каталитических слоёв, шт	20
Высота каталитического слоя, мм	160
Расстояние между слоями, мм	120
Высота каналов в картридже, мм	3
Протяженность каталитического слоя, м	7
Масса катализатора (Pt/CBK), кг	15257
Масса сетки в картриджах, кг	26075
Объем слоя, м^3	128
Гидравлическое сопротивление, Па	360
Потребление дополнительных реагентов	нет

В случае использования такой системы степень очистки газа от монооксида углерода – 95%, от оксида азота – 82%, а концентрации составляют: CO – 23 мг/м^3 , NO – 45 мг/м^3 (при начальных концентрациях CO 465 мг/м^3 , NO 250 мг/м^3).

Достигнуть наиболее эффективной очистки газов от оксидов азота можно сочетанием технологии нестехиометрического гомогенного сжигания и каталитической очистки. При таком сжигании газовое топливо подаётся в горелку, где окисляется потоком воздуха (Q_1), который подается в нестехиометрическом количестве, в результате чего происходит подавление образования термических и топливных NO_x , но при этом увеличивается содержание продуктов неполного окисления – монооксида углерода. Продукты горения смешиваются с дополнительным потоком воздуха (Q_2) при этом происходит охлаждение и насыщение газового потока кислородом. Далее полученный поток направляется в каталитический блок, конфигурация которого представлена в таблице 3, где происходит каталитическое окисление CO и недогоревших углеводородов (рисунок 17).

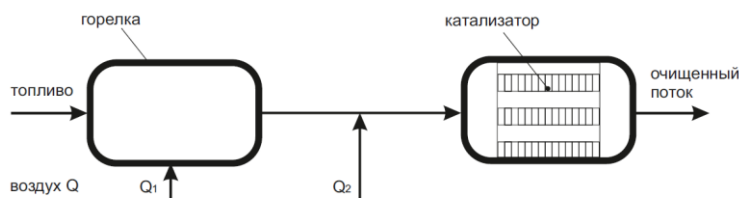


Рисунок 17 – Схема процесса комбинирования подавления образования оксидов азота и каталитической очистки.

Учитывая, что при нестехиометрическом сжигании образуется большое количество CO, а реакция окисления монооксида углерода экзотермична, температура на выходе из каталитического картриджа рассчитана с учетом адиабатического разогрева реакции окисления CO:

$$\Delta T_{ад} = \frac{Q \cdot C_0}{C_p}$$

Показано, что для катализатора, расположенного в зоне 250 – 400 °С, температура на выходе из каталитического картриджа с учётом адиабатического разогрева составит 390 – 470 °С.

Использование двухстадийного сжигания позволяет достичь степени очистки от CO – 98,9% и NO – 98%.

В заключении подведены итоги проведенного исследования, даны рекомендации о конфигурации каталитических слоёв и их характеристики для эффективного кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ и очистки выбросов газовых ТЭЦ от оксидов азота.

Основные выводы

1. Стекловолоконистые катализаторы на основе платины, приготовленные методом поверхностного термосинтеза, имеют высокую активность при низком содержании платины (0,022 – 0,058 мас.%) и уникально низкую температуру зажигания (~300°C) в реакции окисления SO₂ в SO₃ в сравнении с ванадиевыми стекловолоконистыми катализаторами. Pt/CBK проявляет большую активность в процессе восстановления NO с помощью CO и углеводородов по сравнению с Pt/Zr/CBK предыдущего поколения и CBK на основе оксидов марганца-церия и железа-ванадия. Конверсии CO и NO проходят через максимум в диапазоне температур 300 – 350°C, а с дальнейшим ростом температуры снижаются. Пропан окисляется при температурах выше 350°C с образованием CO и CO₂. Восстановление NO происходит преимущественно за счет CO, причем скорость восстановления резко возрастает в присутствии кислорода.

2. Скорость реакции окисления диоксида серы на платиновом CBK в избытке кислорода может быть описана уравнением первого порядка по концентрации SO₂ с кинетическими параметрами $k_0 = 1,47 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, $E_a = 65,9 \text{ кДж/моль}$. Кинетика восстановления оксида азота описывается с помощью кинетической модели, включающей в себя 12 стадий, ключевые из них: обратимая адсорбция NO на окисленных активных центрах с образованием нитрит-нитратных комплексов [NO₂] с их последующим восстановлением с помощью CO до молекулярного азота, окисление пропана поверхностным кислородом до поверхностного углеводородного интермедиата, который в дальнейшем окисляется до CO и CO₂, а также гомогенное окисление пропана до CO и CO₂.

3. Наибольшая активность наблюдается в картридже с продольным течением потока, структурированном гофрированной и плоской металлическими сетками, с использованием стеклоткани сатинового плетения, конверсии ключевых компонентов (CO, NO, C₃H₈) в котором в 1,5-2 раза выше, чем в картридже с поперечным течением потока.

4. Предложена технологическая схема кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы, полученным путём окисления диоксида серы, содержащегося в газовом потоке. Оптимальным является применение каталитических картриджей с высотой каналов 5 мм без гофрированных структурирующих элементов, частично перекрывающих сечение газотока в его высокотемпературной зоне (420 – 450°C). По данным моделирования, для обеспечения кондиционирования дымовых газов угольного котла мощностью 300 МВт потребуется каталитический слой объемом 5,2 м³, гидравлическое сопротивление которого находится на приемлемом уровне (400 Па). Показана возможность управления концентрацией SO₃ путём регулирования объема газа, проходящего через картридж катализатора, а также распределением SO₃ по объему потока.

5. Предложена конструкция каталитической системы для очистки дымовых газов газовых ТЭЦ от оксидов азота в виде параллельных слоев, состоящих из каталитических картриджей с высотой каналов 3 мм, с перекрытием проходов между слоями блоков заглушками в шахматном порядке. Наибольшая эффективность очистки газов (99% СО и 98% NO_x) достигается сочетанием технологии субстехиометрического гомогенного сжигания и каталитической очистки при использовании каталитической системы, состоящей из 20 каталитических слоев, высотой 160 мм и расстоянием между слоями 120 мм. Рекомендуемый температурный диапазон на входе в каталитический картридж составляет 350 – 400 °С, гидравлическое сопротивление системы не выше 300-500 Па.

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus или Web of Science:

1. **Golyashova K.**, Mikenin P., Elyshev A., Bobylev A., Matigorov A., Paukshtis E., Lopatin S., Zagoruiko A. Structured Catalytic Cartridges for SO₂ Oxidation in Flue Gases of Coal-Fired Powerplants. Chemical Engineering Journal. 2019. V.378. 122194:1-9.

2. **Golyashova K.**, Glazov N., Lopatin S., Zagoruiko A. Glass-Fiber Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by CO and Hydrocarbons. Catalysis Communications. 2023. V.183. 106765:1-11.

В российских изданиях из перечня ВАК РФ:

3. **Голяшова К.Е.**, Елышев А.В., Лопатин С.А., Загоруйко А.Н. Катализаторы на основе стекловолоконных носителей для очистки отходящих газов промышленных предприятий от оксидов азота. Экология и промышленность России. 2023. Т.27. №9. С.4-10.

4. **Голяшова К.Е.**, Загоруйко А.Н. Кинетика окисления диоксида серы на Pt/CBK. Башкирский химический журнал. 2025. №3. С.89-94.

5. **Голяшова К.Е.**, Зажигалов С.В., Загоруйко А.Н. Стекловолоконные катализаторы для управляемого кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы. Экология и промышленность России. 2025. Т. 29. №12. С. 15-21.

Патенты и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

6. **Голяшова К.Е.**, Загоруйко А.Н., Лопатин С.А. Способ химического кондиционирования дымовых газов. Номер: RU2825406C1, опубликован 26 авг. 2024 г., Заявка 2023130789 от 26 нояб. 2023 г.

7. **Голяшова К.Е.**, Глазов Н.А., Загоруйко А.Н. «kiNOx». Номер: RU2025691783, опубликован 18.11.2025 г., Заявка 2025690997 от 07.11.2025 г.