

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР

«ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА

СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

(ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА СО РАН, ИК СО РАН)

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**

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

2.6.13 – Процессы и аппараты химических технологий

Научный руководитель

д.т.н. Загоруйко Андрей Николаевич

Новосибирск – 2026

Содержание

Введение.....	4
1. Литературный обзор	13
1.1 Необходимость очистки дымовых газов объектов энергетики.....	13
1.2 Методы очистки газов ТЭЦ.....	17
1.2.1 Очистка от золо-пылевых частиц	17
1.2.2 Очистка газов от диоксида серы.....	20
1.2.3 Очистка газов от оксидов азота	23
1.3 Катализаторы восстановления оксидов азота.....	26
1.3.1 Катализаторы NH_3 – СКВ	26
1.3.2 Катализаторы CO – СКВ.....	27
1.3.4 Требования к катализаторам	31
1.4 Носители катализаторов	31
1.5 Стекловолоконистые катализаторы.....	33
1.6 Методы приготовления СВК.....	34
1.6.1 Метод, включающий стадию выщелачивания	34
1.6.2 Метод поверхностного термосинтеза.....	35
1.7 Способы организации слоёв стекловолоконистых катализаторов	36
1.8 Катализаторы окисления диоксида серы	38
1.9 Выводы по литературному обзору	41
2 Методы экспериментального исследования	45
2.1 Объект исследований.....	45
2.1.1 СВК на основе платины, синтезированные методом поверхностного термосинтеза.....	45
2.1.2 Pt/Zr/СВК.....	45
2.1.3 Образцы на основе оксидных систем.....	45
2.2 Методики физико-химического охарактеризования СВК.....	46
2.2.1 Метод сканирующей электронной микроскопии	47
2.2.2 Метод синхронного термического анализа	47
2.2.3 Метод атомной спектроскопии	48
2.2.4 Метод низкотемпературной адсорбции азота.....	48
2.3. Исследование активности катализаторов на лабораторной установке	48
2.3.1 Описание лабораторной установки	48
2.3.2 Методика проведения эксперимента.....	50
2.4 Структура каталитических картриджей.....	51
2.4.1 Продольное и поперечное направления течения реакционной смеси	51
2.4.2 Структурирующие элементы	52
2.4.3 Типы плетения ткани	52
3 Обсуждение результатов	54

3.1 Физико-химические характеристики образцов	54
3.1.1 Pt/CBK	54
3.1.2 V/CBK.....	56
3.1.3 Mn-Ce/CBK и Fe-V/CBK	57
3.2 Результаты испытаний активности образцов	58
3.2.1 Активность образцов в окислении диоксида серы.....	58
3.2.2 Активность образцов в восстановлении NO _x	59
3.2.3 Влияние метода синтеза на активность CBK.....	63
3.2.4 Влияние направления движения потока на активность CBK.....	66
3.2.5 Влияние структурирующих элементов на активность CBK	68
3.2.6 Влияние типа плетения ткани на активность CBK	68
3.3 Сравнение активности стекловолокнистых катализаторов с литературными данными	69
4 Кинетическая модель	72
4.1 Кинетическая модель окисления диоксида серы	72
4.2 Расчёт кинетики окисления диоксида серы с учётом массообмена	74
4.3 Кинетическая модель восстановления оксида азота.....	81
4.3.1 Выбор кинетической модели.....	81
4.3.2 Определение кинетических параметров модели	86
5 Разработка технологических основ очистки газовых выбросов.....	94
5.1 Кондиционирование дымовых газов угольных ТЭЦ и его аппаратное оформление	94
5.1.1 Выбор структуры каталитического слоя.....	97
5.1.2 Расположение каталитического слоя в газоходе	101
5.1.3 Рекомендуемые конфигурации каталитического слоя и их характеристики	114
5.1.4 Сравнение технологий кондиционирования дымовых газов.....	115
5.2 Очистка газовых выбросов от оксидов азота.....	118
5.2.1 Общая конфигурация процесса восстановления оксидов азота	119
5.2.2 Двухстадийное сжигание.....	125
5.2.3 Рекомендуемые конфигурации каталитического слоя и их характеристики	129
5.2.4 Сравнение технологий восстановления оксидов азота	131
Заключение	133
Основные выводы	135
Список библиографических ссылок	137
Благодарности.....	151

Введение

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. По оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), последствия, связанные с воздействием загрязненного воздуха, приводят к смерти 7 миллионов человек ежегодно. 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 дымовых газов 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. Введение дополнительного SO_3 в газовый поток также является существенным недостатком, поскольку угольные электростанции являются крупнейшим источником выбросов серосодержащих соединений. 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.

Последние годы наблюдается динамика снижения выбросов твердых веществ за счет перехода от угольного топлива к газовому, при сжигании которого не образуются зола и диоксид серы. При этом 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. Для применения в дымовых газах угольных ТЭЦ следует учитывать работоспособность в запыленных потоках. По этим причинам для процессов очистки выбросов стационарных источников неприменимы слои гранулированных катализаторов. 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. Основными препятствиями использования каталитической очистки являются высокая стоимость катализаторов и сопутствующего оборудования, сложность размещения оборудования в масштабах существующих предприятий, а также чувствительность керамических носителей к изменению температур. При введении аммиака в газовый поток требуется тщательно соблюдать температурный диапазон и соотношение NH_3/NO_x , поскольку недостаточное количество восстановителя приводит к неудовлетворительной эффективности процесса, а избыток – к проскоку аммиака и образованию побочных продуктов, например сульфата аммония. Контроль рабочих параметров NH_3/NO_x усложняется в условиях непостоянства состава дымовых газов и внешних условий. Помимо этого, использование аммиака сопряжено с необходимостью установки оборудования для хранения и впрыска аммиака/его производных в газовый поток, что увеличивает капитальные затраты.

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. Выбор подходящего катализатора способен сделать СО-СКВ и НС-СКВ действенным и селективным способом восстановления оксидов азота, а разработка оптимальной технологии позволит наиболее эффективно применять катализаторы и очищать газы.

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.

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 т.д. 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 т.д. 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. Благодаря комплексу характеристик, таких как низкое содержание активного компонента, термическая стойкость, механическая прочность и гибкость, стекловолокнистые катализаторы, 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 накоплен значительный опыт в использовании стекловолокнистых катализаторов в процессах очистки газовых выбросов от летучих органических соединений, монооксида углерода, хлорорганических соединений, углеводородов. В диссертационной работе С.В. Ванага исследованы стекловолокнистые 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 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 стекловолоконистых 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) стекловолоконистых 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 стекловолоконистом 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 CO_2 , а также гомогенное окисление пропана до CO и CO_2 .

Теоретическая значимость работы

Представленные в настоящей работе результаты позволяют расширить теоретический базис представлений о физико-химических закономерностях процессов окисления SO_2 и

восстановления NO с помощью CO и C₃H₈ на стекловолокнистых 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 стекловолокнистых 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 стекловолокнистый носитель напылением.

Для изучения физико-химических свойств образцов применялись: сканирующая электронная микроскопия, синхронный термический анализ, атомная спектроскопия, 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 стекловолокнистых 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 перекрытии, 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 СО/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 ПО.

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 объём работы

Диссертационная работа включает в себя введение, пять глав, заключение, список литературы. Диссертация изложена на 151 странице, содержит 65 рисунков, 28 таблиц, 154 наименования библиографического списка.

1. Литературный обзор

1.1 Необходимость очистки дымовых газов объектов энергетики

Промышленное развитие, урбанизация, увеличение численности населения и необходимость удовлетворения его нужд приводят к постоянному росту производства электроэнергии. По данным 2022 года в мире было произведено более 25000 ТВт·ч [1], а в России 1131 ТВт·ч [2].

Крупнейшим источником электроэнергии в мире является ископаемое топливо: уголь, дизельное топливо, бензин и керосин. Несмотря на интенсивное развитие атомной и альтернативной энергетики, доля электроэнергии в мире, выработанной при сжигании углеводородного топлива, составляет около 60%, при этом на уголь приходится около 35% [1, 3]. В структуре генерирующих электроэнергию мощностей России преобладают тепловые электростанции (ТЭС), доля которых в суммарной установленной мощности ЕЭС России на 2023 год составляет 66,14%, АЭС – 11,98%, ГЭС – 20,26%, ВЭС – 0,83%, СЭС – 0,79%. Распределение ТВт электроэнергии по источникам показано на рисунке 1.1.

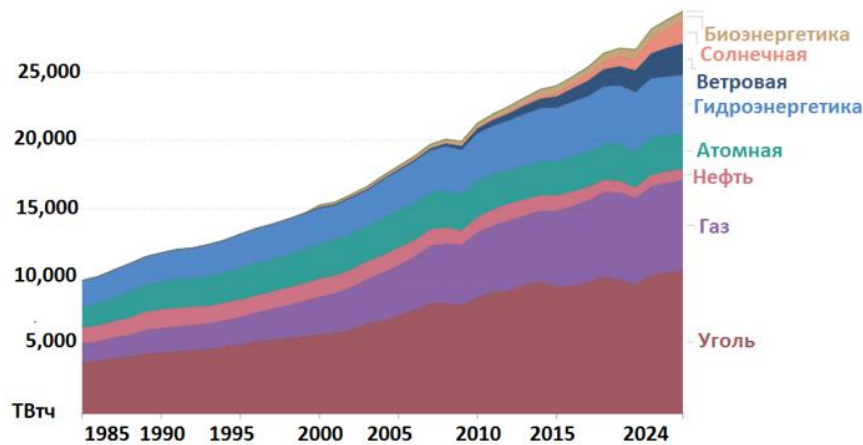


Рисунок 1.1 – Производство электроэнергии в мире с 1985 – 2024 годы.

Потребление угля в 2022 году выросло на 3,3% до 8,3 млрд тонн, установив новый рекорд [4]. Крупнейшими потребителями являются Китай (50,5%), Индия (11,3%), США (8,5%), Германия и Россия (по 3%) [5].

В России преобладает газовое топливо, однако в Сибири и на Дальнем Востоке используется в основном уголь. Практически 70% отечественных генерирующих мощностей приходится на тепловые электростанции, при этом 80% из них являются угольными [6, 7].

Валовый выброс загрязняющих веществ в России 2 – 2,5 млн. тонн, причем 40% составляют выбросы ТЭС Сибири и восточных регионов [7].

Запасы нефти и природного газа весьма ограничены в сравнении с запасами твердого топлива, что указывает на более перспективное применение угля в энергетике. Углеродное топливо является эффективным, дешевым и достаточно доступным. Однако при его использовании особенно остро встает вопрос защиты окружающей среды [8]. Значительный вред наносят выбросы веществ, которые образуются в результате сжигания ископаемого топлива: оксиды азота, диоксид серы, частицы летучей золы (2,5 – 10 мкм), монооксид углерода, углекислый газ, летучие органические соединения [9, 10]. В зависимости от типа угля, который сжигается на ТЭЦ России, концентрации летучей золы и диоксида серы варьируются достаточно в широких пределах: от 12720 до 81390 мг/м³ для золы и от 620 до 7260 мг/м³ для SO₂ [11]. По данным Росприроднадзора [12], выбросы загрязняющих веществ стационарными источниками при сжигании топлива для выработки электроэнергии и тепла составляют около 30% всех выбросов. Количество выбросов основных загрязняющих веществ показано в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Выбросы основных загрязняющих веществ стационарными источниками при сжигании топлива в период с 2017 – 2023 год [12].

	2017	2019	2021	2023
твердые вещества, тыс. т	911	798	782	773
диоксид серы, тыс. т	1 254	1 143	997	988
оксид углерода, тыс. т	1 251	1 180	1 332	1 304
оксид азота (в пересчете на NO ₂), тыс. т	1 163	1 088	1 163	1 202

Нужно отметить, что, несмотря на рост энергопотребления и потребления ископаемого топлива, объём выбросов загрязняющих веществ снижается. Это связано, во-первых, с изменением структуры генерирующих мощностей: переход с угля и жидкого топлива на природный газ; во-вторых, осуществление модернизации и эксплуатационно-наладочных мероприятий, которые обеспечивают оптимальные режимы горения топлива и, соответственно сокращают выбросы загрязнителей.

Переход на газ и современная тенденция поиска альтернативного топлива и переработки отходов в энергию направлены на снижение выбросов взвешенных частиц, диоксида серы, углеводородов [13], однако для очистки газов от оксидов азота по-прежнему требуется системы очистки и методы подавления образования оксидов азота [14].

По оценкам Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), последствия, связанные с воздействием загрязненного воздуха, приводят к смерти 7 миллионов человек ежегодно [15].

Особую опасность представляет летучая зола размером 2,5 мкм (PM_{2,5}). Из-за малого размера тонкодисперсные частицы способны проникать через дыхательные пути в легкие и кровеносную систему, повышая вероятность развития сердечно-сосудистых патологий, новообразований, нарушения мозгового кровообращения и заболевания органов дыхания. Более крупные твердые частицы 2,5 – 10 мкм (PM_{2,5 - 10}) создают смог и пыль, раздражающие глаза, нос и горло [15].

Оксиды азота и диоксид серы влияют на функции легких, раздражают дыхательные пути, вызывая развитие хронических респираторных заболеваний. SO₂ и NO_x, взаимодействуя с кислородом и парами воды в атмосфере, образуют кислоты. Эти кислотные осадки приводят к коррозии строительных конструкций, закислению почвы и гидросферы, что наносит существенный вред экосистемам. Помимо этого, оксиды азота способствуют образованию фотохимического смога [16].

Монооксид углерода (CO) оказывает токсичное действие на организм человека, связываясь с гемоглобином крови с образованием карбоксигемоглобина. Это соединение снижает кислородтранспортную функцию крови, что вызывает гипоксию тканей и негативно воздействует на сердечно-сосудистую систему, центральную нервную систему, проявляясь, в том числе, и головными болями [16].

Вопрос о сокращении выбросов активно прорабатывается во всем мире, при этом вводятся более строгие нормативы на предельно допустимые концентрации веществ в воздухе. Показательным примером государства, в котором активно растёт энергопотребление и ужесточается политика экологического законодательства, является Китай. Так, по «Стандарту выбросов загрязняющих веществ в воздух для тепловых электростанций GB13223–2011», обнародованном в 2011 году, концентрация выбросов NO_x угольных котлов должна быть ниже 100 мг/м³, а после 2016 года с внедрением угольных электростанций со «сверхнизким уровнем выбросов» – концентрация выбросов NO_x в дымовых газах до 35 мг/м³ [17]. Подобное снижение содержания загрязняющих веществ возможно только при должном развитии технологий очистки выбросов.

В России политика природоохранного законодательства достаточно мягкая. Нормы выбросов различными предприятиями регламентируются ГОСТом 50831-95 [18], данные приведены в таблице 1.2. В 2022 году Росстандарт принял справочный документ ИТС 38-2022 «Наилучшие доступные технологии» для добровольного применения в России с 1 марта 2023 года. Данный документ подразделяет оборудование по возрасту и, исходя из этого,

устанавливает нормы выбросов загрязняющих веществ. По задумке это даст возможность энергогенерирующим компаниям постепенно модернизировать оборудование [19].

Таблица 1.2 – Нормы удельных выбросов на ТЭС [18]

ТЭС, введенные с 1 января 2001 г					
Тепловая мощность котлов, МВт	Топливо	Твердые частицы, мг/м ³	Оксиды серы, мг/м ³	Оксиды азота, мг/м ³	Монооксид углерода, мг/м ³
До 299	Твердое топливо всех видов	150 – 250	700 – 950	300 – 640	300 (жидкое шлакоудаление), 400 (твердое шлакоудаление)
	газ	-	-	125	300
	мазут	-	700 – 950	250	300
300 и более	Твердое топливо всех видов	50 – 150	700	300 – 570	300 (жидкое шлакоудаление), 400 (твердое шлакоудаление)
	газ	-	-	125	300
	мазут	-	700	250	300
ТЭС, введенные до 31 декабря 2000 г					
Тепловая мощность котлов, МВт	Топливо	Твердые частицы, мг/м ³	Оксиды серы, мг/м ³	Оксиды азота, мг/м ³	Монооксид углерода, мг/м ³
До 299	Твердое топливо всех видов	150 – 500	2000 ($S_{пр}$ менее 0,045) 3500 ($S_{пр}$ более 0,045)	320 – 640	300 (жидкое шлакоудаление), 400 (твердое шлакоудаление)
	мазут	-		250	300
	газ	-	-	125	300
300 и более	Твердое топливо всех видов	100 – 400	2000 ($S_{пр}$ менее 0,045) 3000 ($S_{пр}$ более 0,045)	370 - 700	300 (жидкое шлакоудаление), 400 (твердое шлакоудаление)
	мазут	-		250	300
	газ	-	-	125	300

Поскольку среди энергогенерирующих объектов преобладают «старые» предприятия (95% отечественных угольных котлов и 92% газовых котлов были введены в эксплуатацию до 31 декабря 2000 г. [19]), проектирование данных объектов не подразумевало реализацию средств очистки газовых выбросов, помимо золоуловителей. Для них установлены наименее жесткие нормативы, что и определяет экологические характеристики действующих предприятий.

Подобное положение дел требует разработки/модернизации систем очистки газовых выбросов объектов энергетики. Далее будут рассмотрены технологии, которые применяются для удаления наиболее опасных загрязняющих веществ.

1.2 Методы очистки газов ТЭЦ

Современные технологии снижения негативного воздействия включают в себя подавление образования оксидов серы и азота в топке котла при сжигании топлива, удаление золо-пылевых частиц и прочих загрязняющих веществ из потока непосредственно после котла [19].

1.2.1 Очистка от золо-пылевых частиц

Дымовые газы содержат в себе пыль, сажу и дым. При сжигании угля минеральная часть переходит в летучую золу, а недогоревший остаток остается в топке и выводится в виде шлака, не попадая в атмосферу. Твердые частицы могут быть различного размера 0,1 – 10 мкм: ультрамелкие $PM_{0,1}$, мелкие $PM_{2,5}$ и относительно крупные PM_{10} [21]. По содержанию зольности топлива угли можно разделить на малозольные (<10 %), средnezольные (10 – 20 %) и высокозольные (> 20 %). Количество и состав летучей золы варьируется от 15 до 70 г/м³ в зависимости от композиции угольного месторождения [11]. Зола уноса состоит из SiO_2 45 – 65%; Al_2O_3 20 – 35%; Fe_2O_3 5 – 15%, а также CaO 2 – 5%, MgO 0,5 – 1,2%, Na_2O 0,4 – 1,4%, K_2O 0,4 – 4 % [22]. Например, на Новосибирских ТЭЦ используется в основном бурый уголь Канско-Ачинского бассейна, зольность которого 12%, что соответствует содержанию твердых частиц около 30 г/м³ [23, 24].

Нормативы выбросов твердых частиц различны в зависимости от мощности котлов и срока ввода их в эксплуатацию. В соответствии с ГОСТом 50831-95 [18], выбросы золы котлов мощностью менее 300 МВт должны составлять 150 – 250 мг/м³ и котлов более 300 МВт 50 – 150 мг/м³. Согласно более строгим Европейским стандартам, уровень выбросов летучей золы в атмосферу не должен превышать 10 – 20 мг/м³ [25]. В Китае после 2014 года введены сверхнизкие выбросы (ultra-low emission), которые требуют сокращения выбросов твердых частиц до 10 мг/м³ [26].

Для очистки газов от твердых частиц используются инерционные пылеуловители (циклоны, мультициклоны), электроосаждение, мокрые скрубберы, рукавные фильтры и т.д. В России угольные котлы малой и средней мощности оборудованы мультициклонами, а мощностью 150 МВт и более электростатическими фильтрами. Данную технологию начали внедрять ещё в 1970 годах, но на сегодняшний день оборудование устарело и потеряло свою

эффективность [27]. Доля золоуловителей на ТЭЦ России: скрубберы с летучей золой 42,9%; эмульгаторы 5,4%; электрофильтры 27,8%; рукавные фильтры 1,5%; мультициклоны 22,4%. По данным опроса [19], проведенного среди 345 тепловых электростанций, введенных в эксплуатацию до 31 декабря 2000 года, на более чем 80 объектах выбросы золы превышают технологические показатели. С учётом того, что в данном исследовании было опрошено порядка 40% действующих угольных ТЭЦ, реальное количество объектов, выбросы которых не соответствуют нормам, в 2 – 2,5 раза больше, то есть 160 – 200 золоуловителей требуют внимания и модернизации.

В литературе описаны варианты модернизации/объединения существующих технологий и улучшения эффективности работы систем пылеочистки. Например, мокрый электрофильтр, объединяющий в себе электрофильтр с мокрой системой очистки [28]; циклонный электрофильтр, где электростатическое поле внутри циклона [29] или нескольких циклонов [30] увеличивает эффективность очистки; или сочетание электроциклона с мокрой системой очистки [31].

Также существуют технологии предварительной обработки газового потока, позволяющие повысить степень очистки газа от твердых частиц электрофильтрами. Эффективность очистки от летучей золы в значительной степени зависит от её физико-химических свойств, которые формируются в процессе сгорания и зависят от типа угля, параметров котла и условий сгорания [32, 33]. Высокое сопротивление летучей золы усложняет процесс ее поляризации, осаждения и дальнейшего удаления с осаждающих электродов ЭСФ. Низкая электрическая проводимость золы провоцирует образование эффекта «обратной короны» (из-за перезарядки частиц и снижения напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве) в электрофильтре. Снизить электрическое сопротивление золы можно благодаря технологии кондиционирования дымовых газов [34]. При введении в дымовые газы небольших количеств различных химических веществ происходит их адсорбция или конденсация на поверхности золы, что приводит к повышению поверхностной проводимости. В качестве добавок используется водяной пар [35], аммиак [36] или триоксид серы [37]. На рисунке 1.2 приведена зависимость скорости дрейфа золо-пылевых частиц (с увеличением скорости дрейфа эффективность золоулавливания увеличивается) в зависимости от количества различных кондиционирующих агентов.

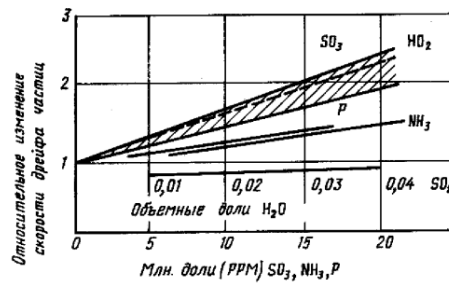


Рисунок 1.2 – Зависимость скорости дрейфа частиц от количества различных кондиционирующих агентов.

Особенно эффективным кондиционирующим агентом является SO_3 в количестве 10 – 20 ppm. Известны различные технологии кондиционирования дымовых газов: впрыском серосодержащих веществ в газовый поток; окислением диоксида серы из газового потока в триоксид серы в отдельном каталитическом реакторе, куда отводится часть потока [38]; окисление SO_2 из дымовых газов посредством установки каталитической системы в пространстве газохода [39]. Промышленное применение нашли отдельные установки кондиционирования дымовых газов, например, технология компании wahlco [40], pentol [41]. Общий состав и принцип работы такой установки показаны на рисунке 1.3.

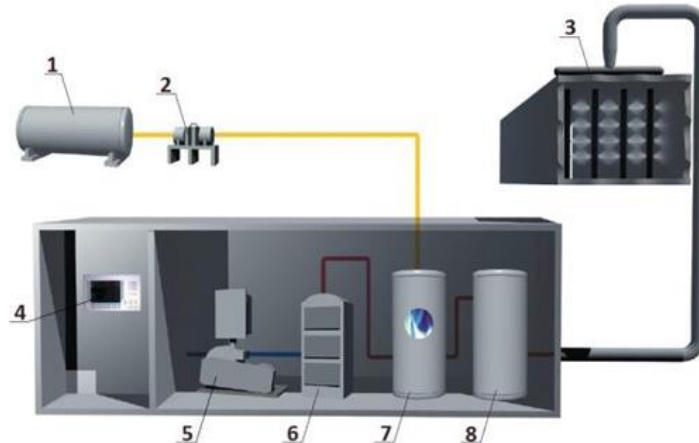


Рисунок 1.3 – Схема установки получения SO_3 для кондиционирования дымовых газов [41]: 1 – резервуар с серой, 2 – насосы, 3 – дымоход, 4 – блок конвертера, 5 – воздуходувка, 6 – воздухоподогреватель, 7 – горелка, 8 – катализатор.

Сера из отдельного резервуара подается в горелку, откуда полученный диоксид серы поступает в отдельный реактор, где происходит его каталитическое окисление. Однако создание даже такой относительно несложной системы требует установки вспомогательного оборудования: системы дымоходов, насосов, теплообменников, горелки и самого каталитического реактора. Помимо этого, требуется постоянная закупка и обеспечение

хранения серы. Как следствие, на установку системы кондиционирования дымовых газов требуются значительные капиталовложения. Кроме того, поскольку для кондиционирования дымовых газов нужна установка малой производительности по триоксиду серы, требуется небольшой каталитический реактор. Известно, что для малых реакторов характерны высокие тепловые потери, соответственно, для такого применения требуется катализатор, обладающий активностью в низкотемпературной зоне, а также устойчивостью к перепаду температур.

Помимо вышеописанной технологии с отдельной установкой, существуют варианты получения оксида серы (VI) каталитическим окислением из оксида серы (IV), который находится в отходящих газах. Ключевым преимуществом технологии окисления эндогенного диоксида серы является существенное сокращение капитальных затрат за счёт минимизации строительного-монтажных работ и отсутствия потребности в дополнительном сырье. Стоит заметить, что при использовании сернистого ангидрида из газового потока, его количество на выходе уменьшается, а в случае введения дополнительного количества серосодержащих соединений концентрация увеличивается. Уменьшение диоксида серы – немаловажное преимущество, поскольку угольные электростанции являются крупнейшим источником выбросов серосодержащих соединений. При этом значимым вопросом является возможность управление концентрацией триоксида серы. Избыточное количество триоксида серы ведет к коррозии газоходов и оборудования и образованию аэрозоля серной кислоты, а недостаток – к неудовлетворительной эффективности кондиционирования дымовых газов.

Причем следует подчеркнуть, что для реализации процесса в газоходе требуется выбор каталитической системы и способ её размещения, удовлетворяющие таким техническим требованиям, как компактность катализатора, приемлемый перепад давления в каталитическом слое, а также высокая активность катализатора. В главе 1.8 рассматриваются наиболее эффективные каталитические системы окисления SO_2 в SO_3 , а также проанализированы возможности их применения для кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ.

1.2.2 Очистка газов от диоксида серы

Образование SO_2 в выхлопных газах связано с окислением серосодержащих соединений топлива. В газовом топливе соединений серы нет, а в твердом они присутствуют в виде сульфатов ($-\text{SO}_4$) минеральной части, колчедана и в составе органических молекул. Количество соединений серы зависит от вида топлива, например в угле доля серы колеблется от 0,2 до 11 масс.%. В процессе горения топлива серосодержащие соединения окисляются до SO_2 . Соответственно, один из способов сокращения выбросов диоксида серы – сжигание низкосернистого топлива, например, природного газа, однако переход на такое топливо

зачастую экономически невозможен [42]. Удалить серу из угля возможно химическими (воздействие щелочью), физическими (разделение на основании различной плотности), биологическими (воздействие бактерий, поглощающих серу) методами [43]. Однако полное удаление серы из топлива затруднительно с технической и экономической точки зрения.

В мире в год выбрасывается 190 млн. тонн диоксида серы, причем основная часть выбросов приходится на энергетический комплекс (рисунок 1.4) [44]. По данным статистики за 2020 год отечественными ТЭС в атмосферу было выброшено 750 000 тонн оксида серы (IV), причем 98% выбросов были произведены угольными котлами [19].

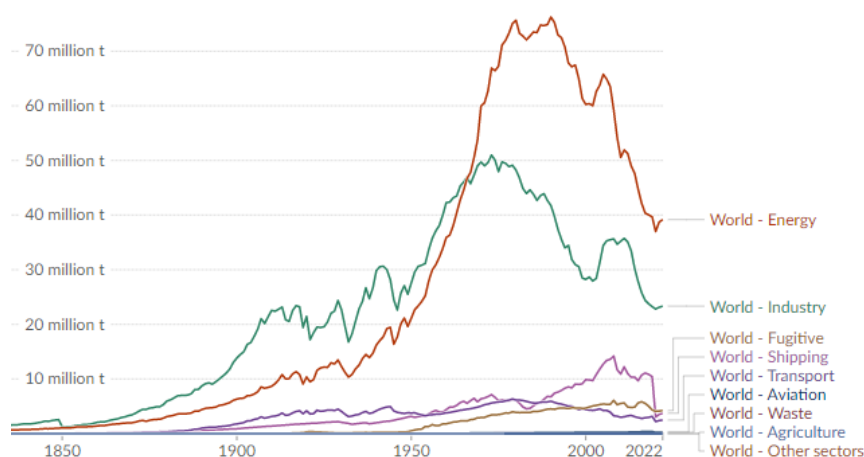


Рисунок 1.4 – Распределение выбросов SO₂ в мире по секторам

Очистка газов от SO₂ в промышленности наиболее часто осуществляется с использованием методов, в основе которых лежит: 1) сорбция твердыми веществами (цеолиты, смолы, активированный уголь) и жидкими веществами (малолетучие органические жидкости); 2) химическое связывание с образованием регенерируемых и нерегенерируемых соединений; 3) каталитические методы.

В промышленности распространены сухие и мокрые сорбционные методы с использованием сорбентов на кальций-натриевой основе, например известняка CaCO₃ либо гидроксида кальция Ca(OH)₂, либо извести, обогащённой магнием. В результате образуется полезный побочный продукт – гипс (CaSO₄·2H₂O либо CaSO₄·0,5H₂O), который находит дальнейшее коммерческое применение [45].

Наиболее распространенным способом удаления SO₂ в мировой практике является известняково-гипсовой десульфуризации благодаря её высокой эффективности удаления диоксида серы (степень очистки 92 – 98%), широкой доступности природного известняка и производству ценного побочного продукта. Дымовые газы взаимодействуют с суспензией гидроксида или карбоната кальция с образованием гипса [46]. Несмотря на преимущества

технологии мокрой очистки, для данного процесса требуется большое количество воды, что приводит к образованию значительного количества сточных вод, которые необходимо утилизировать, либо вводить замкнутый цикл с участием воды, что увеличивает капиталовложения. Сорбция диоксида серы происходит при 50 – 70 °С, поэтому требуется охлаждение дымовых газов, а затем повторное нагревание для дальнейших процессов, что приводит к увеличению затрат энергии [47]. Таким образом, метод мокрой очистки является наиболее дорогостоящим среди всех способов обессеривания: стоимость 1 кВт энергии возрастает на 30 – 40 %, а себестоимость вырабатываемой энергии – на 15 – 20 % [27]. Увеличение стоимости связано с тем, что для удаления 1 тонны диоксида серы на угольной электростанции потребляется 1485 кВтч электроэнергии, 1,8 тонны известняка, 4,1 тонны пресной воды при этом образуется 3,2 тонны гипса, 2 м³ сточных вод и 0,73 тонны прямого выброса CO₂ [48].

Сухие адсорбционные методы в отличие от мокрой очистки более компактные, имеют более низкие эксплуатационные затраты, менее подвержены коррозии, однако они позволяют получить степень сероочистки 20 – 45%. В связи с этим, а также из-за большого расхода сорбента данный метод не нашел широкого применения; в основном его используют для котлов малой и средней мощности при сжигании топлива с низким содержанием серы [27].

Методы сероочистки могут быть реализованы в реакторах различного типа: в скрубберах, в псевдоожиженном слое, в реакторе с циркуляционным потоком и т.д [45, 46]. Данная работа посвящена каталитической очистке, поэтому более подробно этот материал рассматриваться не будет.

На сегодняшний день, к сожалению, ни одно Российское энергогенерирующее предприятие не оборудовано действующими системами десульфуризации [19]. Ситуация с сероочисткой в мире обстоит лучше. Согласно данным 2019 – 2020, в США 35% электростанций оборудованы скрубберами мокрой очистки известняком, 18% системами мокрой очистки и 16% системами сухой очистки с использованием извести, 6,1% системами с псевдоожиженным слоем, при этом 14% электростанций не имеют никакого оборудования для контроля загрязнения SO₂ [49]. В Китае на 93% электростанций установлены известково-гипсовые сорбционные системы, а на остальных аммиачные. Данные технологии позволили достичь значительного сокращения выбросов диоксида серы: по официальным данным их уровень составляет от 1,46 до 25,3 мг/м³ [50].

Реализация мероприятий по сероочистке затруднительна на «старых» отечественных котлах. Во-первых, капитальные и эксплуатационные затраты слишком высокие, за счёт чего сроки окупаемости могут превышать сроки службы остального оборудования; во-вторых,

возможны сложности с размещением дополнительных установок в существующие ограниченные масштабы [19].

1.2.3 Очистка газов от оксидов азота

Состав NO_x достаточно сложен и изменяется во времени. Под оксидами азота NO_x понимают смесь NO , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , N_2O . Из-за быстрого взаимодействия компонентов друг с другом и компонентами воздуха определить точное содержание определенного оксида невозможно. В дымовых газах основная часть (около 90%) приходится на монооксид азота NO . Остальное суммарное количество NO_x приводят в пересчете на NO_2 [51]. Образование термических NO_x связано с окислением N_2 , входящего в состав воздуха, атомарным кислородом при температурах более 1200 °С по радикально-цепному механизму. Быстрые оксиды азота появляются в результате реакции углеводородных радикалов с азотом, содержащимся в воздухе. Эти процессы происходят в основном при недостатке кислорода. Выход «топливных» NO_x , образовавшихся в результате окисления N-содержащих соединений в составе горючего вещества, определяется количеством данных соединений, температурой горения, коэффициентом избытка воздуха и способом сжигания топлива [52].

Один из способов сокращения выбросов оксидов азота заключается в регулировании процессов горения в топке. К таким мероприятиям относится изменение эксплуатации установок в печи (сокращение избытка воздуха в топке котла [53], снижение температуры горения, циркуляция дымовых газов [54], многоступенчатое сжигание, модификация горелок [55]), либо добавление влаги в высокотемпературную зону котла [56, 57]. Такие способы являются наиболее экономичными и имеют короткие сроки внедрения, способствуют снижению образования оксидов азота в газовых выбросах не более чем на 20 – 40% [58], однако их явно недостаточно для полного удаления NO_x [52, 56].

В отличие от способов технологического подавления выбросов оксидов азота процессы очистки отходящих газов позволяют более эффективно снижать выбросы NO_x . Наиболее широкое распространение получили метод селективного некаталитического восстановления (СНКВ) и метод селективного каталитического восстановления (СКВ). Данные технологии позволяют превращать NO_x в безвредные продукты, которые не требуется утилизировать [59].

Метод СНКВ заключается в некаталитическом превращении оксидов азота путём добавления восстановителей. Реагент, чаще всего аммиак или мочевины, вводится в место, где температура дымовых газов составляет от 760 °С до 1100 °С [60]. Преимущество данной технологии заключается в её простоте, легкости монтажа и использовании на существующем оборудовании, низких капитальных и эксплуатационных затратах, отсутствии катализатора и,

соответственно, проблем, связанных с его использованием. В последнее время чаще используются реагенты на основе мочевины (сухая мочевина, расплав мочевины или раствор мочевины), поскольку безводный аммиак является токсичным и требует строгих правил транспортировки, хранения и обращения [61]. Эффективность СНКВ сильно зависит от температуры, времени контакта, типа восстановителя, скорости впрыска реагента, распределения реагента в газовом потоке, концентрации кислорода и монооксида углерода. Теоретически эффективность некаталитического восстановления может достигать 90%, однако практическая эффективность составляет 25 – 75% в зависимости от вышеперечисленных факторов [62]. Важнейшей проблемой является поиск места впрыска с надлежащим температурным диапазоном для условий эксплуатации и нагрузок котла. При температурах дымовых газов ниже ожидаемого диапазона скорость реакции недостаточна для обеспечения полного использования реагента для значительного снижения выбросов NO_x . Также это приводит к проскоку аммиака, который взаимодействует с триоксидом серы с образованием сульфата аммония, что негативно сказывается на коррозии оборудования. Наоборот, чрезмерно высокие температуры (1250 К) дымовых газов приводят к окислению аммиачных соединений в реагенте, что ведёт к увеличению выбросов NO_x [63, 64]. В сравнении с реакциями СНКВ, селективное каталитическое восстановление NO_x протекает в более низком температурном диапазоне (230 °С и 450 °С) в зависимости от состава катализатора. В России метод СНКВ с использованием водного раствора карбамида апробирован на нескольких пылеугольных энергетических котлах (два котла Тольяттинской ТЭЦ и один котел Каширской ТЭЦ), в которых эффективность снижения NO_x составила 40–60 % [27].

Метод селективного каталитического восстановления (СКВ) основан на каталитическом восстановлении оксидов азота различными восстановителями. Впервые технология СКВ была применена на угольных электростанциях в Японии в конце 1970-х годов, а затем нашла широкое применение в Европе с середины 1980-х годов. Технология СКВ также стала применяться для очистки газов от NO_x котельных и промышленных предприятий, нефтеперерабатывающих заводов, в химической промышленности, а также на мусоросжигательных заводах. Использование систем СКВ в мобильных приложениях началось с судовых двигателей. Большой размер и установившиеся режимы работы морских установок сделали адаптацию стационарной технологии СКВ относительно простой. Первые установки СКВ были внедрены в 1989 и 1990 годах на корейских судах. Затем с середины 1990-х годов было проведено множество проектов по адаптации технологии СКВ для дизельных двигателей грузовых и легковых автомобилей [65]. Метод СКВ широко используется во всем мире, однако в России он внедрен только на ТЭЦ-27 Мосэнерго [27].

Существует три возможных конфигурации расположения системы СКВ, которые представлены на рисунке 1.5, для угольных котлов, зависящие от запыленности газовых потоков [63]. Монолитные блоки катализаторов имеют толщину стенки 0,5–0,6 мм и ширину каналов 3–4 мм для малозапылённых газов и большую толщину стенки (>1 мм) и более крупные каналы (7 мм) для дымовых газов с высоким содержанием пыли.

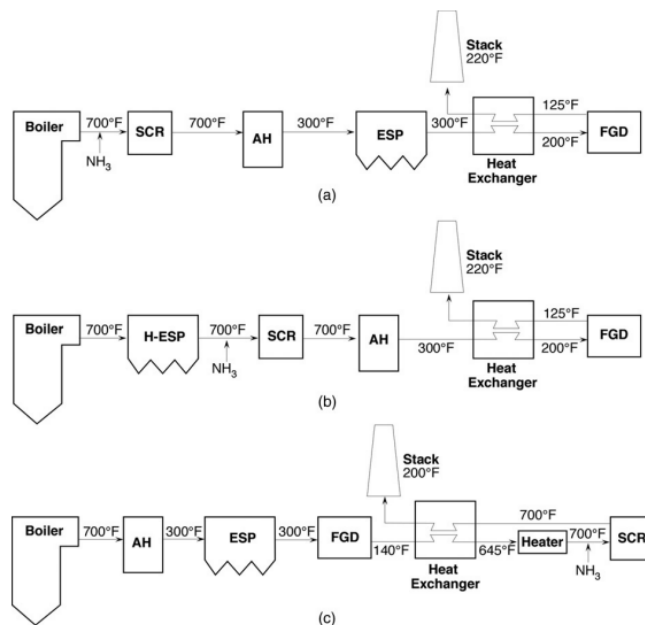


Рисунок 1.5 – Конфигурации систем СКВ для: (а) высокой запыленности, (б) низкой запыленности и (с) система хвостовой части [63].

В таблице 1.3 приведены преимущества и недостатки различных схем расположения реактора восстановления оксидов азота.

Таблица 1.3 – Расположение реактора СКВ

Расположение реактора СКВ	Применение	Преимущества	Недостатки
Перед устройством для удаления твердых частиц между экономайзером и подогревателем воздуха (схема а)	Газы с высокой запыленностью	- не требует повторного нагревания газового потока	- катализатор подвержен воздействию летучей золы и пыли - дезактивация катализатора от каталитических ядов
После устройства для удаления твердых частиц (схема б)	Газы с низким содержанием пыли	- катализатор не подвергается воздействию пыли и отравлению	- необходимость поддерживать оптимальную рабочую температуру, требуется установка специальных высокотемпературных золоуловителей, либо систем повторного нагрева

			дымовых газов.
После блока десульфуризации (схема с)	модернизируемые установки с ограниченным пространством	- длительный срок службы катализатора (газы уже очищены от золы и диоксида серы)	- требуется повторный нагрев газов (для этих целей затрачивается от 2% до 4% мощности котла)

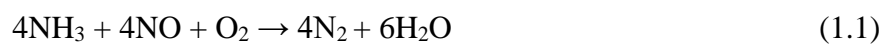
Проблемы, связанные с расположением каталитического реактора, могут быть сведены к минимуму путём правильного выбора катализатора и проектирования [66].

1.3 Катализаторы восстановления оксидов азота

1.3.1 Катализаторы NH₃ – СКВ

Ключевое значение для процесса каталитического восстановления имеет выбор реагента-восстановителя. В этой роли могут выступать аммиак и его производные, углеводороды, монооксид углерода, водород.

Наиболее широкое распространение в мировой практике получило СКВ аммиаком (уравнение 1.1 – 1.2):



Кроме газообразного аммиака в процессах восстановления могут быть использованы аммиакообразующие реагенты: аммиачная вода, распыленная в газовом потоке, жидкий аммиак, мочевины.

Одним из условий эффективности процесса СКВ аммиаком является: во-первых, строгое дозирование аммиака в соответствие со стехиометрией уравнения 1.1 и 1.2, во-вторых, соблюдение требуемого диапазона температур от 200 – 400 °С. Выход за пределы оптимума температур приводит к нежелательным превращениям аммиака в токсичные оксиды азота (уравнения 1.3 – 1.5) [67, 68].



Широко используемой коммерциализированной технологией удаления NO_x из стационарных источников является СКВ аммиаком на ванадиевых катализаторах [69]. Они обладают высокотемпературной каталитической активностью, селективностью по N₂ и невысокой стоимостью. Оксид ванадия (V) имеет хорошую устойчивость к диоксиду серы и является промышленным катализатором окисления SO₂ в SO₃ для получения серной кислоты,

что в свою очередь негативно сказывается на очистке высокосернистых газов из-за образования серной кислоты. Эти системы представляют собой оксид ванадия V_2O_5 (1 – 3 масс.%), нанесенный на анатаз TiO_2 с добавлением WO_3 или MoO_3 (~10 масс.%). Высокое содержание оксида ванадия (более 3%) способствует снижению удельной поверхности и фазовому переходу анатаза в рутил. Диапазон рабочих температур 250 – 450 °С [70]. При более высоких температурах аммиак окисляется до оксидов азота, ухудшая степень очистки газов. Данные катализаторы демонстрируют степень очистки от оксидов азота до 90%, повышение эффективности может быть достигнуто за счёт модификации составов активных компонентов и носителей катализатора. Например, драгоценные металлы могут быть использованы для снижения проскока аммиака и образования монооксида азота [71]; SiO_2 (10 – 20 масс.%) стабилизируя носитель и повышая температуру, при которой анатаз переходит в рутил, улучшает механическую стабильность [67]; для повышения селективности по N_2 и снижения стоимости WO_3 может быть заменен на Fe_2O_3 : в этом случае для активации аммиака имеется два активных компонента (Fe^{3+} и V^{5+}). В основном кислотные центры находятся на носителе $Fe_2O_3-TiO_2$, поэтому адсорбированный аммиак в основном активируется на Fe^{3+} , а оставшийся NH_3 на V^{5+} . За счёт быстрого переноса электронов между Fe^{3+} и V^{5+} ускоряется регенерация Fe^{3+} [72].

При длительной эксплуатации частицы летучей золы, щелочные металлы и тяжелые металлы приводят к отравлению катализатора. По оценкам китайских экспертов, в 2020 г объем отходов отработанного промышленного катализатора $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ в Китае составляет 250 000 – 300 000 м³/год [17].

Также необходимо регулировать количество вводимого NH_3 . Для эффективности процесса важно обеспечить близкое к стехиометрии соотношение NH_3/NO_x . Недостаток NH_3 в реакциях (1.1) и (1.2) не позволяет снизить количество оксидов азота до удовлетворительного количества, в то время как его избыток приводит к образованию нежелательных продуктов, которые негативно влияют на оборудование или попадают в экосистему. Такими соединениями могут быть сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ и бисульфат аммония NH_4HSO_4 , которые образовались в результате реакции NH_3 и SO_3 .

1.3.2 Катализаторы CO – СКВ

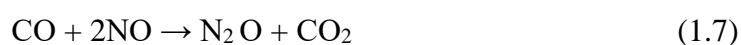
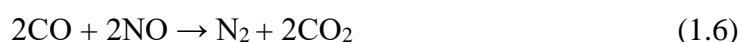
Ряд проблем, связанных с применением аммиака, актуализирует исследования других веществ в качестве восстановителей оксидов азота [73].

В работах [74], [75] показано, что использование H_2 в роли восстановителя NO_x более эффективно в области низких температурах в сравнении с NH_3 -СКВ. Водород повышает

восстановительную активность и снижает отравление катализатора, повышая эффективность процесса [76]. Как известно, в промышленности аммиак получают из водорода и азота синтезом Габер-Боша [77], и замена аммиака на водород позволит миновать энергозатратное получение NH_3 . Однако при этом, учитывая высокое молярное соотношение H_2/NO , которое требуется для эффективной очистки, транспортировка, хранение, либо синтез водорода непосредственно перед применением, значительно увеличивает эксплуатационные затраты. Наличие в выхлопных газах воды и углекислого газа может привести к потере эффективности катализаторов и образованию аммиака. Присутствие частиц $-\text{OH}$ на носителе смещает механизм восстановления NO_x до N_2 в сторону гидрирования с образованием менее желательных продуктов. Кроме того, CO_2 выступает как ингибитор, занимая активные центры и замедляя адсорбцию и превращение NO_x [78].

С точки зрения ресурсоэффективности перспективной концепцией очистки от оксидов азота является использование компонентов выхлопных и отходящих газов, например, недогоревших углеводородов или монооксида углерода. Такие восстановители успешно применяются при стехиометрическом соотношении воздух-топливо, однако в «обеденной» смеси избыток O_2 окисляет CO и C_xH_y , препятствуя их взаимодействию с оксидами азота. Выбор подходящего катализатора способен сделать CO -СКВ и HC -СКВ действенным и селективным способом очистки. В выхлопных газах содержатся диоксид серы и вода, поэтому помимо активности катализатор должен проявлять стабильность и сохранение эксплуатационных характеристик в присутствии каталитических ядов.

Процесс СКВ с использованием монооксида углерода (CO -СКВ) [79, 80] стал многообещающей технологией удаления NO_x для очистки газов, особенно при избытке продуктов неполного сгорания, уравнения реакций 1.6 – 1.8.



Данный метод представляет собой жизнеспособную альтернативу NH_3 -СКВ благодаря одновременному удалению токсичного CO и снижению экономических затрат на аммиак или мочевины [81]. В случае недостатка CO как восстановителя его относительно просто получить путём управления параметрами горения [74].

В реакции CO -СКВ в анаэробных условиях высокую каталитическую активность и селективность проявляют оксиды переходных металлов (CuO_x , MnO_x , Co_3O_4 , NiO , FeO_x , CeO_2 и др.) [82]. Одними из первых катализаторов, отмеченными в CO -СКВ, были катализаторы на основе меди, что привело к дальнейшему активному изучению и развитию [83]. Высокая активность катализаторов на основе меди связана с ионами Cu^+ , на которых происходит

активация молекул NO. Активные центры CuO показывают окислительно-восстановительную активность, помимо этого катализаторы на основе меди стабильны в присутствии SO₂.

Железосодержащие катализаторы также рассматриваются в качестве материалов для восстановления NO_x за счёт низкой стоимости, экологической безопасности, способности накопления кислорода, соответственно, высокой активности и селективности в высокотемпературной области (300 – 500 °C). Учитывая, что на угольных электростанциях, а также в цементных, керамических и промышленных котлах температуры дымовых газов ниже (120 – 300 °C), а оборудование для денитрификации может быть размещено после установок десульфурации дымовых газов и удаления пыли, высокая каталитическая активность катализаторов на основе железа должна быть смещена в низкотемпературную область [84].

В области низких температур высокая активность наблюдается у оксидов марганца, которые привлекли внимание в СКВ из-за их уникальных свойств, обусловленных разнообразными кристаллическими фазами (MnO, α-Mn₂O₃, β-MnO₂, Mn₃O₄ и метастабильной Mn₅O₈) с множественными валентными состояниями (Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺) и, соответственно, с окислительно-восстановительными возможностями. Активность чистых оксидов марганца с различной степенью окисления убывает в ряду: MnO₂ > Mn₅O₈ > Mn₂O₃ > Mn₃O₄ > MnO. Наибольшую активность демонстрирует MnO₂, а селективность Mn₂O₃ [85]. При этом оксиды марганца неустойчивы при воздействии воды и склонны к спеканию при повышенных температурах. Введение добавок предотвращает спекание активных центров марганца, а также позволяет увеличить селективность и активность в области низких температур за счёт формирования на поверхности катализатора большего числа окислительно-восстановительных центров [86].

Оксид церия обладает высокой способностью к накоплению и выделению кислорода. Как активный носитель, CeO₂ имеет высокоэнергетическую поверхность и может эффективно улучшать диспергируемость активного компонента и стабильность катализатора посредством синергического действия. Однако чистый CeO₂ имеет плохую термическую стабильность и небольшую удельную площадь поверхности, что ограничивает промышленное применение. Добавление Mn, Cr-Cu, Co и т. д., к CeO₂ может увеличить количество его кислородных вакансий, что, в свою очередь, повышает его каталитическую активность [87].

В составе газов дизельных двигателей и угольных электростанций присутствует кислород на уровне 6 – 8%. Потеря каталитической активности и селективности катализаторами на основе переходных металлов в присутствии O₂ препятствуют их использованию. Избыток O₂ способствует окислению монооксида углерода, что приводит к нехватке восстановителя для взаимодействия с оксидами азота [88]. Кроме того, некоторые оксиды переходных металлов склонны к дальнейшему доокислению кислородом с образованием каталитически неактивных

форм. Также для катализаторов на основе многих переходных металлов характерна низкая устойчивость к диоксиду серы и парам воды [82].

В сравнении с переходными металлами большую эффективность, широкий рабочий температурный диапазон, устойчивость к окислению и отравлению диоксидом серы и парами воды демонстрируют катализаторы на основе благородных металлов. Очистка выхлопных газов бензиновых двигателей (стехеометрическое соотношение воздух/топливо) с использованием трехкомпонентных катализаторов обеспечивает высокий уровень контроля выбросов CO, NO_x и несгоревших углеводородов. В состав современных каталитических нейтрализаторов в качестве активных компонентов входят различные комбинации Pt, Pd и Rh.

В значительной мере на активность благородных металлов оказывает влияние выбор носителя, который также может взаимодействовать с активным компонентом и образовывать промежуточные соединения с реагентами. В свою очередь, на характер взаимодействия влияют технология синтеза и условия обработки катализатора, дисперсность и морфология активного компонента [89].

Для Pt-катализаторов из-за их высокой окислительной активности [90] атмосферные условия оказывают значительное влияние на ингибирование реакции CO-NO, вплоть до полной потери активности, как в работе [91] для Pt/SiO₂, Rh/SiO₂ и Pd/SiO₂.

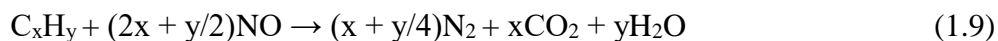
Наибольшую активность среди металлов платиновой группы в аэробных условиях в широком температурном диапазоне (250 – 450 °C) проявляет Ir благодаря его способности к диссоциации NO в присутствии кислорода. Механизм реакции на иридиевом катализаторе отличается от прочих металлов платиновой группы тем, что реакция адсорбированного CO и NO происходит на одном и том же активном центре Ir⁰.

На активность катализатора влияет размер частиц активного компонента. Например, в работе [92] показано, что нанокластеры Pt более активны по сравнению с наночастицами и отдельными атомами платины в реакции восстановления NO_x.

Согласно литературным данным, на катализаторах Pt, нанесенной на оксиды алюминия и церия, присутствие NO в реакционной смеси оказывает ингибирующее действие на низкотемпературное окисление CO. Методом инфракрасной спектроскопии *in situ* в [93] было показано, что сдвиг конверсии CO связан с конкурентной адсорбцией CO и NO на активных центрах; образование нитратов при низких температурах вызывает окисление центров платины, что приводит к тому, что эти участки становятся менее активными для окисления CO и температура зажигания становится более высокой.

Перспективной заменой аммиака могут быть углеводороды (HC-СКВ) [94, 95]. В отличие от CO, который легко окисляется до CO₂ в присутствии избытка кислорода, углеводороды при правильно подобранной температуре и катализаторе могут образовывать

интермедиаты, которые при взаимодействии с NO восстанавливают его до молекулярного азота, уравнение 1.9 [96].



Выбор подходящих углеводородов для HC-СКВ является сложной задачей из-за различной реакционной способности и селективности в отношении конверсии NO_x. Так же как и в процессах CO-СКВ наибольшей активностью в данном процессе отличаются металлы платиновой группы.

1.3.4 Требования к катализаторам

Ключевым фактором, который влияет на эффективность очистки от оксидов азота и определяет температурный диапазон, время реакции и соотношение восстановитель/NO_x является выбор катализатора. В литературе описан широкий спектр активных компонентов и носителей, которые могут быть использованы для восстановления NO_x. Процессы очистки газов стационарных источников специфичны тем, что требуется очистка больших объемов газа при низких концентрациях веществ, при этом необходимо соблюдать жесткие ограничения по гидравлическому сопротивлению. Как следствие, ключевые требования, которым должны соответствовать каталитические системы для использования в процессах очистки газов от оксидов азота [77]:

- 1) Активность и селективность в реакциях восстановления NO_x в приемлемом для эксплуатации температурном диапазоне;
- 2) Устойчивость к дезактивации и коррозионная устойчивость;
- 3) Износостойкость, способность функционировать в запыленных потоках угольных ТЭЦ;
- 4) Механическая прочность и устойчивость к температурным колебаниям;
- 5) Низкое гидравлическое сопротивление;
- 6) Развитая поверхность.

1.4 Носители катализаторов

С учётом вышеперечисленных требований и ограничений видно, что не любой катализатор пригоден для использования в процессах очистки газов стационарных энергетических предприятий. В том числе и наиболее распространенная форма катализаторов – гранулы (кольца, таблетки, цилиндры, шарики и пр.) ограничены в применении для процессов очистки газов. Слои гранулированных катализаторов при высоких скоростях реакционных

потоков создают высокое гидравлическое сопротивление, занимают большой объем, а также закупориваются отложениями золы и пыли в запыленных потоках.

Поэтому наиболее применимым типом реакторов для очистки газовых выбросов являются блочные катализаторы [70]. Блок катализатора монолитной структуры, внешний вид представлен на рисунке 1.4, состоит из большого количества параллельных каналов диаметром от 1 мм, на внутренние стенки которых наносится слой «washcoat» каталитически активного компонента или соответствующего носителя (например, Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , углерода, цеолитов и т. д.), толщиной 10 – 50 мкм. Преимущества монолитных структур заключается в низком гидравлическом сопротивлении, простоте изготовления и использования. К недостаткам таких структур относятся: отсутствие радиального смешивания, низкие скорости межфазной массо- и теплопередачи и низкие площади контакта. В типичном монолитном реакторе только 10% объема занимает каталитически активный «washcoat», а остальное – сам монолит и пустые каналы. Более того, эффективность удаления NO_x может постепенно снижаться из-за засорения летучей золой прямых каналов монолитного сотового катализатора [101].

В качестве альтернативы монолитному реактору для очистки газов может рассматриваться металлопроволочные реакторы в виде сеток и лент, пример структуры оказан на рисунке 1.4. Такой структурированный реактор обладает высокой скоростью тепло- и массопередачи, низкое гидравлическое сопротивление и устойчивость к механическим воздействиям [102]. В работе [103] показано, что загрузка и гидравлическое сопротивление уменьшается в порядке: реактор с насадочным слоем > сетчатый реактор > монолит. Сложность использования такой структуры может заключаться в термическом разрушении вторичного слоя носителя из-за различных коэффициентов температурного расширения первичного и вторичного носителей.

Другой перспективной структурой для очистки газовых выбросов являются металлические или керамические пены, пример на рисунке 1.6.

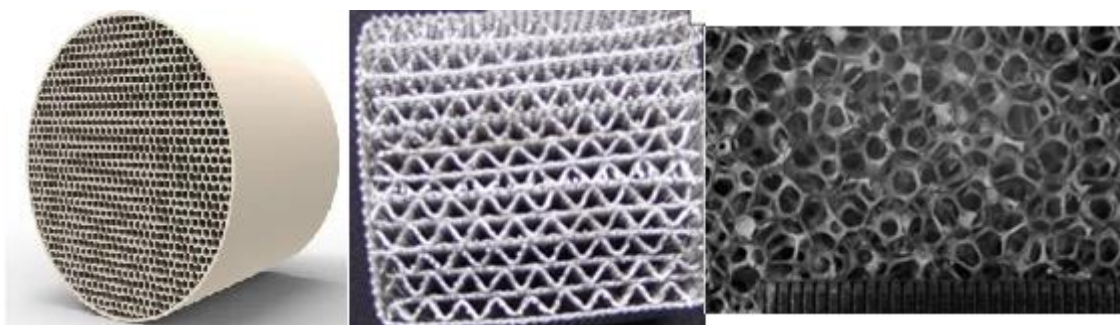


Рисунок 1.6 – Блочный монолитный катализатор, структурированный блок на основе металлических сеток, структурированный блок на основе вспененных носителей

Открытые ячеистые пены состоят из сети взаимосвязанных полостей твердых стоек, которые сообщаются через окна. Керамические пены имеют открытую пористость 75–85%, а металлические пены – около 95%. Открытая структура пены позволяет жидкости проходить с низким перепадом давления, сохраняя при этом высокую проницаемость и повышенную турбулентность в извилистых путях потока [104]. В работе [105] заявлено, что металлические пены создают в 200 раз меньший перепад давления в сравнении с насадочными слоями. Кроме того, пены обеспечивают значительное уменьшение размера реактора по сравнению с сотовым монолитом. Помимо этого, их можно производить в любой желаемой форме и размере, поэтому они могут относительно легко заменить промышленный рабочий катализатор. Однако возможность работы вспененных носителей в запыленных потоках вызывает сомнения.

Можно заключить, что именно катализаторы с использованием гибких носителей наиболее перспективны с точки зрения возможности организации каталитических блоков при условии выбора стабильных и термоустойчивых материалов.

1.5 Стекловолоконные катализаторы

Широкие перспективы для каталитической очистки дымовых газов имеют стекловолоконные материалы [106, 107]. Стекловолоконный катализатор представляет собой систему, где активные компоненты (металлы либо оксиды металлов) наносятся на стекловолоконный носитель.

Стекловолоконные катализаторы позволяют изготавливать блоки различной структуры с низким гидравлическим сопротивлением, высокой механической прочностью, стойкостью к спеканию, способностью функционировать в запыленных и агрессивных средах. Данные преимущества стекловолоконных катализаторов позволяют обойти основные препятствия на пути применения каталитической очистки отходящих газов, связанных с недостатками гранулированных слоёв. Также важной особенностью является низкое содержание активного компонента в СВК, что позволяет значительно снизить стоимость катализатора при использовании драгоценных металлов [108].

Вместе с тем нетрадиционная форма стекловолоконных катализаторов вызывает сложности при использовании реакторов и установок, предназначенных для традиционных геометрических форм катализаторов (например, гранул, блоков). Поэтому актуальной задачей является разработка каталитических систем с оптимальными геометрическими характеристиками для специализированного применения вместо универсального [109].

1.6 Методы приготовления СВК

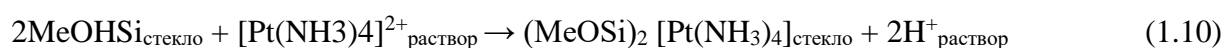
В Институте катализа им. Г.К. Борескова применяются два способа синтеза стекловолокнистых катализаторов. Первый метод основан на выщелачивании стеклоткани с дальнейшим введением активного компонента и термообработкой. Второй метод включает в себя пропитку носителя раствором предшественника активного компонента и последующую термообработку.

1.6.1 Метод, включающий стадию выщелачивания

Технология приготовления СВК включает в себя этап выщелачивания стеклоносителя с высоким содержанием диоксида кремния; дальнейшее нанесение прекурсора активного компонента, высушивание и прокаливание. Этот способ приготовления требует использования специального цирконий-силикатного стекла, которое отличается особенно высокой термической стойкостью за счёт своей каркасной структуры. Каркас образуется катионами циркония, связанными цепочками кремнекислородных тетраэдров [110]. Авторы работы [111] предполагают, что стекло термодинамически находится в метастабильном состоянии, что позволяет рассматривать его как переохлаждённую жидкость. Данное свойство стекла способствует более быстрой диффузии и позволяет вводить катионы металлов непосредственно в стекловолокно.

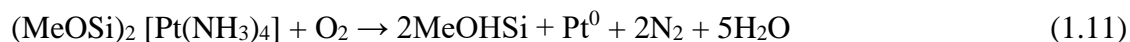
Для образования протонных ионообменных центров в структуре стекловолокна требуется этап выщелачивания (обработка кислотой для удаления некремниевых компонентов). В процессе выщелачивания катионы активных металлов заменяются на протоны, создавая области с пониженной плотностью. Именно в таких полостях в дальнейшем стабилизируются кластеры активных металлов размером около 1 нм. При этом отмечается снижение массы стеклоткани на 20% и повышение удельной поверхности до 7 м²/г [112].

Частицы активного компонента вводятся в приповерхностные слои стекловолокна в две стадии. На первом этапе происходит ионный обмен комплекса активного компонента (например, аминный комплекс платины) с протонными центрами стекла, уравнение (1.10) [106]:



где Me = Zr(IV), Al(III). Реакция ионного обмена контролируется изменением pH раствора.

На втором этапе пропитанная стеклоткань прокаливается в воздушной среде при температуре 350 °С. При высоких температурах аммиачные комплексы разлагаются и происходит внутримолекулярное восстановление катионов платины лигандами аммиака с образованием металлических кластеров платины и молекулярного азота (уравнение 1.11) [106]:



В образцах, синтезированных таким методом, чрезвычайно низкое содержание платины: не превышает 0,02 масс.%. Обычная же пропитка раствором H_2PtCl_6 обеспечивает 0,12 масс.% Pt [106].

Основной недостаток данного метода приготовления СВК заключается в многостадийности и сложности, а также в образовании большого объема сточных вод на стадиях выщелачивания и промывки, что может привести к потерям дорогостоящих активных компонентов. Кроме того, для выщелачивания пригодны не все стеклоткани, а лишь дорогие и малодоступные промотированные диоксидом циркония, что значительно сокращает сырьевую базу выбора носителя СВК.

1.6.2 Метод поверхностного термосинтеза

Альтернативным способом производства СВК, лишенным недостатков метода со стадией выщелачивания, является метод поверхностного термосинтеза. Комбинированный раствор, в состав которого входит прекурсор активного компонента и горючая органическая топливная добавка, наносится на носитель. При кратковременном высокотемпературном воздействии за счёт химической реакции легкогорючего вещества с кислородом воздуха на поверхности стеклоткани формируются высокодисперсные частицы активного компонента [113]. Предшественником активного компонента могут служить соли металлов IB, V, VII и VIII групп периодической системы Д.И. Менделеева. В роли топливной добавки используются легкогорючие органические вещества, например спирты, карбоновые кислоты, азотсодержащие соединения [114].

Поверхностный термосинтез позволяет получить образцы, которые отличаются высокой активностью за счёт дисперсности и дефективности активного компонента. Важными параметрами являются скорость нагрева, температура и время контакта с высокотемпературной зоной. Для образования активного компонента требуется температура высокотемпературной зоны не менее 200 °С с нагревом более 10 °С/мин [114].

При нанесении благородных металлов методом поверхностного термосинтеза содержание активного компонента составляет ~0,1 масс.%. Количество активного компонента, которое можно нанести ограничивается низкой удельной поверхностью стеклоткани (1 – 3 м²/г). При нанесении оксидов металлов необходимо большее количество активного компонента. Увеличения удельной поверхности до 20 – 30 м²/г можно добиться путём нанесения слоя вторичного носителя. Модификация поверхности ткани позволяет получить содержание активного компонента до нескольких весовых %. В роли вторичного носителя чаще всего используется диоксид кремния. Стеклоткань, обработанная SiO₂, устойчива к термическим нагрузкам за счёт равных коэффициентов теплового расширения стекла и диоксида кремния [115].

Основные преимущества метода поверхностного термосинтеза заключаются в простоте технологии и отсутствии сточных вод. Нужно отметить, что для данного метода пригодна менее дорогая и широко распространённая на рынке силикатная стеклоткань. Одна из сложностей, связанная с пропиткой носителя раствором предшественника активного компонента сопряжена с тем, что активный компонент/вторичный носитель концентрируются в зоне переплетения нитей, что приводит к неравномерному распределению активного компонента и сложной воспроизводимости синтеза катализатора. Решением данной проблемы может служить двухстадийное получение катализатора: первый этап – пропитка нитей, второй – сборка структурированных полотен [116]. Однако метод поверхностного термосинтеза не позволяет получить столь низкое содержание активного компонента, как способ, включающий этап выщелачивания. Достичь более низкого содержания активного компонента и устранить локализацию активного компонента в местах переплетения нитей в методе поверхностного термосинтеза может изменение способа нанесения предшественника активного компонента на носитель катализатора. Замена традиционной пропитки на напыление пропиточного раствора холодным туманом обеспечивает более равномерное распределение активного компонента на поверхности стеклоткани и снизить содержание активного компонента.

1.7 Способы организации слоёв стекловолоконистых катализаторов

Важнейшая особенность стекловолоконистых катализаторов заключается в возможности создания структурированных слоёв различных типов и формы за счёт их геометрической структуры, гибкости и механической прочности. Картриджи на основе стекловолоконистых катализаторов, предложенные С.А. Лопатиным и А.Н. Загоруйко [108], отличаются различными способами укладки слоёв стеклоткани, что позволяет оптимизировать ключевые параметры структуры каталитического картриджа: каталитическую активность, перепад давления, тепло- и

массоперенос [117]. Эффективный массообмен в картриджах обеспечивается благодаря увеличению эффективной площади поверхности катализатора. Поток реагентов взаимодействует не только со внешней поверхностью ткани, но и с тыльной стороной катализатора, причем такая особенность наблюдается как при высоких скоростях потока (10 м/с), так и при умеренных [118].

Вследствие относительно малой толщины стекловолокнистых катализаторов, их можно считать плоскими элементами, соответственно движение реакционной смеси относительно поверхности стеклоткани может быть продольным (рисунок 1.5а) и поперечным (рисунок 1.5б). В таких упаковках возможны различные гидродинамические режимы работы катализатора. Так, продольное течение потока будет приближено к модели реактора идеального вытеснения, а поперечное – к реактору идеального смешения [108]. Такие особенности укладки необходимо учитывать при оптимизации процессов.

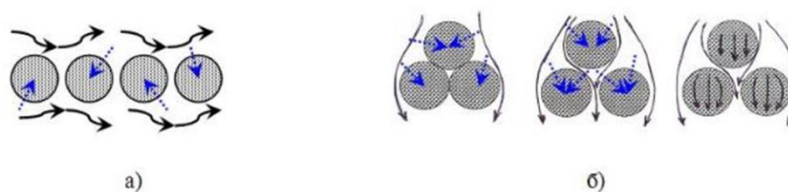


Рисунок 1.7 – Направление конвективных (сплошные стрелки) и диффузионных (заштрихованные стрелки) потоков при продольном (а) и поперечном (б) течении смеси.

В литературе описано большое количество упаковок, реализующих поперечное течение потока, и их практических применений. Примерами такой упаковки может служить простая послойная укладка, зигзагообразная «змейка» и укладка в виде радиального слоя. Организация поперечного прохождения потока через стеклотканые материалы способствует возникновению режима вынужденной конвекции внутри микроволокон. При этом в отличие от традиционных катализаторов (гранулированных и сотовых) диффузионный перенос реагентов в значительной мере усиливается. Однако существенные недостатки таких упаковок заключаются в относительно высоком гидравлическом сопротивлении и неоднородном распределении газового потока по длине слоя катализатора. Также эксперименты с использованием многослойных упаковок имеют низкую воспроизводимость за счёт изменения поверхности, взаимодействующей с потоком [119]. Помимо этого, спорным моментом в применении таких структур является вопрос повышенной фильтрующей способности стеклотканых катализаторов. В некоторых случаях, например при дожигании газов, это может быть значительным преимуществом, но в случае очистки запыленных потоков применение таких упаковок непременно вызовет сложности [120].

Продольное течение потока обеспечивается в структурированных системах, где создаются каналы для протекания реакционной смеси вдоль поверхности стеклоткани. Структурированные системы отличаются особо низким гидравлическим сопротивлением, механической стабильностью и прочностью, способностью функционировать в загрязненных пылью потоках [121]. Примерами таких успешно применяемых структурированных систем являются цилиндрические спиральные картриджи, призматические картриджи с различными структурирующими элементами, армированные картриджи [122, 123]. В диссертационной работе Лопатина С.А. разработан модульный способ организации слоёв большой протяженности любой формы и размера [115] из малых блоков определенной конфигурации, например, призматических картриджей квадратного, трапециевидного, прямоугольного сечения (рисунок 1.8). Значительными преимуществами такого решения являются возможность создания слоёв любых форм и размерность, удобство загрузки в реактор, простота транспортировки и изготовления.

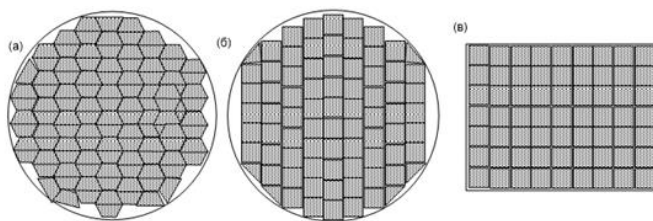


Рисунок 1.8 – Модульный принцип организации слоёв с использованием призматических картриджей [115].

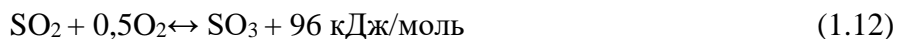
Особенно удобными для практического применения и изготовления являются структуры кубической формы, размер которых $160 \times 160 \times 160$ мм [108].

Особенности организации слоёв, геометрии и структуры катализатора требуют особенно тщательной разработки каталитических систем для практических использований. В свою очередь, это открывает перспективы создания каталитических реакторов новых конструкций.

1.8 Катализаторы окисления диоксида серы

Одна из задач данного исследования – разработка каталитической системы для кондиционирования дымовых газов, ключевой стадией которого является окисление диоксида серы в триоксид серы.

Этот процесс является обратимой, экзотермической реакцией, каталитической реакцией (1.12):



Высокая энергия активации данной реакции около 280 кДж/моль определяет её низкую скорость даже при повышенных температурах. Катализаторы, например ванадий-оксидный, снижает энергию активации практически в три раза (до 92 кДж/моль), обеспечивая протекание реакции в умеренном температурном диапазоне [124].

В окислении SO_2 наиболее активными каталитическими свойствами и низкой температурой зажигания отличается платина. Основной сложностью использования платиновых катализаторов является высокая стоимость и высокая чувствительность к каталитическим ядам.

В качестве промышленных катализаторов SO_2 в SO_3 используются катализаторы на основе ванадия. В России широкое распространение получили ИК-1-6, СВД и СВС и их модификации [125]. Поскольку чистый пентаоксид ванадия проявляет невысокую каталитическую активность, в состав катализатора добавляют промоторы, наибольшей эффективностью отличается калий. Улучшение активности связано с тем, что калий образует промежуточные соединения и каталитический цикл включает в себя следующие стадии: образования пиросульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, который в дальнейшем переходит в пиросульфованадаты: $3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$, $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$. Температуры разложения перечисленных веществ составляют 315 – 330 °С, 365 – 380 °С и 400 – 405 °С соответственно. Окисление диоксида серы происходит в расплаве жидкого пиросульфата калия: SO_2 и O_2 сорбируются сорбируются на поверхности, растворяются в жидкой фазе и взаимодействуют с оксидом ванадия (V) [126]. Дезактивация ванадиевого катализатора при температурах выше 600 – 620 °С обусловлена необратимыми структурными изменениями: переходом активного компонента в ванадил-ванадаты и химическим взаимодействием калия и носителя, что приводит к деструкции активного комплекса. При температуре ниже 380 – 400 °С активность катализатора снижается из-за перехода V^{5+} в V^{4+} с образованием сульфата ванадила [127]. Преимущества ванадиевых катализаторов заключаются в высокой активности и стабильности, низкой стоимости и устойчивости к каталитическим ядам. Катализаторы на основе ванадия изготавливают в форме гранул, таблеток и колец. Соответственно, слой гранулированного катализатора имеет высокое гидравлическое сопротивление, которое увеличивается в результате спекания и засорения гранул пылью и золой. Поэтому разработка новых материалов с возможностью создания структурированных катализаторов требует внимания.

Исследования стекловолнистых катализаторов в реакции окисления SO_2 показали, что они могут быть альтернативой традиционным ванадиевым катализаторам [128]. Детальное и

глубокое исследование стекловолокнистых платиносодержащих катализаторов для процесса окисления оксида (IV) в оксид серы (VI) было проведено коллективами Б. С. Бальжинимаева и А. Н. Загоруйко. В диссертационной работе Ванага С. В. [129] рассмотрено использование платинового стекловолокнистого катализатора для окисления SO_2 , предназначенное для переработки серноокислых и металлургических газов, кондиционирования дымовых газов на угольных ТЭЦ. В исследовании изучались различные образцы СВК, нанесенные на алюмосиликатную и цирконий-силикатную стеклоткань, в роли предшественника активного компонента был использован раствор тетраамиаката платины. Для синтеза ванадийсодержащих катализаторов использовался раствор оксалата ванадила. Содержание активного компонента в платиновых образцах варьировалось от 0,01 – 0,1 масс.%, а ванадиевых от 0,34 – 0,77 масс.%. В итоге было установлено, что наибольшая активность соответствует платиносодержащему катализатору, полученному пропиткой цирконий-силикатной стеклоткани (Pt/Zr-СВК), при этом остальные исследованные СВК оказались непригодны для окисления диоксида серы из-за меньшей активности и низкой термической устойчивости. В работе [129] сделан вывод, что «температурный диапазон эффективной работы Pt/Zr-СВК в процессе окисления SO_2 в SO_3 составляет 350 – 650 °С, при этом его активность в области до 400 °С на 5-10% превышает активность ванадиевого ИК-1-б». Автор объясняет каталитические свойства Pt/Zr-СВК наличием мелкодисперсных (менее 1 нм) заряженных кластеров $\text{Pt}^{\delta+}$, которые локализованы в объеме носителя, что связано с применяемой методикой синтеза [106] катализатора, в то время как металлическая платина не активна. Преимущества и недостатки данной методики синтеза стекловолокнистых катализаторов рассмотрены в главе «Методы приготовления СВК» литературного обзора. Однозначным препятствием в применении Pt/Zr-СВК является использование в качестве носителя редкой и дорогой стеклоткани, промотированной диоксидом циркония, что значительно ограничивает выбор носителя. Разработанная эффективная методика приготовления (метод поверхностного термосинтеза) [116] стекловолокнистых катализаторов сделали возможным использование распространенного и недорогого носителя – алюмосиликатной стеклоткани. Важнейшим практическим выводом диссертационной работы Ванага С.В. является устойчивость платиносодержащих катализаторов в реакции окисления диоксида серы. В условиях высокого содержания оксида серы (IV) образец СВК на основе платины отличился стабильностью на протяжении 900 часов без снижения активности.

Таким образом, результаты предшествующих исследований доказали возможность использования стеклоткани с нанесенной платиной в качестве катализатора окисления. В свою очередь, применение новых методик приготовления стекловолокнистых катализаторов и инженерные решения организации структуры каталитических картриджей могут быть успешно применены для разработки технологии кондиционирования дымовых газов SO_3 .

1.9 Выводы по литературному обзору

Спрос на электроэнергию и энергию для промышленности непрерывно растет, и даже с учётом развития альтернативной энергетики углеводородное топливо по-прежнему остается крупнейшим источником энергии. При сжигании ископаемого топлива образуются CO, NO_x, углеводороды и твердые частицы, которые сбрасываются в атмосферу и являются серьезной экологической проблемой. Среди энергогенерирующих объектов России преобладают «старые» предприятия, введенные в эксплуатацию до 31 декабря 2000 года; проектирование таких объектов не включало реализацию технологий очистки газовых выбросов, помимо золоуловителей. Из-за износа оборудования для удаления золы и отсутствия систем очистки газов от CO, NO_x и углеводородов актуальна разработка новых и модернизация существующих средств очистки. При этом необходимо принимать во внимание экономическую целесообразность предлагаемых технологий и сроки их внедрения, поскольку капитальные и эксплуатационные затраты на очистку газов могут превышать период службы основного оборудования. Размещение дополнительных установок может быть затруднено из-за существующего ограниченного масштаба предприятия. Все эти факторы нужно учитывать для успешного выбора подходящих технологий.

Гетерогенный катализ является высокоэффективным и селективным методом решения экологических проблем, связанных с выбросами оксидов азота, монооксида углерода и углеводородов. Учитывая такие особенности очистки газовых выбросов объектов энергетики, как большие объемы газов, низкие концентрации примесей и строгие ограничения по гидравлическому сопротивлению, для данных процессов подходят не все каталитические системы. На основании этого к катализаторам предъявляются следующие требования: высокая каталитическая активность и селективность по азоту, устойчивость к диоксиду серы и воде, которые присутствуют в газовом потоке, механическая и термическая прочность, широкий диапазон рабочих температур.

Для очистки газов промышленных предприятий от оксидов азота применяется технология селективного каталитического восстановления аммиаком. В роли катализаторов используют монолитные блоки пластинчатой или сотовой структуры с нанесённым активным компонентом. Такие системы обладают высокой эффективностью и не создают высокого перепада давления. Главное препятствие на пути оснащения стационарных объектов системами очистки газов – высокие капитальные затраты на оборудование, катализаторы и модификацию существующей аппаратуры. Кроме того, применение аммиака и его производных в качестве восстановителей для NO_x вызывает такие проблемы как: проскок аммиака, образования побочных продуктов, например, сульфата аммония; поэтому растет интерес к исследованию

альтернативных восстановителей, в частности несгоревших углеводородов и монооксида углерода. Благодаря потенциальным преимуществам с точки зрения присутствия CO и C_xH_y в газовой смеси, а также возможности их попутного удаления, эти восстановители представляют собой жизнеспособную альтернативу NH_3 -СКВ. Выбор подходящего катализатора способен сделать CO-СКВ и HC-СКВ действенным и эффективным способом очистки газов от оксидов азота.

Исходя из вышесказанного, ясно, что актуальной научно-технической задачей является создание каталитических систем для восстановления оксидов азота альтернативными восстановителями, которые будут соответствовать технологическим условиям стационарных предприятий.

Проведенный обзор литературы на тему восстановления NO_x продемонстрировал, что среди множества известных активных компонентов наилучшими характеристиками обладают металлы платиновой группы. В связи с высокой стоимостью благородных металлов, одной из задач является выбор более экономичных активных компонентов. Наибольшие селективность и активность характерны для многокомпонентных систем, обладающих эффектом синергизма. В реакции низкотемпературного восстановления оксидов азота особенно активны катализаторы на основе марганца с добавлением церия, а в высокотемпературном – железо-ванадиевые системы.

Основная проблема современной угольной энергетики – это выбросы золы. Наиболее распространённым способом очистки от твердых частиц являются электрофилтры. Размер частиц золы, её физические характеристики и состав дымовых газов непосредственно влияют на эффективность очистки. Высокое удельное электрическое сопротивление золы затрудняет её поляризацию и осаждение в электрофилтрах. Для модификации свойств золы применяется технология кондиционирования дымовых газов. В существующих промышленных установках триоксид серы получают в отдельном реакторе путём каталитического окисления диоксида серы, источником которого служит сжигаемая сера. В качестве катализатора в данном случае используются гранулированные ванадиевые катализаторы. В частности, в диссертационной работе С.В. Ванага была сделана попытка реализовать такую технологию на платиносодержащем стекловолокнистом катализаторе. Было показано, что отличительной особенностью СВК является низкая температура зажигания и высокая стабильность в процессе окисления оксида серы (IV), что подтверждено сохранением активности катализатора в течение 900 часов в условиях высокой концентрации диоксида серы. Такие характеристики являются многообещающими для создания технологии кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ. Данное исследование рассматривало создание отдельной установки по сжиганию серы и дальнейшее окисление полученного диоксида серы в реакторе с исследуемым катализатором;

окисление эндогенного диоксида серы в газовом тракте и отдельном байпасном тракте. Автор работы сделал выбор в пользу окисления SO_2 , полученного путём сжигания серы, в отдельной установке, а варианты окисления диоксида серы из газового потока были отклонены из-за высокого гидравлического сопротивления исследованной структуры стекловолокнистых катализаторов. Создание отдельной установки и дополнительного оборудования для её функционирования требует высоких капиталовложений. Помимо этого, введение дополнительных S-содержащих веществ нежелательно с точки зрения соблюдения нормативов на выбросы. Миновать описанные сложности можно при использовании SO_2 , который содержится в газовом потоке, при этом каталитический картридж может размещаться в газоходе. Следует отметить, что для реализации процесса в газоходе требуется каталитическая система, удовлетворяющая таким техническим требованиям, как компактность катализатора, приемлемый перепад давления в каталитическом слое, а также высокая активность катализатора.

Перспективными материалами с инженерной точки зрения для процессов восстановления NO_x и окисления диоксида серы могут быть структурированные каталитические системы на основе стекловолокнистых катализаторов. Уникальная геометрия, прочность и гибкость стекловолокнистых материалов открывает возможность формировать каталитические слои компактной структуры, обладающие низким перепадом давления и высокой проницаемостью. Низкое содержание активных компонентов в стекловолокнистых катализаторах делает их привлекательными с экономической точки зрения, даже в случае использования в качестве активного компонента металлов платиновой группы. В свою очередь, нетрадиционная форма стекловолокнистых катализаторов требует разработки каталитических систем с оптимальными геометрическими характеристиками для специализированного применения вместо универсального.

В связи с этим, синтез новых катализаторов и исследование их активности в реакции восстановления оксидов азота и окисления диоксида серы, а также разработка технологий очистки газовых выбросов являются актуальными научными и практическими вопросами.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

Для достижения цели поставлены следующие **задачи**:

1. Синтез новых стекловолокнистых катализаторов (СВК) на основе оксидов ванадия, марганца и церия, железа и ванадия; исследование СВК на основе оксидов переходных металлов и платины (синтезированы ранее), синтезированных различными методами, физико-химическими методами анализа; 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 оптимальном стекловолокнистом катализаторе.

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 теоретических основ процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы и его аппаратурное оформление. Моделирование процессов, выбор оптимальных технологических схем, эксплуатационных и конструктивных параметров.

5. Разработка технологических основ промышленного процесса очистки отходящих и дымовых газов от оксидов азота. Моделирование процессов, выбор оптимальных технологических схем, эксплуатационных и конструктивных параметров.

2 Методы экспериментального исследования

2.1 Объект исследований

Объектом исследований являются образцы стекловолокнистых катализаторов на основе платины и оксидных систем для процессов окисления диоксида серы и восстановления оксида азота (II).

2.1.1 СВК на основе платины, синтезированные методом поверхностного термосинтеза

В рамках настоящей работы проведены исследования платиновых стекловолокнистых катализаторов, приготовленных методом поверхностного термосинтеза [130, 131]. Раствор прекурсора активного компонента наносился методом пропитки (Pt/СВК-п) и распыления (Pt/СВК-р). В роли носителя была использована стеклоткань КТ-11-ТО. В состав ткани входит 94,5-96,0% диоксида кремния SiO_2 , до 3,5% оксида алюминия Al_2O_3 , до 1% оксида кобальта CoO и до 1% $-\text{SO}_4^{2-}$. В качестве предшественника активного компонента использовался раствор тетрааммиаката дихлорида платины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с добавкой органического топлива по методике, описанной в [114].

2.1.2 Pt/Zr/СВК

Для сравнения был исследован коммерческий платиновый стекловолокнистый катализатор ИК-12-С102. Технология приготовления образца заключается в выщелачивании стеклоткани, модифицированной диоксидом циркония, и её дальнейшей пропитке предшественником активного компонента, методика синтеза описана в [106].

2.1.3 Образцы на основе оксидных систем

Одной из задач, стоящих перед исследователями, является снижение стоимости катализатора за счёт использования менее дорогостоящих активных компонентов в сравнении с металлами платиновой группы.

В работе были приготовлены серии стекловолокнистых катализаторов на основе ванадия, марганца и церия, а также ванадия и железа. В образцах варьировалось содержание и соотношение активных компонентов. В качестве носителя использовалась стеклоткань КТ-11-

ТО (ОАО «НПО Стеклопластик», г. Зеленоград). В состав ткани входит 94,5-96,0% диоксида кремния SiO_2 , до 3,5% оксида алюминия Al_2O_3 , до 1% оксида кобальта CoO и до 1% $-\text{SO}_4^{2-}$.

На начальном этапе проводится термическая обработка носителя: стеклоткань прокаливается в течение 2 часов при температуре 450 °С. Увеличение удельной поверхности подготовленной стеклоткани, очищенной от замазливателей и загрязнителей, осуществлялось путём нанесения слоя вторичного носителя (20% силиказоля (Nanosil 20A) производства ПК «Промстеклоцентр»).

На втором этапе обработанная стеклоткань пропитывалась растворами предшественников активного компонента различной концентрации по влагоемкости. В таблице 2.1 приведены составы пропиточных растворов, которые были использованы для приготовления образцов. Для приготовления катализаторов были использованы следующие реактивы: $\text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ импорт «Merck», CAS 15500-04-6; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ «союзхимпром», чда; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, «югреактив», ч; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «союзхимпром», чда; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ «союзхимпром», чда; NH_4VO_3 «союзхимпром», чда.

Таблица 2.1 – Приготовленные образцы на основе оксидных систем

Образец	Пропиточный раствор	Количество образцов
V	$\text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	V – 1%
		V – 2%
		V – 4%
		V – 8% без SiO_2
		V – 8%
Mn-Ce	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	Ce-Mn 4:1
		Ce-Mn 1:1
		Ce-Mn 1:4
Fe-V	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и NH_4VO_3 + p-p аммиака.	Fe-V

Ткань с нанесённым активным компонентом сушилась 6 – 10 часов при комнатной температуре и прокаливалась при 300 °С в течение 3 часов. Готовый стекловолокнистый катализатор нарезался на кусочки необходимых размеров для структурирования в картриджи.

2.2 Методики физико-химического охарактеризования СВК

Физико-химические характеристики образцов стекловолокнистых катализаторов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА), методом атомной спектроскопии и методом низкотемпературной адсорбции азота.

2.2.1 Метод сканирующей электронной микроскопии

Поверхность образцов (микроструктура, распределение активного компонента по площади поверхности образца) была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для исследования данным методом использовался растровый электромагнитный микроскоп JSM – 6510LV фирмы JEOL (Япония) при ускоряющем напряжении 20 – 30 кВ, с параметром SpotSize 30 – 50 отн.ед.

Проба образца наносится на подложку из углеродного токопроводящего скотча. Позиционный столик с образцом располагается на расстоянии 10 мм от выхода линзы оптической системы электронной пушки. В камере создается вакуум диффузионным насосом для глубокой откачки 0,01333 Па.

Изображение регистрируется сцинтилляционным детектором Эверхарта-Торнли (SEI – Secondary Electron Imaging). Размер частиц активного компонента в образцах определялся с помощью растрового графического редактора GNU Image Manipulation Program (GNOME Foundation, Оринда, Калифорния).

2.2.2 Метод синхронного термического анализа

Термические свойства стекловолокнистых катализаторов изучались методом синхронного термического анализа (СТА). СТА сочетает в себе методы дифференциального термического анализа (ДТА) или дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Анализ проводился при помощи анализатора Netzsch STA 449 F5 Jupiter. Образец стекловолокнистого катализатора помещается в тигель из корунда и взвешивается на аналитических весах (точность +/- 0,01 мг). Нагрев проводится от комнатной температуры до 1000 К; скорость нагрева и охлаждения 10 К/мин. Печь оснащена карбидокремниевым нагревательным элементом (точность задания температуры 0,3 К). В роли газовой среды был использован синтетический воздух (20,9% O₂ и 79,1% N₂), скорость потока 50 мл/мин. Анализ тепловых эффектов проводился программой Proteus 6 2012.

2.2.3 Метод атомной спектроскопии

Анализ содержания активных компонентов в образцах СВК проводился методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индукционно связанной плазмой на приборе iCAP -3500 и атомно-абсорбционным методом на приборе Hitachi Z8000. Проба образца растворяется в азотной кислоте для перевода элементов в ионную форму. Затем полученный раствор вводится в высокотемпературную индуктивно-связанную плазму (ионизированный аргон), где компоненты пробы атомизируются. Затем анализируется интенсивность характеристического излучения атомов элементов, возбуждаемых в высокотемпературной аргоновой плазме. Пределы допускаемой абсолютной погрешности анализа зависят от содержания определяемых элементов и составляют от 0,005 – 0,05%.

2.2.4 Метод низкотемпературной адсорбции азота

Для исследования текстурных характеристик стекловолокнистых катализаторов (удельная поверхность, объем и диаметр пор) применялся метод низкотемпературной адсорбции азота по изотермам адсорбции и десорбции азота на приборе Micromeritics Instrument Corporation ASAP 2400. Вакуумированный в течение 6 часов образец охлаждают до температуры кипения жидкого азота (77 К), подают газообразный азот и измеряют количество азота, адсорбированного на поверхности и в порах образца при различных относительных давлениях. Полученные данные используются для построения изотерм адсорбции, которые используются для расчёта удельной поверхности методом БЭТ, объёма и распределения пор по размерам методом ВЖН. В связи с относительно невысокими значениями удельной поверхности стекловолокнистых катализаторов для обеспечения максимальной точности использовали увеличенные навески образцов: относительная погрешность определения удельной поверхности и объёма пор составляет до 10%.

2.3. Исследование активности катализаторов на лабораторной установке

2.3.1 Описание лабораторной установки

Исследование активности всех образцов стекловолокнистых катализаторов проводилось на лабораторной установке в проточном реакторе, схема которой представлена на рисунке 2.1.

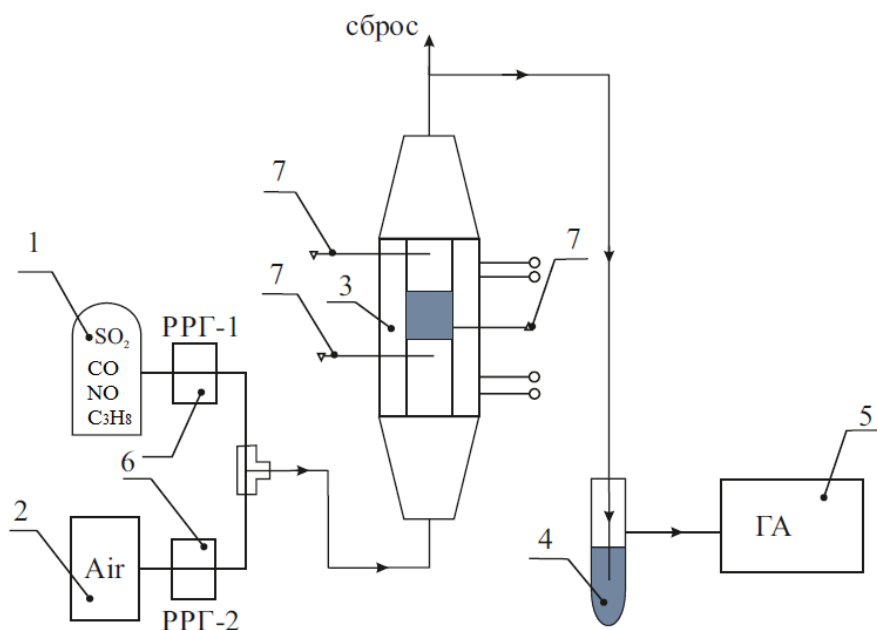


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки: 1 – баллон с диоксидом серы/газовой смесью (CO , NO , C_3H_8), 2 – источник воздуха/азота, 3 – реактор, 4 – ёмкость с олеумом в опытах с SO_2 , 5 – газоанализатор, 6 – регуляторы расхода газов РРГ-1 и РРГ-2, 7 – термопары в нижней, верхней зоне реактора и в картридже катализатора.

Экспериментальный картридж устанавливается в реактор и плотно закрывается крышкой. Форма реактора – прямоугольный параллелепипед с горизонтальным сечением 44×44 мм. В исследовании проведены опыты: 1) с диоксидом серы; 2) с газовой смесью, в состав которой входит оксид азота (II), оксид углерода (II), пропан и газ-разбавитель.

Расход газовой смеси и газа-разбавителя задаётся регуляторами расхода газов РРГ-1 и РРГ-2.

Реактор оснащён двумя зонами нагрева, температура в которых измеряется термопарами. Изотермичность реактора обеспечивается защитным кожухом и теплоизоляционным материалом. Для контроля температуры в самом картридже в него вводится три термопары, расположенные в центральном и крайних частях. Расхождение в показателях термопар в картридже составляет ± 2 °С, что свидетельствует о равномерном прогреве каталитического слоя и изотермичности экспериментов.

В экспериментах по окислению диоксида серы после каталитического реактора установлена ёмкость с олеумом для очистки газовой смеси от полученного триоксида серы.

Для измерения концентраций веществ на выходе из реактора использовался газоанализатор MRU Vario Plus Industrial. Газоанализатор оборудован электрохимическими сенсорами для измерения CO , NO , $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, SO_2 , O_2 и инфракрасным сенсором для пропана и CO_2 . Точность измерения по компонентам: CO : $< 200 \text{ ppm} \pm 10 \text{ ppm}$ и $> 200 \text{ ppm} \pm$

20ppm; NO: 0...1000 ppm +/- 5 ppm; NO₂: 0...200 ppm +/- 5 ppm; SO₂: 0...2000 ppm +/- 10 ppm; O₂: 0...21 об.% +/- 0,2%; C₃H₈: 0...2000 ppm +/- 30 ppm; CO₂: 0...30 об. % +/- 0,5%.

2.3.2 Методика проведения эксперимента

2.3.2.1 Окисление диоксида серы

Через каталитический блок, размещенный в реакторе, пропускается смесь, состоящая из воздуха и диоксида серы, со скоростью 18 л/мин. Концентрация SO₂ в потоке составляет 200 ppm, что отражает реальное количество диоксида серы в дымовых газах угольных ТЭС. Газовая смесь нагревается от комнатной температуры (20 °C) до 500 °C.

С целью подтверждения правильности опыта и отсутствия некаталитической активности проводился бланковый эксперимент. В реактор помещался картридж, заполненный прокаленной стеклотканью без нанесенного активного компонента. Результаты показали отсутствие активности в большей температурной области, а при температуре 500 °C степень превращения диоксида серы 3 – 5%.

2.3.2.2 Восстановление оксида азота

В опытах по восстановлению оксида азота модельная смесь состоит из NO, CO, C₃H₈ и газа-разбавителя. Такой состав реакционной 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 C₃H₈ ~80 ppm, ~50 ppm и ~120 ppm соответственно. С учетом того, что в реальных дымовых газах может присутствовать/отсутствовать O₂, эксперименты проводились в кислородной и бескислородной среде. В качестве разбавителя для создания аэробных условий использовался воздух (содержание O₂ 20%), в анаэробных – азот (содержание O₂ 0%).

Расход газового потока варьировался: 2 л/мин и 1,1 л/мин на картридж катализатора.

В исследованиях при постоянном расходе реакционная смесь нагревается от 20 °C до 500 °C, а затем постепенно охлаждается до 100 °C для подтверждения правильности эксперимента и отсутствия эффектов гистерезиса. Данные выходящих концентраций веществ фиксировались газоанализатором каждые 50 °C при установленной температуре.

Чтобы выявить некаталитические реакции, происходящие в реакционной смеси, проведен бланковый эксперимент в пустом кварцевом реакторе. Результаты показали, что при 500 °C зафиксирована максимальная конверсия по NO – 50%, по C₃H₈ – 35%. По CO наблюдается конверсия при 450 °C около 10%, которая затем снижается, что связано с реакцией

окисления пропана с образованием CO (рисунок 2.2). Концентрация NO_x , фиксируемая газоанализатором, ($\text{NO}+\text{NO}_2$) практически точно совпадает с концентрацией NO, разница составляет 1-3 ppm, поэтому в дальнейшем приводится только NO.

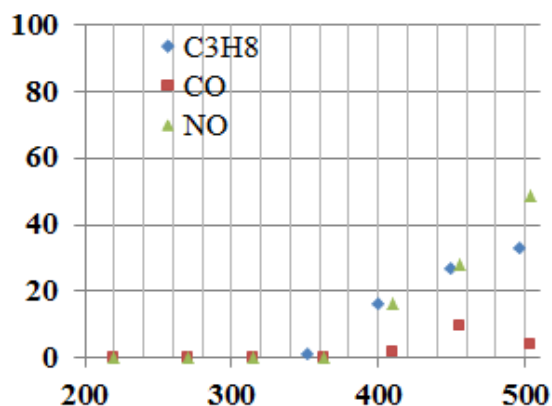


Рисунок 2.2 – Зависимость конверсии NO, CO и C_3H_8 от температуры в пустом реакторе без катализатора.

2.4 Структура каталитических картриджей

Во всех экспериментах вне зависимости от структуры блок катализатора представляет собой параллелепипед, линейные размеры которого $52 \times 44 \times 44$ мм.

2.4.1 Продольное и поперечное направления течения реакционной смеси

Примеры типов упаковок, обеспечивающих продольное и поперечное течение потока, показаны на рисунке 2.3.

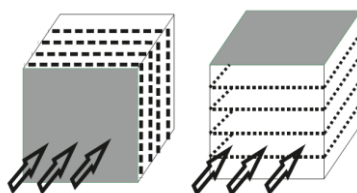


Рисунок 2.3 – Схема поперечного (слева) и продольного (справа) движения потока реакционной смеси относительно поверхности стеклоткани.

Поперечное движение реакционной смеси через слои стеклоткани осуществляется путём послышной укладки СВК на плоскую металлическую сетку. В реактор картридж устанавливается таким образом, что поток газа проходит сквозь слои стеклоткани. Полученная

структура закрепляется к стенкам кожуха из нержавеющей стали. В блоках содержится 14 слоёв катализатора.

Продольный вариант обтекания нитей может быть реализован в структурированном картридже, где поочередно уложены слои стеклоткани и структурирующих элементов. Структурирующие элементы формируют каналы, по которым движется реакционная смесь вдоль поверхности стеклоткани. Количество слоёв в таких блоках зависит от толщины носителя и высоты структурирующего элемента.

2.4.2 Структурирующие элементы

Структурированный картридж состоит из чередующихся слоёв стеклоткани и структурирующих элементов, закрепленных в кожухе из нержавеющей стали. В роли структурирующих элементов были испытаны гофрированная и плоская металлические сетки и объёмная спиралевидная металлическая сетка. Картридж с гофрированными сетками состоит из 14 слоёв стеклотканного катализатора, 6 слоёв плоской и 7 слоёв гофрированной сетки. Высота канала (расстояние между слоями стеклоткани) 5 мм. В блок с объёмной сеткой входит от 10 слоев стеклоткани и 8 пластин объёмной сетки высотой 5 мм.

Фотоснимки экспериментальных картриджей представлены на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Внешний вид экспериментальных картриджей с объёмной сеткой (слева) и с гофрированной и плоской металлической сеткой (справа).

2.4.3 Типы плетения ткани

Были исследованы образцы стекловолоконистых катализаторов, нанесённые на ткань различного плетения. Ткань абсолютно идентична по составу (94,5-96,0% SiO_2 , до 3,5% Al_2O_3 , до 1% CoO и до 1% SO_3), но различается по своей структуре. Сатиновое плетение более плотное и целостное, а ажурное более объёмное и имеет большее расстояние между «ячейками» ткани. Толщина ткани сатинового и ажурного плетения 0,4 и 0,9 мм соответственно. Внешний вид различных плетений показан на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Типы плетения: ажурное (слева) и сатин (справа).

Выводы по методам экспериментального исследования

В работе исследованы образцы стекловолоконистых катализаторов на основе платины и оксидов переходных металлов. Испытанные образцы были приготовлены методом поверхностного термосинтеза, при этом раствор прекурсора активного компонента наносился на стеклоткань пропиткой по влагеёмкости и распылением. Для сопоставления существующих методик приготовления СВК исследован образец предыдущего поколения, синтезированный пропиткой и выщелачиванием стеклоткани, модифицированной диоксидом циркония. Приготовлена серия СВК на основе ванадия, марганца и церия, железа и ванадия. Выбор активных компонентов обусловлен проведенным обзором литературы.

Образцы стекловолоконистых катализаторов исследовались физико-химическими методами анализа: сканирующей электронной микроскопии, термического анализа, атомной спектроскопии, адсорбции азота.

Одна из особенностей стекловолоконистых систем – возможность различной организации каталитических слоёв и направления потока относительно поверхности стеклоткани: поперечное и продольное. Для этих целей собираются картриджи различной структуры: послойная укладка слоев стеклоткани и структурированные блоки, состоящие из чередующихся слоев стеклоткани и структурирующих элементов (гофрированная и объемная металлические сетки). В качестве носителя активного компонента исследовалась стеклоткань одинакового состава, но различной морфологии: сатиновое и ажурное плетение.

Для исследования каталитической активности использовался проточный реактор с установленным в него каталитическим блоком. Модельные смеси состояли из SO_2 и воздуха либо CO , NO , C_3H_8 и воздуха/азота. Состав модельной смеси обусловлен присутствием в дымовых газах оксидов азота, продуктов неполного горения – монооксида углерода, а также недогоревшего топлива, в данном случае выбран пропан. С учетом того, что в реальных дымовых газах может присутствовать/отсутствовать кислород, эксперименты проводились в кислородной и бескислородной среде. На протяжении эксперимента реакционный поток нагревается от комнатной температуры до $500\text{ }^\circ\text{C}$ и затем обратный проход по температуре, выходящие концентрации измеряются газоанализатором.

3 Обсуждение результатов

3.1 Физико-химические характеристики образцов

3.1.1 Pt/CBK

Содержание платины в образцах стекловолкнистых катализаторов представлено в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Содержание платины в образцах СВК, приготовленных различными методами

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

Снимки Pt/CBK-р, выполненные методом электронной микроскопии, представлены на рисунке 3.1.

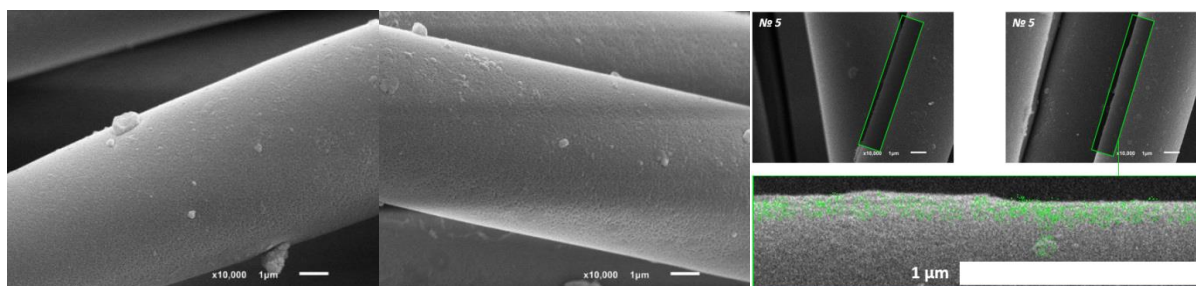


Рисунок 3.1 – СЭМ и РЭМ снимки Pt/CBK.

Анализ электронных изображений показал, что поверхность стекловолкнистого материала всех образцов неоднородно покрыта малыми и средними частицами овальной формы. В межволоконном пространстве присутствуют сложные образования неправильной формы с четкими границами. Средние линейные размеры таких образований 0,45x1,11x1,40 мкм до 5,84x6,30x3,65 мкм.

Линейные размеры частиц варьируются от 5 до 310 нм. Распределение частиц по размерам в образцах СВК на основе платины отражено на гистограмме на рисунке 3.2.

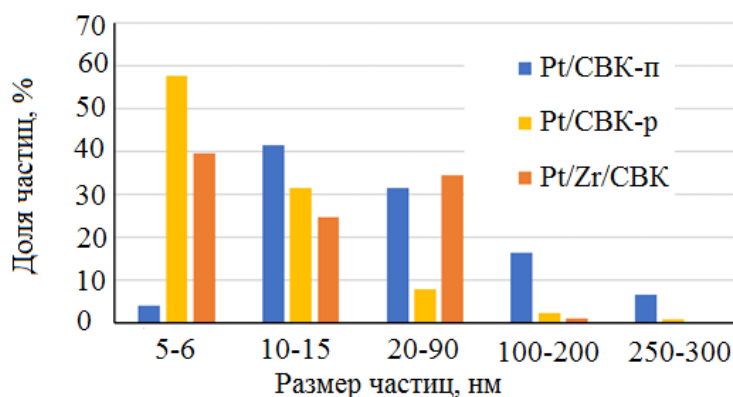


Рисунок 3.2 – Гистограмма распределения частиц в образцах СВК на основе платины.

Полученные данные свидетельствуют о влиянии способа нанесения предшественника активного компонента на поверхность стеклоткани. На поверхности СВК, синтезированного методом пропитки, присутствуют преимущественно более крупные частицы платины (10 – 90 нм), в сравнении с образцом, синтезированным распылением, на поверхности которого преобладают высокодисперсные (5 – 6 нм) и дисперсные (10 – 15 нм) частицы, а количество образований в межволоконном пространстве меньше, чем в Pt/CBK-п. В образец Pt/Zr/CBK, приготовленном выщелачиванием и пропиткой стеклоткани, присутствуют как высокодисперсные частицы (5 – 6 нм), так и частицы среднего размера (10 – 90 нм).

На рисунке 3.3 показана термограмма анализа Pt/CBK-п.

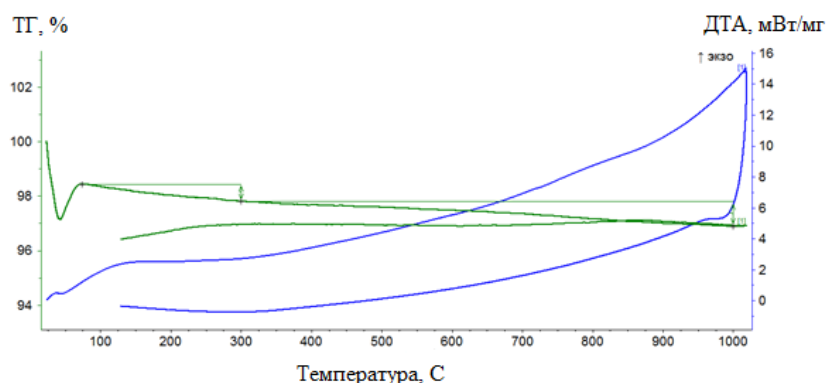


Рисунок 3.3 – Термограмма платинового СВК, синтезированного методом поверхностного термосинтеза.

Термогравиметрический анализ зафиксировал незначительное изменение массы образца порядка 1%, что вызвано десорбцией летучих веществ, сорбированных из атмосферы и в процессе приготовления образца. На термогравиметрической кривой отсутствуют пики фазовых переходов, что свидетельствует об отсутствии сторонних фаз и термостабильности СВК, поскольку не наблюдается изменений даже при высоких температурах до 1000 °С.

3.1.2 V/CBK

Рентгенофазовый анализ показал в образцах на основе ванадия наличие рефлексы фаз $\text{VO}(\text{OH})_2$, V_2O_5 и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Изображения СЭМ V/CBK с различным содержанием активного компонента представлены на рисунке 3.4.

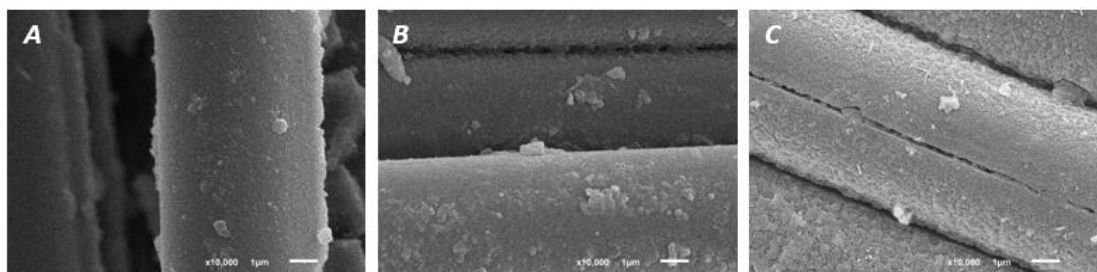


Рисунок 3.4 – СЭМ-снимки образцов на основе ванадия: А – V_2O_5 / СВК (1%), В – V_2O_5 / СВК (2%), С – V_2O_5 / СВК (4%).

На поверхности стекловолокна преобладают овальные и игольчатые мелкодисперсные частицы ванадия размером 0,02 – 0,07 мкм. С ростом содержания активного компонента наблюдается увеличение количества игольчатых частиц размером 0,4 – 0,7 мкм. В межволоконном пространстве присутствует слой вторичного носителя (диоксид кремния), поверхность образцов покрыта неоднородно.

Данные анализа СТА показаны на рисунке 3.5. ТГ-кривые снимались в токе воздуха в температурном интервале от 21 до 1000 °С.

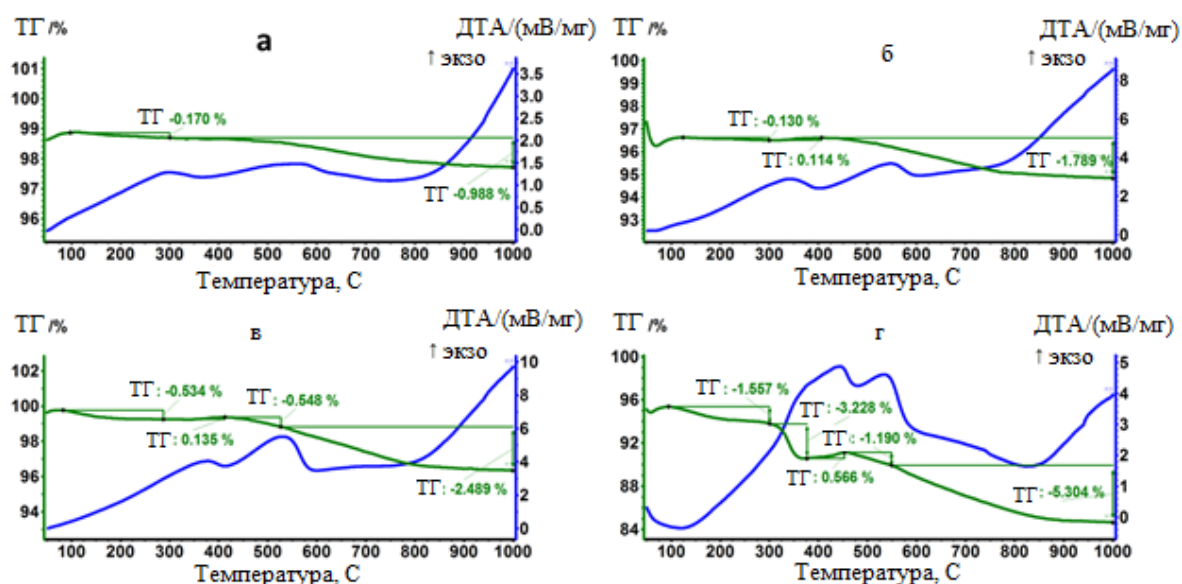


Рисунок 3.5 – Термогравиметрические кривые образцов V_2O_5 / СВК с содержанием активного компонента: а – 1%, б – 2%, в – 4%, г – 8%.

На термогравиметрических кривых зафиксировано изменение массы образцов до 5% (зелёная кривая), что объясняется десорбцией легколетучих соединений и примесей, сорбированных из атмосферы и в процессе приготовления катализатора. При температуре 540 °С для всех образцов наблюдается тепловой пик (синяя кривая), что связано с окислением $\text{VO}(\text{OH})_2$ в токе воздуха до V_2O_5 .

3.1.3 Mn-Ce/CBK и Fe-V/CBK

Содержание активного компонента и текстурные характеристики (удельная поверхность, объем и диаметр пор) образцов на основе Mn-Ce и Fe-V представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Физико-химические характеристики образцов Mn-Ce/CBK и Fe-V/CBK

Образец	Активный компонент	Содержание активного компонента, масс. %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, А
1	Ce-Mn 4:1	Ce – 1,42 Mn – 0,59	18,15	0,026	58,9
2	Ce-Mn 1:1	Ce – 0,72 Mn – 1,22	18,99	0,029	62,7
3	Ce-Mn 1:4	Ce – 0,29 Mn – 2,02	25,07	0,035	55,4
4	Fe-V	V – 0,62 Fe – 0,58	10,89	0,032	119,1

Нанесение слоя вторичного носителя позволило увеличить площадь удельной поверхности с $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ до $18 - 25 \text{ м}^2/\text{г}$ для нанесения активных компонентов в виде оксидов переходных металлов. Объем и диаметр пор для всех образцов практически не отличается, что обусловлено характеристиками оксида кремния, нанесенного на стеклоткань. Содержание активного компонента для образцов марганец-церия варьируется от $0,3 - 2 \text{ масс.}\%$ в пересчете на Ce и Mn. Несмотря на единую технологию нанесения вторичного носителя, удельная поверхность образца Fe-V наименьшая, что, по-видимому, привело к низкому содержанию активного компонента в пересчёте на металлы.

3.2 Результаты испытаний активности образцов

По полученным экспериментальным концентрациям, измеренным при помощи газоанализатора, рассчитаны конверсии каждого компонента газовой смеси:

$$x = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где x – степень превращения, %;

c_0 – начальная концентрация, ppm;

c – текущая концентрация, ppm.

3.2.1 Активность образцов в окислении диоксида серы

Рисунок 3.6 демонстрирует зависимость степени превращения диоксида серы (уравнение 3.2) от температуры стекловолкнистых катализаторов на основе платины и ванадия.

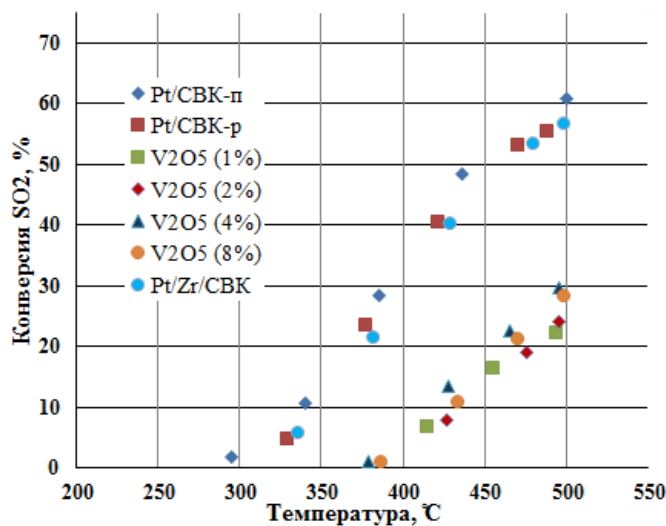


Рисунок 3.6 – Зависимость степени превращения SO_2 от температуры (SO_2 200 ppm).

Проведенные эксперименты показали, температура начала окисления оксида серы (IV) на платиновых стекловолкнистых катализаторах составляет 300-320 °C, а при 500 °C степень превращения SO_2 достигает 60%.

Образец, синтезированный методом поверхностного термосинтеза при нанесении активного компонента пропиткой, отличается несколько большей активностью, что обусловлено большим содержанием Pt – 0,058 масс. % в сравнении с двумя другими образцами.

Каталитическая активность ванадийсодержащих СВК ниже, чем образцов на основе платины. Причем несмотря на различное содержание оксида ванадия, активность всех образцов практически одинакова. Температура зажигания образцов СВК на основе ванадия составляет 390 – 400 °С, что соответствует характерному температурному диапазону для традиционных гранулированных катализаторов на основе оксида ванадия с добавками [125].

3.2.2 Активность образцов в восстановлении NO_x

На рисунке 3.7 показана зависимость конверсии CO, NO и C₃H₈ от температуры для Pt/CBK, приготовленных различными способами.

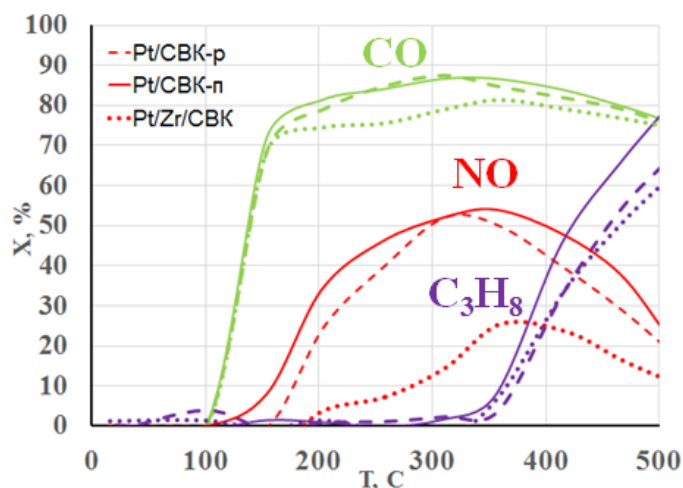


Рисунок 3.7 – Зависимость степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C₃H₈ (синий) от температуры для Pt/CBK.

Все образцы демонстрируют аналогичные тенденции изменения активности и температуры зажигания. Кривые конверсии всех реагентов в опытах при постепенном повышении и понижении температуры были практически одинаковыми, что свидетельствует об отсутствии кратковременной дезактивации катализатора. Образец Pt/CBK, приготовленный методом пропитки, находился в экспериментальной эксплуатации суммарно более 100 часов, включая кинетические эксперименты, и продемонстрировал отличную воспроизводимость всех результатов, тем самым показав также отсутствие промежуточной дезактивации.

При температурах 110 – 120 °С наблюдается начало превращения монооксида углерода и оксида азота. При 150 °С степень превращения CO составляет 70%, а при последующем нагреве растет незначительно, не достигая 100%, что, вероятно, обусловлено внешнедиффузионными ограничениями. При $T > 400$ °С снижение конверсии CO коррелирует с началом окисления пропана, что свидетельствует о параллельном образовании CO и CO₂ в ходе данной реакции. Максимальная степень превращения пропана составляет 70 – 80% в зависимости от образца при 500 °С. Конверсия оксида азота достигает максимальных значений при 300 – 350 °С, а при более высоких температурах снижается. Для объяснения такого поведения NO требуются дополнительные исследования.

Несколько большая активность по всем компонентам наблюдается для пропиточного образца Pt/CBK-п, приготовленного методом поверхностного термосинтеза. Подобное различие является следствием большего содержания платины. Незначительно от образца Pt/CBK-п отличается активность Pt/CBK-р, синтезированного методом поверхностного термосинтеза, когда нанесение активного компонента осуществилось распылением. Наименьшая активность (особенно сильно различается активность в реакции восстановления оксида азота) соответствует образцу, промотированному диоксидом циркония, синтезированному выщелачиванием и пропиткой.

Опыты без кислорода проводились на пропиточном Pt/CBK в блоке, структурированном гофрированной и плоской металлическими сетками.

Существенное отличие от экспериментов в присутствии кислорода заключается в том, что концентрация пропана практически не меняется на протяжении эксперимента, т.е. из-за отсутствия кислорода не происходит окисления C₃H₈, а единственным восстановителем оксида азота можно считать окись углерода. Вопреки ожиданию, в бескислородной среде восстановление NO происходит хуже, чем в присутствии кислорода, несмотря на более восстановительные условия. Для NO наблюдается более высокая температура зажигания (300 °С), и реакция протекает в более высокотемпературной области, при 500 °С конверсия достигает 60%. В отличие от опытов с кислородом, в кривой конверсии NO отсутствует максимум. Такие различия в аэробных и анаэробных условиях указывают на то, что присутствие кислорода не препятствует восстановлению оксида азота, а, напротив, способствует. Причиной этого может быть образование промежуточных соединений NO и кислорода, адсорбированного на поверхности катализатора.

При снижении расхода реакционной смеси вдвое степень превращения NO возросла практически до 90% за счет увеличения времени контакта с 2,84 с до 5,5 с. При этом на рисунке 3.8 видно, что кривые конверсии CO и NO при температурах выше 400 °С практически вышли

на плато, что, вероятно, связано с внешнедиффузионными торможениями, которые становятся более значимыми из-за более низкой скорости потока.

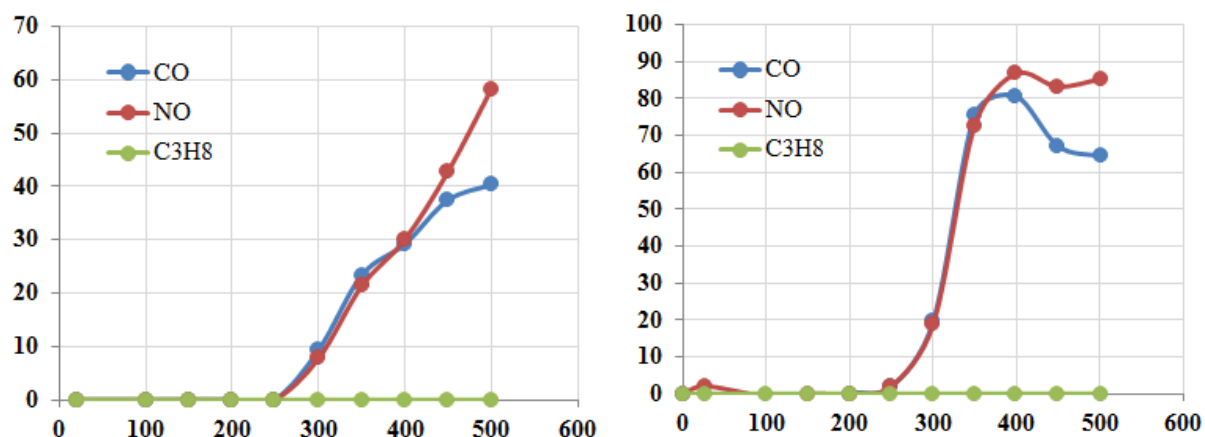


Рисунок 3.8 – Зависимость степени превращения CO (синий), NO (красный) и C₃H₈ (зеленый) от температуры в смеси без кислорода, расход газа 2 л/мин и 1 л/мин, время контакта 2,84 и 5,5 с.

Активность катализаторов на основе оксидных систем значительно уступает активности платиновых образцов. Причем важно отметить, что для всех образцов на основе марганца-церия наблюдалась дезактивация после первого прохода по температуре. Последующие циклы опытов подтвердили, что дезактивация завершилась, и активность образцов остается на постоянном уровне. Процесс дезактивации также отражается на внешнем виде катализаторов: заметны небольшие разрушения образца и изменение цвета. На рисунке 3.9 показаны 2 цикла экспериментов с прямым и обратным проходом по температуре на Mn-Ce/CBK.

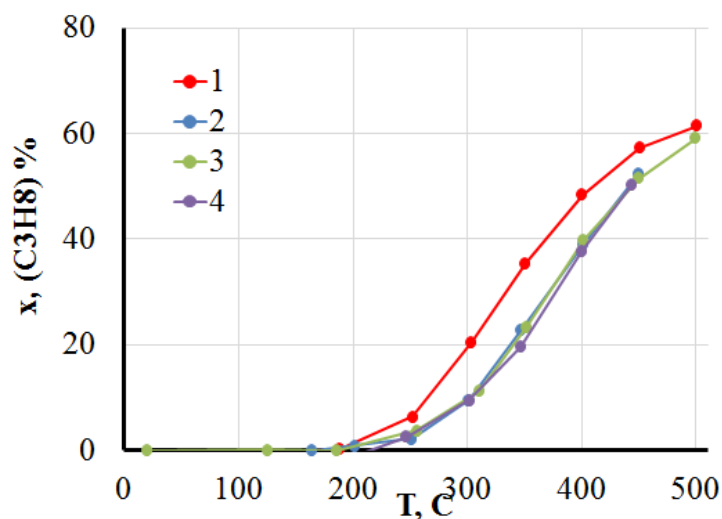


Рисунок 3.9 – Дезактивация катализатора Ce-Mn/CBK на примере зависимости степени превращения C₃H₈ от температуры (испытания № 1, 2, 3, 4).

На рисунке 3.10 представлены графики зависимости конверсии ключевых компонентов смеси от температуры на Mn-Ce/CBK (после стабилизации активности) и Fe-V/CBK.

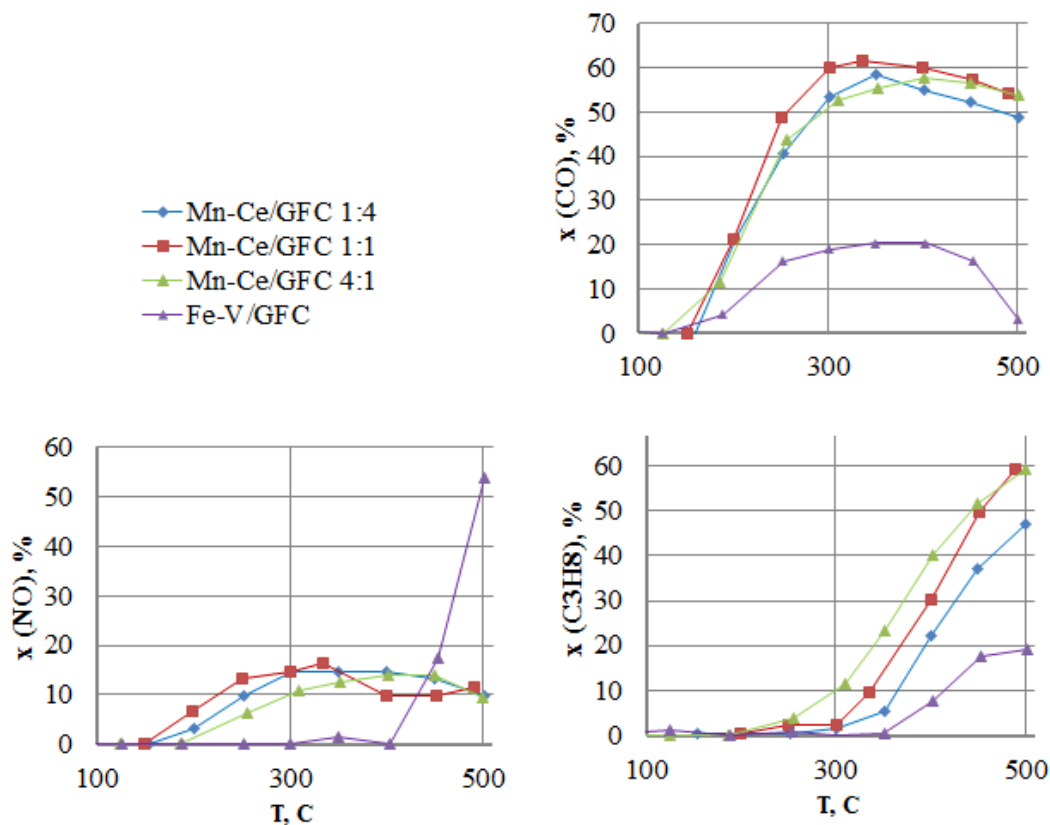


Рисунок 3.10 – Зависимость степени превращения CO, NO и C₃H₈ от температуры для катализаторов Ce-Mn/CBK и Fe-V/CBK.

Отличия в каталитической активности образцов с различным соотношением Mn-Ce практически не наблюдаются. Максимальная степень превращения, продемонстрированная образцами Ce-Mn/CBK составляет по CO 60%, по NO 16%, по C₃H₈ 60%. Также для оксидных систем характерны более высокие температуры зажигания по сравнению с образцами на основе платины. Однако, в целом тенденции превращений реагентов сходны с Pt/CBK.

Наименьшую активность и наибольшую температуру зажигания проявляет образец Fe-V/CBK. Причем, в отличие от образцов на основе платины и марганца-церия, восстановление NO происходит в высокотемпературной области (выше 450 °C). Что касается окисления монооксида углерода и пропана, в данных реакциях Fe-V/CBK характеризуется крайне низкой активностью, не превышающей 20%.

Проведенные исследования каталитической активности продемонстрировали, что активность образцов на основе платины выше, а температуры зажигания ниже по сравнению с

оксидными системами, поэтому дальнейшие исследования структуры каталитических блоков проводились на Pt/CBK.

3.2.3 Влияние метода синтеза на активность CBK

Характеристики катализаторов на основе платины, приготовленные разными методами, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики платиносодержащих катализаторов.

Параметр	Pt/CBK-п	Pt/CBK-р	Pt/Zr/CBK
Объем блока, см ³	100,7	100,7	100,7
Метод синтеза	пропитка + поверх. термосинтез	распыление + поверх. термосинтез	выщелачивание + пропитка
Масса ткани в блоке, г	9,7	9,3	12,3
Pt,	0,058	0,022	0,026
Тип ткани	сатин	сатин	ажур, промотиров Zr

По экспериментальным данным установлено, что активность образцов на основе платины различается незначительно как для процесса окисления диоксида серы, так и для восстановления оксида азота. Отмечается большая активность образца, синтезированного методом поверхностного термосинтеза при нанесении предшественника активного компонента пропиткой (Pt/CBK-п), что обусловлено, как видно из таблицы 3.3, более высоким содержанием платины в этом образце в сравнении с другими платиновыми CBK.

Для сравнения удельной активности катализаторов рассчитана кажущаяся константа скорости на единицу массы активного компонента (платины) в образце:

$$k_{mPt} = -\frac{u}{mC_{Pt}} \ln(1-x) \quad (3.3)$$

где u – скорость потока реакционной смеси, л/сек;

k_{mPt} – кажущаяся константа скорости на единицу массы катализатора, стд.л/(г·с);

m – масса стеклоткани в картридже, г;

C_{Pt} – содержание платины в катализаторе, масс.доля;

x – конверсия SO_2/CO , NO и C_3H_8 .

Поскольку образцы нанесены на носитель, отличающийся своим составом и физическими характеристиками: ткань, промотированная оксидом циркония более плотная и объемная в сравнении с алюмо-силикатным стекловолокном, в связи с чем масса катализатора в блоке отличается, рассчитана удельная константа скорости на единицу массы СВК в картридже:

$$k_m = -\frac{u}{m} \ln(1-x) \quad (3.4)$$

где k_m - кажущаяся константа скорости на единицу массы катализатора, стд.л/(г·с);
 m – масса стеклоткани в картридже, г.

Расчёт удельной константы скорости на единицу объёма экспериментального картриджа:

$$k_v = -\frac{u}{V} \ln(1-x) \quad (3.5)$$

где k_v - кажущаяся константа скорости на единицу объёма катализатора, с⁻¹;

V – геометрический объём каталитического картриджа, м³.

Расчетные удельные константы для каждого образца представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения удельных констант на единицу массы Pt, объема и массы образца

Pt/CBK-II				Pt/CBK-p				Pt/Zr/CBK			
T, C	k_{mPt} CO	k_{mPt} NO	k_{mPt} C ₃ H ₈	T, C	k_{mPt} CO	k_{mPt} NO	k_{mPt} C ₃ H ₈	T, C	k_{mPt} CO	k_{mPt} NO	k_{mPt} C ₃ H ₈
154	0,07	0,004	0,001	155	0,174	0,000	0,000	154	0,109	0,000	0,000
202	0,09	0,022	0,001	205	0,230	0,042	0,001	202	0,128	0,003	0,001
255	0,1	0,033	0,000	257	0,275	0,074	0,002	259	0,132	0,007	0,000
309	0,11	0,039	0,001	311	0,305	0,108	0,003	312	0,147	0,015	0,000
356	0,11	0,041	0,004	359	0,275	0,102	0,006	360	0,158	0,028	0,008
414	0,09	0,035	0,032	416	0,251	0,074	0,059	418	0,147	0,025	0,039
465	0,08	0,025	0,057	466	0,230	0,051	0,114	468	0,137	0,017	0,067
509	0,07	0,013	0,086	509	0,203	0,030	0,162	510	0,128	0,011	0,093
Pt/CBK-II				Pt/CBK-p				Pt/Zr/CBK			
T, C	k_v CO	k_v NO	k_v C ₃ H ₈	T, C	k_v CO	k_v NO	k_v C ₃ H ₈	T, C	k_v CO	k_v NO	k_v C ₃ H ₈
154	0,37	0,025	0,004	155	0,35	0,000	0,000	154	0,345	0,000	0,000
202	0,50	0,124	0,003	205	0,47	0,086	0,003	202	0,406	0,011	0,004
255	0,54	0,184	0,000	257	0,56	0,150	0,003	259	0,420	0,023	0,000
309	0,60	0,219	0,005	311	0,62	0,219	0,007	312	0,466	0,047	0,000
356	0,60	0,231	0,025	359	0,56	0,207	0,012	360	0,501	0,088	0,024
414	0,54	0,195	0,181	416	0,51	0,150	0,121	418	0,466	0,080	0,125
465	0,48	0,142	0,318	466	0,46	0,103	0,232	468	0,435	0,053	0,212
509	0,42	0,074	0,480	509	0,41	0,062	0,329	510	0,406	0,034	0,294
Pt/CBK-II				Pt/CBK-p				Pt/Zr/CBK			
T, C	k_m CO	k_m NO	k_m C ₃ H ₈	T, C	k_m CO	k_m NO	k_m C ₃ H ₈	T, C	k_m CO	k_m NO	k_m C ₃ H ₈
154	3,93	0,258	0,045	155	3,82	0,000	0,000	154	2,82	0,01	0,001

202	5,19	1,285	0,030	205	5,06	0,928	0,029	202	3,32	0,09	0,034
255	5,66	1,906	0,000	257	6,06	1,626	0,035	259	3,43	0,18	0,01
309	6,23	2,270	0,051	311	6,71	2,373	0,075	312	3,81	0,38	0,01
356	6,23	2,402	0,257	359	6,06	2,236	0,129	360	4,10	0,71	0,19
414	5,66	2,022	1,881	416	5,52	1,626	1,308	418	3,81	0,65	1,020
465	4,97	1,478	3,297	466	5,06	1,112	2,508	468	3,55	0,43	1,73
509	4,41	0,768	4,982	509	4,47	0,670	3,560	510	3,32	0,28	2,41

В реакции окисления диоксида серы наблюдаемые константы скорости на единицу массы Pt представлены на рисунке 3.11.

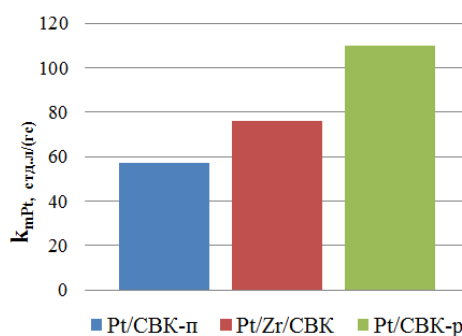
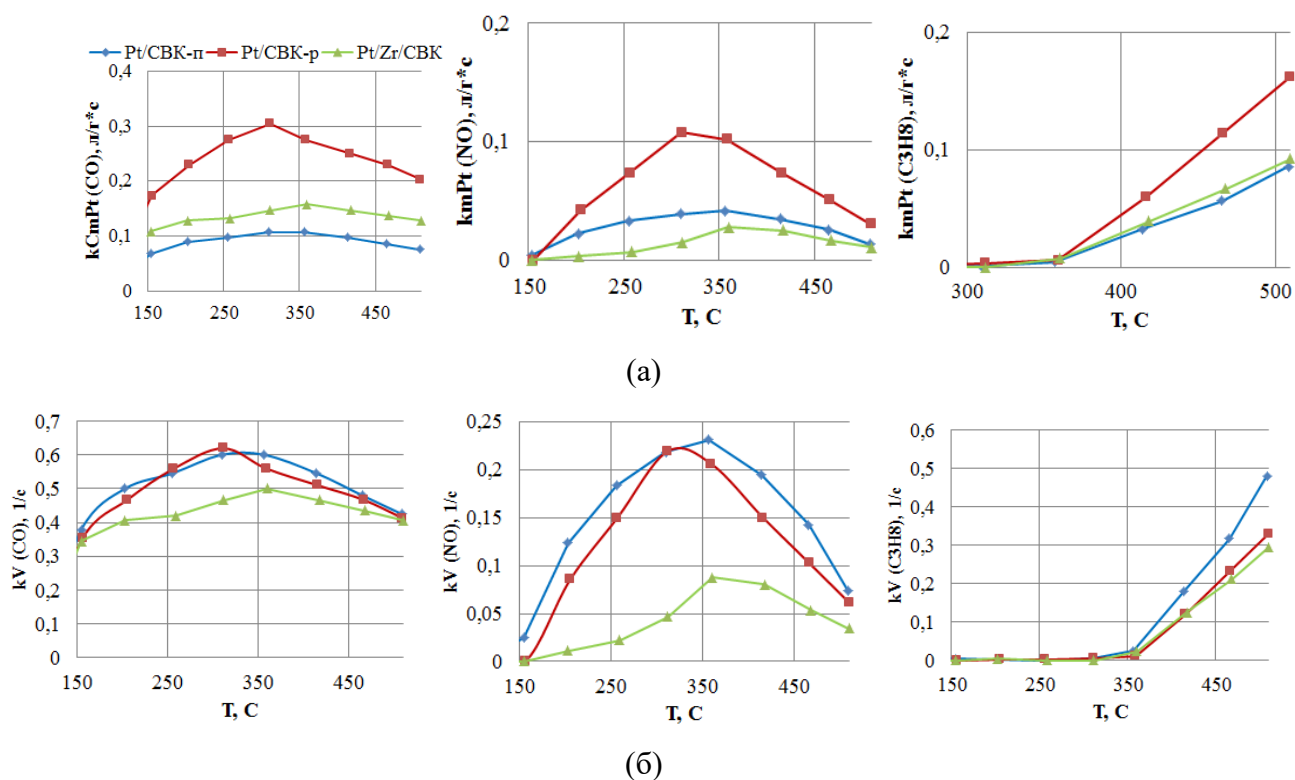


Рисунок 3.11 – Кажущаяся константа скорости (k_{mPt}) на единицу массы Pt в окислении SO_2 при $450\text{ }^\circ\text{C}$.

На рисунке 3.12 приведены графики зависимости всех удельных констант от температуры для CO , NO и C_3H_8 .



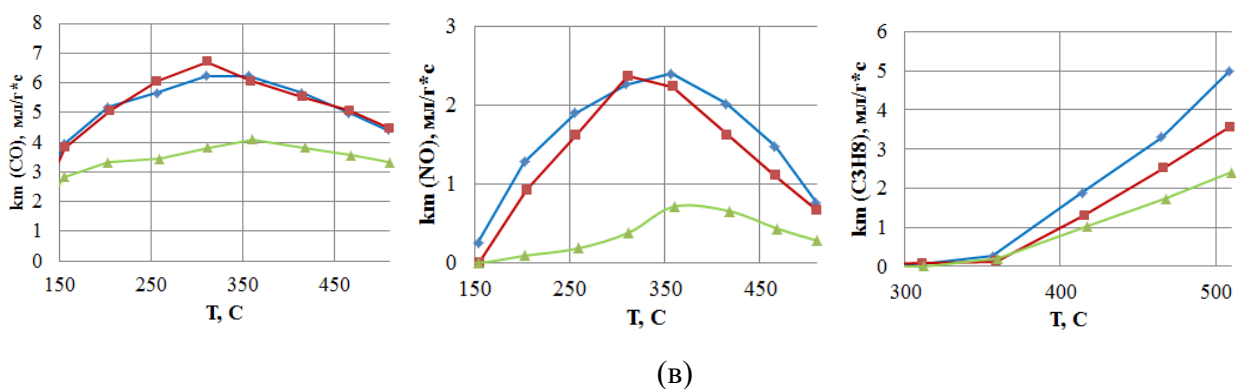


Рисунок 3.12 – Удельная константа скорости на (а) единицу массы платины, (б) объёма картриджа и (в) массу катализатора для платиновых СВК в реакции восстановления NO и окисления CO и C₃H₈.

Удельная активность на единицу массы катализатора в блоке (рисунок 3.12 в) для образцов, приготовленных методом поверхностного термосинтеза, одинакова, а для Pt/Zr/CVK значительно ниже из-за большей плотности стекловолкна, промотированного оксидом циркония.

Наибольшая удельная активность на единицу объёма картриджа (рисунок 3.12 б) соответствует образцу, синтезированному методом поверхностного термосинтеза, когда активный компонент наносился пропиткой, что обусловлено большим содержанием активного компонента в единице объёма каталитического блока. При практически равном количестве платины, большей активностью характеризуется образец, приготовленный методом поверхностного термосинтеза в сравнении с методом, сочетающим выщелачивание и пропитку.

Иная картина наблюдается по оценке удельной константы скорости на единицу массы платины (рисунок 3.11 и 3.12 а), активность катализатора, полученного методом поверхностного термосинтеза когда активный компонент наносился напылением (Pt/CVK-п), в 3 – 4 раза выше, чем активность пропиточного образца (Pt/CVK-п), и в 2 – 3 раза выше активности образца, синтезированного выщелачиванием и пропиткой (Pt/Zr/CVK), и в реакциях восстановления NO и окисления SO₂.

Подобное различие в активности коррелирует с данными распределения частиц по размерам в образцах. Большая активность напыленного образца объясняется присутствием фракции высокодисперсной платины на поверхности (5 – 6 нм) носителя, в то время как в пропиточном образце наблюдаются более крупные частицы (более 10 нм).

3.2.4 Влияние направления движения потока на активность СВК

Влияние структурирующих элементов и направления потока изучалось на примере реакций восстановления NO и окисления CO и C₃H₈.

Проведенные исследования подтвердили, что направление движения реакционного потока оказывает существенное влияние на активность катализаторов (рисунок 3.13).

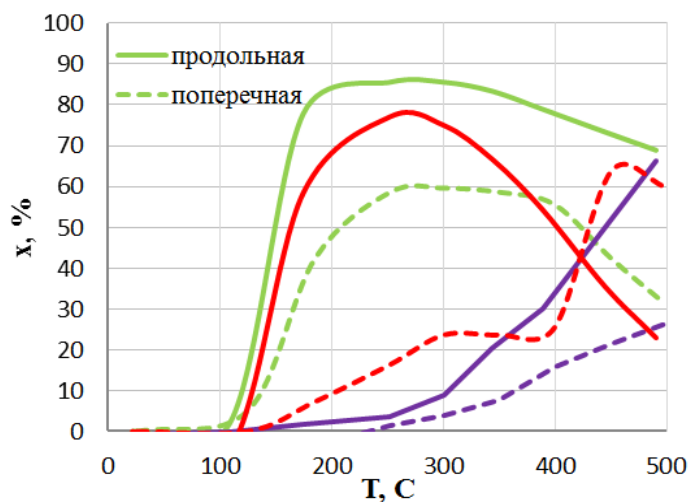


Рисунок 3.13 – Влияние режима течения потока на степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C₃H₈ (синий) при температурах 100 – 500 °C.

Продольное течение реакционной смеси в структурированных картриджах обеспечивает большую каталитическую активность СВК в сравнении с поперечным движением через слои стеклоткани в многослойной укладке. Указанное различие обусловлено возникновением гидродинамических неоднородностей в многослойной упаковке. Часть каталитической поверхности остается с ограниченным подводом реагентов, снижая каталитическую активность. В то время как в продольной упаковке структурированные элементы формируют каналы, по которым движется реакционная смесь, полностью охватывая поверхность стеклоткани и взаимодействуя с ней.

Помимо каталитической активности структурированные системы обладают рядом конструктивных преимуществ в сопоставлении с многослойной укладкой. Во-первых, структурирующие элементы обеспечивают повышенную механическую прочность и стабильность каталитического блока. В отличие от этого, многослойная упаковка фиксируется по краям кожуха, что может приводить к деформации в процессе эксплуатации. Во-вторых, каналы, образующиеся в структурированных картриджах, способствуют высокой проницаемости блока и возможности использования в запыленных потоках, что особенно важно для очистки отходящих газов угольных ТЭЦ, насыщенных золой и пылью. В-третьих,

гидравлическое сопротивление структурированного блока ниже, чем многослойной укладки, что также является важным технологическим параметром.

3.2.5 Влияние структурирующих элементов на активность СВК

Результаты исследования позволяют заключить, что тип структурирующего элемента не оказывает существенного влияния на реакции окисления оксида углерода (II) и пропана. Однако восстановление оксида азота (рисунок 3.14) происходит лучше в картриджах, структурированных объемной металлической сеткой, по-видимому, за счёт большей турбулизации газового потока и интенсификации массообмена по сравнению с гофрированной и плоской сетками, что обеспечивает большую конверсию NO.

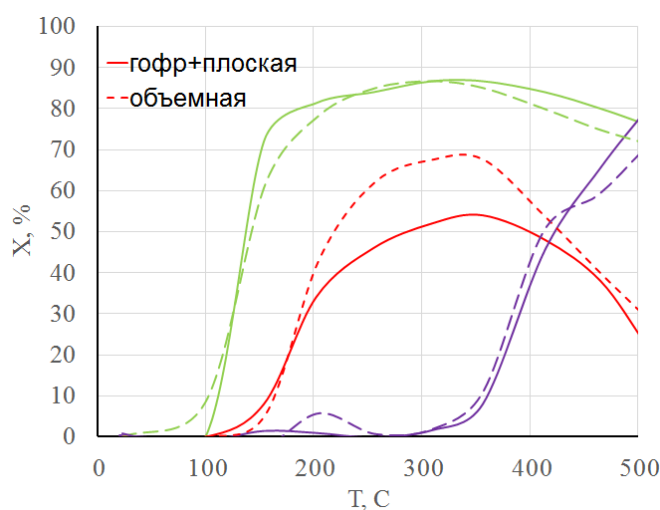


Рисунок 3.14 – Влияние структурирующих элементов на зависимость степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C₃H₈ (синий) от температуры.

С другой стороны, с точки зрения работоспособности в золо-пылевых потоках, комбинация гофрированной и плоской металлических сеток формирует систему структурированных и упорядоченных каналов. Такая структура отличается большей проницаемостью и менее склонна к отложению золы и пыли, что делает ее более предпочтительной для работы в условиях высокой запыленности.

3.2.6 Влияние типа плетения ткани на активность СВК

На рисунке 3.15 показана зависимость конверсии CO, NO и C₃H₈ от температуры образцов, нанесённых на ткань разного плетения. Сатиновому плетению соответствует немного

более высокая активность, чем ажурному. По-видимому, из-за большего объема ажурного плетения диффузия реагентов происходит медленнее и не вся поверхность образца доступна для реагентов.

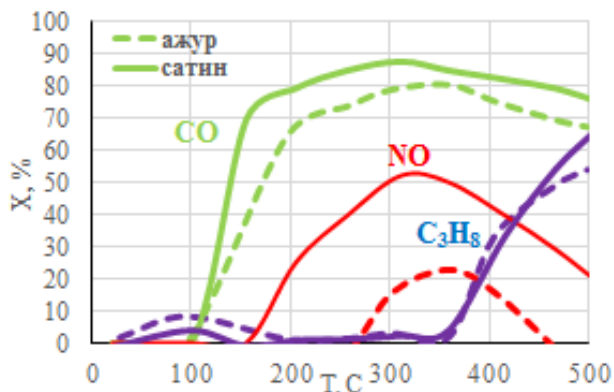


Рисунок 3.15 – Влияние типа плетения ткани на зависимость степени превращения CO (зеленый), NO (красный) и C₃H₈ (синий) от температуры.

3.3 Сравнение активности стекловолокнистых катализаторов с литературными данными

В таблице 3.5 представлены литературные данные об активности образцов в реакции восстановления NO в подобных условиях. Для сравнения выбраны катализаторы, сопоставимые по составу и условиям проведения испытаний с СВК, исследованными в данной работе.

Таблица 3.5 – Литературные данные об активности некоторых катализаторов

Катализатор	Источник данных	Условия, состав реакционной смеси	Активность
1%Pt/Al ₂ O ₃ (предшественник – хлорид тетраамминплатины)	[132]	500 ppm NO 1000 ppm propene 5% O ₂ Поток 200 см ³ /мин	Максимальная конверсия NO – 45% 270 °C Тзажиг 225 °C
Ce-Mn/стекловолокно	[133]	500 ppm NO, 550 ppm NH ₃ , 5 vol.% O ₂ Поток 1000 мл/мин	Конверсия NO: 87 % при 150 °C
0.1%Pt/силикатное стекло	[134]	1% CO + 0.25% NO + N ₂	Конверсия CO 60% 450 °C Конверсия NO 55% 450 °C
Pt/SiO ₂	[91]	NO (1000 ppm), CO (6000 ppm), O ₂ (5%), SO ₂ (20 ppm), and H ₂ O (6%) Поток 90 см ³ /мин	150 – 500 °C отсутствие активности по NO Конверсия CO 100%
Pt/SiO ₂	[135]	1000 ppm NO, 329 ppm C ₃ H ₈ , 10% O ₂	150 – 500 °C отсутствие активности по NO Конверсия C ₃ H ₈ 100%

Несмотря на то, что сопоставлять опытные данные, полученные в несхожих условиях и на различных лабораторных установках некорректно, оценить примерную активность вполне возможно.

В работе [133] Се-Mn, нанесенные на стекловолокно демонстрировали высокую степень превращения и низкую температуру зажигания, чего нельзя сказать об образцах Се-Mn, исследованных в данной работе. Такое отличие может быть связано с методом синтеза образцов и различием материалов.

Платина, нанесенная на оксид кремния, не проявляла активность в реакции восстановления NO пропаном [135] и монооксидом углерода [91]. Однако при этом конверсия и CO и C₃H₈ достигала 100%. В отличие от этих работ, Pt/СВК не демонстрируют столь высокой активности по монооксиду углерода и пропану, но при этом активны в реакции восстановления NO. Соответственно, состояние платины, размер частиц в значительной мере влияет на активность образцов. Рассматриваемые в данной работе стекловолокнистые катализаторы на основе платины, синтезированные методом поверхностного термосинтеза, проявляют активность, сопоставимую с некоторыми платиновыми образцами, данные о которых представлены в литературе. Нужно отметить, что в работах [132] и [134] несмотря на схожую активность, содержание активного компонента (платины) ниже в Pt/СВК, что является определенным преимуществом.

Выводы по результатам исследования активности СВК

По результатам проведенного исследования можно заключить, что в реакции окисления диоксида серы стекловолокнистые катализаторы (СВК) на основе платины проявляют достаточную активность и низкую температуру зажигания (~300°C) в сравнении с гранулированными ванадиевыми катализаторами (380-400°C). Наибольшую удельную активность в пересчете на массу платины проявляет образец, в котором предшественник активного компонента наносился на поверхность стекловолокнистого носителя распылением; его удельная активность на единицу массы платины в 1,9 раз выше, чем образца, прекурсор которого нанесен пропиткой. Результаты физико-химических анализов показывают, что более высокая каталитическая активность характерна для высокодисперсных частиц платины на поверхности стеклоткани. Нанесение раствора предшественника активного компонента путём распыления обеспечило равномерное распределение частиц платины по поверхности носителя и их высокую дисперсность (размер частиц платины от 2-3 до 10-15 нм) в сравнении с пропиточным образцом (размер частиц платины 10-100 нм).

В реакции восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном Pt/CBK проявляют более высокую активность, чем СВК на основе оксидов переходных металлов, причем для Mn-Ce/CBK наблюдается дезактивация после первого цикла эксперимента с дальнейшей стабилизацией активности. Поскольку образцы на основе оксидов переходных металлов значительно уступают активности Pt/CBK, для дальнейших исследований и моделирования выбраны именно платиновые образцы.

Эксперименты показали, что для всех Pt/CBK при 150 °C степень превращения CO составляет 70%, а при последующем нагреве растет незначительно, не достигая 100%, что, вероятно, обусловлено внешнедиффузионными ограничениями. При $T > 400$ °C снижение конверсии CO коррелирует с началом окисления пропана, что свидетельствует о параллельном образовании CO и CO₂ в ходе данной реакции. В реакции восстановления оксида азота на кривой конверсии наблюдается максимум в диапазоне температур 300 – 400 °C с дальнейшим снижением активности. 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 из-за отсутствия кислорода пропан не окисляется, а также это свидетельствует о том, что восстановление оксида азота происходит только за счёт монооксида углерода.

Максимальная каталитическая активность наблюдается для картриджей с продольным течением потока относительно поверхности катализатора, структурированных гофрированной и плоской металлическими сетками, где в качестве носителя использовалась стеклоткань сатинового плетения. В такой конфигурации конверсии ключевых компонентов (CO, NO, C₃H₈) в 1,5 – 2 раза превышают аналогичные показатели для многослойной укладки с поперечным движением реакционной смеси.

4 Кинетическая модель

4.1 Кинетическая модель окисления диоксида серы

Кинетическая модель окисления диоксида серы основана на экспериментальных данных для платинового стекловолочнистого катализатора, полученных в данной работе.

Моделирование проведено в рамках следующих предположений: процесс реализуется в реакторе идеального вытеснения; скорость реакции окисления диоксида серы описывается уравнением первого порядка по SO_2 ; обратимостью реакции окисления SO_2 в SO_3 можно пренебречь при значительном избытке кислорода в реакционной смеси.

$$u \frac{dC}{dl} = -kC_s \quad (4.1)$$

$$u \frac{dC}{dl} = -S_{\text{уд}} \beta (C - C_s) \quad (4.2)$$

где C – текущая концентрация SO_2 в потоке;

C_0 – входная концентрация SO_2 ;

C_s – концентрация на поверхности катализатора;

u – скорость газового потока, м/с;

k – константа скорости, с^{-1} ;

l – протяженность слоя СВК, м;

β – коэффициент массообмена, м/с;

$S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность катализатора в картридже, м^{-1} .

При граничных условиях: $C(l=0) = C_0$

Константы скорости реакции для конверсий различных температурах определялась по формуле (4.3):

$$k_v = \frac{\ln(1-x)}{-\tau} \quad (4.3)$$

где k_v – объёмная константа скорости реакции, $1/\text{с}$;

τ – время контакта, с;

x – степень превращения SO_2 .

$$\tau = \frac{V_{kat}}{Q} = \frac{l}{u} \quad (4.4)$$

где V_{kat} - объем картриджа катализатора, m^3 ;

Q – объёмный расход газовой смеси, m^3/c ;

l - длина картриджа катализатора, m ;

u – линейная скорость газового потока, m/c .

На рисунке 4.1 данные по окислению SO_2 представлены в координатах Аррениуса, отражающих зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры.

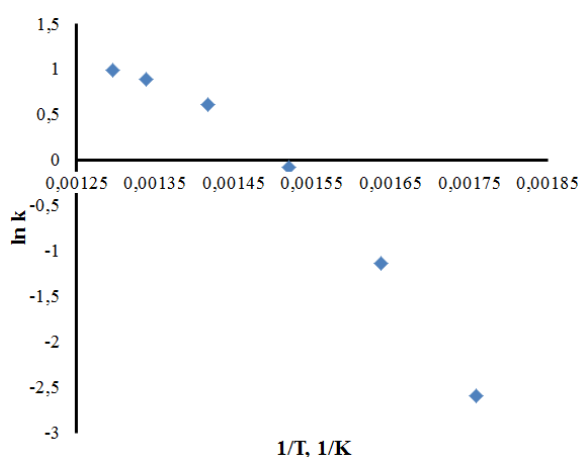


Рисунок 4.1 – Зависимость логарифма константы скорости окисления SO_2 от обратной температуры на Pt/CBK.

В области температур до $470\text{ }^\circ\text{C}$ график $\ln k$ от $1/T$ линейный, что соответствует кинетической области реакции, а при более высоких температурах наблюдается снижение наблюдаемой энергии активации, что указывает на влияние внешней диффузии. На рисунке 4.2 подробно показана кинетическая область протекания реакции.

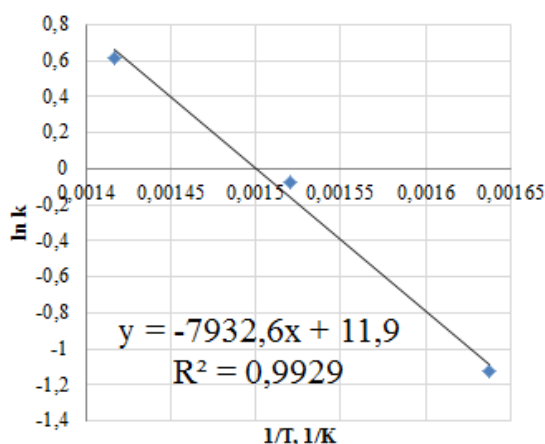


Рисунок 4.2 – Аппроксимированная зависимость $\ln k$ от $1/T$.

На основе аппроксимации экспериментальных данных для расчета константы скорости реакции окисления диоксида серы на платиновом СВК получены параметры уравнения Аррениуса:

$$k_v = 147267 \cdot e^{-\frac{65915}{RT}} \quad (4.5)$$

где k_v - объёмная константа скорости реакции, 1/с;

R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T - температура, К.

Объективное сравнение образцов возможно при пересчёте констант скорости, отнесённых к объёму, массе катализатора и массе активного компонента по формулам, приведенным в главе 3.

4.2 Расчёт кинетики окисления диоксида серы с учётом массообмена

Учитывая протекание реакции окисления диоксида серы в диффузионной области при высоких температурах, проведен расчёт с учетом массообмена. Подробное изучение диффузионных торможений в картриджах СВК и их методика расчёта описаны в [115].

Наблюдаемая константа скорости может быть рассчитана по формуле:

$$k_n = \frac{1}{1/\beta S_{y\partial} + 1/\eta k_v} \quad (4.6)$$

где k_n - наблюдаемая константа скорости реакции во внешнедиффузионной области;

β - коэффициент массообмена, м/с;

$S_{y\partial}$ - удельная поверхность катализатора в картридже, м⁻¹;

k_v - истинная кинетическая константа скорости реакции, вычисленная по (4.5), с⁻¹;

η - степень использования катализатора.

Поскольку каталитический картридж состоит из n -го количества слоёв СВК, удельная площадь поверхности представляет собой соотношение суммарной площади поверхности всех слоёв стеклоткани к объёму картриджа.

Объёмная и массовая константы скорости связаны следующим соотношением:

$$k_v = k_m \cdot \rho_{свк} \quad (4.7)$$

где k_v - объёмная константа скорости реакции, 1/с;

k_m - кажущаяся константа скорости на единицу массы катализатора, $\text{сд.л}/(\text{г}\cdot\text{с})$;

$\rho_{\text{свк}}$ - плотность блока на основе СВК, равная соотношению массы образца к объёму блока ($7,2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/1,0067 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 71,5 \text{ кг}/\text{м}^3$).

Поскольку стеклоткань с нанесенным активным компонентом можно считать одномерным (плоским) катализатором, степень использования вычисляется:

$$\eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} \quad (4.8)$$

где φ – модуль Тиле, отражающий влияние внутренней диффузии:

$$\varphi = d_T \sqrt{\frac{k_m \rho_T}{D}} \quad (4.9)$$

где d_T – величина поперечного сечения стеклоткани, м;

ρ_T – плотность стеклоткани, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Вклад внешнедиффузионных ограничений оценивается коэффициентом массообмена β :

$$\beta = \frac{ShD}{d_{\text{экв}}} \quad (4.10)$$

где $d_{\text{экв}}^*$ – эквивалентный диаметр канала, определяется по формуле (4.12), м;

D – коэффициент диффузии диоксида серы в воздухе, $\text{м}^2/\text{с}$, рассчитанный по формуле:

$$D = \frac{4,3 \cdot 10^{-7} \cdot T^{\frac{3}{2}}}{P \cdot (V_{\text{возд}}^{\frac{1}{3}} + V_{\text{SO}_2}^{\frac{1}{3}})^2} \sqrt{\frac{1}{M_{\text{возд}}} + \frac{1}{M_{\text{SO}_2}}} \quad (4.11)$$

где T – температура, К;

P – давление, атм;

$V_{\text{возд}}$ – атомный диффузионный объем воздуха, $\text{см}^3/\text{атом}$;

V_{SO_2} – атомный диффузионный объем диоксида серы, $\text{см}^3/\text{атом}$;

$M_{\text{возд}}$ – молярная масса воздуха ($M_{\text{возд}} = 29 \text{ г}/\text{моль}$);

M_{SO_2} – молярная масса оксида серы (IV) ($M_{\text{SO}_2} = 64 \text{ г}/\text{моль}$).

Эквивалентный диаметр канала $d_{\text{экв}}^*$ определяется по формуле:

$$d_{\text{экв}}^* = 1,256 \left(\frac{H^3 h_{\Gamma}^3}{H + h_{\Gamma}} \right)^{0,2} \quad (4.12)$$

где h_{Γ} – высота гофрированного структурирующего элемента, м;

H – ширина структурирующего элемента, м.

Интенсивность массообмена оценивается критерием подобия Шервуда Sh :

$$Sh = A Re^m Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.13)$$

где Re – безразмерный критерий Рейнольдса, характеризующий режим течения и представляющий собой отношение сил инерции динамического напора к силам вязкого трения;

Sc – безразмерный критерий Шмидта, определяющий меру отношения вязкости и массы вещества.

Критериальные уравнения для каталитических картриджей с гофрированными структурирующими элементами, определенные экспериментально в работе [136]:

$$Re < 80, \quad Sh = 2,95 \cdot Re^{0,31} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.14)$$

$$Re > 80, \quad Sh = 0,84 \cdot Re^{0,59} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.15)$$

Для картриджей без гофрированных структурирующих элементов зависимость критериев подобия:

$$Sh = 0,96 \cdot Re^{0,52} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.16)$$

Критериальные уравнения для картриджей на основе лемнискат:

$$Re < 80, \quad Sh = 0,65 \cdot Re^{0,54} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.17)$$

$$Re > 80, \quad Sh = 0,09 \cdot Re^{0,94} Sc^{\frac{1}{3}} \quad (4.18)$$

Критерий Рейнольдса определяется по уравнению:

$$Re = \frac{v d_{\text{экв}} \rho}{\mu} \quad (4.19)$$

где v – скорость потока в каталитическом блоке, м/с;

ρ – плотность среды, кг/м³;

μ – динамическая вязкость среды, Па·с;

$d_{\text{экв}}$ – эквивалентный диаметр канала, м.

Расчёт эквивалентного диаметра канала для определения критерия Рейнольдса:

$$d_{\text{экв}} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{S_{\text{уд}}} \quad (4.20)$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, м⁻¹;

ε – доля свободного объёма, определяется по формуле:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\frac{\phi M}{\rho} + n_c d_c + n_T d_T}{h_T + n_c d_c + n_T d_T} - \frac{2d_c}{H} \quad (4.21)$$

где M – плотность сетки, $M = 0,94$ кг/м²;

H – ширина структурирующего элемента, м;

L – длина слоя, м;

d – диаметр проволоки, $d = 0,32$ мм;

ρ – плотность металла сетки, $\rho = 7800$ кг/м³;

ϕ – коэффициент удлинения сетки, для гофра $\phi = 1,2$;

n_c, n_T – количество сеток и стеклоткан и в одном слое, шт;

d_c, d_T – толщина сеток (0,64 мм) и стеклоткан и (0,28 мм).

$S_{\text{уд}}$ – удельная площадь поверхности катализатора:

$$S_{\text{уд}} = \frac{\frac{4\phi M}{d\rho} + 2 + \frac{2h_T}{H}}{h_T + n_c d_c + n_T d_T} \quad (4.22)$$

где M – плотность сетки, $M = 0,94$ кг/м²;

H – ширина структурирующего элемента, м;

d – диаметр проволоки, $d = 0,32$ мм;

ρ – плотность металла сетки, $\rho = 7800$ кг/м³;

ϕ – коэффициент удлинения сетки, для гофра $\phi = 1,2$;

n_c, n_T – количество сеток и стеклоткан и в одном слое, шт;

d_c, d_T – толщина сеток (0,64 мм) и стеклоткан и (0,28 мм).

Плотность и динамическая вязкость зависят от температуры и определяются:

$$\rho = \frac{PM_{\text{возд}}}{RT} \quad (4.23)$$

где P – давление, Па;

$M_{\text{возд}}$ – молярная масса воздуха ($M_{\text{возд}} = 29$ г/моль);

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура, К;

$$\mu = \mu_0 \frac{T_0 + C}{T + C} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.24)$$

где μ_0 – контрольная динамическая вязкость при определенной температуре; T_0 (291,15 К);

T – температура, К;

C – константа Сазерленда (120 К для воздуха).

Критерий Шмидта определяется:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (4.25)$$

где μ – динамическая вязкость среды, Па·с;

ρ – плотность среды, кг/м³;

D – коэффициент диффузии вещества в воздухе, м²/с.

При учёте влияния диффузии необходимо учитывать, что в блоках, состоящих из структурирующих элементов, которые также контактируют с газовым потоком, доля свободного объёма, удельная поверхность и эквивалентный диаметр рассчитываются по формулам (4.20) - (4.22).

Расчётные коэффициенты массообмена и критерии подобия для экспериментального картриджа (с гофрированными структурирующими элементами 5 мм) при линейной скорости потока 18 л/мин и различных температурах представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Расчёт коэффициентов массообмена при температуре 20-500 °С для картриджа с гофром 5 мм

T, °С	$D \cdot 10^{-5}$, м ² /с	ρ , кг/м ³	$\mu \cdot 10^{-5}$, Па·с	Sc	Re	Sh	β , м/с	φ	η
21	1,28	1,202	1,84	1,20	62,44	11,30	0,00891	0,0002	1,0000
100	1,82	0,948	2,21	1,28	52,05	10,90	0,01229	0,0022	1,0000
196	2,57	0,753	2,61	1,35	44,09	10,54	0,01675	0,0163	0,9999
295	3,43	0,622	2,98	1,40	38,65	10,24	0,02169	0,0614	0,9987
338	3,82	0,579	3,12	1,41	36,83	10,13	0,02390	0,0944	0,9970
385	4,27	0,538	3,28	1,43	35,08	10,01	0,02641	0,1419	0,9933
433	4,74	0,501	3,43	1,45	33,51	9,91	0,02904	0,2029	0,9865
474	5,16	0,473	3,56	1,46	32,31	9,82	0,03134	0,2647	0,9773
498	5,42	0,458	3,63	1,46	31,65	9,77	0,03274	0,3062	0,9699

Расчётные величины модуля Тиле для стекловолоконистых катализаторов меньше 1, что, согласно литературным данным, указывает на отсутствие значительных внутридиффузионных ограничений.

По формуле (4.6) рассчитываются наблюдаемые константы скорости, которые используются для определения расчетных конверсий SO₂:

$$x = 1 - e^{-k_n \tau} \quad (4.26)$$

где τ – время контакта, с.

Полученные расчетные (без учёта и с учётом массообмена) и экспериментальные значения констант скоростей и конверсий представлены в таблице 4.2. Отрицательные значения конверсии при низких температурах связаны с наличием небольшой сорбционной ёмкости стеклоткани по диоксиду серы в присутствии O₂. Несмотря на малую величину входной концентрации SO₂, такой эффект заметен. Аналогичные явления для СВК наблюдались и в работе [129].

Таблица 4.2 – Расчетные и экспериментальные значения констант скоростей и конверсий

T, °С	Константа скорости, 1/с			Конверсия SO ₂ , %		
	Опыт	Расчет без массообмена	Расчет с массообменом	Опыт	Расчет без массообмена	Расчет с массообменом

21	-0,03	0,00	0,00	-1,03	0,00	0,00
100	-0,07	0,00	0,00	-2,26	0,00	0,00
196	-0,07	0,01	0,01	-2,39	0,23	0,23
295	0,08	0,13	0,13	2,50	4,22	4,13
338	0,32	0,34	0,32	10,31	10,71	10,19
385	0,93	0,85	0,76	26,80	24,91	22,52
433	1,85	1,94	1,55	46,28	47,82	40,48
474	2,45	3,59	2,50	56,11	70,05	56,82
498	2,69	5,05	3,18	59,41	81,61	65,64

Для наглядности сравнения экспериментальных и расчётных данных на рисунке 4.3 представлен график зависимости конверсии SO_2 от температуры.

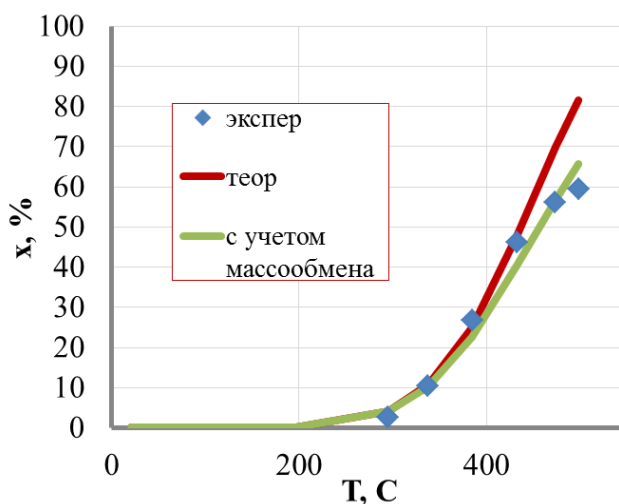


Рисунок 4.3 – Экспериментальные и расчётные значения конверсии SO_2 от температуры.

По представленному графику видно, что экспериментальные данные в диапазоне температур от 20 до 385°C соответствуют кинетической области реакции (рис. 4.3, красная кривая), а при температурах выше 385°C предложенная модель не удовлетворяет описанию, поскольку наблюдается влияние внешней диффузии и требуется расчёт с учётом массообмена (рис. 4.3, зеленая кривая).

Для расчётных и экспериментальных данных оценена средняя относительная погрешность:

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\alpha_{i\text{эксп}} - \alpha_{i\text{рас}}|}{\alpha_{i\text{эксп}}} \quad (4.27)$$

где n – количество точек;
 $\alpha_{i\text{расч}}$ – расчетные данные;
 $\alpha_{i\text{эксп}}$ – данные экспериментов.

Средняя относительная погрешность предложенной кинетической модели с учётом массообмена (зелёная кривая на рис. 4.3) составляет 11%. Статистический анализ предложенной модели окисления диоксида серы на Pt/CВК показал, что коэффициент детерминации R^2 равен 0,96, критерий Фишера составляет 88,5, рассчитанные согласно методикам [137]. 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.

4.3 Кинетическая модель восстановления оксида азота

4.3.1 Выбор кинетической модели

Кинетическая модель построена на основе экспериментальных данных для платинового стекловолоконистого катализатора, где в состав газовой смеси входили CO, NO и C₃H₈ и газ-разбавитель (воздух или азот).

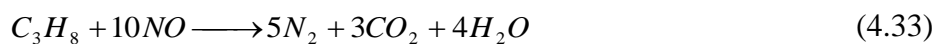
Для дальнейших расчетов концентрации всех веществ были переведены из ppm в мольные доли.

$$X_1 = \frac{w_1 / M_1}{\sum w_i / M_i} \quad (4.28)$$

где X_i – мольные доли;
 w_i – массовые доли, ppm/10⁶;
 M_i – молекулярная масса соответствующих веществ.

Предполагается, что в смеси происходит окисление монооксида углерода и пропана до CO и CO₂, а также восстановление NO:

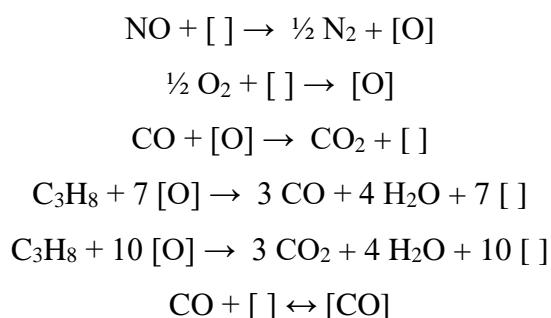




Однако вывести алгебраические уравнения, которые бы обеспечивали хорошее описание для такого набора молекулярных реакций проблематично из-за существенной нелинейности системы уравнений, а их конечный вариант будет громоздким и сложным. В случае внесения изменений в модель вывод алгебраических уравнений нужно будет проводить заново. Кроме того, из-за сложности математических выводов велика вероятность ошибки. Также желательно избегать использования различных приемов упрощения, например, введения предположения о лимитирующих стадиях реакции, поскольку они могут серьезно ухудшить качество кинетической модели. Поэтому для описания протекающих процессов был выбран способ, основанный на физически обоснованном наборе реакций взаимодействия веществ, концентрации которых известны из опытных данных, и промежуточных поверхностных соединений. Количественное измерение поверхностных концентраций в экспериментах невозможно, поэтому в модели они были внутренними расчетными переменными. Для каждой экспериментальной точки и для каждого набора кинетических констант исходные поверхностные концентрации принимались на основе предположений об исходно окисленной поверхности ($[O]=1$, остальные $[]=0$); затем проводилось численное интегрирование соответствующих балансовых уравнений по времени до достижения стационарного состояния всех поверхностных концентраций.

В ходе работы были исследованы различные варианты механизмов реакций. Изначально была использована схема 1, где были учтены только реакции адсорбции NO и CO (адсорбция CO обратима), окисления пропана и монооксида углерода кислородом:

Схема 1 – механизм восстановления оксида азота.



Такая самая очевидная и простая схема обеспечивала удовлетворительное описание поведения пропана и монооксида углерода, включая снижение конверсии CO при высоких температурах из-за частичного окисления пропана до CO. Однако закономерностей превращения оксида азота при высоких температурах и синергизм между присутствием кислорода и восстановлением NO (рисунок 4.4) данной моделью не описать. Как было доказано

экспериментами на пустом реакторе, окисление пропана требуется учитывать отдельно как каталитическую реакцию, так и как гомогенную.

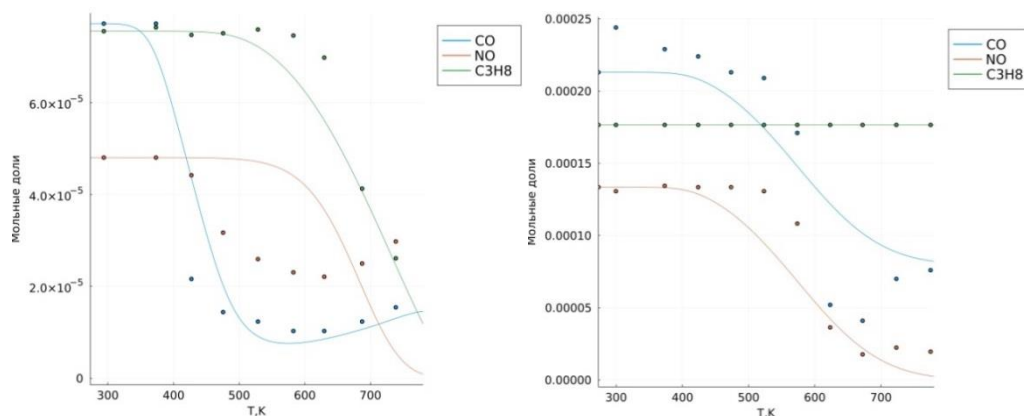


Рисунок 4.4 – Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) зависимости концентраций CO, NO, C₃H₈ от температуры с кислородом (слева) и без кислорода (справа) в реакционной смеси.

Обеспечить корректное описание, согласующееся с экспериментальными данными, можно введением в кинетическую модель следующих условий.

Во-первых, рассматривается отдельно окисление пропана по каталитическому и гомогенному маршруту с образованием CO и CO₂. Без такой реакции было сложно обеспечить нулевую конверсию пропана в опытах без кислорода и значимую в кислородсодержащей смеси. Обоснованность ввода такой реакции доказывается результатами опыта без каталитического картриджа в пустом реакторе (рисунок 4.5): при высоких температурах наблюдалась конверсия пропана, что говорит о гомогенной реакции кислорода и пропана.

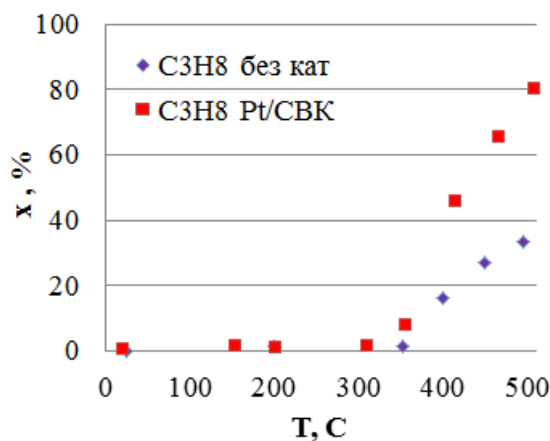


Рисунок 4.5 – Зависимость степени превращения C₃H₈ (зеленый) от температуры в пустом реакторе без катализатора и на Pt/CBK.

Во-вторых, было принято, что каталитическое окисление пропана протекает через стадию образования некоторого промежуточного продукта [P] с последующим его

превращением в CO и CO₂. Наблюдаемое замедление реакции окисления CO и восстановления NO в момент начала превращения пропана позволяет предположить, что происходит образование промежуточных соединений на поверхности, которые ингибируют превращение CO и NO. Из литературных данных видно, что природа промежуточного продукта адсорбции пропана может быть совершенно различной [96], однако в проведенной работе технических возможностей определить состав данного интермедиата нет. В целом такой механизм изложен в литературе и используется при описании переходных процессов при каталитическом окислении углеводородов [138].

В-третьих, предложена хемосорбция NO на окисленных центрах с образованием нитратных/нитритных комплексов [NO₂] [96,139], которые могут напрямую взаимодействовать с CO с образованием N₂, CO₂ и восстановленных поверхностных центров. Такое предположение связано с тем, что в системе в присутствии кислорода NO восстанавливается лучше, чем без него, что говорит об образовании промежуточных соединений NO именно на окисленной поверхности. Введение такой реакции обеспечило описание различной температуры зажигания в присутствии и отсутствии кислорода в реакционной смеси (рисунок 4.6).

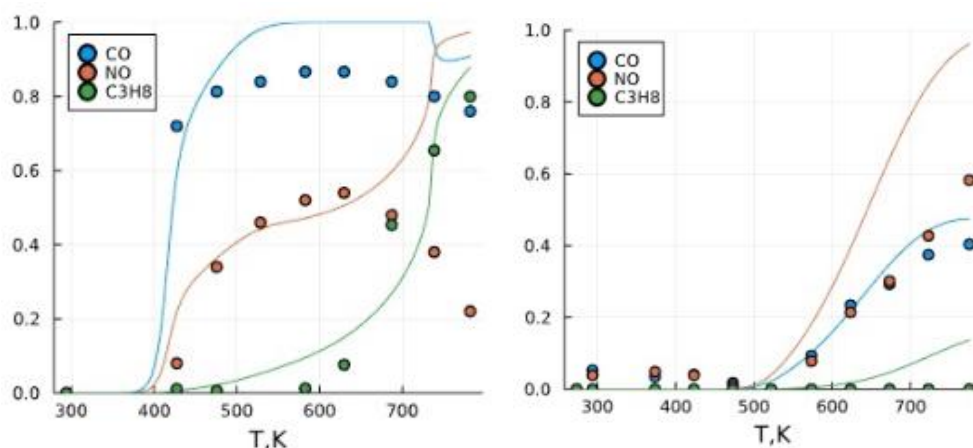


Рисунок 4.6 – Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) зависимости концентраций CO, NO, C₃H₈ от температуры с кислородом (слева) и без кислорода (справа) в реакционной смеси.

Хемосорбция NO с образованием поверхностных нитритов и нитратов носит обратимый характер, при этом равновесные условия для этой реакции ухудшаются с повышением температуры. Такая особенность помогает объяснить наблюдаемое снижение конверсии NO при высоких температурах. Это согласуется с тем фактом, что при высоких температурах (300 – 400 °C) нитратные/нитритные соединения неустойчивы, т.е. снижение конверсии NO при повышении температуры связано с разрушением нитратных комплексов [140]. Считая реакцию

образования комплекса $[\text{NO}_2]$ обратимой, удалось описать максимум на кривой конверсии оксида азота в присутствии кислорода.

Также следует обозначить, что несмотря на то, что в присутствии кислорода NO может окисляться до NO_2 , такая реакция не включается в модель. Это связано с тем, что во время эксперимента измеряется концентрация $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$, при этом разница в количественном значении NO_x и NO незначительна и составляет несколько ppm, что свидетельствует о том, что образования оксида азота (IV) не наблюдается.

Кинетическая модель включает в себя 12 реакций, приведенных в таблице 4.3: обратимая адсорбция монооксида углерода на поверхности катализатора, окисление монооксида углерода поверхностным кислородом, необратимая адсорбция кислорода, необратимая адсорбция NO на восстановленных центрах с образованием молекулярного азота, обратимая адсорбция NO на окисленных центрах с образованием нитратного комплекса $[\text{NO}_2]$, восстановление нитратного комплекса CO до молекулярного азота, окисление пропана поверхностным кислородом до интермедиата $[\text{P}]$, который в дальнейшем окисляется до CO и CO_2 , а также гомогенное окисление пропана до CO и CO_2 .

Для соответствующих стадий в таблице 4.3 записаны выражения скоростей.

Таблица 4.3 – Кинетическая модель восстановления NO на Pt/CBK

Реакция	Скорость реакции
$[\] + \text{CO} \leftrightarrow [\text{CO}]$	$K = [\text{CO}]/([\]\text{CO})$
$[\] + \text{NO} \rightarrow [\text{O}] + \frac{1}{2} \text{N}_2$	$w_2 = k_2 [\] \text{NO}$
$\text{NO} + [\text{O}] \leftrightarrow [\text{NO}_2]$	$w_3 = k_3 \text{NO} [\text{O}]$ $w_{-3} = k_{-3} [\text{NO}_2]$
$[\text{NO}_2] + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + [\]$	$w_4 = k_4 \text{CO} [\text{NO}_2]$
$\text{CO} + [\text{O}] \rightarrow [\] + \text{CO}_2$	$w_5 = k_5 \text{CO} [\text{O}]$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 4[\text{O}] \rightarrow 3[\text{P}] + [\] + 4\text{H}_2\text{O}$	$w_6 = k_6 \text{C}_3\text{H}_8 [\text{O}]^2$
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + [\] \rightarrow [\text{O}]$	$w_7 = k_7 [\] \text{O}_2$
$[\text{P}] + [\text{O}] \rightarrow \text{CO} + 2[\]$	$w_8 = k_8 [\text{P}][\text{O}]$
$[\text{P}] + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CO}_2 + 3[\]$	$w_9 = k_9 [\text{P}][\text{O}]$

$C_3H_8 + (7/2) O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$	$w_{10} = k_{10} C_3H_8 O_2$
$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	$w_{11} = k_{11} C_3H_8 O_2$

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.

4.3.2 Определение кинетических параметров модели

По предложенной кинетической модели выведены кинетические уравнения для каждого с учётом того, что процесс проходит в реакторе идеального вытеснения (4.1 – 4.2).

Соответственно, кинетические уравнения для каждого компонента (4.34) – (4.41):

$$\frac{dCO}{dt} = -k_1 CO[] + k_{-1} [CO] - k_4 CO[NO_2] + k_5 CO[O] + k_8 [P][O] \quad (4.34)$$

$$\frac{dNO}{dt} = -k_2 NO[] - k_3 NO[O] + k_{-3} [NO_2] \quad (4.35)$$

$$\frac{d[]}{dt} = -k_1 CO[] + k_{-1} [CO] - k_2 NO[] + k_5 CO[O] + k_6 C_3H_8 [O]^2 - k_7 [] O_2 + 2k_8 [P][O] + 3k_9 [P][O] \quad (4.36)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_3 NO[O] - k_{-3} [NO_2] - k_4 CO[NO_2] \quad (4.37)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_1 CO[] - k_{-1} [CO] \quad (4.38)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = k_2 NO[] - k_3 NO[O] + k_{-3} [NO_2] - k_5 CO[O] - 4k_6 C_3H_8 [O]^2 + k_7 [] O_2 - k_8 [P][O] - k_9 [P][O] \quad (4.39)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = 3k_6 C_3H_8 [O]^2 - 2k_8 [P][O] - 3k_9 [P][O] \quad (4.40)$$

$$\frac{dC_3H_8}{dt} = -k_6 C_3H_8 [O]^2 \quad (4.41)$$

Относительно поверхностных концентраций был использован метод квазистационарных концентраций.

$$\frac{d[\]}{dt} = -k_1 CO[\] + k_{-1}[CO] - k_2 NO[\] + k_5 CO[O] + k_6 C_3H_8[O]^2 - k_7[\]O_2 + 2k_8[P][O] + 3k_9[P][O] = 0 \quad (4.42)$$

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_3 NO[O] - k_{-3}[NO_2] - k_4 CO[NO_2] = 0 \quad (4.43)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_1 CO[\] - k_{-1}[CO] = 0 \quad (4.44)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = 3k_6 C_3H_8[O]^2 - 2k_8[P][O] - 3k_9[P][O] = 0 \quad (4.45)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -k_2 NO[\] - k_3 NO[O] + k_{-3}[NO_2] - k_5 CO[O] - 4k_6 C_3H_8[O]^2 + k_7[\]O_2 - k_8[P][O] - k_9[P][O] = 0 \quad (4.46)$$

Стационарные поверхностные концентрации всех компонентов выражаются далее.

Для обратимой реакции адсорбции CO на поверхности:

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_1 CO[\] - k_{-1}[CO] = 0 \quad (4.47)$$

$$[\] = \frac{k_1[CO]}{k_{-1}CO} \quad (4.48)$$

$$[CO] = KCO[\] \quad (4.49)$$

где $K = k_1 / k_{-1}$ – константа равновесия.

$$k_3 NO[O] = (k_{-3} + k_4 CO)[NO_2] \quad (4.50)$$

$$[NO_2] = \frac{k_3 NO[O]}{k_{-3} + k_4 CO} \quad (4.51)$$

$$3k_6 C_3H_8[O]^2 = 2k_8[P][O] + 3k_9[P][O] \quad (4.52)$$

$$[P] = \frac{3k_6 C_3H_8[O]}{k_8 + k_9} \quad (4.53)$$

$$k_2 NO[\] + k_7[\]O_2 = k_5 CO[O] + k_6 C_3H_8[O]^2 + 2k_8[P][O] + 3k_9[P][O] \quad (4.54)$$

$$[\] = \frac{k_5 CO[O] + k_6 C_3H_8[O]^2 + 2k_8[P][O] + 3k_9[P][O]}{k_2 NO + k_7 O_2} \quad (4.55)$$

$$k_2 NO[\] + k_{-3}[NO_2] + k_7[\]O_2 = k_3 NO[O] + k_5 CO[O] + 4k_6 C_3H_8[O]^2 + k_8[P][O] + k_9[P][O] \quad (4.56)$$

$$[\](k_2 NO + k_7 O_2) + k_{-3}[NO_2] = k_3 NO[O] + k_5 CO[O] + 4k_6 C_3H_8[O]^2 + k_8[P][O] + k_9[P][O] \quad (4.57)$$

Сумма всех адсорбированных частиц и свободных центров на поверхности равна 1.

$$[CO] + [NO] + [P] + [\] + [O] = 1 \quad (4.58)$$

Через выраженные поверхностные концентрации выведены кинетические уравнения в дифференциальной форме для концентраций CO, NO и C₃H₈.

Затем 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 [141, 142]. Для решения дифференциальных уравнений был использован язык программирования Julia [143]. Программа для расчётов была написана сотрудником Института катализа им. Г.К. Борескова – Н.А. Глазовым.

Подбор кинетических параметров проводился следующим образом: исходя из начального приближения констант, находили концентрации, которые предсказывает предложенная кинетическая модель, а затем сравнивали их с экспериментальными концентрациями при определенных температурах и времени контакта и подбирали минимальное отклонение опытных и теоретических данных.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.59)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель;

E_a – энергия активации, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль · К);

T – температура, К.

Для обратимой реакции $[] + \text{CO} \leftrightarrow [\text{CO}]$ обозначена константа равновесия.

В таблице 4.4 представлены значения параметров кинетической модели восстановления NO с помощью CO и C₃H₈ на Pt/CBK.

Таблица 4.4 – Основные параметры кинетической модели

Реакция	Скорость реакции	$k, \text{с}^{-1}$	$E_a,$ Дж/моль
$[] + \text{CO} \leftrightarrow [\text{CO}]$	$K = [\text{CO}]/([] \text{CO})$	0,9	$11 \cdot 10^4$
$[] + \text{NO} \rightarrow [\text{O}] + \frac{1}{2} \text{N}_2$	$w_2 = k_2 [] \text{NO}$	5,5	$4 \cdot 10^4$
$\text{NO} + [\text{O}] \leftrightarrow [\text{NO}_2]$	$w_3 = k_3 \text{NO} [\text{O}]$	25	$6 \cdot 10^3$

	$w_{-3} = k_{-3} [\text{NO}_2]$	0,011	$9,9 \cdot 10^4$
$[\text{NO}_2] + 2\text{CO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + []$	$w_4 = k_4 \text{CO} [\text{NO}_2]$	54	$2,7 \cdot 10^4$
$\text{CO} + [\text{O}] \rightarrow [] + \text{CO}_2$	$w_5 = k_5 \text{CO} [\text{O}]$	23	$0,19 \cdot 10^3$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 4[\text{O}] \rightarrow 3[\text{P}] + [] + 4\text{H}_2\text{O}$	$w_6 = k_6 \text{C}_3\text{H}_8 [\text{O}]^2$	8	$5 \cdot 10^4$
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + [] \rightarrow [\text{O}]$	$w_7 = k_7 [] \text{O}_2$	150	$6 \cdot 10^4$
$[\text{P}] + [\text{O}] \rightarrow \text{CO} + 2[]$	$w_8 = k_8 [\text{P}] [\text{O}]$	0,1	$1 \cdot 10^4$
$[\text{P}] + 2[\text{O}] \rightarrow \text{CO}_2 + 3[]$	$w_9 = k_9 [\text{P}] [\text{O}]$	0,15	$1 \cdot 10^4$
$\text{C}_3\text{H}_8 + (7/2) \text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$	$w_{10} = k_{10} \text{C}_3\text{H}_8 \text{O}_2$	0,1	$1 \cdot 10^4$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5 \text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$w_{11} = k_{11} \text{C}_3\text{H}_8 \text{O}_2$	0,1	$1 \cdot 10^4$

На рисунке 4.7 представлены экспериментальная и расчётная зависимости конверсий веществ от температуры в кислородсодержащих и бескислородных условиях.

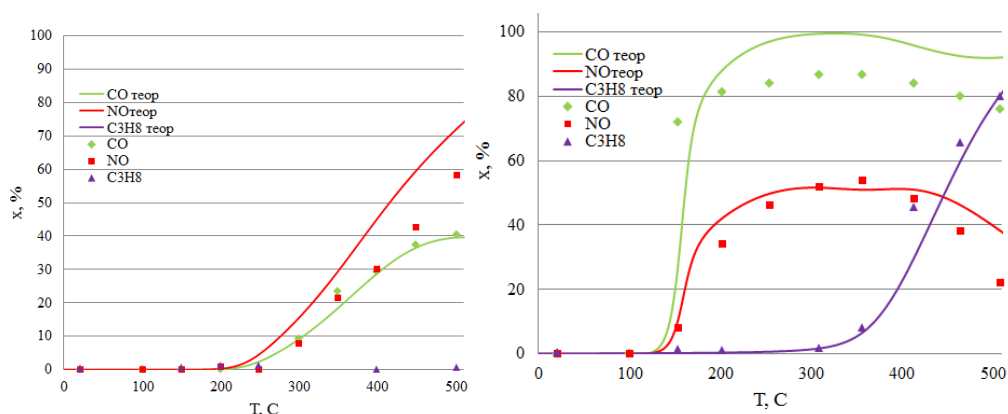


Рисунок 4.7 – Зависимость степени превращения CO, NO и C₃H₈ от температуры в бескислородной и кислородсодержащей смеси: точки – экспериментальные данные, линии – расчётные.

Предложенная кинетическая модель обеспечивает соответствие экспериментальным данным, однако описание конверсии CO в высокотемпературной области даёт основание предполагать наличие диффузионных торможений.

По методике, приведенной в части 4.2, рассчитаны значения коэффициентов массообмена и критериев подобия для экспериментального картриджа (с гофрированными структурирующими элементами 5 мм) при линейной скорости потока 2,1 л/мин и различных температурах; полученные данные приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Расчёт коэффициентов массообмена для реакции окисления CO при температуре 20-500 °С для картриджа с гофром 5 мм

T, °C	$D \cdot 10^{-5}$, м ² /с	ρ , кг/м ³	$\mu \cdot 10^{-5}$, Па·с	Sc	Re	Sh	β , м/с
21	1,98	1,203	1,84	0,77	7,29	5,01	0,006
100	2,84	0,947	2,21	0,82	6,07	4,84	0,008
154	3,47	0,828	2,44	0,85	5,50	4,74	0,010
202	4,08	0,744	2,63	0,87	5,10	4,66	0,012
255	4,78	0,669	2,83	0,89	4,74	4,59	0,014
309	5,53	0,607	3,03	0,90	4,44	4,52	0,015
356	6,21	0,562	3,19	0,91	4,21	4,47	0,017
414	7,08	0,515	3,37	0,93	3,98	4,41	0,019
465	7,89	0,479	3,53	0,94	3,80	4,36	0,021
506	8,60	0,452	3,67	0,94	3,66	4,33	0,023

На основании приведенной выше модели с учётом рассчитанных коэффициентов массообмена по формуле (4.6) подобраны новые кинетические параметры, представленные в таблице 4.6, обеспечивающие описание экспериментальных данных.

Таблица 4.6 – Основные параметры кинетической модели

Реакция	Скорость реакции	k , с ⁻¹	E_a , кДж/моль
$[] + CO \leftrightarrow [CO]$	$K = [CO]/([]CO)$	0,5	110
$[] + NO \rightarrow [O] + \frac{1}{2} N_2$	$w_2 = k_2 [] NO$	5,5	40
$NO + [O] \leftrightarrow [NO_2]$	$w_3 = k_3 NO [O]$	1495	60
	$w_{-3} = k_{-3} [NO_2]$	0,005	180
$[NO_2] + 2CO \rightarrow 2CO_2 + \frac{1}{2} N_2 + []$	$w_4 = k_4 CO [NO_2]$	344	27
$CO + [O] \rightarrow [] + CO_2$	$w_5 = k_5 CO [O]$	44	1,9
$C_3H_8 + 4[O] \rightarrow 3[P] + [] + 4H_2O$	$w_6 = k_6 C_3H_8 [O]^2$	0,01	110
$\frac{1}{2} O_2 + [] \rightarrow [O]$	$w_7 = k_7 [] O_2$	290	40

$[P] + [O] \rightarrow CO + 2[]$	$w_8 = k_8 [P][O]$	0,1	0,2
$[P] + 2[O] \rightarrow CO_2 + 3[]$	$w_9 = k_9 [P][O]$	0,55	10
$C_3H_8 + (7/2) O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2O$	$w_{10} = k_{10} C_3H_8 O_2$	0,1	10
$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	$w_{11} = k_{11} C_3H_8 O_2$	35	90

На рисунке 4.8 представлены экспериментальные и рассчитанные по кинетической модели с учётом массообмена конверсии CO, NO и C₃H₈ от температуры.

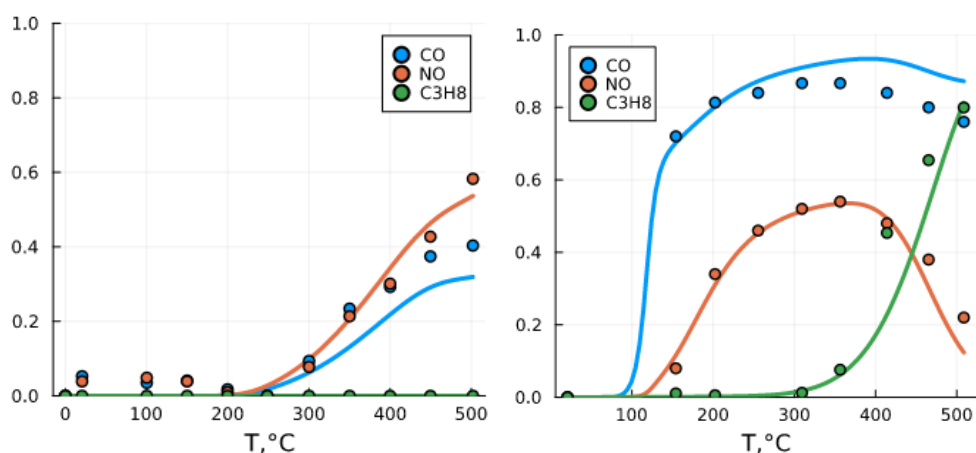


Рисунок 4.8 – Зависимость степени превращения CO, NO и C₃H₈ от температуры в бескислородной и кислородсодержащей смеси: точки – экспериментальные данные, линии – расчётные с учётом массообмена.

Среднее значение относительной погрешности, рассчитанное по формуле (4.27), составляет 13% для опыта в присутствии кислорода и 7,3% для бескислородного.

При расчёте коэффициентов детерминации и критерия Фишера сравнивают «полную» и «редуцированную» модели. В контексте линейной регрессии за редуцированную модель традиционно принимают константную модель, т.е. модель предполагающую, что всё разнообразие полученных данных является следствием случайности, а сама величина на самом деле постоянна. Наилучшей константной моделью с точки зрения метода наименьших квадратов будет модель предсказывающая среднее экспериментальных данных во всех экспериментах. В этом легко убедиться взяв производную и найдя экстремум суммы квадратов отклонений:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - c)^2 \rightarrow \min \quad (4.60)$$

$$2 \sum_{i=1}^N (y_i - c) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N y_i - Nc = 0 \Rightarrow c = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (4.61)$$

При попытке вычисления таких характеристик для более сложных нелинейных моделей возникают определённые сложности, начиная с нарушения ряда предположений лежащих в основе применения критерия Фишера, заканчивая неоднозначностью в выборе редуцированной модели, в связи с чем интерпретация полученных значений может быть не такой однозначной, как для моделей регрессии.

В нашей работе в качестве «редуцированной» модели была также выбрана константная модель, которая используется для моделей регрессии. «Необъяснённая» дисперсия была связана с суммой квадратов отклонений предсказаний модели от экспериментальных данных.

Для модели находилось 24 параметров (12 предэкспонент и 12 энергий активации), а общее количество измерений составило 30 точек (в каждом из трёх опытов 10 измерений), соответственно количество степеней свободы было $30 - 24 = 6$ для полной модели из-за чего критерий Фишера будет равен:

$$F = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 - \sum_{i=1}^N (y_i - Y_i)^2}{24-0}}{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - Y_i)^2}{30-24}} \quad (4.62)$$

Статистическая проверка адекватности предложенной модели восстановления оксида азота монооксидом углерода и пропаном показала, что коэффициенты детерминации [137] в присутствии кислорода составляют 96,3%/94,7%/92,3% (средней по всем данным 94,5%) по CO/NO/C₃H₈ соответственно и без кислорода 87,7%/98,3% для CO/NO соответственно (средний 94,2%). Критерий Фишера для предложенной модели равен 37,4, а р-критерий = $4,97 \cdot 10^{-11}$. Полученные результаты подтверждают, что кинетическая модель восстановления NO на Pt/CBK является статистически значимой и хорошо описывает экспериментальные данные, а с учетом весьма малых абсолютных значений концентраций эти величины находятся в пределах, сопоставимых с погрешностью экспериментальных данных.

Выводы по главе кинетические модели

Скорость реакции окисления диоксида серы на платиновом СВК в избытке кислорода может быть описана уравнением первого порядка по SO₂ в режиме идеального вытеснения; по данным линейной аппроксимации в уравнении Аррениуса можно использовать кинетические параметры ($k_0 = 1,47 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, $E_a = 65,9 \text{ кДж/моль}$).

Для описания кинетики восстановления оксида азота рассмотрен набор физически обоснованных элементарных стадий взаимодействия веществ, концентрации которых известны из опытных данных, и промежуточных поверхностных соединений. Количественное измерение

поверхностных концентраций в экспериментах невозможно, поэтому в модели они были внутренними расчетными переменными. Для каждой экспериментальной точки и для каждого набора кинетических констант исходные поверхностные концентрации принимались на основе предположений об исходно окисленной поверхности ($[O]=1$, остальные $[\]=0$); затем проводилось численное интегрирование соответствующих балансовых уравнений по времени до достижения стационарного состояния всех поверхностных концентраций.

Кинетическая модель включает в себя следующие особенности: 1) пропан окисляется параллельно по каталитическому и гомогенному маршрутам, причем продуктами окисления является не только CO_2 , но также и CO ; 2) обратимая хемосорбция NO на окисленных центрах с образованием нитратных/нитритных комплексов $[NO_2]$. Это предположение допущено, поскольку видно, что в системе в присутствии кислорода NO восстанавливается лучше, чем без него, что говорит об образовании промежуточных соединений NO именно на окисленной поверхности. Известно, что при высоких температурах ($350 - 400$ °C) нитратные/нитритные соединения неустойчивы, т.е. снижение степени превращения оксида азота при повышении температуры связано с разрушением нитратных комплексов. В итоге кинетическая модель включает в себя 12 реакций. Использование нестационарной кинетической модели для моделирования стационарных режимов показало свою эффективность по отношению к сложным реакционным системам.

Сопоставление результатов опытных исследований и моделирования выявило, что кинетические модели с достаточной точностью описывают экспериментальные данные. Статистический анализ предложенной модели окисления диоксида серы на Pt/CBK показал, что коэффициент детерминации R^2 равен 0,96, а критерий Фишера составляет 88,5. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные. Средняя относительная погрешность описания экспериментальных данных окисления SO_2 составляет 11%. 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 $CO/NO/C_3H_8$ соответственно (средний по всем данным 94,5%) и без кислорода 87,7%/98,3% для CO/NO соответственно (средний 94,2%). Среднее значение относительной погрешности составляет 13% для опыта в присутствии кислорода и 7,3% для бескислородного.

Предложенные кинетические модели могут быть использованы для разработки теоретических основ процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ и очистки газов газовых ТЭЦ от оксидов азота.

5 Разработка технологических основ очистки газовых выбросов

Как видно из экспериментальных результатов, полученных в настоящем исследовании, стекловолокнистые катализаторы на основе платины характеризуются удовлетворительной активностью в процессе окисления диоксида серы, монооксида углерода, пропана и восстановления оксида азота. Также бесспорным преимуществом выбора Pt/СВК для процессов очистки газов является их активность в реакциях окисления ароматических соединений [108], что позволяет попутно доокислять полиароматические соединения и недогоревшие углеводороды до углекислого газа.

Серии проведенных экспериментов с исследованием различных структур и условий реакций, а именно более 100 часов в данной работе на лабораторной установке, подтвердили стабильность и устойчивость стекловолокнистых катализаторов без дезактивации в реакции восстановления NO, что существенно для разработки процессов очистки газовых выбросов.

Благодаря оптимальным гидродинамическим характеристикам структурированные картриджи на основе СВК являются перспективным решением для использования в процессах газоочистки с размещением каталитического слоя в газовом тракте без создания отдельного реактора. Расположение катализатора внутри газохода позволяет избежать существенных капитальных затрат на создание отдельных реакторов и монтаж инфраструктуры по подаче и управлению реакционными потоками.

Все эти особенности стекловолокнистых катализаторов делают их перспективными материалами для создания процессов очистки газовых выбросов объектов энергетики и промышленных предприятий на их основе.

Далее будут рассмотрены стекловолокнистые каталитические системы и разработаны технологические основы с использованием СВК для очистки выбросов газовых ТЭЦ от оксидов азота и монооксида углерода и процесс кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ триоксидом серы. Для моделирования этих процессов использованы кинетические модели окисления диоксида серы и восстановления оксида азота, предложенные в данной работе. Моделирование процесса включает в себя определение оптимальной структуры картриджа СВК, технологической схемы, эксплуатационных и конструктивных параметров каталитических картриджей.

5.1 Кондиционирование дымовых газов угольных ТЭЦ и его аппаратное оформление

Для защиты атмосферы от загрязнений летучей золой угольными электростанциями обычно используются электрофильтры. Высокое содержание золы в углях (40-45%) и низкое содержание серы ($< 0,5\%$), низкая влажность и высокое удельное электрическое сопротивление золы ($10^8 - 10^{10}$ Ом·м) некоторых углей (особенно это характерно для отечественных марок, например, экибастузских) ухудшают работу электрофильтра. Зола со слишком большим электрическим сопротивлением проблематично поляризовать и осаждаются, а затем и удалять с осаждающих электродов электрофильтров. Усовершенствовать эффективность улавливания золы без существенной модернизации электрофильтров можно путём использования технологии кондиционирования дымовых газов триоксидом серы. Внедрение технологии кондиционирования может осуществляться несколькими способами:

- подача готового оксида серы (VI) в газовый поток;
- каталитическое окисление оксида серы (IV), получаемого сжиганием элементарной серы, в отдельной установке;
- каталитическое окисление оксида серы (IV), который содержится в газовом потоке.

Оксид серы (VI) является токсичным и коррозионным, поэтому требует особых и строгих условий хранения и транспортировки. С практической точки зрения более целесообразно получать серный ангидрид непосредственно перед вводом в газовый поток.

Получение SO_2 из серы для последующего каталитического окисления осуществляется в отдельной установке, затем полученный SO_3 вводится в газовый поток. Такая технология позволяет регулировать количество SO_3 и применима к дымовым газам различного состава. К её ключевым эксплуатационным преимуществам относятся: отсутствие жестких ограничений по перепаду давления; запуск/остановка процесса без вмешательства в работу электростанции; повышенный срок службы катализатора за счёт газового потока без частиц золы и пыли. Реализация даже такой относительно несложной системы требует установки вспомогательного оборудования: системы дымоходов, насосов, теплообменников, горелки и самого каталитического реактора. Помимо этого, требуется постоянная закупка и обеспечение хранения серы. Как следствие, на установку системы кондиционирования дымовых газов требуются значительные капиталовложения, а также возрастают эксплуатационные затраты, связанные с закупкой серы. Введение дополнительных соединений серы может приводить к росту содержания SO_2 в отходящих газах, что приводит к превышению установленных нормативов на выбросы SO_2 .

Потенциальным подходом, который позволяет уйти от введения дополнительных серосодержащих соединений, является использование SO_2 , уже присутствующего в дымовых газах. Для этого необходимо разработать процесс, в котором каталитический картридж располагается в газоходе, учитывая серьезные ограничения на соблюдение запаса перепада

давления в газовом тракте и работоспособность в газовом потоке, содержащем частицы золы и пыли. Эффективность и безопасность процесса кондиционирования зависят от соблюдения баланса триоксида серы. Его количество должно быть достаточным для эффективного снижения удельного электрического сопротивления летучей золы, но в то же время не избыточным, поскольку избыток создает риск коррозии элементов оборудования и газоходов. Для этого система должна предусматривать возможность регулирования концентрации кондиционирующего агента.

Из этого следует, что технология кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ при расположении каталитического слоя непосредственно в газоходе должна отвечать следующим критериям:

- слой катализатора возможно разместить в газоходе (ограничение по габаритам слоя);
- слой катализатора характеризуется удовлетворительным гидравлическим сопротивлением (не более 500 Па);
- обеспечивается равномерное распределение SO_3 по потоку газа;
- слой катализатора пригоден для функционирования в запыленных потоках;
- катализатор устойчив к механическим/термическим воздействиям и компонентам газа (пары воды, недогоревшие компоненты топлива).

Расчёты проведены для типовых параметров дымовых газов типичного угольного котла ТПП-210А мощностью 300 МВт: расход газов 1200000 норм. $\text{м}^3/\text{ч}$ (линейная скорость 10,1 м/с). Газоход для котлов такой мощности имеет квадратную форму площадью сечения 33 м^2 (сторона газохода 5,75 м). Температура в газовом тракте составляет 420 – 450 °С между экономайзером и воздухоподогревателем (высокотемпературная зона) и 130 – 160 °С между воздухонагревателем и электрофильтром (низкотемпературная зона). В зависимости от технических характеристик и состояния котла варьируется предельная величина гидравлического сопротивления в газовом тракте, из промышленной практики следует, что она не превышает 500 Па. Содержание SO_2 в газовом потоке принимается на уровне 200 ppm, что характерно для дымовых газов угольных ТЭС.

Важным аспектом процесса является количество триоксида серы, полученного в газовом потоке в результате окисления диоксида серы. Для кондиционирования дымовых газов требуется ~ 10 ppm SO_3 , т.е. степень превращения диоксида серы должна быть 5%. Запыленность дымовых газов может достигать 60 – 70 $\text{г}/\text{м}^3$, а содержание соединений металлов в золе в зависимости от источника: CaO 2 – 5%, MgO 0,5 – 1,2%, Na_2O 0,4 – 1,4%, K_2O 0,4 – 4 %

[144]. Металлов в золе содержится около 3000 мг, соответственно весь полученный триоксид серы будет поглощен золой и риска выбросов образовавшейся серной кислоты нет.

5.1.1 Выбор структуры каталитического слоя

В работе рассматривается каталитическая система, которая представляет собой структурированный картридж, подобный экспериментальному, который состоит из СВК и структурирующих элементов. Чередующиеся слои помещаются в кожух из металлической сетки и закрепляются по его боковым сторонам. С учётом условий эксплуатации задаётся высота канала (расстояние между каналами). Необходимая конфигурация и протяженность каталитического слоя достигаются за счёт модульного принципа сборки из отдельных картриджей.

Моделирование процесса кондиционирования дымовых газов триоксидом серы, полученным путём окисления диоксида серы (уравнение 5.1), выбрана математическая модель идеального вытеснения (уравнение 5.2 – 5.3), рассмотренная в главе 4. В условиях избытка кислорода и наличия паров воды, связывающих образующийся триоксид серы, реакцию (5.1) можно считать необратимой.



$$u \frac{dC}{dl} = -kC_s \quad (5.2)$$

$$u \frac{dC}{dl} = -S_{y\theta} \beta (C - C_s) \quad (5.3)$$

где C – текущая концентрация SO_2 в потоке;

C_0 - входная концентрация SO_2 ;

C_s - концентрация на поверхности катализатора;

u - скорость газового потока, м/с;

k - константа скорости, c^{-1} ;

l - протяженность слоя СВК, м;

β - коэффициент массообмена, м/с;

$S_{y\theta}$ - удельная поверхность катализатора в картридже, m^{-1} .

При граничных условиях: $C(l=0) = C_0$

Ввиду низкой концентрации SO_2 в потоке дымовых газов, тепловой эффект его окисления можно считать несущественным, а процесс изотермическим.

Гидравлическое сопротивление для картриджей стекловолнистых катализаторов рассчитывается по уравнению (5.4) [108]:

$$\Delta P = \xi \frac{\rho v^2}{2} \frac{S_{y0}}{\varepsilon^3} L \quad (5.4)$$

где ξ – коэффициент гидравлического сопротивления;

ρ – плотность газового потока, кг/м³;

v – скорость газового потока, м/сек;

S_{y0} – удельная поверхность катализатора в картридже, м⁻¹;

ε – доля свободного объёма катализатора;

L – длина картриджа катализатора по направлению потока, м.

Коэффициент гидравлического сопротивления рассчитывается по зависимости [108]:

$$\xi = 0,418 \text{ Re}^{-0.153} \quad (5.5)$$

где Re – критерий Рейнольдса.

При 450 °С плотность потока газа составляет $\rho=0,49$ кг/м³, динамическая вязкость воздуха $\mu=3,48 \cdot 10^{-5}$ Па·сек.

Для определения оптимальной структуры катализатора были рассмотрены картриджи различной конфигурации: 1) с гофрированными структурирующими элементами при высоте канала от 0,003 до 0,015 м; 2) без гофрированных структурирующих элементов при высоте канала от 0,003 до 0,015 м; 3) лемнискатные структуры при 0,008, 0,01 и 0,015 м (рисунок 5.1). Моделирование включало в себя выбор оптимальной высоты канала и протяженности для каждой конфигурации слоя при фиксированных значениях температуры, линейной скорости потока (10 м/с) и содержании SO₂ (200 ppm).

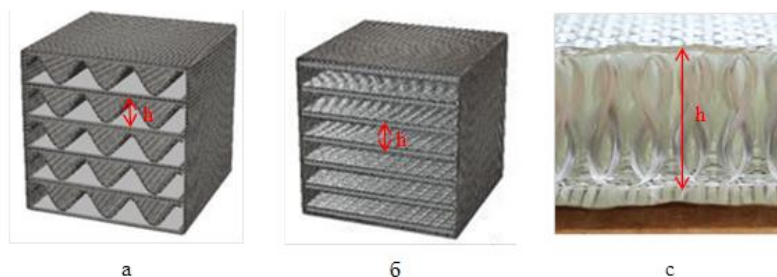


Рисунок 5.1 – Внешний вид каталитических картриджей: а – с гофрированными структурирующими элементами; б – без структурирующих элементов; с – с лемнискатной структурой.

Выбор протяженности слоя катализатора при различных высотах канала обусловлен обеспечением конверсии диоксида серы 5%. Блок катализатора располагается по ходу движения газа вдоль оси газотока, площадь сечения которого 33 м².

В зависимости от высоты канала меняется число слоёв стеклоткани, то есть изменяется плотность катализатора. На основании константы скорости, отнесенной к единице массы катализатора для опытного картриджа, по формуле (4.8) пересчитываются объёмные наблюдаемые константы скорости, соответствующие различным структурам блока.

Наблюдаемая константа скорости окисления диоксида серы для различных структур рассчитывалась по формулам (4.8) – (4.28).

Протяженность слоя с учётом требуемой конверсии диоксида серы рассчитывается по формуле:

$$L_{5\%} = -\frac{u}{k_n} \ln(1 - 0,05) \quad (5.6)$$

где k_n – наблюдаемая константа скорости реакции во внешнедиффузионной области;

u – скорость газового потока, м/с.

График зависимости требуемой длины слоя катализатора от высоты канала для различных структур представлен на рисунке 5.2.

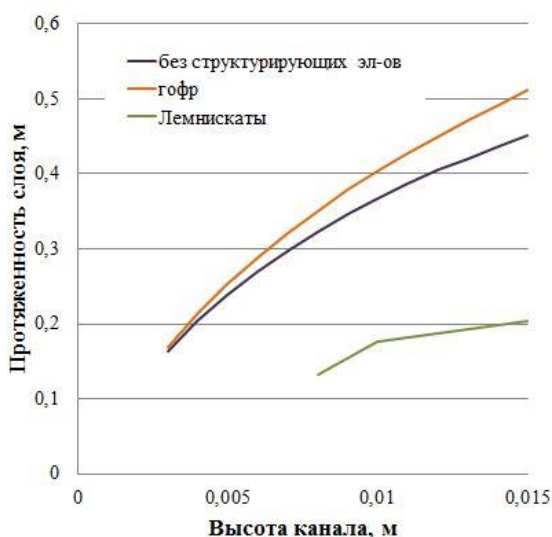


Рисунок 5.2 – Зависимость длины слоя от высоты канала.

В картриджах с лемнискатной структурой увеличение длины слоя с ростом высоты канала незначительно. В блоках с гофрированными структурами и без структурирующих

элементов увеличение высоты канала приводит к уменьшению загрузки стеклоткани на единицу объема картриджа, в результате чего уменьшается коэффициент массообмена.

Расчёты показали, что для достижения 5% конверсии диоксида серы, требуется слой протяженностью 0,2 – 0,5 м, что вполне реализуемо с точки зрения размещения каталитической системы в газоходе.

Протяженность слоя и соответствующее гидравлическое сопротивление для исследуемых структур при постоянной линейной скорости 10 м/с и температуре 450 °С приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Расчёт протяженности слоя и гидравлического сопротивления для картриджа катализатора с различной высотой канала

Высота канала, м	Без структурирующих эл-ов		С гофрированными структурирующими эл-ми		Лемнискатная структура	
	Протяженность слоя, м	ΔР, Па	Протяженность слоя, м	ΔР, Па	Протяженность слоя, м	ΔР, Па
0,003	0,163	566	0,169	1488		
0,004	0,203	454	0,213	1161		
0,005	0,239	386	0,253	973		
0,006	0,269	337	0,288	844		
0,007	0,297	301	0,321	752		
0,008	0,323	273	0,351	682	0,132	178
0,009	0,346	250	0,379	625		
0,01	0,367	231	0,403	576	0,177	297
0,011	0,387	216	0,427	538		
0,012	0,405	202	0,45	505		
0,013	0,421	190	0,471	476		
0,014	0,436	179	0,491	450		
0,015	0,451	170	0,512	430	0,204	300

На рисунке 5.3 показана зависимость перепада давления от высоты канала картриджа при постоянной линейной скорости 10 м/с и температуре 450 °С.

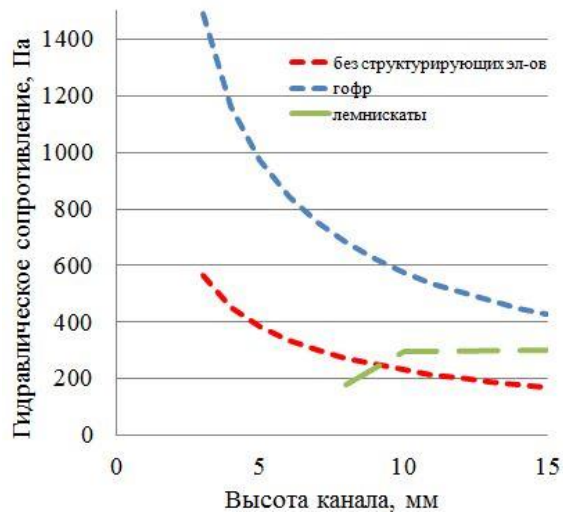


Рисунок 5.3 – Зависимость гидравлического сопротивления от высоты канала.

В картриджах со структурирующими элементами увеличение высоты канала приводит к уменьшению гидравлического сопротивления, несмотря на увеличение его длины.

Анализ гидродинамических характеристик показал, что блоки с гофрированными структурирующими элементами обладают неприемлемо высоким гидравлическим сопротивлением (>500 Па), что исключает их применение для кондиционирования дымовых газов. Оптимальными с точки зрения создаваемого перепада давления и массообмена являются лемнискатные структуры. Однако существуют определенные сомнения по поводу стабильности лемнискатных структур в условиях работы в дымовых газах ТЭЦ. Допустимое гидравлическое сопротивление соблюдается в блоках без структурирующих элементов с высотой канала 5 мм и более (менее 350 Па). Кроме того, такие структуры отличаются высокой проницаемостью, что делает возможным их применение в золо-пылевых потоках.

5.1.2 Расположение каталитического слоя в газоходе

Ключевой особенностью рассматриваемого процесса кондиционирования является расположение каталитического слоя внутри газохода, что устраняет потребность в отдельном реакторе либо байпасном газовом тракте. При этом возможны два случая: а) слой катализатора полностью перекрывает сечение газохода, т.е. через слой катализатора проходит 100% газового потока, при этом достаточно обеспечить конверсию SO_2 5%; б) через катализатор проходит часть потока и газоход перекрывается слоем катализатора не полностью. Схемы вариантов пропускания доли газового потока через слой катализатора показаны на рисунке 5.4.

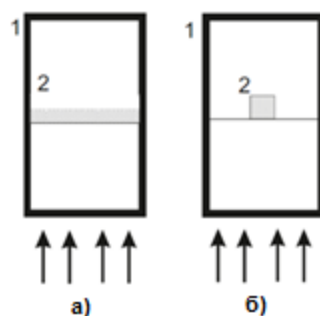


Рисунок 5.4 – Доля прохождения газового потока через блок катализатора: а) 100% газового потока; б) 5% газового потока. 1 – газоход; 2 – блок катализатора.

Перекрытие сечения газохода полностью может привести к проблемам с гидравлическим сопротивлением. Картридж без гофрированных структурирующих элементов с высотой канала 10 мм протяжённостью 0,32 м создаёт перепад давления 5 кПа. С учётом высокой запыленности газов угольных ТЭЦ, налипание золы на каталитический слой приведет к дальнейшему росту гидравлического сопротивления. Следующей сложностью при полном перекрытии сечения газохода, особенно в свете высокой активности СВК в реакции окисления SO_2 и переменного состава дымовых газов, является риск образования избыточного SO_3 . Поскольку триоксид серы является коррозионным и токсичным веществом, превышение его концентрации может привести к негативным последствиям: разрушению газоходов, порче оборудования и сернокислотным выбросам.

Вследствие этого выбор полного перекрытия газохода был признан технически неперспективным. Высокая активность стекловолнистых катализаторов в реакции окисления SO_2 позволяет реализовать схему частичного перекрытия сечения газового тракта, так что через каталитический слой проходит не весь поток, а его часть. Данный подход решает две проблемы: минимизирует перепад давления и позволяет регулировать количество кондиционирующего агента. Вместе с тем, для реализации такой технологии необходимо подобрать оптимальную структуру и размеры каталитического слоя, а также решить задачу однородного распределения полученного SO_3 в газовом потоке.

Схема каталитического картриджа, частично перекрывающего сечение газового тракта, показана на рисунке 5.5.

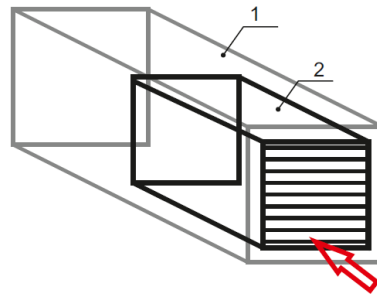


Рисунок 5.5 – Схема каталитической системы, расположенной в газоходе: 1 – газоход, 2 – каталитическая система, стрелка направление потока газа.

Гидродинамическое моделирование распределения потока газа в каталитическом картридже и в пространстве газохода выполнено с использованием ПО COMSOL Multiphysics. Математическая модель учитывала гидродинамику, массоперенос и химическую реакцию окисления SO_2 (5.1), кинетика которой получена на платиновом стекловолокнистом катализаторе в главе 4.1. Каталитический блок был представлен в виде пористой среды. Для расчета поля скоростей в свободном потоке применялись уравнения Навье-Стокса, для пористой среды – уравнения Бринкмана. Процесс предполагался изотермическим – $450\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку адиабатический разогрев при окислении малого количества диоксида серы незначителен. Коэффициенты для модели гидравлической проницаемости Форхгеймера были рассчитаны на основе соответствия перепада давления и скорости потока в блоках с высотой канала 5 мм. Моделирование с использованием ПО COMSOL Multiphysics было проведено сотрудником Института катализа им. Г.К. Борескова к.т.н. С.В. Зажигаловым.

Площадь перекрытого сечения и протяженность каталитического слоя рассчитывается, исходя из количества SO_3 , которое требуется для кондиционирования. Чтобы обеспечить конверсию диоксида серы 5%, через каталитический слой должно проходить 5% потока от общего количества газа: $V_6 = 0,05V$. В то же время, распределение газового потока между каталитическим блоком и свободным пространством газохода определяется равенством гидравлического сопротивления: $\Delta P_6 = \Delta P_{\text{п}}$.

Первоначальная оценка площади перекрытого сечения показала, что для равенства гидравлического сопротивления в картридже и в пространстве газохода при их одинаковой протяженности, должно быть перекрыто 16% площади сечения газохода. Моделирование проводилось для каталитического слоя квадратного сечения со стороной 2,28 м и протяженностью 5 м, расположенного в центре газохода квадратного сечения, стороной 5,75 м длиной 10 м. Стенки картриджа представляют собой сетку из нержавеющей стали, соответственно в модели рассматриваются как проницаемые. Для сокращения вычислительных ресурсов была взята 1/8 площади сечения квадратного газохода и картриджа катализатора в

нём, на рисунке 5.6 представлен вид сбоку и вид сверху (зелёные линии – симметрия). Соответственно, дальнейшее моделирование представлено для области треугольника, выделенной зелёным цветом на рисунке 5.6.

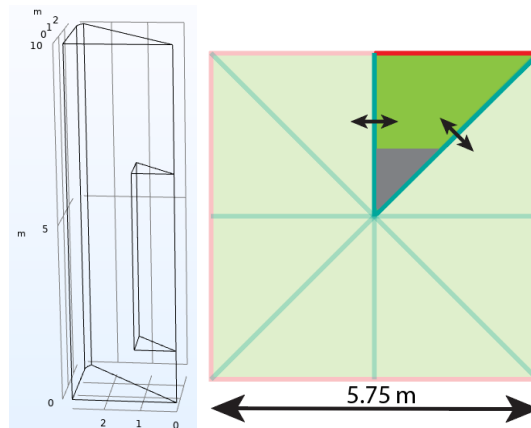


Рисунок 5.6 – 1/8 площади квадратного сечения каталитического картриджа в газоходе: вид сбоку и вид сверху.

На рисунке 5.7 показаны распределение SO_2 , SO_3 (ppm) и скорость газа (м/с), наблюдаемые в каталитическом картридже и в пространстве газохода при движении газового потока вдоль слоя.

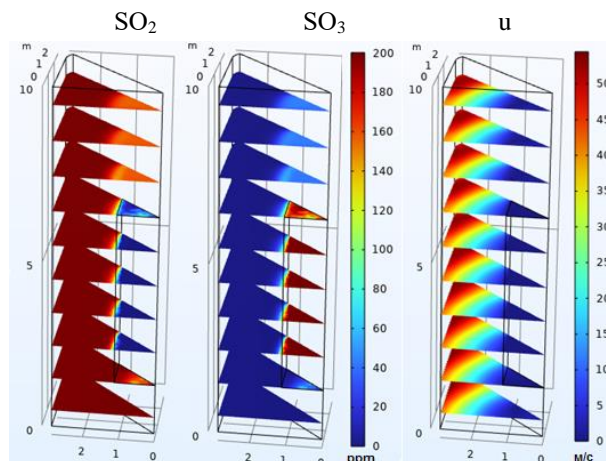


Рисунок 5.7 – Концентрации (в ppm) SO_2 , SO_3 и скорость газа (м/с) (слева-направо), наблюдаемые в каталитическом картридже и в пространстве газохода.

Из-за низкой скорости потока в блоке реакция протекает быстро и весь SO_2 конвертируется в SO_3 . Причем скорость газа в картридже катализатора снижается вдоль его длины примерно в 30 раз (с 0,3 до 0,01 м/с). Это происходит по причине того, что попадающий в картридж поток достаточно быстро выходит через боковые стенки в свободный проход

газохода, частично перемешиваясь с остальным объемом газа. Дальнейшие расчёты показали, что протяженность каталитического слоя можно сократить с 5 до 1 м без значительного снижения концентрации триоксида серы.

По рисунку 5.7 видно, что полученный серный ангидрид распределен по потоку не равномерно, а сконцентрирован в центре за каталитическим картриджем, соответственно часть газового потока ближе к стенкам газохода остается без SO_3 , что не гарантирует эффективного кондиционирования всего объема дымовых газов. Для увеличения потока триоксида серы варьировалась длина и площадь перекрытого сечения газохода при сохранении объема катализатора (сторона картриджа 2,28 м, длина 1 м, объем слоя составляет $5,2 \text{ м}^3$). Рассмотрены катализаторы с высотами 1/2, 1/4, 1/5 и 1/6 м; их характеристики представлены в таблице 5.2, а схема расположения в газоходе и соответствующее им распределение триоксида серы в выходящем потоке на рисунке 5.8.

Таблица 5.2 – Характеристика каталитических слоёв с различной высотой при постоянном объеме слоя.

Высота блока, м	1	1/2	1/4	1/5	1/6
Сторона блока, м	2,28	3,22	4,56	5,1	5,6
Средняя концентрация SO_3 , ppm	5,03	10,57	7,05	4,23	3,11
Расход через блок, $\text{м}^3/\text{с}$	4,4	18,64	243,7	497,1	794,2
Конверсия SO_2 , %	0,39	1,03	1,47	1,49	1,49
ΔP , Па	10	25	410	880	1400

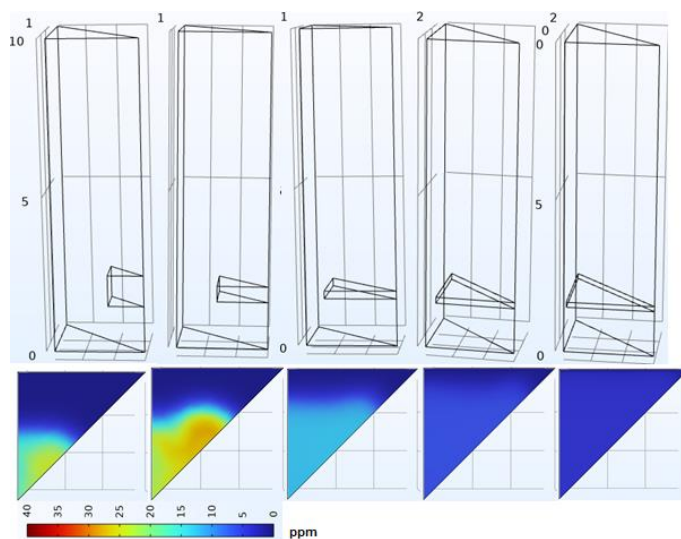


Рисунок 5.8 – Каталитические картриджи различной площади сечения при постоянном объеме и соответствующая им концентрация SO_3 .

По результатам сравнительного анализа, оптимальным по совокупности критериев (концентрация SO_3 , его распределение и гидравлическое сопротивление) является картридж высотой 0,25 м и стороной 4,56 м, что соответствует площади сечения $20,8 \text{ м}^2$ (рисунок 5.9).

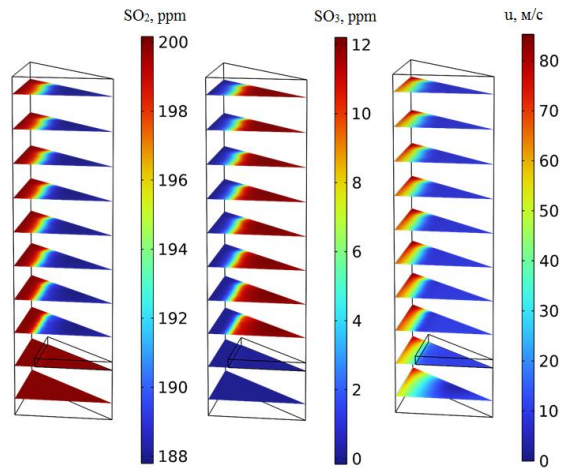


Рисунок 5.9 – Концентрации (в ppm) SO_2 , SO_3 и скорость газа (м/с) (слева-направо), наблюдаемые в каталитическом картридже высотой 0,25 м и стороной 4,56 м.

Учитывая непостоянство состава газа и его параметров, важным аспектом создания технологии кондиционирования является возможность регулирования количества получаемого кондиционирующего агента. Для этих целей каталитический слой предлагается оборудовать устройством, которое путём изменения гидравлического сопротивления регулирует долю потока, поступающего в катализатор, и, следовательно, количество SO_2 (рисунок 5.10).

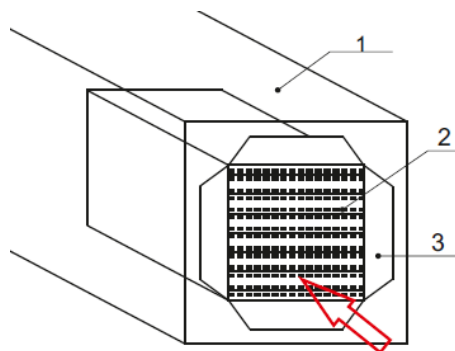


Рисунок 5.10 – Схема газохода с каталитическим слоем, оборудованным устройством для регулирования концентрации SO_3 : 1 – газоход; 2 – каталитический слой; 3 – устройство для регулирования газового потока, поступающего в каталитический картридж; стрелка – направление газового потока.

Конструктивно такое устройство может быть реализовано в виде многолепесткового клапана с поворачивающимися пластинами. В гидродинамической модели лепестки клапана приняты как непроницаемые для потока пластины нулевой толщины, расположенные на входе каталитического слоя. Поворот пластин-лепестков, открывающий каналы каталитического картриджа, увеличивает объем газа, проходящего через каталитический слой, а частичное закрытие лепестков ограничивает расход газа в катализаторе, соответственно, уменьшая количество получаемого SO_3 .

Механизм управления потоком основан на изменении угла раскрытия лепестков (угол, образуемый плоскостью стенки каталитического картриджа и лепестком); схема показана на рисунке 5.11.

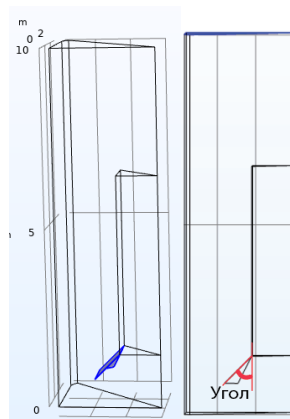


Рисунок 5.11 – Расположение и угол раскрытия лепестков на входе в каталитический картридж для регулирования параметров кондиционирования.

Лепестковое устройство, установленное на входе в каталитический картридж, по-видимому, турбулизирует поток, изменяя его структуру и скорость. Это приводит к повышению степени превращения диоксида серы и способствует более равномерному распределению образующегося SO_2 по сечению газотока в сравнении с аналогичной системой без лепестков (рисунок 5.12).

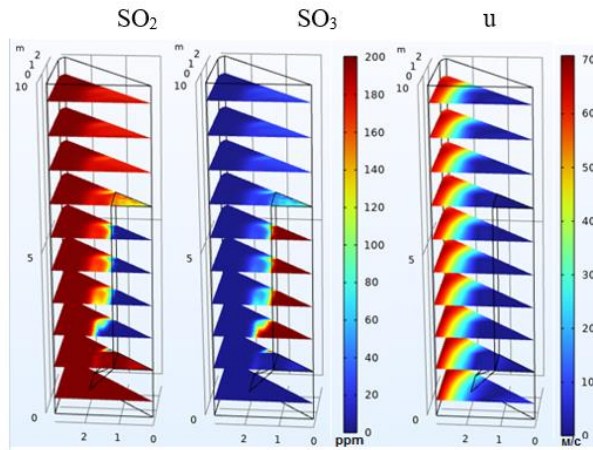


Рисунок 5.12 – Концентрации (в ppm) SO_2 , SO_3 и скорость газа (слева-направо), наблюдаемые в каталитическом картридже с регулирующим устройством на входе и в пространстве газохода.

Изменения угла раскрытия лепестков позволяет регулировать расход газа, направляемого в каталитический слой. График зависимости расхода газа от угла раскрытия представлен на рисунке 5.13.

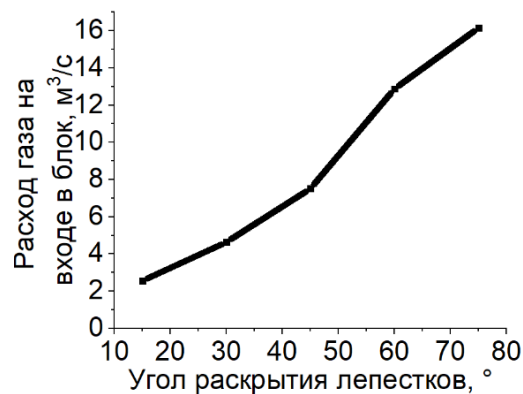


Рисунок 5.13 – Зависимость расхода газа на входе в блок в зависимости от угла раскрытия лепестков.

Увеличение угла раскрытия лепестков закономерно приводит к росту объёма газа, поступающего в каталитический слой, а также соответственно меняется степень превращения SO_2 и итоговая средняя концентрация SO_3 в потоке (рисунок 5.14).

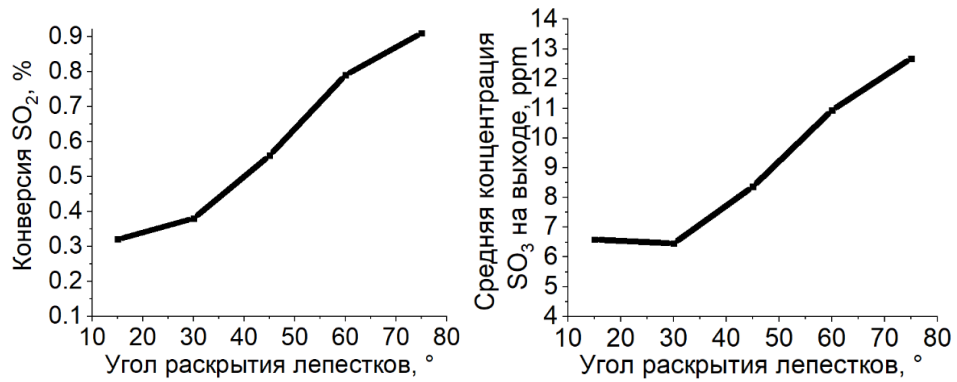


Рисунок 5.14 – Зависимость степени превращения SO₂ и средней концентрации SO₃ на выходной границе от угла раскрытия лепестков.

Рассмотренное устройство позволяет эффективно управлять концентрацией SO₃, однако пиковая концентрация триоксида серы локализована в центре за каталитическим картриджем, в связи с чем в газовый тракт требуется установка распределительных устройств для снижения градиента концентраций и создания однородного распределения кондиционирующего агента по потоку.

В качестве примера газораспределительного устройства был рассмотрен конус (рисунок 5.15 а), установленный после блока в центре газового тракта, за счёт которого поток триоксида серы разбивается и поступает к стенкам, смешиваясь с остальной частью газа. Установлено, что устройство непосредственно за каталитическим слоем даёт более заметные градиенты концентраций (рисунок 5.15 б) по сравнению с конусом, расположенным на некотором расстоянии.

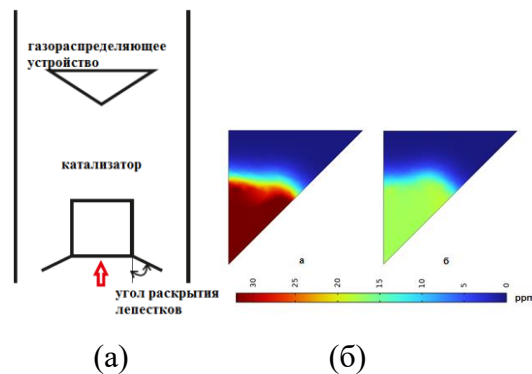


Рисунок 5.15 – (а) Схема каталитического слоя и газораспределительного устройства в газоходе; (б) Распределение SO₃ на выходной границе: а) конус возле блока; б) конус на расстоянии 1 м за блоком

При моделировании рассматривались три вида конусов: малого (0,8 м), среднего (1,8 м) и большого (2,7 м) размера, также оценивалось влияние углов раскрытия лепестков (45 и 60 °) и длины каталитического слоя (5, 2, 1 м) в присутствии конусов одного размера (рисунок 5.16).

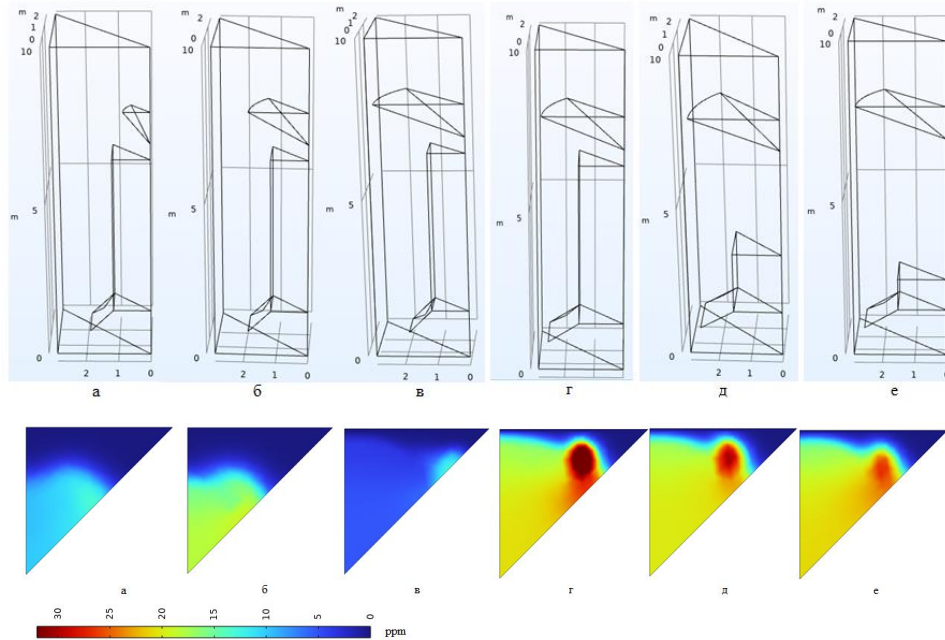


Рисунок 5.16 – Каталитические картриджи и соответствующие им концентрации SO_3 (ppm): а – малый конус; б – средний конус (угол раскрытия лепестков 45 °, длина блока 5 м); в – большой конус (угол раскрытия лепестков 45 °, длина блока 5 м); г – большой конус (угол раскрытия лепестков 60 °, длина блока 5 м), д – большой конус (угол раскрытия лепестков 60 °, длина блока 2 м), е – большой конус (угол раскрытия лепестков 60 °, длина блока 1 м).

Характеристики исследованных вариантов а – е отображены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Характеристики процесса в зависимости от конфигурации системы.

Вариант	а	б	в	г	д	е
Длина слоя, м	5	5	5	5	2	1
Угол раскрытия лепестков, °	45	45	45	60	60	60
Радиус конуса, м	0,8	1,8	2,7	2,7	2,7	2,7
Средняя концентрация SO_3 , ppm	5	8	4	22	18	16
Расход через блок, $\text{м}^3/\text{с}$	3,84	3,6	7,6	28	26	25
Конверсия SO_2 , %	0,4	0,46	0,98	2,3	2,1	2
ΔP , Па	40	50	1000	1000	1000	1000

Из полученных данных следует, что наименьший градиент концентраций триоксида серы по газовому потоку обеспечивает большой конус (радиус 2,7 м) в сравнении с малым (0,8

м) и средним (1,8 м), однако при этом конус большего радиуса создает высокий перепад давления. Причем нужно отметить, что в этом случае гидравлическое сопротивление определяет не геометрия каталитического картриджа, а параметры газораспределяющего устройства. Это подтверждается сравнением вариантов г – е, где пятикратное изменение длины каталитического слоя не привело к изменению перепада давления. В свою очередь, поскольку различие в протяженности каталитического слоя не оказывает кардинального влияния на итоговую концентрацию триоксида серы, наиболее рациональным представляется выбор картриджа минимального объёма. При этом предпочтительным способом регулировать количество получаемого триоксида серы может служить использование лепесткового клапана на входе в каталитический слой.

Помимо конусов в роли выравнивающих поток устройств были исследованы пирамиды: две пирамиды со стороной квадрата 4 м в основании (одна ниже, другая выше) и одна пирамида со стороной квадрата 5 м (рисунок 5.17).

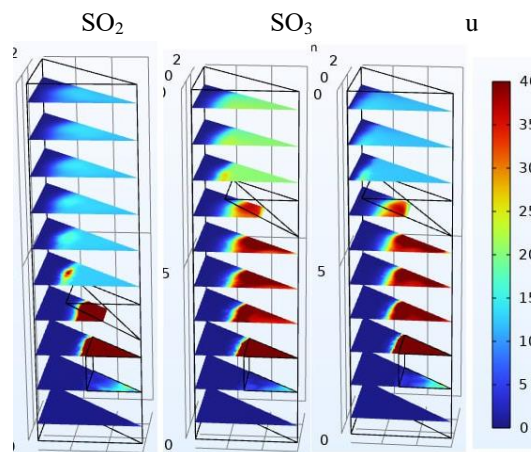


Рисунок 5.17 – Концентрации (в ppm) SO_2 , SO_3 и скорость газа (слева-направо), наблюдаемые в каталитическом картридже с регулирующим устройством на входе и пирамидами для выравнивания потока.

Результаты подтверждают, что пирамиды обеспечивают эффективное перемешивание потока. Однако создаваемое ими гидравлическое сопротивление (до 4500 Па) превышает допустимые для газоходов значения, что исключает возможность их практического применения.

Моделирование продемонстрировало, что наилучшим является вариант «е» со следующими параметрами: каталитический слой длиной 1 м и расположенный на некотором расстоянии конус радиусом 2,7 м. Соответствующие поля концентраций SO_3 и скорости газового потока для этой системы показаны на рисунке 5.18.

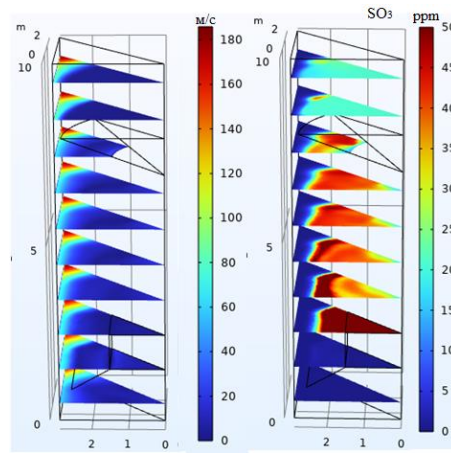


Рисунок 5.18 – Концентрации (в ppm) SO_3 и скорость газа, наблюдаемые в каталитическом картридже длиной 1 м с регулирующим устройством на входе и распределительным конусом радиусом 2,7 м.

Бесспорным нюансом во всех вышеперечисленных конфигурациях является формирование зоны пониженной концентрации SO_3 в пристеночной области газового тракта. Кроме того, при использовании газораспределяющих устройств наблюдается гидравлическое сопротивление порядка 1000 Па, что превышает допустимый эксплуатационный предел.

Для решения обозначенных проблем предложена схема расположения каталитического слоя «зебрами», предполагающая чередование каталитических картриджей малого поперечного сечения со свободными зонами газохода.

Моделирование включало вариацию количества слоёв, их ширины, высоты, а также расстояния между ними, при постоянной высоте каналов внутри каталитического картриджа (5 мм) (Таблица 5.4).

Таблица 5.4. Характеристики процесса в зависимости от параметров картриджа

Вариант	0,2×5	0,3×4	0,05×10	0,05×10×3	0,05×25
Ширина одного слоя, м	0,2	0,3	0,05	0,05	0,05
Высота, м	1	1	1	3	1
Количество слоёв, шт	5	4	10	10	25
Расстояние между слоями, м	0,4	0,5	0,2375	0,2375	0,065
$\sum S_{\text{сечения}}, \text{ м}^2$	9,64	9,64	5,2	5,2	13,8
Объём, м^3	9,64	9,64	5,2	15,5	13,8
SO_3 среднее, ppm	9	10	4	10	12
Конверсия SO_2 , %	4	5	2	5	5
ΔP , Па	770	890	320	600	3800

На рисунке 5.19 показаны варианты размещения таких блоков в газоходе и соответствующее им распределение триоксида серы в выходящем потоке.

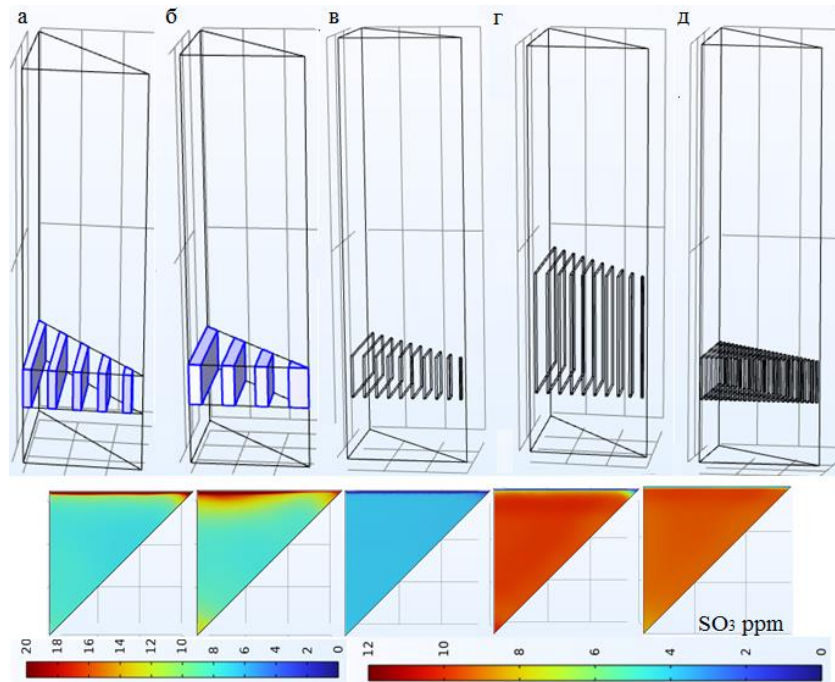


Рисунок 5.19 – Каталитические картриджи и соответствующие им концентрации SO_3 (ppm): а – $0,2 \text{ м} \times 5$ шт; б – $0,3 \text{ м} \times 4$ шт; в – $0,05 \text{ м} \times 10$ шт; г – $0,05 \text{ м} \times 10$ шт, высота 3 м; д – $0,05 \text{ м} \times 25$ шт.

Чередование картриджей и свободного пространства предотвращает формирование зон с недостаточным количеством триоксида серы. При выборе геометрии каталитических картриджей с равным объемом оптимальной является конфигурация с меньшей шириной единичного картриджа, поскольку она обеспечивает наименьший перепад давления при сопоставимой конверсии SO_2 . На основании данного принципа выбраны тонкие картриджи со стороной $0,05 \text{ м}$. При этом предпочтительное расстояние между такими единичными картриджами определяется величиной гидравлического сопротивления. Как показано на примере варианта д, чрезмерно малое расстояние между блоками, несмотря на потенциальное повышение эффективности, приводит к недопустимо высокому гидравлическому сопротивлению, что исключает применение такой каталитической системы. Оптимальным с точки зрения баланса между эффективностью и перепадом давления является расстояние $0,2 - 0,3 \text{ м}$. Этому критерию соответствует конфигурация варианта е, включающая 10 блоков протяженностью 3 м , толщиной $0,05 \text{ м}$ на расстоянии $0,24 \text{ м}$ (рисунок 5.20).

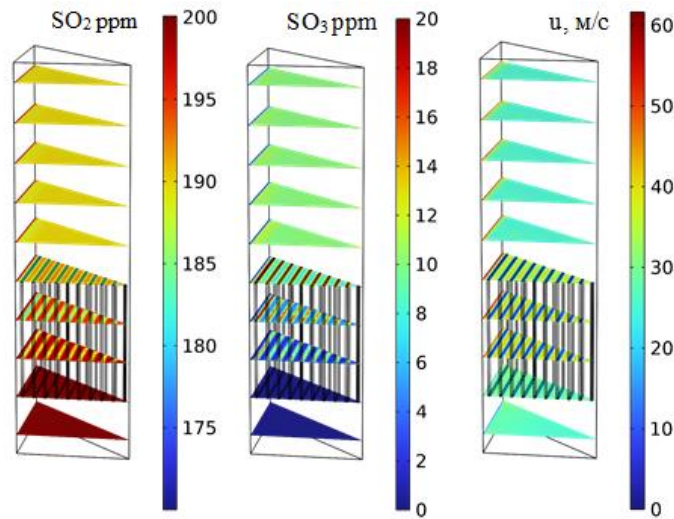


Рисунок 5.20 – Концентрации (в ppm) SO_2 , SO_3 и скорость газа (м/с) в расположении картриджей «зебрами».

Разработанная конфигурация каталитического слоя удовлетворяет основным эксплуатационным требованиям, демонстрируя приемлемый перепад давления для монтажа в газоходе, а также обеспечивает необходимую концентрацию триоксида серы с его однородным распределением по объёму газа.

5.1.3 Рекомендуемые конфигурации каталитического слоя и их характеристики

Варьирование параметров каталитического картриджа, его структуры и расположения в газовом тракте выявило следующие рекомендации для процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ:

- Катализатор окисления диоксида серы – платиновый стекловолкнистый катализатор, синтезированный методом поверхностного термосинтеза; носитель – алюмосиликатная стеклоткань;
- Рекомендуемой структурой является каталитический картридж без гофрированных структурирующих элементов с высотой канала 5 мм;
- Каталитический слой перекрывает сечение газохода частично 16 – 60% площади поперечного сечения в зависимости от протяженности каталитического слоя;
- Оптимальное расположение каталитического картриджа в высокотемпературной зоне газохода (420 – 450 °С);

- Регулирование концентрации кондиционирующего агента достигается установкой на вход в каталитический картридж лепесткового устройства за счёт изменения объема газа, поступающего в катализатор;
- Равномерное распределение кондиционирующего агента достигается путём расположения блоков «зебрами», где блоки малой толщины чередуются с пространством газохода.

Расчётные параметры предложенных конфигураций каталитического слоя и их характеристики в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Технологические параметры предложенного процесса кондиционирования

Параметр	Блок без лепестков большой площадью сечения	блок м + лепестки конус 2,7 м	Зебра 0,05×10×3
Сторона каталитического картриджа, м	4,56	2,28	0,05 × 10
Площадь перекрытого сечения газохода, м ²	20,8	5,2	5,2
Протяженность слоя катализатора, м	0,25	1	3
Объем слоя, м ³	5,2	5,2	15,5
Загрузка катализатора Pt/СВК, кг	370	370	1112
Стоимость загрузки катализатора Pt/СВК, руб	1 709 883	1 709 883	5 131 229
Гидравлическое сопротивление, Па	410	1000	600
Концентрация SO ₃ в газовом потоке, ppm	7	18	10
Температура в каталитическом картридже, °С	450	450	450

5.1.4 Сравнение технологий кондиционирования дымовых газов

Сравнительная оценка основных параметров технологии кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ продемонстрированы в таблице 5.6. Для сравнения выбраны традиционные гранулированные ванадиевые катализаторы окисления диоксида серы и платиновые стекловолоконистые катализаторы. Pt/Zr/СВК ранее исследовались для кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ в работе Ванага С.В. [129], где рассматривалось сжигание элементарной серы с последующим каталитическим окислением полученного диоксида серы в триоксид серы.

Таблица 5.6 – Сравнительная оценка параметров технологии кондиционирования.

Параметр	Pt/CBK (поверхностный термосинтез) (в газоходе)	Pt/Zr/CBK [129] (Пропитка+ выщелачивание)	Гранулированны й слой (отдельный реактор)	Гранулированны й слой (в газоходе)
Активный компонент	Pt	Pt	V_2O_5 , K_2O	V_2O_5 , K_2O
Содержание активного компонента, масс. %	0,022 – 0,058 в зависимости от способа нанесения АК	0,026	V_2O_5 : 6 – 8 K_2O : 10 – 14	V_2O_5 : 6 – 8 K_2O : 10 – 14
Носитель	Алюмо-силикатная стеклоткань (Доступный экономичный носитель)	Цирконий-силикатная стеклоткань (дорогой и редкий носитель)	гранулы	гранулы
Технология	Катализатор в газоходе, окисление эндогенного SO_2	Катализатор в отдельном реакторе, окисление SO_2 , полученного путём сжигания серы	Катализатор в отдельном реакторе, окисление SO_2 , полученного путём сжигания серы	Катализатор в газоходе, окисление эндогенного SO_2
Гидравлическое сопротивление слоя, кПа	0,4 – 0,6	Не имеет значения	Не имеет значения	20 Гранулы
Работа в запыленном потоке	Работоспособен в запыленном потоке	Чистый газ	Чистый газ	Закупоривается отложениями золы и пыли
Дополнительное оборудование	Не требуется отдельный реактор	Отдельный реактор	Отдельный реактор	Невозможно размещение в газоходе

Изменение выбросов SO ₂	снижение	рост	рост	снижение
Потребление внешних ресурсов	-	Потребление жидкой серы 22 кг/ч	Потребление серы	-
Загрузка катализатора, кг	370	6		1800

Гранулированный ванадиевый катализатор, который традиционно используется для окисления SO₂, непригоден для кондиционирования дымовых газов с размещением каталитического слоя в газоходе из-за высокого перепада давления (гидравлическое сопротивление слоя V₂O₅/SiO₂, размером гранул 6 мм, насыпной плотностью 0,8 г/см³ составляет приблизительно 20 кПа) и высокого риска засорения твердыми частицами.

Как видно из таблицы 5.3, загрузка катализатора для варианта, исследованного в настоящей работе, превышает эту величину для варианта с отдельным реактором из работы [129] практически в 60 раз. С одной стороны, это повышает капитальные затраты на катализатор, его изготовление и транспортировку. А с другой стороны, необходимо принимать во внимание, что для варианта с отдельной установкой с использованием как Pt/Zr/CBK [129], так и гранулированного слоя V₂O₅ требуется создание отдельного реактора, системы газоходов и воздуходувок для подвода триоксида серы, печи для сжигания серы, а также инфраструктуры для хранения и подачи серы. Помимо этого, требуются эксплуатационные расходы на закупку серы, потребление которой для кондиционирования дымовых газов ТЭЦ мощностью 300 МВт составляет 176 тонн в год, а также энергозатраты для работы воздуходувки (мощностью 0,2 кВт). Очевидно, что обеспечение функционирования такой системы кратно выше по капитальным и эксплуатационным затратам по сравнению с вариантом размещения катализатора в газоходе, несмотря на большую загрузку катализатора.

Помимо принципиальных различий в технологии кондиционирования, Pt/CBK, исследованные в данной работе, и Pt/Zr/CBK [129] отличаются методом приготовления и носителем катализатора. Метод поверхностного термосинтеза, использованный для синтеза Pt/CBK, отличается относительной простотой, меньшим объемом сточных вод и возможностью применять широкодоступную и бюджетную алюмо-силикатную стеклоткань в сравнении с методикой, основанной на выщелачивании и пропитке стекловолокна, модифицированного диоксидом циркония.

Предлагаемое решение, основанное на получении триоксида серы из диоксида серы, содержащегося в потоке дымовых газов, с использованием каталитических структурированных

картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов, обладает следующими преимуществами:

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

Таким образом, проведенные исследования показали, что предложенный способ может обеспечить эффективное кондиционирование дымовых газов триоксидом серы с минимальными капитальными затратами за счёт размещения каталитического слоя в газоходе без отдельно создаваемого реактора с помощью структурированных картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов, а также возможностью управления концентрацией триоксида серы.

Поскольку экспериментальных исследований картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов в реальных запыленных газах не проводилось, не исключены риски закупоривания каталитического картриджа отложениями золы и пыли. Поэтому решение этого вопроса является поводом дальнейших исследований.

5.2 Очистка газовых выбросов 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, использование иных восстановителей является актуальным вопросом. NH_3 также является загрязняющим веществом, его среднесуточная предельно допустимая концентрация составляет $0,1 \text{ мг/м}^3$ [145]. Чтобы избежать вышеперечисленных сложностей, в работе рассматривается восстановление оксидов азота компонентами дымовых газов, а именно монооксидом углерода, который присутствует практически во всех продуктах горения. Такой подход позволяет отказаться от введения восстановителей, благодаря чему упрощается технологическая схема, предотвращается образование побочных продуктов и снижается эксплуатационная стоимость очистки. Кроме того, оксид углерода (II) также является токсичным компонентом дымовых газов, и параллельная очистка от CO и NO_x является значительным преимуществом предлагаемой технологии.

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.

Схема расположения каталитического картриджа в газоходах газовой ТЭЦ показана на рисунке 5.21.

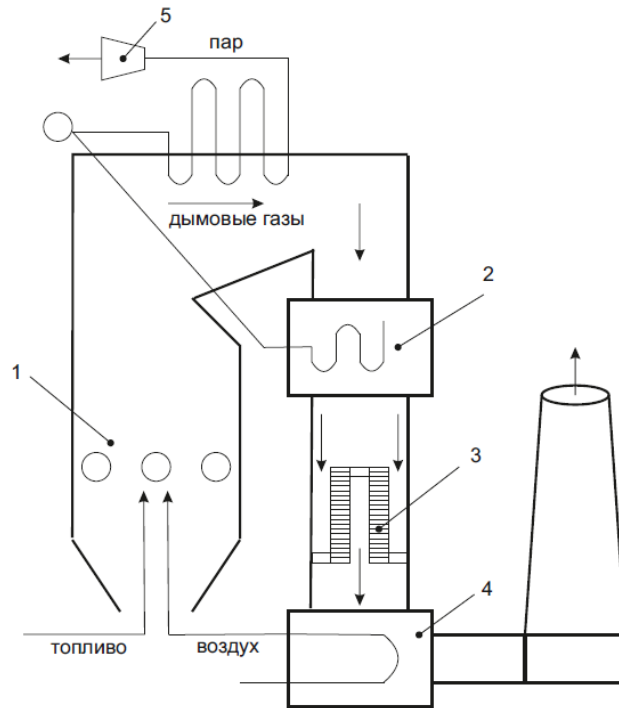


Рисунок 5.21 – Расположение каталитического слоя в газоходе ТЭЦ: 1 – котёл, 2 – экономайзер, 3 – каталитический слой, 4 – воздухонагреватель, 5 – турбина.

При прохождении дымовых газов через катализатор NO восстанавливается до молекулярного азота монооксидом углерода; CO окисляется до CO_2 ; а недогоревшие углеводороды до CO_2 и H_2O . Для моделирования и разработки технологических основ процесса восстановления оксидов азота монооксидом углерода была использована кинетическая модель, предложенная в данном исследовании (глава 4.3).

Для расчётов дымовых газов принимаются данные для газового котла мощностью 300 МВт: расход 1200000 норм. $\text{м}^3/\text{ч}$ (линейная скорость 10,1 м/с). Газоход для котлов такой мощности имеет квадратную форму площадью сечения 33 м^2 (сторона газохода 5,75 м).

5.2.1 Общая конфигурация процесса восстановления оксидов азота

Специфичность рассматриваемого варианта размещения каталитического слоя требует строгого соблюдения перепада давления, который создается блоком катализатора в газоходе.

Гидравлическое сопротивление картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов рассчитывается по уравнению (5.4) [108].

Расчёты, приведенные в главе 5.1, выявили, что оптимальной структурой, сочетающей минимальное гидравлическое сопротивление и механически стабильную структуру, являются картриджи без гофрированных структурирующих элементов, поэтому дальнейшее моделирование процесса восстановления NO и окисления CO проведено именно для таких структур с изменением высоты каналов и протяженности каталитического слоя.

Величины перепада давления, которые соответствуют каталитическому слою с различной высотой каналов и протяженностью, размещенному в газоходе, представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Величина гидравлического сопротивления слоя при изменении высоты каналов в картридже катализатора

Высота каналов, мм	3	3	5	5	8	8	10	10
Протяжённость слоя, м	1	2,25	1	2,25	1	2,25	1	2,25
Гидравлическое сопротивление, Па	3450	7780	1610	3630	843	1890	650	1420

Видно, что даже с учётом сверхнизкого гидравлического сопротивления стекловолокнистых каталитических систем, при расположении слоя катализатора в газовом тракте создается чрезмерно высокий перепад давления. При протяженности слоя 1 м и высоте каналов 3 мм гидравлическое сопротивление составит 3450 Па, что неприемлемо с точки зрения ограничений на возможный рост гидравлического сопротивления газохода. В связи с этим, с технической точки зрения простое размещение каталитической системы в газоходе при полном перекрытии газохода нецелесообразно, поскольку требует дополнительного оборудования (вентиляторы, дымососы) и затраты электроэнергии на преодоление сопротивления.

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. Схема описанной системы представлена на рисунке 5.22.

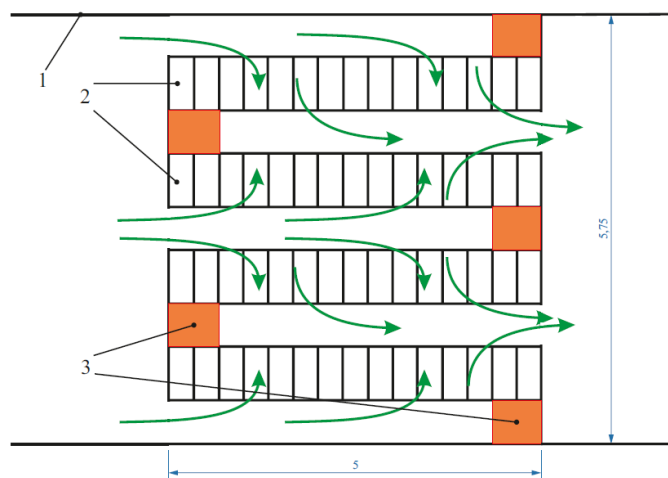


Рисунок 5.22 – Схема расположения каталитических слоёв в газоходе: 1 — корпус газохода, 2 — слой катализатора, 3 — заглушки, стрелки – направление газового потока.

Размер стандартного призматического картриджа квадратного сечения на основе СВК составляет $160 \times 160 \times 160$ мм, таким образом, протяженность каждого слоя соответствует высоте блока и равна 160 мм. При этом поперечное сечение каталитического слоя представляет собой площадь прямоугольника, образованного стороной газохода и стороной, которая является длиной слоя вдоль оси газохода. В такой конструкции за счёт большого поперечного сечения и малой высоты каталитического слоя скорость потока уменьшается и гидравлическое сопротивление, соответственно, также снижается.

С учётом линейных размеров каталитических картриджей и кинетики реакции восстановления оксида азота и окисления СО проведен расчет оптимального количества и высоты каталитических слоев, расстояния между ними, а также структуры картриджа, которые необходимы для наилучшей очистки газов и приемлемого гидравлического сопротивления. Поскольку в состав дымовых газов входят недогоревшие углеводороды, которые зачастую являются полиароматическими соединениями, расчёты охватывают окисление полиароматических соединений. Традиционно в качестве модельного компонента, имитирующего по скорости окисления ароматических соединений на СВК, был выбран толуол, кинетика окисления которого на Pt/СВК детально изучена в [108]. Для определения подходящей конфигурации каталитического слоя в модельной смеси принято содержание СО 400 ppm (465 мг/м^3), NO 200 ppm (250 мг/м^3) и 200 ppm (765 мг/м^3) углеводородов. Для расчетов выбрана высокотемпературная зона газохода ($450 \text{ }^\circ\text{C}$).

Поскольку в предложенной структуре каталитического слоя газовый поток разделяется на несколько небольших, также во внимание принимается локальное сопротивление при внезапном сужении на входе потока в пространство между слоями и внезапное расширение на выходе из каждого слоя в общее пространство трубы. Местное сопротивление при внезапном сужении находится по формуле:

$$h_{\text{вн.с}} = \xi_{\text{вн.с}} \frac{u_1^2}{2g} \quad (5.7)$$

$$\xi_{\text{вн.с}} = 0.5 \left(1 - \frac{S_2}{S_1} \right) \quad (5.8)$$

где $S_{1,2}$ – площади сечения газотока до и после сужения;

u_1 – скорость газового потока, м/с;

g – ускорение свободного падения, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$;

$\xi_{\text{вн.с}}$ – коэффициент местного сопротивления при резком сужении.

Местное сопротивление при внезапном расширении рассчитывается:

$$h_{\text{вн.р}} = \frac{(u_1 - u_2)^2}{2g} \quad (5.9)$$

где u_1 и u_2 – скорости потока газа на входе и на выходе при расширении, м/с;

g – ускорение свободного падения, $g = 9,8 \text{ м/с}^2$.

По оси газотока принята длина слоя катализатора – 7 м, т.е. площадь сечения одного такого слоя составит $40,25 \text{ м}^2$. В таблице 5.8 представлены технические характеристики каталитической системы, состоящей из n -го количества слоёв, протяженность единичного слоя составляет 0,16 м, при этом высота канала в картридже варьируется 3 – 10 мм.

Таблица 5.8 – Технические параметры каталитической системы, состоящей из n -количества слоев катализатора протяженностью 0,16 м с различной высотой канала.

п слоев, шт	Q, м ³ /ч	u, м/с	Суммарная длина слоя, м	Расстояние между слоями, м	Высота канала, мм	ΔP, Па
10	120000	0,83	1,6	0,42	3	837
					5	426
					10	208
12	100000	0,7	1,92	0,32	3	632
					5	339
					10	129

14	85714	0,6	2,24	0,23	3	508
					5	288
					10	170
16	75000	0,51	2,56	0,18	3	434
					5	262
					10	171
18	66666	0,46	2,88	0,15	3	387
					5	248
					10	175
20	60000	0,4	3,2	0,12	3	357
					5	243
					10	182

По данным технических характеристик видно, что при постоянной высоте слоя катализатора с увеличением числа слоёв уменьшается скорость газового потока и, соответственно, гидравлическое сопротивление (рисунок 5.23). Приемлемым перепадом давления обладают системы, в состав которых входит 16 – 20 параллельных каталитических слоёв с любой высотой канала, либо системы с меньшим количеством слоёв, но с большей высотой канала (5 – 10 мм).

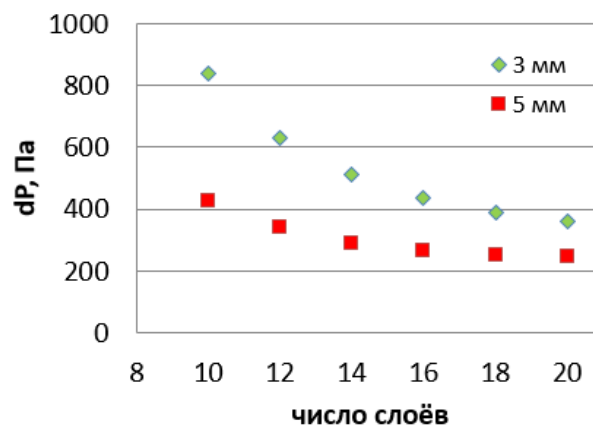


Рисунок 5.23 – Влияние количества слоёв с высотой канала 3 и 5 мм на величину гидравлического сопротивления.

Степень превращения CO, NO, C₇H₈, а также их остаточные концентрации, которые обеспечиваются каталитической системой из n-го количества слоёв, показаны в таблице 5.6.

Таблица 5.9 – Параметры очистки системы из n-количества слоёв катализатора высотой 0,16 м при T = 450 °С

п слоев, шт	Высота каналов, мм	x(CO), %	CO, мг/м ³	x(NO), %	NO, мг/м ³	x(C ₇ H ₈), %	C ₇ H ₈ , мг/м ³
14	3	85	70	74	65	99,1	7
	5	71	135	56	110	90	77
	10	45	256	30	175	69	237
16	3	89	51	77	57	99,3	7
	5	76	112	60	100	96,7	25
	10	50	233	33	167	80	153
18	3	92	37	80	50	99,5	4
	5	80	93	64	90	97,6	18
	10	54	214	36	160	82	138
20	3	95	23	82	45	99,8	2
	5	84	75	67	82	98,2	14
	10	58	196	39	152	84	122

Графики зависимости степени превращения веществ от высоты канала и от числа каталитических слоёв показаны на рисунке 5.24.

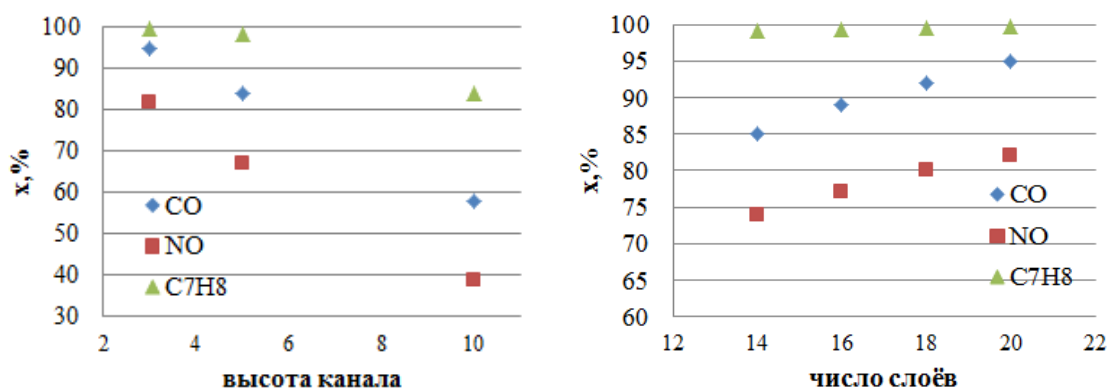


Рисунок 5.24 – Зависимость степени превращения веществ от высоты канала и количества каталитических слоёв.

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. Учитывая, что выбросы газовых ТЭЦ не содержат золо-пылевых частиц, допустимо использование системы с большим количеством слоев и малой высотой канала (3 мм) в картридже катализатора.

С учётом требуемой эффективности и допустимого перепада давления рекомендована система, состоящая из 20 каталитических слоёв протяженностью 160 мм с высотой канала 3 мм, при этом расстояние между слоями составляет 120 мм.

В случае использования каталитической системы, состоящей из 20 каталитических слоёв с высотой каналов 3 мм степень очистки газа от монооксида углерода – 95%, от оксида азота – 82%, от ароматических соединений – 99,8%, а концентрации составляют: CO – 23 мг/м³, NO – 45 мг/м³, C₇H₈ – 2 мг/м³. Согласно ГОСТу 50831-95 [18], содержание CO и углеводородов значительно ниже представленных норм, концентрация NO также находится на приемлемом уровне. Однако, в сравнении заявленной степенью очистки от NO_x (90 – 98%) промышленных СКВ аммиаком, степень превращения NO в предлагаемой технологии практически на 20% ниже. А также учитывая, что состав дымовых газов может значительно варьироваться в зависимости от качества топлива, условий сжигания (коэффициент избытка воздуха, температура), состояния оборудования, предложенная каталитическая система не всегда гарантированно обеспечит достижение концентраций, соответствующих нормативам на выбросы.

5.2.2 Двухстадийное сжигание

Достигнуть максимального снижения концентрации оксидов азота можно за счёт использования сочетания каталитической очистки и технологических методов подавления оксидов азота, например, нестехиометрического сжигания [146].

Существуют различные режимы горения топлива, которые зависят от коэффициента избытка воздуха – соотношения количества воздуха, подаваемого в горелку (Q_1), и воздуха, который теоретически затрачивается ($Q_{необ}$) (5.10).

$$\lambda = Q_1 / Q_{необ} \quad (5.10)$$

Соответственно, при $\lambda < 1$, воздуха не хватает для полного сжигания топлива, а при $\lambda > 1$ воздуха больше, чем требуется.

Таким образом, в режиме уменьшения коэффициента избытка воздуха достигается подавление образования термических и топливных NO_x за счёт меньшего количества

окислителя [147]. Однако в случае недостатка окислителя в потоке газов наблюдается рост количества продуктов неполного окисления, например, CO и недогоревших компонентов топлива; данные представлены на рисунке 5.25 [148].

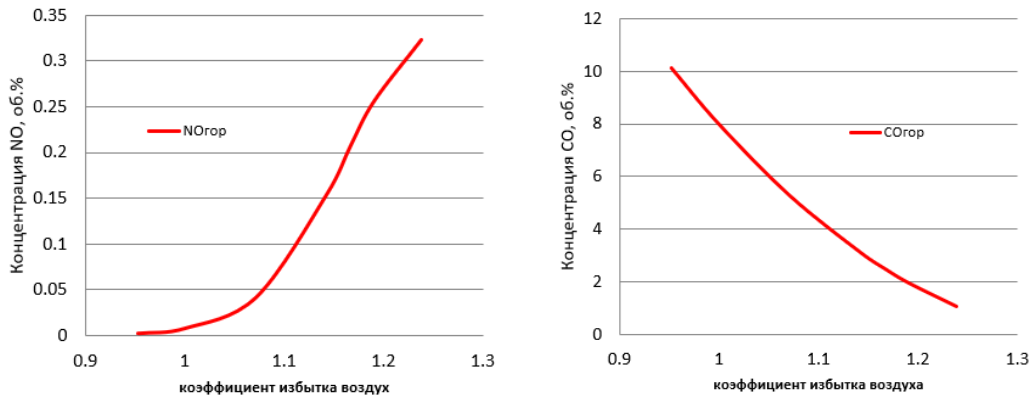


Рисунок 5.25 – Расчетная объемная концентрация CO и NO_x на выходе из горелки в зависимости от коэффициента избытка воздуха, подаваемого в горелку.

Коэффициент избытка воздуха также оказывает влияние на температуру на выходе из первичной зоны горения: с ростом коэффициента избытка воздуха увеличивается температура (рисунке 5.26). По данным [149], снижение количества воздуха в топочной камере положительно влияет на снижение теплотерь с уходящими газами, что повышает КПД котла.

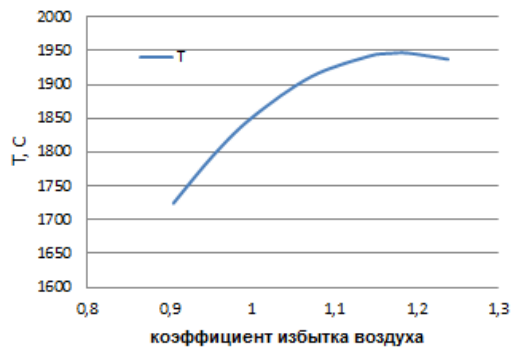


Рисунок 5.26 – Расчетная температура на выходе из горелки в зависимости от коэффициента избытка воздуха, подаваемого в горелку [148].

В промышленной практике для сжигания природного газа, как правило, применяют коэффициент избытка воздуха 1,05 – 1,2 [150]. Такое количество воздуха позволяет эффективно окислять топливо, однако в то же время в дымовых газах наблюдается большое количество оксидов азота. Внедрение внутритопочных мер по подавлению оксидов азота позволяет

сократить их выбросы на 25 – 40%, чего, очевидно, недостаточно для соблюдения нормативов по NO_x , а с учётом образования дополнительного CO и других продуктов недожога применение только данного метода недостаточно эффективно.

В работе выбран подход по подавлению образования оксидов азота путём снижения избытка окислителя, несмотря на значительное увеличение количества недогоревших продуктов, поскольку стекловолокнистые катализаторы проявляют высокую активность в реакциях окисления CO и углеводородов. Следовательно, сочетание субстехиометрического сжигания и каталитической очистки представляет собой эффективный, относительно простой и малозатратный метод по очистке газов от оксидов азота и продуктов неполного горения.

Реализация подхода снижения избытка воздуха осуществляется настройкой системы воздухоподачи, а создание зоны смешения продуктов горения с добавочным воздухом – путём установки добавочных сопел вторичного дутья (рисунок 5.27). Капитальные затраты такой реконструкции связаны с установкой сопел и дополнительных узлов горячего воздуха с регулирующими шиберами [147].

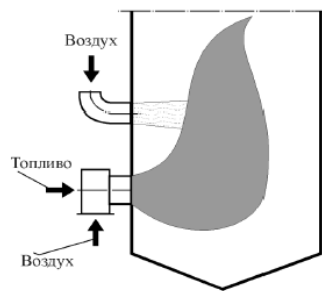


Рисунок 5.27 – Двухступенчатое сжигание с подачей воздуха над основными горелками.

Общая схема реализации принципа, который сочетает подавление оксидов азота и каталитическую очистку, представлена на рисунке 5.28.

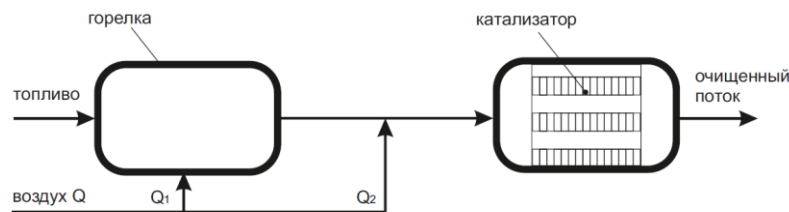


Рисунок 5.28 – Схема процесса комбинирования подавления образования оксидов азота и каталитической очистки.

Процесс включает следующие стадии: окисление газового топлива воздушным потоком (Q_1), который подается в недостатке; разбавление, охлаждение и насыщение кислородом

продуктов сгорания дополнительным потоком воздуха (Q_2); каталитическое окисление СО и недогоревших компонентов топлива в каталитической системе на основе СВК.

С использованием кинетической модели восстановления оксида азота СО на Pt/СВК (глава 4.3.2) выполнены расчёты выходных концентраций после применения каталитической очистки и сочетания двухстадийного сжигания и каталитической очистки.

Соотношение потоков воздуха в горелке (Q_1) и смешения (Q_2) выбраны исходя из задачи найти оптимальное соотношение образующегося оксида азота и монооксида углерода при сжигании топлива. Для этого по рисункам 5.25 выбран наиболее подходящий коэффициент избытка воздуха, а также подобрано соотношение потоков для полного окисления СО и получения нужной итоговой температуры. Соответственно, поток воздуха в горелке 200000 норм. м³/ч и поток смешения 1000000 норм. м³/ч.

Исходя из экспериментальных данных, рабочий температурный диапазон катализатора составляет от 250°C (при более низких температурах эффективность очистки низкая) до 500 °С (более высокие температуры могут привести к разрушению катализатора). Ввиду высокой концентрации СО и высокой изотермичности процесса его окисления адиабатический разогрев становится значимым. Поэтому в модель добавляется расчёт температуры на выходе из каталитического картриджа СВК с учётом теплового эффекта:

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q \cdot C_0}{C_p} \quad (5.4)$$

где ΔT_{ad} – адиабатический разогрев реакции окисления СО;

Q – тепловой эффект реакции окисления СО, кДж/м³;

C_0 – концентрация СО на входе в картридж;

C_p – теплоёмкость реакционной смеси, кДж/м³ К.

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

При внедрении двухстадийной схемы сжигания может происходить смещение теплового баланса котла: снижение температуры на выходе из зоны горения в результате подмешивания дополнительного потока воздуха и повышение температуры в результате адиабатического разогрева на выходе из реактора. Для утилизации избыточной теплоты газов можно применять дополнительно установленные рекуперативные теплообменники для нагрева воды [152].

Далее в таблице 5.10 приведены расчётные выходные концентрации СО и NO в газовом потоке при различных условиях: без очистки (при коэффициенте избытка воздуха $\lambda=1,2$, по данным рисунка 5.25); после каталитической очистки; после двухстадийного сжигания; комбинирование уменьшения коэффициента избытка воздуха и каталитической очистки.

Таблица 5.10 – Расчетные концентрации СО и NO в дымовых газах после применения мероприятий по очистке в сравнении с ПДК.

Способ	СО, мг/м ³	NO, мг/м ³	хСО, %	хNO, %
Нормативы на выбросы (газовые ТЭЦ) [18]	300 – 400	125	-	-
Состав газа без очистки	12174	4033	-	-
Каталитическая очистка	364	1174	97	70
Двухстадийное сжигание	239	51	98,9	98

Для наглядности на рисунке 5.23 показаны данные таблицы 5.4.

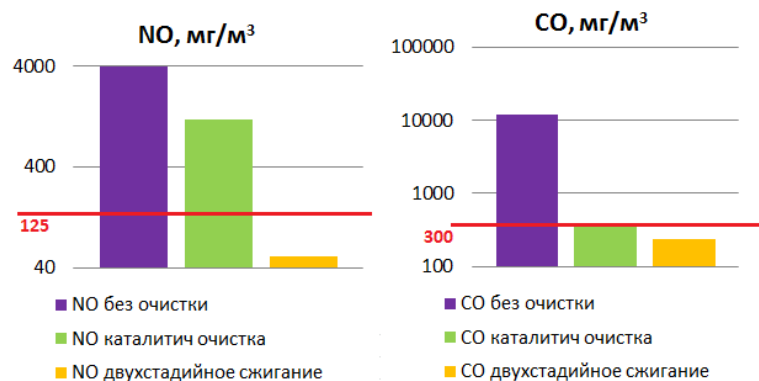


Рисунок 5.29 – Сравнение концентраций (мг/м³) СО и NO без очистки, с использованием каталитической очистки и двухстадийного сжигания, красная прямая – нормативные концентрации СО и NO по ГОСТу 50831-95 [18].

В отличие от использования только методов подавления образования оксидов азота либо только каталитической очистки, комбинирование этих технологий позволяет достичь более полной очистки дымовых газов от СО (98,9%) и NO (98%) и практически гарантированного соблюдения норм на выбросы.

5.2.3 Рекомендуемые конфигурации каталитического слоя и их характеристики

На основе проведенного моделирование предложены следующие рекомендации к каталитическому слою для процесса восстановления оксида азота с помощью монооксида углерода:

- Катализатор окисления восстановления NO – Pt/СВК, синтезированный методом поверхностного термосинтеза; носитель – алюмо-силикатная стеклоткань;
- Рекомендуемой структурой является каталитический картридж размером 160×160×160 мм без гофрированных структурирующих элементов с высотой каналов 3 мм;
- Каталитический слой располагается в высокотемпературной зоне газохода (300 – 450 °С);
- Каталитическая система представляет собой параллельные слои, состоящие из каталитических картриджей, проходы между слоями перекрыты заглушками в шахматном порядке;
- В роли восстановителя выступает монооксид углерода, содержащийся в дымовых газах.

Расчётные параметры предложенных конфигураций каталитического слоя и их характеристики в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Технологические параметры предложенного процесса очистки NO_x

Параметр	Значение
Температура на входе в каталитический картридж, °С	300 – 450
Температура на выходе из каталитического картриджа, °С	390 – 470
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/СВК), кг	15257
Масса сетки в картриджах, кг	26075
Загрузка катализатора, кг	41332
Объем слоя, м ³	128
Стоимость загрузки катализатора, руб	116 673 800
Гидравлическое сопротивление, Па	360
Потребление дополнительных реагентов	нет

5.2.4 Сравнение технологий восстановления оксидов азота

Обобщение и сравнение параметров, рассмотренных выше технологий и каталитического восстановления NO_x аммиаком либо его производными (наиболее широко распространенная технология очистки газов стационарных источников) приведены в таблице 5.12.

Таблица 5.12 – Сравнительная оценка параметров технологий очистки газов от NO_x

Параметр	Технология селективного каталитического восстановления NO _x аммиаком	Технология восстановления NO _x с использованием структурированных каталитических систем на основе СВК	Технология двухстадийного сжигания
катализатор	V ₂ O ₅ -WO ₃ /TiO ₂ Монолитные блоки	Pt/СВК Структурированный картридж	Pt/СВК Структурированный картридж
Восстановитель	Аммиак (введение восстановителя в поток газа)	Монооксид углерода из газового потока	Монооксид углерода из газового потока
Эффективность восстановления NO	90 – 95%	70%	98%
Дополнительное оборудование	Отдельный реактор	Расположение катализатора в газоходе	Настройка горелок Расположение катализатора в газоходе
Очистка от СО	нет	97%	99,8%

Полученные результаты показывают, что предложенная технология восстановления NO с помощью монооксида углерода, содержащегося в дымовых газах на Pt/СВК позволяет миновать сложности традиционной технологии восстановления оксидов азота аммиаком. Согласно заявленным характеристика коммерческой системы СВК [153], просок NH₃ может

составлять до 2 ppm (среднесуточная допустимая ПДК аммиака 0,04 мг/м³, что соответствует 0,06 ppm). Помимо этого, требуется создание инфраструктуры для хранения и подачи аммиака в дымовые газы. Степень очистки газов в предложенной системе значительно уступает эффективности NH₃-СВК, поэтому для достижения максимальной очистки газов рассмотрена технология двухстадийного сжигания, сочетающая в себе нестехиометрическое сжигание топлива и каталитическую очистку с использованием структурированных картриджей на основе стекловолокнистых катализаторов.

Несмотря на обилие литературных данных, выбор примера для сравнения количественных характеристик катализатора ограничен недостатком ключевой информации либо значительным различием процессов. Для примерной оценки была выбрана система селективного каталитического восстановления аммиаком [154], схожая по габаритам реактора и рассматриваемого в данной работе газохода и высоте канала (таблица 5.13).

Катализатор [154] представляет собой керамический блок сотовой структуры, которая состоит из 80% диоксида титана, 4,5% пентоксида ванадия, 13% триоксида вольфрама и 1,8% ортофосфата алюминия. В реактор размерами 5,76 × 5,76 × 9,1 м загружается 2 слоя катализатора. Каждый из двух слоев катализатора содержит 18 модулей, а каждый модуль содержит стальные рамы и 72 элемента катализатора. Модуль имеет размеры 1907 мм × 970 мм × 1390 мм, а отдельные элементы катализатора имеют размеры 150 мм × 150 мм × 1100 мм.

Таблица 5.13 – Сравнительная параметров катализаторов очистки газов от NO_x

Параметр	Технология селективного каталитического восстановления NO _x аммиаком [154]	Технология восстановления NO _x с использованием структурированных каталитических систем на основе СВК
Скорость газового потока, м/с	3,93	10,1
катализатор	V ₂ O ₅ -(4,5%)WO ₃ -(13%), AlPO ₄ -(1,8%)/TiO ₂ -(80%) Монолитные блоки сотовой структуры	Pt/СВК Структурированный картридж
Размеры реактора, м	5,76 × 5,76 × 9,1	В газоходе 5,75 × 5,75 × 7
Размер единичного картриджа катализатора, мм	150 × 150 × 1100	160 × 160 × 160

Количество картриджей в слое, шт	1296	1505
Количество слоёв, шт	2	20
Высота канала, мм	3,6	3
Объем катализатора, м ³	32	128
Масса каталитической системы, кг	55 800	41 332
Восстановитель	Аммиак (введение восстановителя в поток газа)	Монооксид углерода из газового потока
Проскок аммиака, ppm	1,4	нет
Дополнительное оборудование	Отдельный реактор	Расположение катализатора в газоходе

Таким образом, преимуществами рассмотренной технологии с использованием стекловолкнистых катализаторов являются:

- очистка газов без введения дополнительных реагентов-восстановителей в газовый поток;
- низкие капитальные затраты за счёт простоты реализации двухстадийного сжигания - (установка сопел и дополнительных узлов горячего воздуха с регулирующими шиберами);
- низкие капитальные затраты за счёт размещения каталитического слоя в газоходе;
- параллельная очистка газов от токсичных СО, недогоревших углеводородов и полиароматических соединений.

Заключение

В проведенном исследовании показано, что стекловолкнистые катализаторы на основе платины являются перспективными материалами для процессов кондиционирования и очистки газовых выбросов от оксидов азота за счёт своей высокой активности в реакции окисления диоксида серы и восстановления оксида азота.

Полученные экспериментальные данные по окислению SO₂ и восстановлению NO с помощью СО и углеводородов использованы для создания кинетических моделей процессов. Скорость реакции окисления диоксида серы на платиновом СВК в избытке кислорода может быть описана уравнением первого порядка по концентрации SO₂ с кинетическими параметрами

$k_0=1,47 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$, $E_a=65,9 \text{ кДж/моль}$ с учетом влияния внешней диффузии с погрешностью не более 11%. 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 $[\text{NO}_2]$ 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 CO_2 , а также гомогенное окисление пропана до CO и CO_2 . Предложенная модель впервые количественно описывает экспериментальные результаты с учетом внешней диффузии на стекловолокнистых катализаторах с погрешностью не более 13% в кислородсодержащей смеси и 7% в бескислородной.

Созданные кинетические модели легли в основу разработки процессов кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ и очистки газов газовых ТЭЦ от оксидов азота с использованием CO. Исследования активности катализатора показали, что для обоих процессов наилучшим катализатором является платиновый стекловолокнистый катализатор, синтезированный методом поверхностного термосинтеза; носитель – алюмо-силикатная стеклоткань. Для процесса кондиционирования дымовых газов угольных ТЭЦ предложено использование триоксида серы, полученного 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 газохода 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.

Для процесса очистки газов газовых ТЭЦ от оксида азота с помощью монооксида углерода 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% CO 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 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 ($\sim 300^\circ\text{C}$) в реакции окисления SO_2 в SO_3 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 CO_2 . 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 SO_2 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 $[\text{NO}_2]$ 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 CO_2 , а также гомогенное окисление пропана до CO и CO_2 .

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, C_3H_8) 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 ($420 - 450^\circ\text{C}$). По данным моделирования, для обеспечения кондиционирования дымовых газов угольного котла мощностью 300 МВт потребуется каталитический слой объемом $5,2 \text{ м}^3$, 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.

Список библиографических ссылок

1. Energy Statistics Data Browser // ourworldindata.org. [2024] URL: <https://ourworldindata.org/electricity-mix> (дата обращения 16.02.2024).
2. Минэнерго сохраняет прогноз роста энергопотребления в 2022 году на 1,5-2% // ТАСС [2024] URL: <https://tass.ru/ekonomika/14929359> (дата обращения 16.02.2024).
3. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОССИЙСКОЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКИ // Министерство энергетики РФ. [2023] URL: <https://minenergo.gov.ru/node/532> (дата обращения 13.03.2023).
4. Global coal use at all-time high in 2023 – IEA // <https://www.reuters.com> [2024] URL: <https://www.reuters.com/sustainability/climate-energy/global-coal-use-all-time-high-2023-iea-2023-12-15/> (дата обращения 29.02.2024).
5. Coal Consumption by Country // worldometers.info. [2024] URL: <https://www.worldometers.info/coal/coal-consumption-by-country/> (дата обращения 29.02.2024).
6. Батенин В.М., Зайченко В.М., Чернявский А.А. Развитие “зеленой” энергетики в России // Известия Российской академии наук. Энергетика. - 2023. - №4. - С. 21-32. doi: 10.31857/S0002331023040039
7. Maysyuk E. P. Atmospheric protection technologies for coal thermal power plants in eastern regions of Russia / E. P. Maysyuk, E. A. Rjepka // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. – 2019. – Vol. 381. – P.6. DOI 10.1088/1755-1315/381/1/012062
8. Coal-fired Electricity // iea.org. [2023] URL: <https://www.iea.org/reports/coal-fired-electricity> (дата обращения 13.03.2024).
9. Coal and the environment // www.eia.gov [2023] URL: <https://www.eia.gov/energyexplained/coal/coal-and-the-environment.php> (дата обращения 13.03.2023).
10. Finkelman R. The future environmental and health impacts of coal / R. Finkelman, A. Wolfe, M. Hendryx // Energy Geoscience. - 2021. - Vol. 2. - P. 99 – 112.
11. Roslyakov, P.V. Technical possibilities of ash and sulphur oxides emission reduction at Russian coal-fired thermal power plants / P.V. Roslyakov, O.E. Kondrat'eva // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. - 2022. – Vol. 1061. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1061/1/012035>
12. Статистическая отчетность. Информация об охране атмосферного воздуха // rpn.gov.ru. [2024] URL: <https://rpn.gov.ru/open-service/analytic-data/statistic-reports/air-protect/> (дата обращения 17.12.2024).
13. Kumar A. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste / A. Kumar, S.R. Samadder // - 2017. - V. 69. - P. 407 – 422. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.046>

14. Shcheklein S.E. Analysis of nitrogen oxide emissions from modern vehicles using hydrogen or other natural and synthetic fuels in combustion chamber / S.E. Shcheklein, A.M. Dubinin // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2020. - V. 45. - №1. - P. 1151-1157. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.206>
15. Всемирная организация здравоохранения // who.int. [2023] URL: https://www.who.int/ru/health-topics/air-pollution#tab=tab_2 (дата обращения 13.03.2023).
16. Ekins P. *Global Environment Outlook – GEO-6: Healthy Planet, Healthy People* / P. Ekins, J. Gupta, P. Boileau // Cambridge. - 2019. - P. 745.
17. Zhao S. Poisoning and regeneration of commercial V₂O₅-WO₃/TiO₂ selective catalytic reduction (SCR) catalyst in coal-fired power plants / S. Zhao, J. Peng, R. Ge, K. Yang, S. Wu, Y. Qian, T. Xu, J. Gao, Y. Chen, Z. Sun // *Process safety and environmental protection*. - 2022. – V. 168. -P. 971 – 992. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.10.06>
18. ГОСТ 50831-95. Установки котельные. Тепломеханическое оборудование. Общие технические требования. - М.: Гостсостандарт России. - 1997. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200026436> (дата обращения 13.03.2024).
19. Roslyakov, P.V. Problems of Adapting the Operating Thermal Power Plant Equipment to the Technological Emission Indicators Stipulated by the Reference Document on Best Available Techniques 38-2022 “Large Combustion Plants” / P.V. Roslyakov, O.E. Kondrat’eva, T.V. Guseva, // *Therm. Eng.* - 2023. – V. 70, - P. 823–830. <https://doi.org/10.1134/S0040601523100075>
20. Larki I. Mitigation approaches and techniques for combustion power plants flue gas emissions: A comprehensive review / I. Larki // *Science of The Total Environment*. - 2023. - V.903. - P.166108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166108>
21. Yang W. An overview of inorganic particulate matter emission from coal/biomass/MSW combustion: sampling and measurement, formation, distribution, inorganic composition and influencing factors / W. Yang // *Fuel Process. Technol.*, - 2021. -V. 213, - P. 106657. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106657>
22. Летучая зола. 2 Химический состав, свойства и классификация. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5%D1%82%D1%83%D1%87%D0%B0%D1%8F_%D0%B7%D0%BE%D0%BB%D0%B0 (дата обращения 12.03.2024).
23. СГК Online // [2024] URL: <https://sibgenco.online/news/element/find-the-5-differences-compare-the-novosibirsk-tets/> (дата обращения 13.03.2024).
24. Три факта о Новосибирской ТЭЦ // Кислород.Life // [2024] URL: https://kislород.life/keysy/tri_fakta_o_novosibirskoy_tets_3/#:~:text=%D0%9D%D0%BE%D0%B2%D0%BE%D1%81%D0%B8%D0%B1%D0%B8%D1%80%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F%20%D0%A2%D0%AD%D0%A6%2D3%20%D1%80%D0%B0%D0%B1%D0%BE%D1%82%D0%B0

[%D0%B5%D1%82%20%D0%BD%D0%B0,%D0%B1%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D0%B9%D0%BD%D0%B0%20%D1%81%20%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D1%8B%201970%2D%D1%85](#). (дата обращения 13.03.2024).

25. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52022PC0156> (дата обращения 13.03.2024).

26. Tang L. Substantial emission reductions from Chinese power plants after the introduction of ultra-low emissions standards / L. Tang, J. Qu, Z. Mi, et al. // Nat. Energy. - 2019. - V. 4. - P. 929-938. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0468-1>

27. Roslyakov, P.V. Modern air protection technologies at thermal power plants (review) / Roslyakov, P.V. // Therm. Eng. - 2016. - V. 63. - P. 495–510. <https://doi.org/10.1134/S0040601516070077>

28. Chen T. An efficient wet electrostatic precipitator for removing nanoparticles, submicron and micron-sized particles / T. Chen, C. Tsai, S. Yan, S. Li // Separation and Purification Technology. - 2014. - V. 136. - P. 27–35. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.032>

29. Chen C. Enhanced collection efficiency for cyclone by applying an external electric field / C. Chen // Separation Science and Technology. - 2001. - V. 36. - P. 499 – 511. <https://doi.org/10.1081/SS-100102941>

30. Lim K. Comparative performances of conventional cyclones and a double cyclone with and without an electric field / K. Lim // Journal of Aerosol Science. - 2004. - V. 35. - P.103 – 116. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2003.07.001>

31. Lin G. High-efficiency wet electrocyclone for removing fine and nanosized particles / GU Lin // Separation and Purification Technology. - 2013. - V. 114. - P. 99 – 107. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.039>

32. Jedrusik M. The influence of fly ash physical and chemical properties on electrostatic precipitation process / M.Jedrusik, A. Swierczok // Journal of Electrostatics. - 2009. - V. 67. - P.105-109. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2008.12.014>

33. Ahn Y. Physical, chemical, and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants / Y.C. Ahn, J.K. Lee // Journal of Aerosol Science. - 2006. - V. 37. - P. 187 – 202. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.04.008>

34. Shanthakumar S. Flue gas conditioning for reducing suspended particulate matter from thermal power stations / S. Shanthakumar, D. N. Singh, R. C. Phadke // Progress in Energy and Combustion Science. - 2008. - Vol. 34. - P. 685 – 695. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2008.04.001>

35. Liqiang Q. Effects of water vapor on flue gas conditioning in the electric fields with corona discharge / Q. Liqiang, Z. Yajuan // *Journal of Hazardous Materials*. - 2013. - V. 256–257. - P.10-15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.019>
36. Mahalik K. Statistical modelling and optimization of hydrolysis of urea to generate ammonia for flue gas conditioning / K. Mahalik, J.N. Sahu, Anand V. Patwardhan, B.C. Meikap // *Journal of Hazardous Materials*. - 2010. - V. 182. - P.603-610. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.075>
37. Krigmont H.V. Dual flue gas conditioning processes, technology and experience / H.V. Krigmont, J.J. Ferrigan // *XVth International Conference on Electrostatic Precipitation*. Charlotte. - 2018. URL: <https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net/88234413/TPP-607---Dual-FGC---Process-Technology-and-Experience-libre.pdf> (дата обращения 10.06.2024).
38. Pat. US8449653B2. System and method for flue gas conditioning / Krigmont H. B01D53/8609. - 2011.
39. US5547495A. Flue gas conditioning system / Robert A. Wright. C01B17/803. - 1992.
40. Air-Pollution Control and Environmental Equipment // Wahlco. URL: <https://www.power-technology.com/contractors/environmental/wahlco/> (дата обращения 10.06.2024).
41. Flue gas conditioning // Pentol.pl. URL: <https://www.pentol.pl/en/products/flue-gas-conditioning/> (дата обращения 10. 12. 2024).
42. Крылов Д.А. Пути снижения экологического воздействия на окружающую среду угольных ТЭС России / Д.А. Крылов, Г.П. Сидорова // ГИАБ. - 2015. - №11. - С. 277 – 285.
43. Makgato S. Recent developments in reduction of sulphur emissions from selected Waterberg coal samples used in South African power plants / S. Makgato, E. Chirwa // *J Clean Prod*. - 2020. -V. 276. - P. 123192. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123192>
44. Sulphur dioxide emissions by sector, World. URL: https://ourworldindata.org/explorers/air-pollution?uniformYAxis=0&Pollutant=Sulphur+dioxide+%28SO%E2%82%82%29&Sector=Breakdown+by+sector&Per+capita=true&country=~OWID_WRL (дата обращения 13.03.2024).
45. Li X. Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology / X. Li, J. Han, Y. Liu, Z. Dou, T. Zhang // *Sep. Purif. Technol.*, - 2022. - V. 281, - P. 119849. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119849>
46. Deng, Y. Flue Gas Desulphurization in Circulating Fluidized Beds / Y. Deng, R. Ansart, J. Baeyens, H. Zhang // *Energies*. – 2019. – V. 12. P. 3908. <https://doi.org/10.3390/en12203908>
47. John L. Wet and Dry Scrubbers for Acid Gas Control // U S. Environmental Protection Agency. - 2021. URL:<https://www.epa.gov/sites/default/files/2021->

[05/documents/wet_and_dry_scrubbers_section_5_chapter_1_control_cost_manual_7th_edition.pdf](#)

(дата обращения 05.03.2024).

48. Rathnayake M. Utilization of coal fly ash and bottom ash as solid sorbents for sulfur dioxide reduction from coal fired power plant: Life cycle assessment and applications / M. Rathnayake, P. Julnipitawong, S.Tangtermsirikul, P. Toochinda, // Journal of Cleaner Production. - 2018. – V. 202. - P. 934-945, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.204>.

49. Asif, Z. Update on air pollution control strategies for coal-fired power plants / Z. Asif, Z.Chen, H. Wang, et al. // Clean Techn Environ Policy. - 2022. – V. 24. - P. 2329–2347. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02328-8>

50. Wang S. Near-zero air pollutant emission technologies and applications for clean coal-fired power ENG / S. Wang // Engeneering. - 2020. - V. 6. - P.167-197 <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.10.018>

51. Носков А.С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов предприятий энергетики: Аналит. Обзор / А.С. Носков, З.П. Пай // Новосибирск. - 1996.

52. Булгаков С.В. Повышение экологической эффективности использования топливно-энергетических ресурсов в котельных и на транспорте // С.В. Булгаков, В.Д. Катин - 2015. - С. 147.

53. Mollo M. Simultaneous reduction of NO_x emission and SO_x emission aided by improved efficiency of a Once-Through Benson Type Coal Boiler / M. Mollo, A.Kolesnikov, S.Makgato // Energy. - 2022. - V. 248. - P. 123551. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123551>

54. Okubo M., Kuwahara T.. Principle and design of emission control systems / M. Okubo, T. Kuwahara // New Technologies for Emission Control in Marine Diesel Engines. - 2020. - P. 53 – 143. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812307-2.00003-1>

55. Ma L. A novel corner-fired boiler system of improved efficiency and coal flexibility and reduced NO_x emissions / L. Ma, Q. Fang, C. Yin, H. Wang, C. Zhang, G. Chen // Appl Energy. – 2019. – 238. - P. 453-465. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.084>

56. Разва А. С. Природоохранные технологии в промышленной теплоэнергетике: Конспект лекций. Томск. 2010. URL: <http://portal.tpu.ru:7777/SHARED/r/RAZVA/study/prip/prir/lk3.pdf> (дата обращения 11.03.2023).

57. Dodo S. Dry Low-NO_x Combustion Technology for Novel Clean Coal Power Generation Aiming at the Realization of a Low Carbon Society / S. Dodo // Mitsubishi Heavy Industries Technical Review. - 2015. - V. 52 - No. 2. – P. 8.

58. Краецкая О.Ф., Прокопья И.Н. Экология теплоэнергетики: Электронный учебно-методический комплекс. Минск. - 2014. URL:

https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/10558/EHkologiya_teploehnergetiki.pdf?sequence=3 (дата обращения 11.03.2023).

59. Zhu, Z. Purification Technologies for NO_x Removal from Flue Gas: A Review / Z. Zhu, B. Xu // Separations. – 2022. – V. 9. – P. 307. <https://doi.org/10.3390/separations9100307>

60. Javed M. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction / M. Javed, N. Irfan, B. Gibbs // Journal of Environmental Management. - 2007. - V. 83. - P. 251 – 289. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.03.006>

61. Caneghem J. Van. NO_x reduction in waste incinerators by selective catalytic reduction (SCR) instead of selective non catalytic reduction (SNCR) compared from a life cycle perspective: a case study / J Van Caneghem, J De Greef, C Block // Journal of Cleaner Production. - 2016. - V. 112. - P. 4452 – 4460. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.068>

62. Sorrels J.L. Selective noncatalytic reduction. - 2019. URL: <https://www.epa.gov/sites/default/files/201712/documents/sncrcostmanualchapter7thedition20162017revisions.pdf> (дата обращения 28.03.2023).

63. Miller B. G. Emissions Control Strategies for Power Plants / B. G. Miller // Clean Coal Engineering Technology. - 2011. – P. 375 – 481.

64. Locci, C. Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) of Nitrogen Oxide Emissions: A Perspective from Numerical Modeling / C.Locci, L. Vervisch, B. Farcy, et al. // Flow Turbulence Combust 100. - 2018. - P. 301 – 340. <https://doi.org/10.1007/s10494-017-9842-x>

65. W. Addy Majewski. Stationary SCR Systems. URL: https://dieselnet.com/tech/cat_scr_stationary.php (дата обращения 26.04.2023).

66. Basu S. Power Plant Instrumentation and Control Handbook / S. Basu, A. Debnath // Boiler Control System. - 2019. - P. 633–741. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819504-8.00008-1>

67. Nova, I. Urea-SCR technology for DeNO_x after treatment of diesel exhausts / I. Nova // New York: Springer. - 2014. - P. 716.

68. Granger, P. Past and present in DeNO_x catalysis: From molecular modelling to chemical engineering / P.Granger // Amsterdam: Elsevier. - 2007. – P. 419.

69. Han L. Selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ by using novel catalysts: state of the art and future prospects / L. Han, S. Cai, M. Gao, J. Hasegawa, P. Wang, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang // Chem. Rev. - 2019. – 119. -P. 10916-10976 <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00202>

70. Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis / P. Forzatti // Applied Catalysis A: General. - 2001. – V. 222. - P. 221 – 236. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00832-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00832-8)

71. Liu W. Commercial SCR catalyst modified with different noble metals (Ag, Pt, Pd) to efficiently remove slip ammonia and NO_x in the flue gas / P. Forzatti // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. - 2022. – V. 138. – P. 104472. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104472>
72. Yang C. Substitution of WO₃ in V₂O₅/WO₃-TiO₂ by Fe₂O₃ for selective catalytic reduction of NO with NH₃ / C. Yang, L. Wang, Y. Ma, Z. Peng, N. Qu, J. Yan, Chen, H. Chang, J. Li. // Catal Sci Technol. - 2013. – V. 3. - P. 161 – 168.
73. Romero C. E. Key technologies for ultra-low emissions from coal-fired power plants / C. E. Romero, X.Wang, // Advances in Ultra-Low Emission Control Technologies for Coal-Fired Power Plants. - 2019. – P. 39 – 79.
74. Hamada H. A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide / H. Hamada, M. Haneda // Applied Catalysis A: General. - 2012. - P. 1 – 13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.005>
75. Sun W. Pt-Doped NiFe₂O₄ Spinel as a Highly Efficient Catalyst for H₂ Selective Catalytic Reduction of NO at Room Temperature / W. Sun et al. // ACS Comb. Sci. - 2016. - P. 195 – 202. <https://doi.org/10.1021/acscombsci.5b00193>
76. Guan Y. Review on the selective catalytic reduction of NO_x with H₂ by using novel catalysts / Y. Guan, Y. Liu, Q. Lv, B. Wang, D. Che // J. Environ. Chem. Eng. - 2021. – V. 9. – P. 106770. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106770>
77. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». - 2010. - 504 с.
78. Elkaee S. Advancements in (SCR) technologies for NO_x reduction: A comprehensive review of reducing agents / S. Elkaee // Process Safety and Environmental Protection. – 2024. - V. 184. - P. 854 – 880. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.046>
79. Heo I. Urealess NO_x Reduction by Carbon Monoxide in Simulated Lean-Burn Exhausts / I. Heo et al. // Environmental Science & Technology. - 2020. – V. 54 (13). – P. 8344-8351. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b07935>
80. Gholami, Z. Recent advances in selective catalytic reduction of NO_x by carbon monoxide for flue gas cleaning process: a review / Z. Gholami, G. Luo, F.Gholami, F. Yang. // Catalysis Reviews. 2020. 63(1). 68–119. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1753972>
81. Li X. Simultaneously accomplishing selective catalytic reduction of NO and catalytic oxidation of CO in a catalyst coupling system / X. Li et al. // Fuel. -2024. - V 360. – P. 130616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130616>
82. Liu S. Transition metal-based catalysts for selective catalytic reduction of NO by CO: A state-of-the-art review / S.Liu // Chemical Engineering Journal. - 2024. – V. 484. – P. 150285. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150285>

83. Wang J. Recent advances in NO reduction with CO over copper-based catalysts: reaction mechanisms, optimization strategies, and anti-inactivation measures / J. Wang et al. // *Chemical Engineering Journal*. - 2022. -V. 450. -P. 137374. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137374>
84. Dai M. Nitrogen monoxide reduction by carbon monoxide to combustion control with calcium ferrite redox in iron ore sintering / M.Dai. // *Fuel*. - 2023. – V. 337. – P. 127172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127172>
85. Sun P. Transition metal modified Mn-based catalysts for CO-SCR in the presence of excess oxygen / P. Sun et al. // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2023. – V. 176. - P. 389 – 401. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.038>
86. Huang W. Performance, reaction mechanism and modification methods for Mn-based CO-SCR catalysts: A review. / W. Huang et al. // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2024. – V. 12. – P. 113593. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113593>
87. Song J. State-of-Art Review of NO Reduction Technologies by CO, CH₄ and H₂ / J. Song, et al. // *Processes*. - 2021. – V. 9. <https://doi.org/10.3390/pr9030563>
88. Chen M. The catalytic mechanisms and design strategies of noble metal catalysts for selective reduction of NO_x with CO / M. Chen // *ChemCatChem*. - 2024. – V. 16. – P. 1 – 18. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400323>
89. Bera P. Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by Combustion Method: Effect of Metal–Ceria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction and CO and Hydrocarbon Oxidation / P. Bera et al. // *Journal of Catalysis*. - 2000. – V. 196(2). - P. 293–301. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3048>
90. Mergler Y.J.. CO oxidation over promoted Pt catalysts / Y.J. Mergler, A. van Aalst; J. van Delft; B.E. Nieuwenhuys. // *Appl. Catalysis. B: Env.* - 1996. – V. 10(4). - P. 245–261. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00017-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00017-3)
91. Haneda M. Promotional effect of SO₂ on the activity of Ir/SiO₂ for NO reduction with CO under oxygen-rich conditions / M. Haneda et al.// *Journal of Catalysis*. - 2005. – V. 229. - P. 197 – 205. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.022>
92. Fernandez E. Low-Temperature Catalytic NO Reduction with CO by Subnanometric Pt Clusters / E. Fernandez. // *ACS Catal.* - 2019. – V. 12. – P. 11530–11541. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03207>
93. Di M. Why nitrogen oxide inhibits CO oxidation over highly dispersed platinum ceria catalysts / M. Di et al. // *Cat. Today*. - 2024. –V. 426. – P. 114394. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114394>

94. Amiridis MD. Selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons / MD Amiridis, T Zhang, RJ Farrauto // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 1996. - P. 203 – 227. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(96\)00031-8](https://doi.org/10.1016/0926-3373(96)00031-8)
95. Mrad R. Catalysts for NOx selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR) / R Mrad, A Aissat et al. // *Applied Catalysis A: General*. - 2015. - P. 542 – 548.
96. Lacombe S. Platinum catalyzed reduction of nitric oxide by n-butane in the presence of oxygen: role of the hydrocarbon / S. Lacombe // *Applied Catalysis B: Environmental*. -1997. - P. 207 – 224. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)80085-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)80085-9)
97. Yang W. Cost-Efficient Nitrogen Oxides Control by a Hybrid Selective Noncatalytic Reduction and Selective Catalytic Reduction System on a Utility Boiler / W. Yang, et al. // *Environmental Engineering Science*. - 2011. – P. 341-348. <http://doi.org/10.1089/ees.2010.0122>
98. Wejkowski R. Combined NOx and NH3 Slip Reduction in a Stoker Boiler Equipped with the Hybrid SNCR + SCR System FJBS+ / R. Wejkowski, S. Kalisz, P. Garbacz, I. Maj // *Energies*. – 2021. – V. 14. – P. 8599. <https://doi.org/10.3390/en14248599>
99. Park S. Incorporation of zirconia onto silica for improved Pt/SiO₂ catalysts for the selective reduction of NO by H₂ / Se Min Park et al. // *Applied Catalysis A: General*. - 2012. -P.155 – 164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.03.045>
100. Lott P. Formation of nitrous oxide over Pt-Pd oxidation catalysts: Secondary emissions by interaction of hydrocarbons and nitric oxide / P. Lott et al. // *Applied Catalysis A: General*. -2023. - V 651. – P. 119028. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119028>
101. Lanza A. Kinetic and Mass Transfer Effects of Fly Ash Deposition on the Performance of SCR Monoliths: A Study in Microslab Reactor / A. Lanza et al. // *Ind. Eng. Chem. Res*. - 2021. - V. 60. 18. - P. 6742–6752. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06060>
102. Sun H. Wire-mesh honeycomb catalyst for selective catalytic reduction of NOx under lean-burn conditions / H. Sun, et al. // *Catalysis Today*. – 2008. – V.139. - P. 130-134. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.08.021>
103. Jodłowski P.J. Advantages of a wire gauze structured reactor with a zeolite (Cu-USY) catalyst for NH₃-SCR of NOx / P.J. Jodłowski, et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – V. 214. - P. 319-326. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.10.095>
104. Kryca, J. Structured Foam Reactor with CuSSZ-13 Catalyst for SCR of NOx with Ammonia / J.Kryca, M. Iwaniszyn, M.Piątek, et al. // *Top Catal*. – 2016. – V. **59**. – P. 887–894. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0564-4>
105. Joanna Ochońska-Kryca et al. Mass transport and kinetics in structured steel foam reactor with Cu-ZSM-5 catalyst for SCR of NOx with ammonia / Joanna Ochońska-Kryca et al. // *Catalysis Today*. - 2013. – V. 216. - P. 135 – 141. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.018>

106. Balzhinimaev B.S. Glass-fiber catalysts: Novel oxidation catalysts, catalytic technologies for environmental protection / B.S. Balzhinimaev, E.A. Paukshtis, S.V. Vanag, A.P. Suknev, A.N. Zagoruiko // *Catalysis Today*. - 2010. - V. 151. - P.195 – 199. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.011>

107. Lopatin S. Catalytic device on the base of glass-fiber catalyst for environmentally safe combustion of fuels and utilization of toxic wastes / Lopatin S. , Mikenin P. , Elyshev A. , Udovichenko S. , Zagoruiko A. // *Chemical Engineering Journal*. - 2019. – V. 373. - P. 406 – 412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.056>

108. А.Н.Загоруйко, С.А.Лопатин. Структурированные каталитические системы на основе стекловолоконистых катализаторов. Новосибирск, издательство НГТУ. – 2018. - 204 с.

109. Kapteijn F. Structured catalysts and reactors – Perspectives for demanding applications / F. Kapteijn, J. A. Moulijn. // *Catalysis Today*. - 2022. – V.383. -P. 5 – 14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.09.026>

110. Лапина О.Б. Строение цирконий-силикатных стекловолокон и Pt-катализаторов на их основе по данным ЯМР спектроскопии твердого тела / Лапина О.Б., Хабибулин Д.Ф., Папуловский Е.С., Шубин А.А., Гуляева Ю.К. // *Журнал структурной химии*. - 2013. - Т. 54. - С. 152 – 166.

111. Бальжинимаев Б.С. Силикатные стекловолоконистые катализаторы: от науки к технологиям / Бальжинимаев Б.С., Сукнёв А.П., Гуляева Ю.К., Ковалев Е.В. // *Катализ и нанотехнологии*. - 2015. - Т. 15. - № 4. - С. 22 – 29.

112. Патент 2186621 Российская Федерация, МПК6 В01J23/56, В01J21/06, В01J37/02, В01J35/06, В01D53/94. Катализатор для очистки отходящих газов с избытком кислорода от оксидов азота, способ его получения и способ очистки отходящих газов / Бальжинимаев Б.С., Барелко В.В., Кильдяшев С.П., и др.; патентообладатель ЗАО "Катализаторная компания". – Оpubл. 10.08.02. 4 с.

113. Загоруйко А.Н. Каталитический процесс дожига отходящих газов с использованием платинового стекловолоконистого катализатора ИК-12-С102 / Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Бальжинимаев Б.С., Гильмутдинов Н.Р., Сибатуллин Г.Г., Погребцов В.П., Назмиева И.Ф. // *Катализ в промышленности*. - 2010. - № 26. - С. 28 – 32.

114. Патент 2549906 Российская Федерация, МПК7 В01J37/08 В01J37/02 В01J35/10. Способ приготовления нанесенных катализаторов методом импульсного поверхностного термосинтеза / Котолевич Ю.С., Сигаева С.С., Цырульников П.Г. и др.; патентообладатель ИК СО РАН, ИППУ СО РАН. – Оpubл. 06.03.14. 4 с.

115. Лопатин, С. А. Исследование гидродинамики и массообмена в структурированных стекловолоконистых катализаторах глубокого окисления углеводородов. Дис. ... канд. тех. наук. Новосибирск. - 2019.

116. Патент на изобретение RU 2 633 369 С1. Способ приготовления микроволокнистого катализатора / Загоруйко А.Н., Лопатин С. А., Зажигалов С.В., Писарев Д.А., Микенин П.Е., Баранов Д.В., Абдулла О.Б. Заявл. 10.12.2017; Оpubл. 10.12.2017.

117. Lopatin S. Pressure drop and mass transfer in the structured cartridges with fiber-glass catalyst / Lopatin S. , Mikenin P. , Pisarev D. , Baranov D. , Zazhigalov S. , Zagoruiko A. // Chemical Engineering Journal. - 2015. – V. 282. - P. 58 – 65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.026>

118. Lopatin S. Fibrous catalyst flexibility as a source of mass transfer intensification / S. Lopatin, A. Elyshev, A. Zagoruiko // Intensification. - 2024. – V. 196. – P. 109654. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109654>

119. Загоруйко А.Н. Исследования внутренней структуры, аэродинамики потоков и массообмена в многослойных упаковках стекловолоконистого катализатора в пилотном реакторе окисления диоксида серы / А.Н.Загоруйко, В.Д.Глотов, С.А.Лопатин, Ю.Н.Жуков. // Научный Вестник НГТУ. – 2016. - №3(64). - С.161-177.

120. Chub O.V. Research of mass-transfer in fibrous sorption-active materials / Chub O.V., Borisova E.S., Klenov O.P., Noskov A.S., Matveev A.V., Koptyug I.V. // Catalysis Today. – 2005. - v.105. – P. pp. 680-688. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.06.049>

121. Загоруйко А.Н. Каталитический процесс дожигания отходящих газов с использованием платинового стекловолоконистого катализатора ИК-12-С102 / Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Бальжинимаяев Б.С., Гильмутдинов Н.Р., Сибагатуллин Г.Г., Погребцов В.П., Назмиева И.Ф. // Катализ в промышленности. – 2010. – № 26. – С. 28-32.

122. Патент на полезную модель 177155 РФ. Блок для осуществления каталитических гетерогенных реакций / Загоруйко А.Н., Лопатин С. А., Зажигалов С.В., Писарев Д.А., Микенин П.Е., Баранов Д.В. Заявл. 10.05.2017; Оpubл. 23.01.2018.

123. Патент на полезную модель 101653 РФ. Каталитический блок и каталитическая система для дожигания вредных органических примесей в отходящих газах / Загоруйко А.Н., Лопатин С.А., Бальжинимаяев Б.С., Гильмутдинов Н.Р., Погребцов В.П., Назмиева И.Ф. Заявл. 02.08.2010; Оpubл. 27.01.2011.

124. Амелин А. Г. Технология серной кислоты. - М.: Химия. - 1983. - 360 с.

125. Васильев Б.Т., Отвагина М.И. Технология серной кислоты. - М.: Химия. - 1985. - 384 с.

126. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. - М.: Госхимиздат, - 1954. - 348 с.

127. Амелин А.Г., Яшке Е.В. Производство серной кислоты. - М.: Высшая школа, - 1980. - 245 с.
128. Bal'zhinimaev B.S. Pt-containing catalysts on a base of woven glass fiber support: a new alternative for traditional vanadium catalysts in SO₂ oxidation process / B.S.Bal'zhinimaev, L.G.Simonova, V.V.Barelko, A.V.Toktarev, V.I.Zaikovskii, V.A.Chumachenko. // *Chemical Engineering Journal*. - 2003. - V.91. - P. 175 – 179. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00151-1)
129. Ванаг, С.В. Процессы окисления SO₂ в SO₃ с использованием стекловолнистых Pt – содержащих катализаторов и их аппаратное оформление: Дис. ...канд. техн. наук: 05.17.08 / С.В. Ванаг. ИК СО РАН. – Новосибирск, 2012. 147 с.
130. Afonassenko T. N. (CuO-CeO₂)/glass cloth catalysts for selective CO oxidation in the presence of H₂: the effect of the nature of the fuel component used in their surface self-propagating high-temperature synthesis on their properties / T. N. Afonassenko, P.G. Tsyru'nikov, T.I. Gulyaeva, N.N. Leont'eva, N.S. Smirnova, D.I. Kochubei, O.O. Mironenko, D.A. Svintsitskii, A.I. Boronin, Y.S. Kotolevich, E.A. Suprun, A.N. Salanov, // *Kinet. Catal.* – V. 54. - 2013. – P. 59–68.
131. Lopatin S. A. Structured Woven Glass-Fiber IC-12-S111 Catalyst for the Deep Oxidation of Organic Compounds / Lopatin S. A., Tsyru'nikov P. G., Kotolevich Y. S., Mikenin P. E., Pisarev D. A., Zagoruiko A. N. // *Catalysis in Industry*. - 2015. - Vol.7. - №.4. - P. 329 – 334.
132. Burch R. Mechanism of the selective reduction of nitrogen monoxide on platinum-based catalysts in the presence of excess oxygen / R. Burch et al. // *Ap. Cat. B: Env.* - 1994. - V.4. -P. 65 – 94. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(94\)00014-X](https://doi.org/10.1016/0926-3373(94)00014-X)
133. Li L. Ce-Mn mixed oxides supported on glass-fiber for low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ / L.Li, Y.Diao, X. Liu // *JOURNAL OF RARE EARTHS*. – 2014. - V. 32. - No. 5. - P. 409 – 415. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60086-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60086-7)
134. Barelko V.V. Catalytic systems based on fiberglass woven matrices doped with metals in reaction of nitrogen oxide reduction / Barelko, V.V., Khrushch, A.P., Cherashev, A.F. et al. // *Kinet Catal.* – 2000. – V. 41. – P. 655–661. <https://doi.org/10.1007/BF02754564>
135. Hamada H. Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propane / H. Hamada // *Appl.Cat.* - 1991. – V. 75.- P. 1 – 8. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83117-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83117-6)
136. Zagoruiko A.N. Novel structured catalytic systems - cartridges on the base of fibrous catalysts / Zagoruiko A.N., Lopatin S.A., Mikenin P.E., Pisarev D.A., Zazhigalov S.V., Baranov D.V. // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. - 2017. - V. 122. - P. 460 – 472.
137. Кремер Н. Ш. Теория вероятностей и математическая статистика. - М.:ЮнитиДана. - 2004. - 573 с.

138. Zazhigalov S. Modifications of the adsorption-catalytic system for organic impurities removal / S.Zazhigalov, P.Mikenin, D.Pisarev, D.Baranov, S.Lopatin, N.Chumakova, A.Zagoruiko// Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2017. - v.122. – P. 538-549, <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.04.011>.
139. Burch, R. Kinetics and Mechanism of the Reduction of NO by C₃H₈ over Pt/Al₂O₃ under Lean-Burn Conditions / Burch, R., Watling, T. C. // Journal of Catalysis. - 1997. – V.169(1). - P. 45–54.
140. Sadykov V. A. A role of surface nitrite and nitrate complexes in NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons under oxygen excess / Sadykov, V. A., Baron, S. L., Matyshak, V. A., Alikina, G. M., Bunina, R. V., Rozovskii, A. Y., Veniaminov, S. // Catalysis Letters. - 1996. - № 37 (3-4). - P. 157–162.
141. Метод Ньютона для систем нелинейных уравнений. URL: https://algowiki-project.org/ru/Метод_Ньютона_для_систем_нелинейных_уравнений (дата обращения 18.05.2023).
142. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ И ПРОГРАММИРОВАНИЕ. Системы нелинейных уравнений. Материалы к лекционному курсу. URL: http://www.physchem.chimfak.sfedu.ru/Source/NumMethods/Sys_non-lin_eq.html (дата обращения 18.05.2023).
143. Julia. URL: <https://habr.com/ru/hub/julia/> (дата обращения 18.05.2023).
144. Летучая зола. 2 Химический состав, свойства и классификация. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9B%D0%B5%D1%82%D1%83%D1%87%D0%B0%D1%8F_%D0%B7%D0%BE%D0%BB%D0%B0 (дата обращения 22.11.2024).
145. Аммиак: Характеристики, ПДК, методики. URL: <https://gklab.ru/chemicals/ammiak/> (дата обращения 12.04.2025).
146. Алехнович А. Н. Снижение оксидов азота в энергетических котлах, сжигающих газ: Учебное пособие. Челябинск : Цицеро. - 2018. - 74 с.
147. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии. ИТС 38-2022. Росстандарт. URL: <https://burondt.ru/files/ProjectFiles/ProjectFile2676.pdf> (дата обращения 20.11.2024).
148. Lopatin S. Catalytic device for environmentally friendly combustion of liquid fuels on the base of structured glass-fiber catalyst / S.Lopatin, A. Elyshev, A.Zagoruiko// Catalysis Today. - 2022. -V.383. - P. 259 – 265. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.02.010>

149. П. В. Росляков. Контролируемый химический недожог – эффективный метод снижения выбросов оксидов азота. Московский энергетический институт. URL: https://www.analitech.ru/files/Controlled_chemical_underburning.pdf (дата обращения 13.03.2025).

150. Билеты для оператора котельной. Коэффициент избытка воздуха. URL: <https://flaska.ru/koeffitsient-izbytko-vozduha/#:~:text=%D0%B4.,%D0%BC%D0%BD%D0%BE%D0%B3%D0%BE%D0%BC%20%D0%BE%D0%BF%D1%80%D0%B5%D0%B4%D0%B5%D0%BB%D1%8F%D0%B5%D1%82%20%D1%8D%D0%BA%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D1%8C%20%D0%BF%D1%80%D0%BE%D1%86%D0%B5%D1%81%D1%81%D0%B0%20%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D1%8F>. (дата обращения 13.03.2025).

151. Котельные установки ТЭС. Конспект лекций. Алматы. 2012. URL: https://libr.aues.kz/facultet/tef/kaf_teu/6/umm/teu_3.pdf (дата обращения 18.11.2024).

152. Бакиров Ф.Г. Выбор оптимальной конструкции газоводоохлаждаемого теплообменника для утилизации теплоты дымовых газов энергетического котла / Бакиров Ф.Г., Ибрагимов Е.С. // Инновации и инвестиции. - 2022. - С. 123 – 127.

153. Selective catalytic reduction (SCR) systems. URL: <https://power.mhi.com/products/aqcs/lineup/flue-gas-denitration> (дата обращения 13.04.2025).

154. J. Hatton. A Case Study of the Selective Catalytic Reduction (SCR) System at the Algonquin Power Energy-From-Waste Facility. Conference: 16th Annual North American Waste-to-Energy Conference. - 2008. DOI:[10.1115/NAWTEC16-1903](https://doi.org/10.1115/NAWTEC16-1903).

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность сотрудникам Института катализа им. Г.К. Борескова за помощь подготовке результатов работы и поддержку:

Н. А. Глазову – за помощь в написании кода с использованием языка программирования Julia, за талантливые объяснения «доступно о сложном»;

к.т.н. С. В. Зажигалову – за помощь в гидродинамическом моделировании в COMSOL;

к.т.н. П. Е. Микенину и Д. В. Баранову – за помощь в экспериментальных исследованиях и готовность выручить, когда что-нибудь не работает как следует;

к.т.н. С. А. Лопатину – за идеи и создание каталитических картриджей на основе СВК.

За безграничное терпение, неоценимый вклад, полезные советы и отзывчивость благодарю научного руководителя данной работы – Андрея Николаевича Загоруйко.

За полезные рекомендации, комментарии и замечания признательна всему коллективу группы комплексных технологических проектов отдела технологии каталитических процессов Института катализа им. Г.К. Борескова.