

УДК 542.943.7

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ СЕРЫ

Л.П. Брызгалов, Е.В. Краснова, Н.В. Миронова, А.В. Санников, Е.С. Седова
студенты гр. ИЗБ-111, IV

Научный руководитель: Т.Н. Теряева, д.т.н., доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, г. Кемерово

Производство электрической и тепловой энергии сопровождается крупномасштабным материальным и энергетическим обменом с окружающей средой, отрицательно воздействующим на нее, что вызывает необходимость принятия защитных мер. В настоящее время именно тепловой энергетике принадлежит определяющая роль в производстве электроэнергии во всем мире, в том числе России и Китае. В топливном балансе ТЭС доминирующее положение занимает уголь.

Воздействие ТЭС на атмосферу, растительный и животный мир, обусловлено, прежде всего, выбросами тех веществ, на которые установлены ПДК в воздухе населенных мест. При сжигании твердого и жидкого топлива это: оксиды азота (NO_x), оксиды серы (SO_x), содержание которых составляет соответственно 10 и 15 массовых процентов в составе дымовых газов, а также ртуть. Оксиды азота и серы вносят большой вклад в образование smoga, кислых дождей, приводящих к гибели лесов, отравлению водоемов. Одним из главных источников техногенных выбросов оксидов азота в атмосферу является теплоэнергетика.

Процессы очистки дымовых газов угольных электростанций от оксидов серы можно разбить на три группы: сорбционные, каталитическое окисление до триоксида серы с дальнейшим получением серной кислоты, каталитическое восстановление до элементной серы.

Сорбционные методы удаление диоксида серы являются в настоящее время наиболее распространенными и обычно заключаются в пропускание дымовых газов через слой твердого («сухой» метод) или жидкого («мокрый метод») сорбентов с образованием сульфатов и сульфитов.

Наиболее экономичные мокрые способы очистки имеют один существенный недостаток – улучшают способность дымовых газов рассеиваться, в результате чего зачастую концентрация SO_2 в приземном слое электростанции, не смотря на очистку, оказывается выше допустимых норм.

Каталитическое окисление диоксида серы заключается в окислении SO_2 до триоксида серы в каталитическом реакторе с последующим получением серной кислоты, например, процессы типа WSA, разработанные датской компанией Халдор Топсё. Эти процессы характеризуются высокими

капитальными затратами, обусловленными применением дорогостоящего оборудования, стойкого в серной кислоте.

В связи с этим, процессы каталитического восстановления с получением элементарной серы имеют несравненное преимущество, так как их использование приводит к утилизации диоксида серы с образованием нетоксичного продукта, не требующего специальных мер при хранении и транспортировке.

В настоящее время можно выделить 3 основных процесса, основанные на прямом каталитическом восстановлении диоксида серы до элементарной серы, отличающиеся типом восстановителя: восстановление диоксида серы сероводородом (процесс Клауса), восстановление диоксида серы метаном (природным газом или шахтном метаном), восстановление диоксида серы водородом,monoоксидом углерода или их смесью – синтез-газом.

Процесс Клауса используется, в основном, на предприятиях по переработке нефти и природного газа, прежде всего как способ утилизации сероводорода, а его применение в промышленности ограничено тем, что появляется необходимость создания генератора сероводорода.

В связи с этим восстановление диоксида серы природным газом или синтез-газом являются наиболее применимыми.

Для разработки катализаторов предназначенных SO_2 метаном и синтез-газом широко применяют оксиды алюминия, титана и кремния, используемые как в качестве носителей (в основном для восстановления monoоксидом углерода), так и в качестве катализаторов (в основном для восстановления метана). В качестве активного компонента предлагается использования оксидов переходных металлов (индивидуальных, смешанных и сложных): Cu, Fe, Mn, Co, Cr, Ni, которые в реакционной среде (SO_2 – восстановитель) легко подвергается сульфидированию, а так же сульфидов указанных металлов.

Катализатор должен обладать высокой химической устойчивостью в агрессивных условиях процесса, в частности устойчивость кислых и основных газам. Высокой устойчивостью к дезактивации кислорода и парами воды, серой и серосодержащими соединениями.

Традиционно используемые катализаторы на основе Al_2O_3 и TiO_2 имеют тенденцию к снижению активности в следствии дезактивации в ходе эксплуатации за счет сульфатации поверхности катализаторов с образованием каталитически не активных сульфатов, которые блокируют активные центры. Снизить сульфатацию можно путем модификации поверхности носителя оксидом церия или лантана, а также использовать носитель (катализатор), устойчивый сульфатации, например диоксид церия или смесь оксидов РЗЭ.

Катализаторы должны иметь длительный срок службы и легко регенерироваться, например газовой смесью, содержащей водород или CO при температурах 600 °C. Катализаторы не должны быть потенциально опасными, а их производство не должно привносить дополнительное загрязнение в окружающую среду.

Перечисленные выше катализитические параметры в наибольшей степени определяются оптимальными текстурными, геометрическими свойствами носителями и формированной структурой активного компонента. Поэтому основными направлениями исследований при разработке катализаторов являются:

- 1) Разработка носителей, предпочтительно в форме блоков сотовой структуры,
- 2) Модифицирование кислотно-основных свойств и текстуры носителя,
- 3) Разработка состава и структуры активного компонента, включающего выбор предшественников активного компонента, методов введении предшественников, условий термообработки,
- 4) Выбор оптимальной методики приготовления катализаторов,
- 5) Наработка лабораторной партии катализаторов.

В данной работе катализатор получали путем пропитывания блочного носителя растворами хроматов меди и магния, с последующей сушкой и термообработкой.

Характеристика исходного сырья и материалов приведена в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики блоков оксида алюминия

№ п/п	Показатели, обязательные для проверки	1	2	3
1	Внешний вид: цвет	белый	кремовый	темно коричневый
	форма	блоки квадратного сечения со сквозными каналами прямоугольного сечения		
	Размер, мм	25*25*145	75*75*75	21,3*21,3*27
2	Механическая прочность на раздавливание в статических условиях; МПа	1, 0	0,353039	0,57892
3	Удельная поверхность; м ² /г	10	0,0016	0,00158
4	Массовая доля хром (III)	7,0±0,5	7,0±0,5	7,0±0,5
5	Массовая доля медь (II)	0,5±01	0,5±01	0,5±01
6	Массовая доля магний	2,0±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1
7	Размеры канала; мм	2*2	1,94*1,94	3,7*3,5
8	Высота канала; мм	21	16,6	20
9	Количество каналов; шт	49	42	4
10	S _{бок.пов.} блока; мм ²	1461	1291,48	1848,84
11	S _{пов.ячеек} ; мм ²	7056	5409,6	6720
12	S _{общ} ; мм ²	8517	6701,08	8568,84

Методика синтеза блочного катализатора заключалась в следующем.
Для приготовления катализатора брался резаный блочный носитель.

Технология приготовления катализатора DeSO_x

Процесс является периодическим и включает в себя шесть основных стадий:

- 1) Подготовка носителя
- 2) Приготовление растворов солей
- 3) Приготовление пропиточного раствора
- 4) Пропитка блочного носителя
- 5) Сушка, прокаливание блоков катализатора
- 6) Упаковка готового катализатора

Методика определения влагоемкости

Фрагмент блока отдувают сжатым воздухом, затем взвешивают его. Фрагмент блока помещают в стакан так, чтобы каналы находились вертикально. Заливают избытком дистиллированной воды, при этом видно, как из каналов блока выходят пузырьки воздуха. Оставляют пропитываться на 10 минут. После того, как фрагмент блока извлекают из воды, его тщательно отдувают сжатым воздухом со всех сторон и продувают каналы.

После сушки блок ставят на фильтровальную бумагу для проверки – мокрых следов не должно оставаться, если следы остались, то процесс сушки повторяют.

Блок взвешивают и рассчитывают массу воды:

$$m(v) = m(\text{бл}+v) - m(\text{бл})$$

где $m(v)$ - масса воды, г; $m(\text{бл}+v)$ масса блока, пропитанного водой; $m(\text{бл})$ – масса блока.

Рассчитывают влагоемкость (W):

$$W = m(v) / m(\text{бл}), \text{ мл/г}$$

Приготовление пропиточного раствора

Для приготовления одного литра пропиточного раствора в отдельной, снабженной емкости смешивают 500 миллилитров раствора CuCr₂O₄ с концентрацией 0,72 – 0,79 г/мл и 500 миллилитров раствора MgCrO₄ с концентрацией 0,55 – 0,60 г/мл.

Приготовленный раствор направляют на стадию пропитки.

Пропитка блоков

Блоки помещают в ванну с пропиточным раствором и проводят пропитку блоков. Допускается проводить пропитку в статических условиях в течении 30 минут до установления стационарной концентрации компонентов.

Через неделю после пропитки при комнатной температуре масса блоков изменилась.

Обработка воздухом пропитанного носителя

Раствор из каналов блоков удаляют путем продувания их сжатым воздухом, поместив блоки в специальный отдувочный аппарат, нижняя

часть которого имеет форму конуса, что обеспечивает сбор удаленного отработанного пропиточного раствора.

Сушка блоков

Сушка блоков проводится в 2 этапа:

1 этап – сушка с пленкой – 4 часа.

После операции пропитки и удаления избытка пропиточного раствора из каналов влажные блоки обертывают лентой из полиэтиленовой пленки, оставляя открытыми торцы блоков, и закрепляют ее на блоке с двух сторон резиновыми кольцами. Блоки ставят на металлические решетки и помещают в сушильный шкаф.

Во время сушки блоки переворачивают для обеспечения равномерного распределения активного компонента.

Затем проводят 2 этап – сушка без пленки – 1 час – снимают пленку и досушивают блоки. После сушки блоки выгружают из печи на противень и после проверки качества упаковывают.

Характеристики катализаторов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики катализаторов для очистки дымовых газов от оксидов серы

№ п./п.	Показатели, обязательные для проверки	1	2	3
1	Внешний вид: цвет	Темно-коричневый	Темно-зеленый	Темно-коричневый
	форма	блоки квадратного сечения со сквозными каналами прямоугольного сечения		
	Размер, мм	20*21	21,5* 21,2	21,3*21,3
2	Удельная поверхность; м ² /г	0,0009	0,00125	0,00158
3	Размеры канала; мм	2*2	1,99* 1,99	3,7*3,5
4	Высота канала; мм	21	20,9	20
5	Количество каналов; шт	49	49	16
6	S _{бок.пов.} блока; мм ²	1764	1784	1704
7	S _{пов.ячеек} ; мм ²	8232	8152	6720
8	S _{общ} ; мм ²	9996	9936,	8424

Полученные результаты будут использованы для приготовления катализитических систем для очистки дымовых газов электростанций угольной генерации.