

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПРЕВРАЩЕНИЕМ ВРЕДНЫХ ПРОДУКТОВ ВЫБРОСА

¹ Мирзарахимов М.С., ² Хожиболаев Ё.Ю

¹Ташкенский государственный технический университет

²Ташкенский университет прикладных наук

xojibolayevy@gmail.com

<https://doi.org/10.5281/zenodo.13382730>

Annotatsiya: Проблема защиты окружающей среды от вредного воздействия выбросов промышленных газов стала поистине глобальной. Одним из эффективных способов ее решения являясь разработка и внедрение безотходных и малоотходных экологически сбалансированных технологий, в которых большое значение придаётся очистке выбросов промышленных газов от вредных примесей. Однако надежные, научно обоснованные методы расчета и проектирования процессов очистки газовых выбросов от вредных примесей, выбора катализаторов и реализации оптимальных технологических схем до сих пор применяюся недостаточно. Естественно, в значительной степени это являясь следствием оцутвия общей теории катализа, но еще больше из-за малого использования современных методов исследования в области процессов и аппаратов химической технологии, математического моделирования и оптимизации.

Kalit so‘zlar: газ, химия, механизм, очистка, удаления, режим работы, сорбент.

ВВЕДЕНИЯ

Разработка способов повышения эффективности промышленных катализаторов, обеспечивающих снижение остаточного содержания вредных примесей даже на долю процента при громадном потоке газо-вых выбросов в единицу времени, как уже отмечалось, приобретает осо-бо важное значение.

При производстве слабой азотной кислоты хвостовые газы подвер-гаюся селективной каталитической очистке аммиаком в присутствии промышленного алюмованадиевого катализатора АВК-10. Обычно со-держание оксидов азота в этих газах непостоянно и составляет 0,2+0,7 (объемн. доля) при 0,18 по регламенту. В результате этого сокращаеся срок службы катализатора АВК-10, увеличиваюся издержки на очист-ку, а отработанный катализатор в большом количестве выбрасываеся в отвал. Как свидетельствует накопленный опыт, происходит постоянное изменение активности катализатора, вызванное как изменением самой реакционной среды, так и условий регенерации. В связи с этим возника-ет необходимость стабилизации состава хвостовых газов путем частич-ной рекуперации и утилизации отработанного катализатора.

Анализ свидетельствует о том, что утилизацию отработанного ката-лизатора АВК-10 целесообразно осуществлять путем модифицирования оксидами железа и марганца. Однако для этого необходимо выполнить комплексные теоретические и

экспериментальные исследования свойств промышленных каталитических систем с привлечением современных физико-химических методов исследования, а также провести испытания катализаторов АВК-10 в процессе очистки хвостовых газов в присут-вии восстановителя - аммиака. Необходимо с привлечением комплекса физико-химических методов исследования выявить механизмы модифи-цирования и факторы, обуславливающие достижение высокой активно-сти промышленного алюмо-ванадиевого катализатора АВК-10.

Внедрение метода по химическому улавливанию оксидов азота в комплексе селективной каталитической очистки позволяет увеличить срок службы катализатора независимо от концентрации NOx в хвосто-вом газе, создать цикл малоотходной технологии и обеспечить эконо-мию дефицитного катализатора АВК-10.

В процессе очистки хвостовых газов от NOx в промышленных ус-ловиях катализатор АВК-10 с течением времени теряет свои первоначальные технологические свойства (механическая прочность, активность и др.). Это обусловлено взаимодействием реакционной среды и гидро-динамических режимов процесса в агрегате (скорость потока, давление, температура и др.).

Для оценки износа катализатора АВК-10 контролировали измене-ние фракционного состава, истираемость и механическую прочность це-лых

гранул и других свойств, отработанных в течение 1+3 лет (табл.).

Таблица 1-Фракционный состав отработанного катализатора АВК – 10

Длительность работы, год	Состав фракций в % по длине частичек, мм					
	5	2+5	1+2	0,5+1	0,25+0,5	0,25
1.	96,8	1,8	0,9	0,3	0,2	-
2.	93,9	4,2	1,1	0,4	0,2	0,2
3.	89,8	4,5	2,7	0,9	0,6	0,5

Из представленных данных следует, что доля крупных гранул уменьшающаяся из года в год. С увеличением продолжительности работы его механическая прочность снижающаяся от 40 до 34 кг/см, ухудшающаяся износоустойчивость, уменьшающаяся пористость - от 66 до 57% и удельная поверхность - от 180 до 150 м²/г (от 1,810" до 1,5*10⁵ м²/кг). На спектрах ЭПР отработанного в течение двух лет катализатора АВК-10 наблюдающаяся малоинтенсивная и плохо разрешенная картина, сохраняющая только часть основных линий от ванадиевых ассоциатов при практически полном исчезновении сигнала от дефектных пор V₄₊ фазы V₂O₅. На КТПВ отработанного катализатора отмечающаяся максимум скорости поглощения водорода при 833°К, интенсивность которого снижающаяся с увеличением срока службы от одного года до трех лет. Эти структурные изменения связаны, в основном, с восстановлением ионов V₅₊ и V₄₊ до низшей степени окисления. Ресурсные испытания проводились на образцах, проработавших от 1 года до 3 лет при температуре 513°К, объемной скорости газового потока 10000 м³/ч, соотношении NO_x:NH₃=1,0:1,2 (моль). Исходным сырьем служил хвостовой газ производства слабой азотной кислоты.

Время работы установки подбирали таким образом, чтобы в составе хвостового газа содержание NO_x составляло 0,2+0,7 (объемная доля). Продолжительность каждого опыта составляла 8 часов. На рис.1 представлена степень очистки хвостового газа от NO_x модифицированным и свежим катализатором АВК-10 в зависимости от содержания NO_x в исходном газе. Как показали опыты, после 48 часов работы свежий АВК-10 дает 100%-ную степень очистки при объемной доле NO_x в хвостовом газе до 0,2. Следовательно, для полной очистки хвостового газа на данном катализаторе содержание NO_x 0,2 (объемн. доля) являющаяся предельным. Однако повышение в хвостовом газе объемной доли NO_x более 0,2 резко снижает его активность.

С целью повышения активности катализатора при ее снижении, связанном со сроком работы, нами была проведена термообработка при 853+873°К. Реактивированные образцы повторно испытывали в процессе очистки хвостового газа в аналогичных условиях. При этом наблюдающаяся, что отработавший в течение 1 года образец приближающаяся к показателю исходного АВК-10. Реактивация же катализатора, проработавшего не более 2 лет, не дала положительного эффекта. Поэтому для последующей модификации нами выбран катализатор АВК-10, проработавший в производственных условиях 2 года. На основе отработанного в течение 3 лет катализатора АВК-10 была приготовлена серия образцов путем введения Fe₂O₃, MnO₂ и Fe₂O₃+MnO₂ различной концентрации. Прокаленные при 873°К целые гранулы отработанного катализатора после охлаждения пропитывали азотнокислыми солями железа и (или) марганца. Катализаторы готовились путем пропитки предварительно высушенного при 473+523°К образца АВК-10 (подложка) водными растворами азотнокислых солей же-леза и марганца или их смесь. Концентрация этих растворов соответствовала 350+450 кг/м³. В зависимости от содержания вводимых добавок пропитку осуществляли одно- или двухкратно. Затем катализаторы высушивались при 473+523°К и для перевода солей в соответствующие оксиды подвергались окончательной термообработке при 853+873°К. Состав и физико-химические характеристики катализаторов представлены в табл. 2, из которой следует, что все модифицированные образцы обладают лучшими физико-химическими показателями по сравнению с характеристиками исходного отработанного алюмованадиевого катализатора АВК-10

Таблица 2- Состав и физические характеристики модифицированных катализаторов на основе отработанного АВК-10

Модификатор, массовая часть		Механическая прочность, кг/см ²	Истираемость, %	Насыпная масса, кг/м ³	Общая пористость, %	Удельная поверхность, м ² /г
Fe ₂ O ₃	MnO ₂					
1	-	38	93	580	60	169
4	-	42	94	600	58	172
5	-	42	94	600	57	175
-	0,1	38	94	590	59	168
-	4,0	42	95	640	56	170
-	2,0	43	95	630	56	174
5	ОД	43	95	650	53	176
5	1,0	49	97	690	51	179
5	2,0	50	98	700	50	180
5	3,0	50	98	730	50	180
1	4,0	44	96	650	53	175
2	4,0	47	97	710	50	177
3	4,0	49	98	750	49	180
5	4,0	53	98	780	45	184
Отраб. АВК-10		34	92	570	60	160
Промышл. АВК-10		40	98	560	66	180

Выполненные нами экспериментальные исследования показывают, что образцы с содержанием Fe₂O₃ - 1,0÷5,0 (масс. ч.), MnO₂ - 0,1÷2,0 (масс. ч.), Fe₂O₃ - 1,0÷4,0 (масс. ч.) + MnO₂ - 0,1÷3,0 (масс. ч.) и Fe₂O₃ - 5,0 (масс. ч.) + MnO₂ - 4,0 (масс. ч.) по своим структурно-механическим свойствам близки к промышленному катализатору АВК-10.

Как показали исследования спектров ЭПР указанных образцов, нанесение Fe₂O₃ и MnO₂ способствует повышению интенсивности сигнала от ванадиевых ассоциатов (g=2,00; №=5403) с СЦ из шести компонентов. На кривой ТПВ также повышается интенсивность максимума скорости поглощения (833°K) водорода.

Исследования активности отработанного в течение 2 лет АВК-10 и модифицированных образцов проводили в идентичных условиях с модифицированным катализатором на основе промышленного АВК-10. Результаты испытаний показали, что все модифицированные катализаторы обладают более высокой активностью, чем отработанный АВК-10. Так, образцы с содержанием Fe₂O₃ - 5 (масс. ч.) + MnO₂ - ОД+2,0 (масс. ч.).

Степень очистки хвостового газа от NO_x на указанных образцах достигает 9÷92%, тогда как в

аналогичных условиях на промышленном катализаторе АВК-10 этот показатель равен 80%.

Таким образом, можно заключить, что концентрация и природа модификаторов действуют одинаково эффективно как на промышленный, так и на отработанный катализатор АВК-10. Если преимущество первого являясь сравнительно высокая активность, то катализаторы, полученные на основе отработанного АВК-10, дают возможность повторного использования отработанного катализатора.

1. Разработана технология утилизации отработанного промышленного алюмованадиевого катализатора АВК-10 с получением модифицированного катализатора АВЖК-10 для систем очистки хвостовых газов от NO_x, основанная на термообработке отходов производства с последующей модификацией оксидами железа и марганца.

2. С помощью методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и кривой термопрограммированного восстановления (КТПВ) установлен механизм модифицирующего действия вводимых в состав алюмованадиевого катализатора АВК-10 добавок в отдельности и в различных их сочетаниях.

3. Изучена активность и физико-химические свойства модифицированных алюмованадиевых катализаторов.

4. Исследованы свойства отработанного промышленного катализатора АВК-10. Отмечено уменьшение доли крупных гранул катализатора из года в год. Показано, что имеющие место структурные изменения катализатора связаны в основном с восстановлением ионов V^{5+} и V^{4+} до низшей степени окисления.

5. Проведены ресурсные испытания отработанного промышленного катализатора АВК-10. С целью повышения активности катализатора проведена его термообработка при температуре

$853+873^{\circ}K$, показавшая целесообразность выбора для последующей модификации катализатора АВК-10, проработавшего в производственных условиях 2 года.

6. Осуществлен синтез и выполнено исследование свойств и характеристик модифицированных катализаторов на основе отработанного катализатора АВК-10.

7. С помощью комплекса физико-химических методов исследования изучены каталитические системы $Al_2O_3-V_2O_5$, $Al_2O_3-V_2O_5-Fe_2O_3$, $Al_2O_3-V_2O_5-MnO_2$, $Al_2O_3-V_2O_5-Fe_2O_3-MnO_2$. Определены факторы, обуславливающие высокую активность катализатора

Литература

- [1]. Мирзарахимов М.С., Искандаров Ж.Р., Хожиболаев Ё.Ю. “Анализ влияния газовыбросов на окружающую среду” // Наука, техника и образование 2020. № 2 (66). –С. 5-9.
- [2]. Мирзарахимов М.С., Хожиболаев Ё.Ю. “Механизм хемосорбции диоксида серы на пористых сорбентах, содержащих оксид марганца” Кимёвий технология назорат ва бошқарув халқаро илмий-техникавий журналы 4-5/2019. с.23-30 (Тошкент).
- [3]. Искандаров Ж.Р. Разработка и применение малогабаритной абсорбционной установки// “Геодезические и маркшейдерские проблемы кадастровых работ на горно-металлургической отрасли”. Ташкент, 2018. - 265 с.
- [4]. Мирзарахимов М.С., Хайитов О.Г., Мусаев М.Н., Искандаров Ж.Р., Умирзоков А.А. “Проектирование газовых технологических систем с использованием математических моделей”. /Международный журнал аналитического и экспериментального модалного анализа. ISSN №: 0886-9367. Том XIII, выпуск VII, июль / 2020. Стр .: 2263-2273
- [5]. А.А. Агзамходжаев, М.М. Сафаев, М.М. Мирзарахимов, С.С. Хамраев “Хемосорбционно-каталитический метод очистки газовых смесей от диоксида серы бинарными и полиметаллическими оксидами вторичного происхождения” Узбекский химический журнал. – 2008. – № 2. – С. 46-49
- [6]. Адсорбционный способ очистки отходящих газов производства от диоксида серы / М.С. Мирзарахимов, М.А. Сафаев, М.М. Шарипов и др. //Сб. мат-лов Респ. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана». – Ташкент, 2007. С. 349-351.
- [7]. Хемосорбционно-каталитический метод очистки газовых смесей от диоксида серы бинарными и полиметаллическими оксидами вторичного происхождения / А.А. Агзамходжаев, М.М. Сафаев, М.М. Мирзарахимов, С.С. Хамраев // Узбекский химический журнал. – 2008. – № 2. – С. 46-49
- [8]. Хожиболаев Ё.Ю., Сафаев М. М., Мирзарахимов М. Сорбционно-каталитический метод очистки газовых выбросов от гетероциклических соединений продуктов неполного окисления // Материалы 17-й международной научно-практ. конф. «Дальневосточная весна – 2019». Комсомолск-на-Амуре. Россия,2019.С.23–27.
- [9]. Газохимический метод синтеза солей металлов / М. Сафаев, С. Абдукаримова, К. Османова, М. Эшмухамедов // Мат-ли Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы» (19-21 сентября 2013 г., Ташкент). – Ташкент, 2013. – С. 250.
- [10] Сафаев М.М., Шарапов А.А., Агзамходжаев А.А., Турсунов М.А., Сафаев М.А., Хамраев С.С. Композиции адсорбентов на основе полиметаллических оксидов для очистки отходящих газов производства от диоксида серы // Журн. Композиционные материалы. – Ташкент, 2007. № 4. С. 63-65.