Б. Хусаин, А.Р. Бродский, А.С. Сасс

КОМПЛЕКСНАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЕПЛОВЫХ УСТРОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ



Алматы 2025

РЕЦЕНЗИЯ

на монографию Б. Хусаина, А.Р. Бродского, А.С. Сасса

«Комплексная система очистки выхлопных дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий»

Алматы, 2025. – 317 с. ISBN 978-601-269-541-0

Представленная монография находится на стыке химической технологии, катализа, промышленной экологии и теплоэнергетики и посвящена проблеме, которая имеет для Казахстана не только научное, но и непосредственное инфраструктурное значение. Авторы исходят из того, что очистка дымовых газов крупных тепловых установок не может быть сведена к одному аппарату или одному физико-химическому механизму. Поэтому предметом исследования становится технологический комплекс, в котором последовательно сочетаются удаление твердых частиц, реагентная обработка, каталитическая нейтрализация, сорбционные процессы и, при необходимости, улавливание диоксида углерода.

Сильной стороной работы является то, что предлагаемая система построена не как абстрактная схема, а опирается на значительный объем собственных экспериментальных и расчетных данных. В монографии рассмотрены характеристики реальных и модельных дымовых газов, закономерности работы жидкостных скрубберов, поведение каталитических блоков различной геометрии, влияние числа каналов и вторичного носителя на газодинамическое сопротивление, а также активность каталитических фаз в отношении CO, SO_2, NO_x и углеводородных компонентов. Такой подход позволяет проследить переход от лабораторного исследования материала к инженерному выбору конструкции и затем к формированию технологического модуля.

Особого внимания заслуживает анализ газодинамики каталитических блоков. Авторы показывают, что повышение каталитической поверхности само по себе не гарантирует оптимальной работы промышленного узла, поскольку увеличение числа каналов и нанесение вторичного носителя изменяют сопротивление потоку и могут ограничивать применимость катализатора в реальном дымоходе. Сопоставление различных конфигураций корпусов и каналов приводит к конкретным конструктивным рекомендациям. Именно сочетание каталитической эффективности и требований к гидравлическому режиму придает исследованию прикладную инженерную завершенность.

Отдельным достоинством является переход от исследования отдельных узлов к их объединению в мультимодульную систему. В работе предложен принцип гибкой компоновки, при котором состав и последовательность модулей определяются характеристиками конкретного объекта, составом выбросов, температурным режимом, доступной площадью и требуемыми экологическими нормативами. В третьей главе приведены расчеты типовых аппаратов, включая скрубберы, каталитические нейтрализаторы и адсорбер CO_2, а также варианты размещения каталитических блоков в системах дымоотведения. Такой способ построения системы делает ее масштабируемой и позволяет рассматривать разработку как технологическую платформу, а не как единичную установку.

С научной точки зрения важным является включение в общую схему модуля декарбонизации. Авторы рассматривают улавливание CO_2 как продолжение глубокой очистки дымового потока, а не как изолированную операцию. Это расширяет задачу от снижения локальных токсичных выбросов до управления углеродным потоком. Существенным современным элементом является и цифровой двойник комплексной системы, предназначенный для моделирования режимов, анализа параметров и последующей оптимизации работы модулей. Тем самым в одной работе связываются материальные процессы газоочистки и инструменты цифрового сопровождения технологического объекта.

Монография отличается хорошей насыщенностью экспериментальным материалом: в ней представлены результаты стендовых исследований, расчетные зависимости, таблицы, схемы, микрофотографии, данные по составу газов и твердых частиц, а также инженерные расчеты оборудования. Важным является то, что авторы не ограничиваются обзором существующих технологий, а формулируют собственные критерии выбора и компоновки элементов системы. Оригинальность работы проявляется прежде всего в системном объединении разных методов очистки и в попытке подчинить их единой логике технологического процесса с возможностью адаптации к конкретным условиям эксплуатации.

Практическая направленность монографии очевидна. Предлагаемые решения могут быть востребованы при модернизации ТЭЦ, котельных большой мощности, металлургических, нефтеперерабатывающих и других предприятий, где необходимо одновременно снижать выбросы нескольких групп загрязнителей. Модульность позволяет поэтапно наращивать функциональность системы без обязательной полной реконструкции всего объекта, а возможность интеграции блока улавливания CO_2 делает разработку актуальной и для задач декарбонизации промышленности.

К числу замечаний можно отнести то, что экономические критерии выбора отдельных вариантов компоновки и сравнительная оценка капитальных и эксплуатационных затрат могли бы быть представлены более развернуто. Вместе с тем данный вопрос относится преимущественно к стадии технико-экономического обоснования конкретного промышленного внедрения и не снижает научной ценности изложенных в монографии результатов.

В целом работа производит впечатление самостоятельного и завершенного научно-технического исследования. Она содержит результаты, представляющие интерес для специалистов по промышленной экологии, каталитическим процессам, химической технологии, энергетике и проектированию газоочистного оборудования. Монография может использоваться как научная основа для дальнейшего масштабирования комплексных систем очистки дымовых газов, разработки проектных решений и подготовки специалистов соответствующего профиля.

Заключение. Монография Б. Хусаина, А.Р. Бродского и А.С. Сасса «Комплексная система очистки выхлопных дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий» заслуживает положительной оценки как содержательная научная работа, обобщающая результаты исследований и инженерных разработок в области многоступенчатой газоочистки. По своему уровню, объему представленного материала и практической направленности она может быть рекомендована для представления в качестве одной из основных научных публикаций по результатам соответствующего исследования.

Рецензент: Первый заместитель Генерального директора,
заведующий лабораторией Химии нефти
и нефтехимического синтеза
АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»
д.х.н. К.А.Кадирбеков



РЕЦЕНЗИЯ

на монографию Б. Хусаина, А.Р. Бродского, А.С. Сасса
«Комплексная система очистки выхлопных дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий»

Алматы, 2025. – 317 с. ISBN 978-601-269-541-0

Монография посвящена актуальной научно-технической проблеме снижения антропогенной нагрузки на атмосферный воздух за счет комплексной очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств и промышленных предприятий, использующих ископаемое топливо. Авторы рассматривают не отдельный аппарат или единичный способ очистки, а гибкую мультимодульную систему, объединяющую электростатические, реагентные, каталитические и сорбционные методы, с возможностью включения модуля декарбонизации.

Структура работы логична и соответствует поставленной задаче. В первой главе рассмотрены источники загрязнения и компонентный состав дымовых газов, физико-химические характеристики загрязняющих компонентов, методы предварительной очистки, конструктивные и газодинамические особенности каталитических модулей. Приведены результаты экспериментальных исследований каталитических блоков, влияния геометрии каналов и нанесения вторичного носителя на газодинамическое сопротивление, а также материалы по подбору и испытанию каталитически активных фаз.

Во второй главе исследованы аэрогели как перспективные носители активных фаз в каталитических системах низкотемпературной очистки. Показана связь между структурой и физико-химическими свойствами носителей и возможностью их использования в составе газоочистных модулей, что представляет интерес как для фундаментальных исследований, так и для разработки новых каталитических систем промышленного назначения.

Особую практическую ценность представляет третья глава, в которой сформированы принципы построения комплексной мультимодульной системы очистки. Авторами приведены расчеты основных технологических узлов, включая жидкостные скрубберы, каталитические нейтрализаторы и адсорберы, рассмотрены варианты компоновки модулей и их размещения в дымоотводах. Предложена архитектура системы, допускающая настройку под конкретный состав дымовых газов, производительность объекта и экологические нормативы. Отдельно рассмотрены расчет адсорбера CO_2 и создание цифрового двойника комплексной системы очистки.

Научная значимость монографии состоит в системном объединении результатов собственных экспериментальных и расчетных исследований, связанных с каталитической нейтрализацией токсичных компонентов, гидродинамикой блочных носителей, реагентными и сорбционными процессами и построением единой технологической схемы очистки многокомпонентных дымовых газов. В заключении сформулированы инженерные требования к конструкции каталитических блоков и условиям их размещения, направленные на снижение газодинамического сопротивления и повышение устойчивости работы системы.

Практическая значимость работы определяется возможностью применения предложенных решений при экологической модернизации действующих объектов теплоэнергетики, металлургии, нефтепереработки и других отраслей тяжелой промышленности. Модульный принцип позволяет изменять конфигурацию системы в зависимости от состава

выбросов, имеющейся инфраструктуры и требуемой глубины очистки. Возможность включения модуля улавливания CO_2 расширяет назначение системы от традиционной газоочистки до решения задач декарбонизации.

Монография представляет самостоятельный научный интерес, содержит значительный объем экспериментального и расчетного материала, оригинальные конструктивные и технологические решения. Материал изложен последовательно, сопровождается расчетами, таблицами, схемами и иллюстрациями и представляет интерес для специалистов в области промышленной экологии, теплоэнергетики, катализа, химической технологии и газоочистки.

В целом монография Б. Хусаина, А.Р. Бродского и А.С. Сасса «Комплексная система очистки выхлопных дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий» - завершенный научный труд, обобщающий результаты исследований по созданию комплексной мультимодульной системы очистки дымовых газов с возможностью интеграции модуля декарбонизации и цифрового сопровождения. Работа имеет несомненную научную и практическую значимость и заслуживает высокой положительной оценки.

Заключение: монография рекомендуется к представлению в качестве основной научной публикации по результатам работы и может быть положительно оценена как значимый вклад в развитие технологий комплексной очистки промышленных дымовых газов и декарбонизации.

Рецензент:

Главный научный сотрудник лаборатории
Химии нефти и нефтехимического синтеза
АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова
д.х.н., профессор Конуспаев С.Р.
20.10.2026 г.

УДК628.474.76
ББК 31.370.2+31.35
Х98

Утверждено к печати Ученым советом АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского» Протокол № 4 от 20.11.2024 г.

Рецензенты

Конуспаев Сапаркали Ретаевич д.х.н., профессор., Главный научный сотрудник лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Института химических наук им. А.Б.Бектурова»

Кадирбеков Кайрат Адырбекович д.х.н., Первый заместитель Генерального директора АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», заведующий лабораторией Химии нефти и нефтехимического синтеза

Б. Хусаин, А.Р.Бродский, А.С.Сасс,

Х 98 «Комплексная система очистки выхлопных дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий», 2025 – 307 с.

ISBN – 978-601-269-541-0

В условиях стремительного роста промышленного производства и повышения требований к экологической безопасности, актуальность разработки эффективных технологий очистки атмосферных выбросов возрастает с каждым годом. Настоящая монография посвящена разработке и анализу комплексной системы очистки отходящих дымовых газов тепловых установок, работающих на ископаемом топливе, в частности угле, на основе интеграции каталитических, сорбционных, электростатических и реагентных методов.

Рассматриваются современные проблемы загрязнения атмосферного воздуха в Республике Казахстан, включая вклад теплоэнергетических объектов в общее загрязнение, и обосновывается необходимость перехода от локальных решений к универсальным мультимодульным системам очистки, адаптируемым под конкретные производственные условия и состав выбросов. Большое внимание уделено силиконовым аэрогелям как перспективным носителям для катализаторов низкотемпературной очистки.

Описаны принципы создания комплексных мультимодульных систем очистки отходящих дымовых газов, приводятся схемы их построения, обеспечивающие гибкость и возможность масштабирования.

Приводятся оригинальные конструкции универсальных крепёжных узлов, для размещения каталитических блоков нейтрализации в дымоотводы тепловых устройств без ухудшения прочностных характеристик, последних.

Монография состоит их трёх глав.

В первой главе проанализированы источники загрязнения и компонентных состав выхлопных газов. Подробно разбираются отдельные компоненты комплексной системы очистки выхлопных газов тепловых устройств и их физико-химические характеристики.

Во второй главе показан потенциал аэрогелей как перспективных носителе активных фаз в каталитических модулях.

В третьей главе описана архитектура комплексной мультимодульной системы очистки с возможностями гибкой конфигурации (настройки) под заданные экологические нормативы и технологические ограничения.

Представленные в работе технические решения ориентированы на повышение эффективности удаления серосодержащих и азотсодержащих оксидов, пылевых частиц, летучих органических соединений и CO/CO_2, с учетом возможностей вторичной утилизации золы и интеграции с существующей инфраструктурой ТЭЦ. Результаты исследования могут быть использованы для внедрения на объектах теплоэнергетики, металлургии, нефтепереработки и других отраслей тяжёлой промышленности.

УДК628.474.76
ББК 31.370.2+31.35

ISBN – 978-601-269-541-0

© Б. Хусаин, А.Р.Бродский, А.С.Сасс, 2025

ВВЕДЕНИЕ

Экологическое состояние окружающей среды, в частности, воздушного бассейна, стало одним из самых серьёзных вызовов для промышленно развитых стран и давно является трансграничной, международной проблемой. Загрязнение атмосферного воздуха наносит значительный ущерб водному бассейну, зеленым насаждениям и, как следствие, ухудшает качество жизни населения.

Казахстан занимает 64-е место в рейтинге стран с худшим индексом загрязнения воздуха. В Республике более 350 тепловых установок, работающих на твёрдом топливе. Доля выбросов вредных веществ от промышленных предприятий превышает 85%. Только ТЭЦ–2 г. Алматы сжигает в год 2,5 млн тонн угля, выбрасывая в атмосферу за этот период до 45 тысяч тонн вредных токсичных веществ. В 2020 г. Министерство экологии привело данные, из которых следует, что суммарно каждый год в воздух попадает более 2,5 млн тонн отходов. Этот показатель ежегодно в среднем увеличивается на 100 тыс. тонн. Если не предпринимать никаких мер, то к 2030 г. количество выбросов может составить 3,6 млн тонн в год.

С точки зрения экологии последствия использования угля в качестве энергоносителя являются наиболее тяжёлыми для окружающей среды и здоровья людей, поскольку содержание в угле примесей, минеральных компонентов, серы, азота, тяжелых металлов и т.д. может быть высоким [1]. При сжигании угля выделяются [1–5]: азот- и серосодержащие оксиды (NO_x, SO_2), летучие органические соединения, зола, пыль и большое количество углекислого газа (CO_2) на единицу произведенной энергии, а также различные металлы, которые могут рассеиваться на больших площадях и оказывать серьезное влияние на окружающую среду и здоровье человека. Попадающие в окружающую среду вместе с дымовыми газами оксиды азота являются основной причиной возникновения фотохимического смога, который при выходе в стратосферу играет роль активного катализатора, вызывающего разрушение озонового слоя [2, 5].

Способность быстрого окисления оксидов серы и азота до высших оксидов и взаимодействия с водяным паром в атмосфере приводит к образованию мелких капель серной и азотной кислот [5]. Последние, в свою очередь, способствуют выпадению кислотных дождей, наносящих огромный вред экосистемам.

Особенно негативно на здоровье человека воздействует диоксид серы. Если его концентрация превышает предельно допустимое значение, это может привести к различным болезням дыхательных путей, в том числе воспаление носоглотки, бронхит, кашель, боль в горле и хрипота. Крайне чувствительны к диоксиду серы люди с нарушениями органов дыхания [3].

Положение осложняется тем, что в Казахстане около 75% электроэнергии вырабатывается из угля и нефтепродуктов. Основной объем энергии вырабатывают 37 тепловых электростанций, работающих на углях Экибастузского, Майкубинского, Тургайского и Карагандинского бассейнов.

И, хотя в Республике утверждена Генеральная схема газификации Республики Казахстан [6] и Комплексный план развития газовой отрасли Республики Казахстан на 2022–2026 гг. [7], повсеместный перевод энергоблоков на потребление природного газа потребует очень больших капиталовложений, а в некоторых случаях окажется просто невозможным ввиду логистических проблем и специфики потребляющих объектов.

В то же время, уголь остаётся одним из наиболее распространённых и доступных ископаемых источников энергии в мире. По оценкам международных энергетических агентств, разведанных мировых запасов угля при текущем уровне потребления хватит более чем на 130 лет, что существенно превышает прогнозируемую долговечность запасов нефти и природного газа.

Казахстан обладает значительными запасами угля, что делает его одним из ключевых игроков на мировом энергетическом рынке. Согласно данным Министерства индустрии и инфраструктурного развития РК, страна занимает 8-е место в мире по доказанным запасам угля, которые составляют около 34 млрд тонн [8]. Эти ресурсы обеспечивают энергетическую безопасность страны и позволяют планировать долгосрочное развитие угольной отрасли. Годовая добыча угля в Казахстане (по данным 2023 г.) составляет ~ 110–115 млн тонн (включая экспорт и внутреннее потребление). Следовательно, при нынешнем уровне потребления разведанных запасов угля хватит примерно на 300 лет.

Наличие значительных угольных ресурсов обеспечивает энергетическую безопасность, снижает зависимость от внешних поставок и валютных колебаний, а также позволяет использовать уже существующую инфраструктуру электростанций, транспортных сетей и технологических цепочек. Это делает уголь стратегически важным ресурсом, особенно в условиях глобальной нестабильности и переходного периода к низкоуглеродной энергетике.

Таким образом, с позиции долгосрочной обеспеченности топливом уголь остаётся для Республики Казахстан актуальным источником энергии, особенно в условиях модернизации технологий с целью снижения экологического воздействия. При этом необходимо учитывать, что ранее построенные на окраинах городов ТЭЦ по мере роста городских агломераций постепенно оказываются в городской черте. Это вызывает, помимо экологических, еще и социальные проблемы. Перенос столь масштабных производств на большие расстояния является весьма затратным, а большие расстояния для транспортировки электроэнергии и горячей воды приводят к удорожанию для потребителя конечных услуг. Последнее в свою очередь влечет дополнительные социальные проблемы для населения.

Таким образом, в условиях Казахстана наиболее рациональным подходом к решению проблемы состояния окружающей среды ввиду загрязнения выбросами ТЭС является не переход на иные виды топлива, а газоочистка выхлопных газов ТЭС, работающих на природном топливе, до уровней, соответствующих выбросам после сжигания «зеленого» топлива.

Газоочистка подразделяется на такие виды как:

- очистка от взвешенных частиц в виде пыли, тумана;

- очистка газов от примесей и токсичных компонентов в газообразном (парообразном) состоянии, которые нежелательны при их дальнейшем использовании или выбросе в окружающую среду.

Газы можно очищать от примесей несколькими методами:

- поглощением при промывке газов жидкостями – абсорбцией; в ряде случаев газы при растворении в жидкости вступают в химическую реакцию с самой жидкостью (водой) или с компонентами, растворенными в ней (например, растворенный SO_2 может вступить в реакцию с NaOH в составе раствора), – этот процесс называют хемосорбцией и широко применяют в технике;

- поглощением твердыми материалами – адсорбцией;

- превращением газообразных химических примесей при помощи газообразных добавок в твердое или жидкое состояние с последующим выделением полученных продуктов; однако этот метод сложен, так как требует улавливания образующихся мелких твердых или жидких частиц, поэтому его применяют редко;

- каталитическими методами с участием твердых гетерогенных катализаторов различного типа, включая блочные системы на основе металлических или керамических носителей, обеспечивающих сравнительно невысокие значения гидравлического сопротивления.

В нефтехимической, металлургической и энергетической промышленностях помимо электрофильтров наиболее распространены методы абсорбции. При их реализации необходимо создавать хороший контакт между газом и жидкостью и подобрать такую жидкость, которая бы хорошо поглощала нужный компонент, но не реагировала бы с другими компонентами газа. Скорость растворения газа в жидкости зависит от свойств жидкости и газа, способа и поверхности их контакта, степени насыщения жидкости поглощаемым газом.

Поверхностью контакта газа с жидкостью является мокрая поверхность насадки скруббера, поверхность капель распыляемой жидкости или пузырьков барботируемого газа.

Движущая сила абсорбции равна средней разности концентраций поглощаемого газа в газовой смеси и равновесной концентрации этого компонента в газовой фазе соответственно над поглощающим раствором. Движущую силу абсорбции можно также выразить как разность парциальных давлений поглощаемого компонента в газовой фазе и равновесного давления этого компонента над поглотительной жидкостью.

При расчетах движущей силы абсорбции необходимо учитывать различные виды контакта движущихся газа и жидкости:

- газ и жидкость движутся в одну сторону – параллельный ток или прямоток;

- газ и жидкость движутся в противоположных направлениях – противоток;

- газ движется вдоль неподвижной жидкости – в этом случае концентрация жидкости везде одинакова, но изменяется по мере поглощения компонента из газа.

Два первых вида контакта газа с жидкостью относятся к процессам непрерывным, третий – к периодическому, когда газ поступает непрерывно, а поглотительную жидкость периодически меняют в промывном аппарате. При противотоке лучше используется поглотительная жидкость – она в большей степени насыщается и более полно очищает газ. Прямоток применяют в случаях, когда поглотительная жидкость хорошо растворяет абсорбируемый компонент, в тоже время, прямоток неэффективен для плохо растворимых газов.

Процесс, представляющий собой улавливание вредных веществ в промышленных газовых выбросах, подразделяется на промышленную очистку газов для утилизации их выбросов, а также возврат в производство отделенного от вредных компонентов безвредного продукта, обеспечивая тем самым его экологическую нейтральность. Выбор конструкции оборудования для газоочистки и технологии применяемой очистки осуществляется в зависимости от характера производственного процесса, состава отработанных газов, необходимой степени очистки и пр.

На ТЭЦ, использующих уголь, предварительно удалять соединения серы не представляется возможным из-за твердого состояния топлива. Вместе с тем, в дымовых газах ТЭЦ, как правило, образуется незначительное количество продуктов неполного окисления, особенно в случае избытка воздуха. По этой причине основным загрязнителем в случае ТЭЦ на угольном топливе является SO_2: содержание серы может достигать 0,8–1,2% от веса угля и для ТЭЦ мощностью около 500 МВт может давать выброс диоксида серы до 60–80 тонн в сутки. При попадании в атмосферу SO_2 окисляется кислородом воздуха до SO_3 и дает с парами воды серную кислоту. Таким образом, на город в течение суток выпадает до цистерны серной кислоты. Сгорание топлива при температуре выше 800 °C приводит к образованию второго загрязнителя – оксидов азота NO_x – за счет взаимодействия кислорода с азотом воздуха. Третьим загрязнителем в дымовых газах ТЭЦ на угольном топливе является зола и твердые пылевые частицы.

Для удаления из дымовых газов твердых частиц одновременно с оксидами серы, азота и углерода требуется использование различных методов и их комбинаций, включая каталитические методы одновременно с мокрым поглощением. Так, диоксид серы, который вносит основной вклад в загрязнение атмосферы при сжигании угля, успешно удаляется щелочными поглотителями наряду с остаточными частицами пыли.

В установках для поглощения газов используются либо скрубберы различной конструкции с орошением, либо барботеры с пробулькиванием через слой раствора поглотителя. Главными критериями эффективности поглотительных установок является их поверхность контакта и динамическое сопротивление газовому потоку. Как правило, у барботажных установок

динамическое сопротивление выше, чем у скрубберов. Простейшим и наиболее часто используемым является скруббер Вентури, представляющий из себя циклон с орошением стенок поглотительным раствором. Они низкое сопротивление и просты в изготовлении, однако при большом диаметре в центре циклона контакт газа со стенками затруднен, что вызывает проскок неочищенного газа. Скрубберы с орошением с большой высоты капельками поглотительного раствора имеют низкое сопротивление, однако требуют достаточно высокой конструкции (десятки метров). Существуют скрубберы с насадками в виде колец Рашига или подобных им, но у них сопротивление значительно выше, чем у предыдущих.

В настоящее время появились батарейные эмульгаторы нового типа для поглощения пыли и газов. Они отличаются компактностью, низким сопротивлением потоку газов, высокой эффективностью, отсутствием подвижных элементов и простотой в эксплуатации. Конструкция этого скруббера представляет собой набор (батарею) циклонов типа Вентури небольшого диаметра, расположенных поперек основного потока газа и сверху орошаемой поглотителем. Достоинством такого устройства является эффективный контакт с реагентом путём образования объемной эмульсии, которая имеет большую поверхность соприкосновения газа с жидкостью.

При этом после удаления пыли из дымовых газов в мокрых скрубберах, в частности, в батарейных эмульгаторах нового типа [9, 10], температура газов недостаточна для проведения каталитических процессов очистки. Наиболее эффективным способом удаления SO_2 и NO_x в низкотемпературных условиях является реагентная очистка, позволяющая устранить более 90% токсичных компонентов. Однако, реагентный метод малоэффективен применительно к очистке от монооксида азота NO, не являющегося солеобразующим оксидом. В этой связи можно утверждать, что наиболее перспективным подходом к комплексной очистке выбросов тепловых устройств на основе твердого топлива является комбинирование различных методов. Именно на основе подобного подхода могут быть созданы эффективные системы очистки.

Таким образом, снижение экологического воздействия на окружающую среду возможно при сокращении вредных выбросов промышленных производств путём установки современных комплексных очистительных систем, которые способны резко снизить уровень поступления вредных веществ в атмосферу. Помимо прочего, уловленная сухая зола угольных ТЭЦ может служить хорошим сырьем для производства цемента, стекловаты, использоваться как наполнитель, в том числе в сухих цементных и в бетонных смесях.

На предприятиях в Казахстане системы очистки отходящих дымовых газов не носят комплексный характер [11]. Как правило, они настроены на ограниченное число вредных компонентов, например, таких как пылевые частицы, причём выбросы монооксида углерода CO практически игнорируются по причине малого размера экологических штрафов. Для улавливания пылевых частиц, как правило, применяются электрофильтры,

жидкостные эмульгаторы и рукавные фильтры. Электрофильтры и рукавные фильтры имеют эффективность не более 90–95%. Жидкостные эмульгаторы II поколения с мокрым золоудалением обладают эффективностью 99,3–99,7%, но их применение приводит к намоканию золы (пылевых частиц), что делает её непригодной для дальнейшего использования, поскольку сухая зола угольных ТЭЦ, как уже отмечалось выше, является хорошим сырьем для производства цемента, стекловаты, может использоваться как наполнитель, в том числе в сухих цементных и бетонных смесях. Кроме того, в золоуловителях на основе эмульгаторов наблюдается большой расход воды.

В зарубежных системах очистки присутствуют элементы комплексного подхода, с применением различных вариантов реагентной очистки совместно с сорбционной и каталитической. При этом каждый из методов требует своих условий проведения процесса, что подразумевает жёсткую привязку к конкретному объекту и составу отходящих газов, а задача создания общей схемы комплексной очистки становится в значительной степени сложной для реализации. Ситуация осложняется ещё и тем, что экологические требования к составу отходящих газов после прохождения систем очистки постоянно ужесточаются.

Следовательно, особенно актуальным является создание систем комплексной очистки с использованием компоновки кассетного типа, включающей блоки нейтрализации различной природы (блоки электростатической очистки, блоки каталитической нейтрализации, блоки реагентной очистки) с возможностью оперативного реагирования на изменение потребностей и санитарных нормативов для тех или иных объектов, адаптации к конкретным условиям, таким как наличие или отсутствие воды, размер технических площадей и золоотвалов, близость к жилым массивам, природоохраняемым объектам и т.д.

Данная работа посвящена системе комплексной очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий, использующих ископаемое топливо, разработанной в АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского».

В первой главе подробно разбираются отдельные компоненты комплексной системы очистки выхлопных газов тепловых устройств и их физико-химические характеристики.

Во второй главе описаны аэрогели как перспективный тип носителя для каталитических систем очистки дымовых газов.

В третьей главе обсуждаются принципы построения комплексной мультимодульной системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий и функциональные возможности отдельных модулей. Приводятся несколько вариантов блок-схем системы очистки, включая модуль декарбонизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке по программе целевого финансирования МОН РК ИРН BR21882241 «Исследование и разработка комплексной системы улавливания и хранения CO_2 на промышленных объектах Республики Казахстан для сокращения выбросов парниковых газов».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Когут В.Е., Бутовский Е.Д., Бушманов В.М., Хмельнюк М.Г. Защита окружающей среды от канцерогенных смол при розжиге отопительных систем // Энергетика и энергосберегающие технологии. – 2015. – Т. 51, № 4. – С. 45-52. DOI: 10.15673/0453-8307.4/2015.39288.

2 Батенин В.М., Масленников В.М., Выскубенко Ю.А. Комплексное энерготехнологическое использование угля // Известия Академии наук: Энергетика. – 2011. – № 5. – С. 11-17.

3 Марченко М.В. Уменьшение выбросов оксидов серы и методы сероочистки дымовых газов в энергетических установках // Международная научно - техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2019. – С. 2251-2254.

4 Няшина Г.С., Шлегель Н.Е., Лырщиков С.Ю. Снижение выбросов при сжигании углей, водоугольных и органоводоугольных топлив // Химия твердого топлива. – 2017. – № 6. – С. 26-32. DOI: 10.7868/S0023117717060044.

5 Побочные продукты сжигания угля в США: Проблемы и возможности: Материалы II Международной научно-практической конференции. Москва, 19–21 октября 2005 г. / отв. ред. Д. Госс, Э.Ч. Миллер. – М.: МЭИ, 2005. – С. 149-156.

6 Об утверждении Генеральной схемы газификации Республики Казахстан на 2015–2030 годы // Постановление Правительства Республики Казахстан. – 2014. – № 1171.

7 Об утверждении Комплексного плана развития газовой отрасли Республики Казахстан на 2022–2026 годы // Постановление Правительства Республик Казахстан. – 2022. – № 488. 8 ! https://invest.gov.kz

9 Зарубин В.Г. Батарейный эмульгатор II поколения // Энергетика. – 2017. – № 4(63). – С. 24-25.

10 Айдымбаева Ж.А. Исследование эффективности использования сточных вод ТЭС для десульфуризации дымовых газов: дисс. … д-ра философии (PhD) / Айдымбаева Жанар Абдешевна; Алматинский ун-т энергетики и связи им. Г. Даукеева. – Алматы, 2022. – 157 с.

11 Wang X., Zheng H., Wang Z., Shan Y., Meng J., Liang X., Feng K., Guan D. Kazakhstan's CO_2 emissions in the post-Kyoto Protocol era: Production- and consumption-based analysis // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 249. – 109393. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109393.

Глава 1 Компоненты комплексной системы очистки выхлопных газов тепловых устройств

Как уже отмечалось, основными компонентами токсичных газо- и парообразных примесей в выбросах промышленных предприятий, кроме твёрдых дымовых частиц и сажи, являются оксиды NO, NO_2, SO_2, CO и остаточные углеводороды CH_x. Оксиды азота NO_x, кроме непосредственного вредного влияния на живые организмы, являются ещё и компонентами смога, к последним относятся также и углеводороды. Присутствие в атмосфере значительных количеств оксидов серы SO_2, SO_3 приводит к выпадению кислотных осадков. Оксид углерода CO – ядовитый газ без цвета и запаха, который при вдыхании разрушает красные кровяные тельца, что в итоге может привести к летальному исходу.

Многокомпонентность токсичных выбросов создаёт определённые трудности при подборе способов очистки. Представляется, что наиболее многообещающим направлением, как указано выше, является создание систем комплексной очистки с использованием компоновки кассетного типа, включающей блоки нейтрализации различной природы (блоки электростатической очистки, блоки каталитической нейтрализации, блоки реагентной очистки).

Очевидно, что для создания эффективной системы очистки необходимо иметь ясное представление не только о компонентном составе отходящих дымовых газов, но и об их количественных характеристиках. Кроме того, необходимо определённое оборудование для проведения испытаний найденных решений.

1.1 Стенд для испытаний блоков каталитических нейтрализаторов

Одними из перспективных методов очистки являются каталитические методы, благодаря глубокой очистке газов от токсичных примесей (в пределе свыше 99%) при сравнительно невысоких температурах и атмосферном давлении, а также при весьма малых начальных концентрациях примесей. В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, превращаются в другие соединения, т.е. примеси не извлекаются из газа, а трансформируются в безвредные соединения.

Фактором, серьёзным образом влияющим на эксплуатационные характеристики каталитических блоков, является их газодинамическое сопротивление. Для тестирования блоков каталитической нейтрализации был создан стенд (рисунок 1), который обеспечивает реализацию следующих опций:

- работа с каталитическими нейтрализаторами различной конфигурации (реакторы с возможностью установки блоков катализаторов диаметром 220 мм, 150 мм, 75 мм, 50 мм);

- возможность модельных экспериментов при варьировании температуры, давления, скорости газового потока, природы газовых компонентов;

- определение состава газовой смеси на входе и выходе блоков нейтрализаторов.

На данном стенде (рисунок 1.1) проводились испытания каталитических нейтрализаторов различного состава и конфигурации на модельных смесях (при варьировании содержания кислорода и температуры), а также с использованием реальных отходящих газов. Анализ газов проводился с помощью газовых анализаторов «OPTIMA 7» (MRU, Германия) и анализа на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором «Хроматэк Кристалл 2000М» (СКБ «Хроматэк», РФ).



Рисунок 1.1 – Стенд для испытаний каталитических нейтрализаторов

В дополнение к основному стенду был создан стенд для определения влияния конфигурации корпуса нейтрализатора на газодинамическое сопротивление блоков (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Стенд для определения влияния формы и диаметра корпуса каталитического нейтрализатора на его газодинамическое сопротивление

На данном стенде (рисунок 1.2) были проведены испытания каталитических блоков длиной 90–100 мм, диаметром 150 мм из керамического и металлического материала различной конфигурации.

Измерение газодинамического сопротивления проводилось с помощью спиртовой манометрической трубки (рисунок 1.2). Регистрируемые значения сопротивления выражались в миллиметрах спиртового столба (мм спирта). Падение давления фиксировалось как разность уровней спирта на входе и выходе корпуса. Плотность спирта принималась $\rho = 800$ кг/м³.

Для пересчета давления мм спиртового столба в паскали (Па) использовалась формула:

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot h, \qquad (1.1)$$

где ρ – плотность спирта, кг/м³; g — ускорение свободного падения, 9,81 м/с^2, h — высота столба спирта, м.

Отсюда формула (1.1) принимала вид:

$$\Delta P = 800 \cdot 9{,}81 \cdot (h / 1000) = 7{,}848\, h \text{ (мм)}. \qquad (1.2)$$

В случае использования в манометрической трубке воды перевод в Па производился следующим образом: 1 мм водного столба ≅ 9,806 Па.

1.2 Влияние геометрии блоков каталитических нейтрализаторов на его газодинамическое сопротивление потоку газа и активность при варьировании скорости потока и температуры

1.2.1 Влияние геометрии блока нейтрализатора на его газодинамическое сопротивление потоку газа

В связи с тем, что газодинамическое сопротивление установленных каталитических блоков может оказать значительное влияние на работоспособность дымоотводов тепловых устройств вплоть до их полной остановки, были проведены специальные исследования на блоках с различной геометрией и различным количеством ячеек на см^2, показанных на рисунках 1.3, 1.4.

На первом этапе было проведено исследование факторов, которые могут влиять на величину газодинамического сопротивления для проведения оценки оптимальной конфигурации корпусов блоков каталитических нейтрализаторов.

Результаты испытаний по определению газодинамического сопротивления каталитических блоков различной конфигурации приведены на рисунке 1.3 и в таблице 1.1.

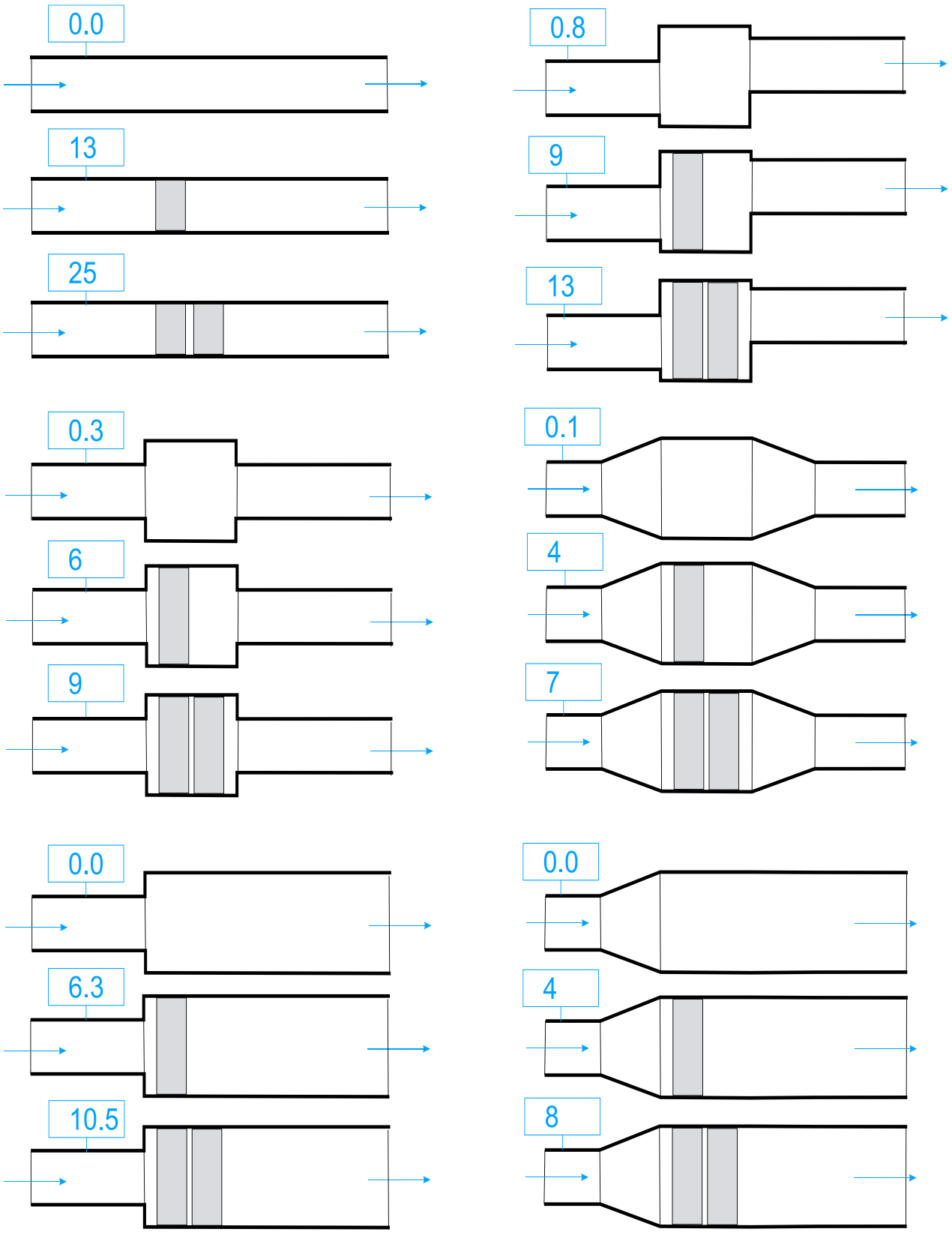


Рисунок 1.3 - Результаты испытаний по определению влияния геометрии корпуса нейтрализатора на газодинамическое сопротивление

Таблица 1.1 – Газодинамическое сопротивление блоков различной конфигурации

Конфигурация	Сопротивление (мм спирта)	Давление (Па)
Цилиндрические корпуса		
Пустой канал	0,0	0,00
Одна вставка	13,0	102,02
Две вставки	25,0	196,20
Увеличенный посредине диаметр, пустой канал	0,3	2,35
Увеличенный посредине диаметр, одна вставка	6,0	47,09
Увеличенный посредине диаметр, две вставки	9	70,63
Увеличенный диаметр, пустой канал	0,0	0,00
Увеличенный диаметр, одна вставка	6,3	49,44
Увеличенный диаметр, две вставки	10,5	82.40
Увеличенный посредине диаметр со смещением подводящих путей, пустой канал	0,8	6,28
Увеличенный посредине диаметр со смещением подводящих путей, одна вставка	9,0	70,63
Увеличенный посредине диаметр со смещением подводящих путей, две вставки	13,0	102,02
Диффузорно-конусные корпуса		
Без вставок	0,1	0,78
Одна вставка	4,0	31,39
Две вставки	7,0	54,94
С прямоугольным продолжением корпуса, без вставок	0,0	0,00
С прямоугольным продолжением корпуса, с одной вставкой	4,0	31,39
С прямоугольным продолжением корпуса, с двумя вставками	8	62,78

Из полученных результатов следует, что:

- добавление вставок значительно увеличивает сопротивление потоку газа;
- цилиндрические корпусы создают большее сопротивление по сравнению с диффузорно-конусными корпусами при равном числе вставок;
- плавные переходы сечения существенно снижают сопротивление;
- даже при установке вставок диффузорно-конусные корпуса показывают на 30–60% меньшее сопротивление по сравнению с цилиндрическими аналогами.

Резюмируя, можно заключить, что для минимизации газодинамических сопротивлений для нейтрализаторов оптимальными являются корпуса с плавными переходами диаметров (диффузор-конусные конструкции), кроме того, необходимо оптимизировать количество и форму внутренних вставок.

1.2.2 Влияние количества ячеек на единицу площади сечения блока нейтрализатора на его газодинамическое сопротивление потоку газа

Было определено газодинамическое сопротивление блоков с различным количеством ячеек на 1 см^2, показанных на рисунке 1.4.

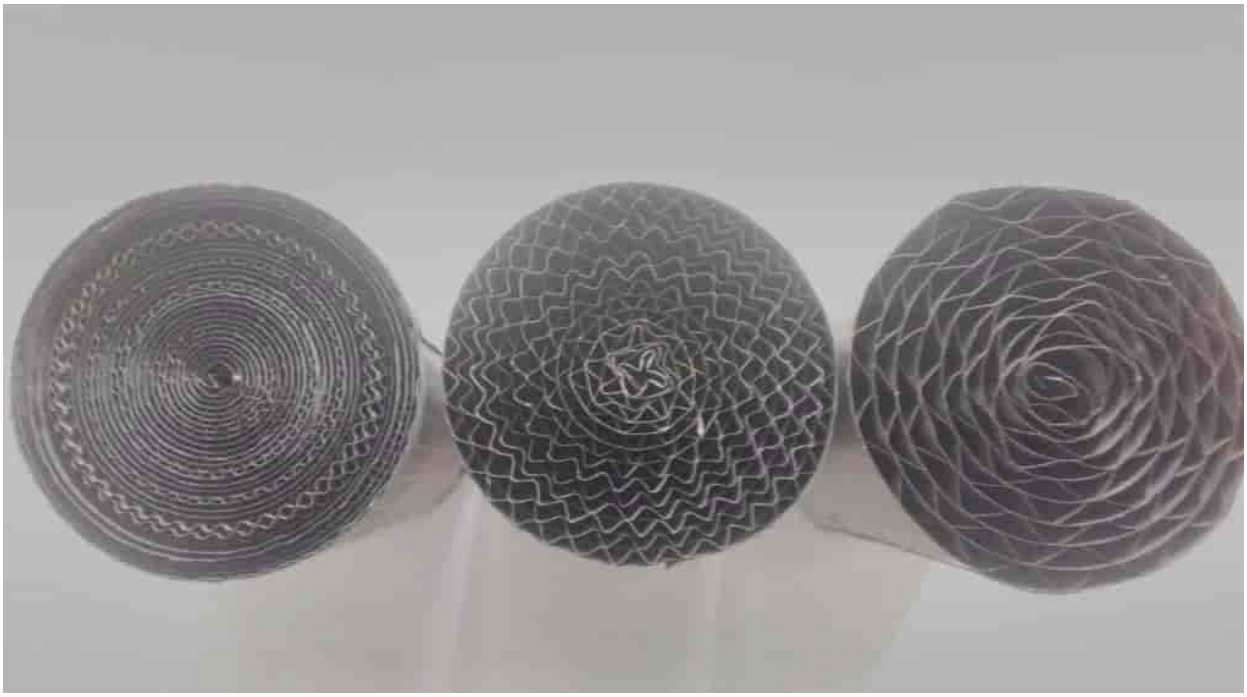


Рисунок 1.4 – Металлические блоки с различным числом каналов на 1 см^2, вид с торца блока

На стенде (рисунок 1.2) проводилось определение газодинамического сопротивления блоков с различным количеством ячеек (каналов) на 1 см^2 без вторичного носителя и при его наличии. Было испытано 3 пары блоков с тремя размерами ячеек, а каждая пара состояла из двух одинаковых блоков длиной 90 мм (ширина ленты) и диаметром 45 мм. Материалом блоков служила фехралевая лента Х15Ю5.

Для проведения этих работ использовалась опция стенда (рисунок 1.2), состоящая из вентилятора, тиристорного регулятора числа оборотов вентилятора, водяного манометра и пластиковой трубы внешним диаметром 50 мм, в которую помещались блоки нейтрализатора.

Замер противодавления, возникающего при продувке исследуемого образца, проводился в области между вентилятором и образцом с помощью U-образного манометра, отградуированного в мм вод.ст.

Аэродинамическое сопротивление блоков определялось как величина противодавления, возникающего в области между вентилятором и исследуемым образцом.

Величину сопротивления блоков катализаторов определяли по нижеприведённой методике.

В пластиковую трубу из ПХВ с внешним диаметром 50 мм и длиной 1000 мм помещали с одного конца металлический блок диаметром 45 мм, сделанный из гофрированной фехралевой ленты шириной 90 мм (длина блока) и толщиной 0,05 мм. Затем, с противоположной стороны в трубу подавался воздух из вентилятора со скоростью потока 12,7 м/сек. Сбоку к трубе между вентилятором и металлическим блоком подключался U-образный водяной манометр и проводился замер давления водяным манометром через 5 мин после включения вентилятора. После этого вентилятор выключался, в трубу вставлялся второй блок вплотную к первому. Вновь включался вентилятор и через 5 мин продувки воздухом проводился замер противодавления.

На основании этих данных рассчитывалась геометрическая поверхность блоков с разными размерами ячеек (параметры гофрировки). Использовалось три вида гофрированной ленты с малым, средним и большим размером ячеек.

Для определения суммарной поверхности металла, пошедшего на изготовление блоков с различной конфигурацией ячеек, применялся весовой метод. Разделив вес готового блока на вес 1 м негофрированной ленты, получали длину ленты фольги, пошедшую на изготовление блока. Умножив эту величину на ширину ленты, получали площадь одной стороны, а умножив на 2 — геометрическую поверхность блока (т.к. толщина ленты незначительна и ею можно пренебречь).

Необходимо отметить, что геометрическая поверхность всегда несколько меньше реальной, поскольку измерена без учета всегда имеющейся шероховатости поверхности фольги.

В таблицах 1.2, 1.3 представлены данные по изменению противодавления потоку воздуха блоком или парой блоков (без вторичного носителя), веса блоков, а также геометрической поверхности блоков в зависимости от числа каналов на 1 $см^2$.

Как следует из таблицы 1.2, при переходе от блоков с большим числом ячеек к блокам с меньшим происходит существенное снижение противодавления в трубе. Для одного блока в зависимости от числа ячеек противодавление уменьшилось от 63,9 до 10,2 мм водного столба или в 6,26 раза. Для парных блоков противодавление снизилось от 101,5 до 19,3 мм водного столба или в 5,26 раза. Следует отметить, что при этом геометрическая поверхность блоков уменьшилась с 0,983 до 0,297 $м^2$ или в 3,31 раза.

Сопротивление набегающему потоку газа (таблица 1.2) с увеличением размера каналов падает почти в два раза быстрее, чем уменьшается рабочая поверхность блочного носителя.

Как дополнительное преимущество можно рассматривать снижение расхода фольги (веса) с увеличением размера каналов, а также значительное уменьшение риска их полной закупорки при пыле- или сажеотложении в процессе работы в реальных условиях.

Таблица 1.2 – Изменение противодавления и веса блоков в зависимости от числа каналов на 1 см^2

Число блоков	Число каналов на 1 см^2	Противо-давление, мм вод.ст.	Относительное падение давления при переходе на меньшее число каналов на 1 см^2	Снижение $P_{пр.}$ при переходе на меньшее число каналов на 1 см^2, %	Масса, г	Площадь поверхности, м^2
1	70	63,9 ($P_{пр.}^{70}$)	$P_{пр.}^{70}/P_{пр.}^{25} = 3,10$	$P_{пр.}^{70} \rightarrow P_{пр.}^{25}$; 67,76	160,83	0,983 (S^{70})
	25	20,6 ($P_{пр.}^{25}$)	$P_{пр.}^{70}/P_{пр.}^{6} = 6,26$	$P_{пр.}^{70} \rightarrow P_{пр.}^{6}$; 84,04	77,41	0,473 (S^{25})
	6	10,2 ($P_{пр.}^{6}$)	$P_{пр.}^{25}/ P_{пр.}^{6} = 2,02$	$P_{пр.}^{25} \rightarrow P_{пр.}^{6}$; 50,49	48,65	0,297 (S^{6})
2	70	101,5 ($P_{пр.}^{70}$)	$P_{пр.}^{70}/P_{пр.}^{25} = 2,83$	$P_{пр.}^{70} \rightarrow P_{пр.}^{25}$; 64,63	322,17	1,971 (S^{70})
	25	35,9 ($P_{пр.}^{25}$)	$P_{пр.}^{70}/P_{пр.}^{6} = 5,26$	$P_{пр.}^{70} \rightarrow P_{пр.}^{6}$; 80,99	153,09	0,937 (S^{25})
	6	19,3 ($P_{пр.}^{6}$)	$P_{пр.}^{25}/P_{пр.}^{6} = 1,86$	$P_{пр.}^{25} \rightarrow P_{пр.}^{6}$; 46,24	98,89	0,605 (S^{6})
Примечание:* $P_{пр.}^{70}$; $P_{пр.}^{25}$; $P_{пр.}^{6}$ – противодавление при различном количестве каналов на 1 см^2; S^{70}; S^{25}; S^{6} – площадь поверхности при различном количестве каналов на 1 см^2; * - обозначения аналогичны в таблицах 1.3 – 1.6.						

Таблица 1.3 – Изменение геометрической поверхности блоков в зависимости от числа каналов на 1 см^2

Число блоков	Число каналов на см^2	Относительное уменьшение поверхности при переходе на меньшее число каналов на 1 см^2	Уменьшение геометрической поверхности при переходе на меньшее число каналов на 1 см^2, %
1	70	$S^{70} / S^{25} = 2,08$	$S^{70} \rightarrow S^{25}$; 51,88%
	25	$S^{70} / S^{6} = 3,31$	$S^{70} \rightarrow S^{6}$; 69,79%
	6	$S^{25} / S^{6} = 1,59$	$S^{25} \rightarrow S^{6}$; 37,21%
2	70	$S^{70} / S^{25} = 2,10$	$S^{70} \rightarrow S^{25}$; 52,46%
	25	$S^{70} / S^{6} = 3,26$	$S^{70} \rightarrow S^{6}$; 69,30%
	6	$S^{25} / S^{6} = 1,55$	$S^{25} \rightarrow S^{6}$; 35,43%

Данные по снижению противодавления и уменьшению геометрической поверхности (таблица 1.3) при переходе на меньшее число каналов на 1 см^2 приведены в расчете на изменения в процентном соотношении и хорошо коррелируют с данными таблицы 1.2 по относительному изменению аэродинамического сопротивления и относительному изменению площади поверхности блоков.

Далее проводились исследования влияния нанесения вторичного носителя на газодинамическое сопротивление блоков. Данные приведены в таблицах 1.4, 1.5. Из данных, приведённых в таблице 1.4, следует, что нанесение вторичного носителя даже в один слой, когда прирост массы блоков составил всего около 5% (от 4,41 до 5,62%), приводит к значительному росту газодинамического сопротивления.

Таблица 1.4 – Данные о зависимости противодавления, относительного падения противодавления при переходе на блоки с меньшим числом каналов на 1 см^2, от количества блоков и массы нанесенного вторичного носителя на поверхность металлических блоков

Число блоков	Число каналов на 1 см^2	Противодавление после нанесения одного слоя вторичного носителя, мм вод. ст.	Противодавление после нанесения четырёх слоёв вторичного носителя, мм вод. ст.	Относительное падение давления при переходе на меньшее число каналов на 1 см^2 для однократного нанесения	Относительное падение давления при переходе на меньшее число каналов на 1 см^2 для четырехкратного нанесения	Вес и процент прироста веса блока или блоков после нанесения одного слоя вторичного носителя, г (%)	Вес и процент прироста веса блока или блоков после нанесения четырех слоев вторичного носителя, г (%)
1	70	98,5 ($P_{пр}^{70}$)	112,9 ($P_{пр}^{70}$)	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{25} = 3,29$	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{25} = 3,33$	167,92 (4,41%)	195,34 (21,45%)
	25	29,9 ($P_{пр}^{25}$)	33,9 ($P_{пр}^{25}$)	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{6} = 5,83$	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{6} = 4,95$	81,20 (4,90%)	99,73 (28,83%)
	6	16,9 ($P_{пр}^{6}$)	22,8 ($P_{пр}^{6}$)	$P_{пр}^{25} / P_{пр}^{6} = 1,50$	$P_{пр}^{25} / P_{пр}^{6} = 1,49$	51,17 (5,17%)	62,59 (28,65%)
2	70	130,0 ($P_{пр}^{70}$)	142,6 ($P_{пр}^{70}$)	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{25} = 2,65$	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{25} = 2,63$	337,53 (4,77%)	393,16 (22,04%)
	25	49,1 ($P_{пр}^{25}$)	54,3 ($P_{пр}^{25}$)	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{6} = 4,28$	$P_{пр}^{70} / P_{пр}^{6} = 3,64$	161,68 (5,62%)	198,56 (29,70%)
	6	30,4 ($P_{пр}^{6}$)	39,2 ($P_{пр}^{6}$)	$P_{пр}^{25} / P_{пр}^{6} = 1,62$	$P_{пр}^{25} / P_{пр}^{6} = 1,39$	104,18 (5,35%)	126,47 (27,89%)

Таблица 1.5 – Соотношение противодавлений ($P_{пр.2}/P_{пр.1}$) при продувке воздухом между последовательно установленными двумя ($P_{пр.2}$) или одним ($P_{пр.1}$) блоком в зависимости от толщины нанесения вторичного носителя

Число каналов на 1 см^2	Соотношение противодавлений ($P_{пр.2}/P_{пр.1}$) для блоков без вторичного носителя	Соотношение противодавлений ($P_{пр.2}/P_{пр.1}$) для блоков после нанесения одного слоя вторичного носителя	Соотношение противодавлений ($P_{пр.2}/P_{пр.1}$) для блоков после нанесения четырех слоев вторичного носителя
70	101,5 / 63,9 = 1,59	130,0 / 98,5 = 1,32	142,6 / 112,9 = 1,26
25	35,9 / 20,6 = 1,74	49,1 / 29,9 = 1,64	54,3 / 33,9 = 1,60
6	19,3 / 10,2 = 1,89	30,4 / 16,9 = 1,80	39,2 / 22,8 = 1,72

Противодавление для одного блока увеличивается примерно в полтора раза и несколько меньше для двух блоков. Дальнейшее увеличение толщины нанесенного вторичного носителя до 4 слоев приводит к значительному привесу блоков (от 21,45 до 29,70%), однако продолжающий рост противодавления уже происходит несколько медленнее, чем при однократном нанесении. Это свидетельствует о значительном влиянии роли шероховатости поверхности каналов в блоках, вероятно, из-за изменения характера движения воздуха в каналах. Рост сопротивления при дальнейшем увеличении числа слоев оксидного носителя связан по большей части с уменьшением поперечного сечения геометрического размера каналов.

Сравнение относительных противодавлений между блоками с различным числом каналов на 1 $см^2$ между собой (таблица 1.5) показывает, что по мере увеличения шероховатости поверхности и уменьшения просвета в поперечнике каналов эти соотношения уменьшаются, что, как указывалось выше, вероятно, обусловлено изменением характера движения воздуха в каналах, как за счет повышения шероховатости, так и за счет уменьшения сечения каналов по мере нанесения вторичного носителя.

Для прояснения вопроса о том, как влияет длина пути проходящего потока воздуха на увеличение сопротивления, было проведено исследование того, как изменится соотношение противодавлений при увеличении числа блоков с одного до двух (таблица 1.5). В идеальном случае при увеличении толщины блока в два раза противодавление должно было увеличиться вдвое. Соотношение противодавлений между парным и одинарным блоками с уменьшением числа ячеек на $см^2$ повысилось с 1,59 до 1,89 и даже до 1,93 (см. таблицу 1.6) и, как можно предполагать, оно стремится к аддитивному (равному 2). Несоблюдение аддитивности, вероятно, связано с явлением пристеночной турбулентности, нарушающей ламинарный поток течения газа в отдельно взятой ячейке блока. Поскольку соотношение периметра стенки ячейки к ее поперечному сечению с уменьшением ее размера будет увеличиваться, то и величина пристеночных турбулентных завихрений в блоках с большим числом ячеек (малый размер ячейки) будет играть большее значение в создании газодинамического сопротивления газовому потоку. С увеличением шероховатости поверхности при нанесении вторичного носителя, а также за счет частичного сужения каналов происходит уменьшение соотношения $P_{пр.2}/P_{пр.1}$ для всех блоков независимо от числа каналов, но для блоков с меньшим числом каналов, имеющих изначально более высокое соотношение противодавлений ($P_{пр.2}/P_{пр.1}$= 1,89 для 6-канального блока на 1 $см^2$ против $P_{пр.2}/P_{пр.1}$ = 1,59 для 70-канального) этот эффект выражен гораздо слабее. Так, это соотношение для 6-канального блока на 1 $см^2$ уменьшается с $P_{пр.2}/P_{пр.1}$ = 1,89 до $P_{пр.2}/P_{пр.1}$ = 1,72, тогда как для 70-канального блока уменьшение происходит с $P_{пр.2}/P_{пр.1}$ = 1,59 до $P_{пр.2}/P_{пр.1}$ = 1,26. Следовательно, при увеличении числа блоков, негативное влияние турбулентной составляющей потока на увеличение противодавления будет в меньшей степени сказываться на блоках с большим размером каналов.

Для детального исследования влияния вторичного носителя на газодинамическое сопротивление металлического блока при прохождении газового потока было изучено влияние процента его нанесения, который варьировался в интервале 3–30%. Результаты приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Влияние толщины слоя вторичного носителя на аэродинамическое сопротивление металлических блоков

Наименование	Номер слоя	Масса блоков, г	Суммарный привес блоков, %	Динамическое сопротивление, мм вод.ст.	Отношение P_{180}/P_{90}, отн.ед.
С одним блоком (90 мм)	До пропитки носителя	54,082	–	24,00	1,93
С двумя блоками (180 мм)		111,212	–	40,50	
С одним блоком (90 мм)	1	55,922	3,4	47,25	1,65
С двумя блоками (180 мм)		114,776	3,2	78,00	
С одним блоком (90 мм)	2	57,607	6,5	49,50	1,61
С двумя блоками (180 мм)		118,012	6,1	79,50	
С одним блоком (90 мм)	3	59,748	10,5	52,50	1,54
С двумя блоками (180 мм)		122,136	9,8	81,00	
С одним блоком (90 мм)	4	62,644	15,8	51,00	1,59
С двумя блоками (180 мм)		127,769	14,9	81,00	
С одним блоком (90 мм)	5	65,452	21,0	58,50	1,49
С двумя блоками (180 мм)		133,391	19,9	87,00	
С одним блоком (90 мм)	6	68,436	26,5	60,00	1,50
С двумя блоками (180 мм)		138,718	24,7	90,00	
С одним блоком (90 мм)	7	70,955	31,2	62,25	1,48
С двумя блоками (180 мм)		144,532	30,0	92,25	

При увеличении толщины нанесенного слоя следует ожидать уменьшения проходного сечения транспортных каналов внутри металлического блока, что должно увеличивать сопротивление потоку газов. Так как привес блока при нанесении вторичного носителя, как правило, не превышает 20%, то исследованный интервал (до 30%) полностью перекрывает рабочую область привесов вторичного носителя.

Вторичный носитель наносился по стандартной методике из суспензии оксигидроксида алюминия AlOOH (псевдобемит) и нитрата церия $Ce(NO_3)_3$, с последующей прокалкой при 600 °C. Достижение привеса блока с вторичным носителем около 30%, как видно из таблицы 8, было достигнуто на 7 цикле пропитки-прокалки.

Полученные данные (таблица 1.6) показали практически двукратное увеличение динамического сопротивления блоков даже при незначительном нанесении (3,2–3,4%) вторичного носителя (1 слой) с 24,00/40,50 до 47,25/78,00 для блоков длиной 90 и 180 мм соответственно. Как отмечено выше, резкий скачок сопротивления вызван, по-видимому, возникновением более значительной шероховатости поверхности каналов блока за счет формирования оксидной пленки. Дополнительная шероховатость поверхности приводит к появлению завихрений внутри транспортных каналов с нарушением ламинарности движения газа вдоль стенок каналов. При дальнейшем наращивании толщины слоя оксидного покрытия наблюдается монотонный рост газодинамического сопротивления, что, скорее всего, связано с уменьшением диаметра транспортных каналов.

Изменения газодинамического сопротивления при переходе от 3,2–3,4 до 30,0–31,2% нанесения происходят менее значительно – не более чем в полтора раза с 47,25/78,00 до 62,25/92,25 для блоков длиной 90 и 180 мм соответственно. Это свидетельствует о том, что нарушение ламинарности течения газа в каналах оказывает большее влияние, чем сужение просвета в этих каналах за счет нанесения вторичного носителя.

Относительное сопротивление P_{180}/P_{90} при переходе от чистых металлических блоков 90 мм длины к блокам на 180 мм близко к двум (1,93). Это означает, что при увеличении длины блока в двое, сопротивление возрастет так же в двое. Однако, когда на поверхности металла появляется пористый оксидный носитель, это соотношение начинает сразу уменьшаться с 1,93 до 1,65 при нанесении 3,2–3,4% оксида и постепенно снижается с увеличением количества вторичного носителя до 1,48 при 30,0–31,2% оксида (таблица 1.6). По-видимому, пристеночная турбулентность может влиять на относительное сопротивление при увеличении длины блока.

Таким образом, можно заключить, что чем более плавными очертаниями характеризуется корпус блочного катализатора, тем меньше будет газодинамическое сопротивление потоку газов. Выход из корпуса не должен содержать сужений, блоки должны иметь прямые каналы достаточного размера, чтобы минимизировать пристеночную турбулентность, чему также способствуют максимально гладкие стенки каналов. Блоки с большим размером транспортных каналов, хотя и имеют меньшую геометрическую поверхность, обладают рядом ценных качеств:

- имеют более низкое газодинамическое сопротивление потоку газов и при потере рабочей поверхности в меньшей степени увеличивают сопротивление потоку;

- при увеличении толщины блоков для компенсации потери рабочей поверхности увеличение противодавления происходит в меньшей степени,

чем при увеличении рабочей поверхности за счет увеличения числа каналов на 1 см^2 и уменьшения их поперечного сечения;

- в более крупных каналах при саже- или пылеотложении вероятность полной блокировки каналов существенно снижается;
- блоки с большим числом мелких каналов при прочих равных условиях более компактны, но имеют максимальное аэродинамическое сопротивление и их можно использовать в процессах очистки топочных газов тепловых устройств (котельных) с принудительным отсосом газов, с установкой между котлом и дымососом, причем рабочая температура на таких блоках должна быть не менее 350–400 °С для препятствования сажеобразования на блоках (ниже 250–300 °С);
- блоки с большим диаметром каналов обладают минимальным сопротивлением и могут использоваться для тепловых устройств на естественной тяге, для которых сопротивление газам весьма критично.

1.3 Входной и выходной контроль компонентного состава отходящих дымовых газов

Решение задачи сопровождения и отслеживания процесса очистки отходящих дымовых газов (ОДГ) на всех его стадиях привело к необходимости контроля за компонентным (элементным) составом газовой части ОДГ и дисперсностью твёрдых дымовых частиц до и после прохождения системы очистки.

1.3.1 Газовые компоненты

В таблице 1.7 приведены результаты замеров на содержание различных компонентов отходящих дымовых газов теплового устройства, использующего твёрдое углеводородное топливо, входящего в состав испытательного стенда.

Таблица 1.7 – Замеры отходящих дымовых газов теплового устройства, использующего твёрдое углеводородное топливо

Замеры ОДГ до очистки (скруббера)				Замеры ОДГ после очистки (скруббера)		
№ п/п.	Газы			№ п/п.	Газы	
1	O_2, (% об.)	11,4		1	O_2, (% об.)	16,9
2	CO_2, (% об.)	6,2		2	CO_2, (% об.)	3,8
3	CO, ppm	1062		3	CO, ppm	367
4	NO, ppm	123		4	NO, ppm	52
5	NO_2, ppm	21		5	NO_2, ppm	0
6	NO_x, ppm	144		6	NO_x, ppm	53
7	CH_4, ppm	0		7	CH_4, ppm	0
8	SO_2, ppm	28		8	SO_2, ppm	0
T, °C (входящего газа)		151,6		T, °C (выходящего газа после очистки)		43,6

Анализ данных, приведённых в таблице 1.7, показывает, что в системе очистки (скруббер мокрого типа с щелочным реагентом – 27%-ый раствор едкого натра NaOH) происходит полное поглощение из дымовых газов кислых компонентов, таких как диоксиды азота и серы, а содержание CO, NO, NO_x снижается на 60–70%, в то время как для диоксида углерода CO_2 это происходит менее чем на половину, как наименее кислотного.

1.3.2 Компонентный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность (модельные газы)

В таблице 1.8 приведён элементный состав отложений на стенках поверхности скруббера (испытательный стенд, рисунок 1.1) после прохождения дымовых газов теплового устройства, использующего твёрдое углеводородное топливо, входящего в состав испытательного стенда (до очистки), а на рисунке 1.5 показан энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектр этого образца.

Таблица 1.8 – Элементный состав отложений на стенках поверхности скруббера (испытательный стенд) после прохождения дымовых газов (до очистки)

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)													
Элементы, все результаты в весовых %													
Область	**C**	**O**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**K**	**Ca**	**Fe**	Итог
Область 1	74,14	15,72	1,52	0,06	0,19	0,57	0,07	1,41	0,54	1,27	1,42	3,08	100,00
Область 2	71,65	15,53	1,39	0,06	0,32	0,57	0,12	1,13	0,43	1,15	0,70	6,95	100,00
Область 3	74,56	15,92	1,37	0,06	0,25	0,46	0,07	1,26	0,40	1,08	1,06	3,52	100,00
Среднее	**73,45**	**15,72**	**1,43**	**0,06**	**0,25**	**0,53**	**0,09**	**1,27**	**0,46**	**1,17**	**1,06**	**4,52**	100,00

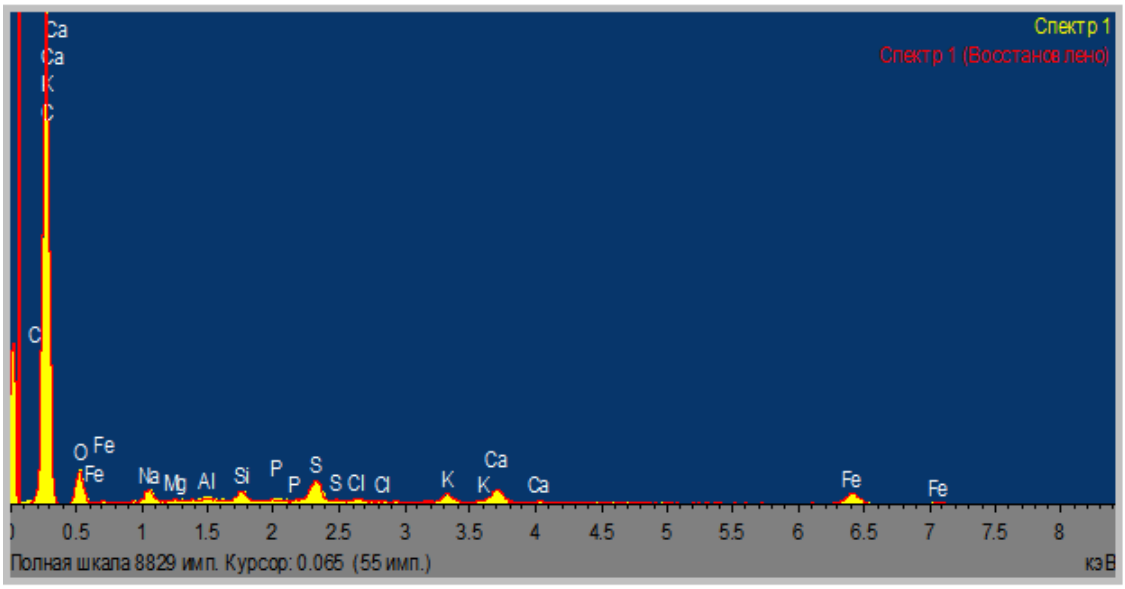


Рисунок 1.5 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца отложений на стенках поверхности скруббера после прохождения отходящих дымовых газов (до очистки)

Из таблицы 1.8 и рисунка 1.5 следует, что в образце присутствует большое количество углерода и заметное количество серы.

Далее, с помощью сканирующей электронной микроскопии, для определения размеров дымовых частиц, были получены микрофотографии поверхности образца при различных увеличениях.

Данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.6), указывают на то, что размеры дымовых частиц находятся в интервале от менее 1 до 90 мкм.

В таблице 1.9 приведён элементный состав отложений на стенках поверхности скруббера (испытательный стенд) после прохождения дымовых газов теплового устройства, использующего твёрдое углеводородное топливо, входящего в состав испытательного стенда (после очистки), а на рисунке 1.7 приведены микрофотографии образца отложений на стенках поверхности скруббера после прохождения отходящих дымовых газов (после очистки) при разном увеличении.

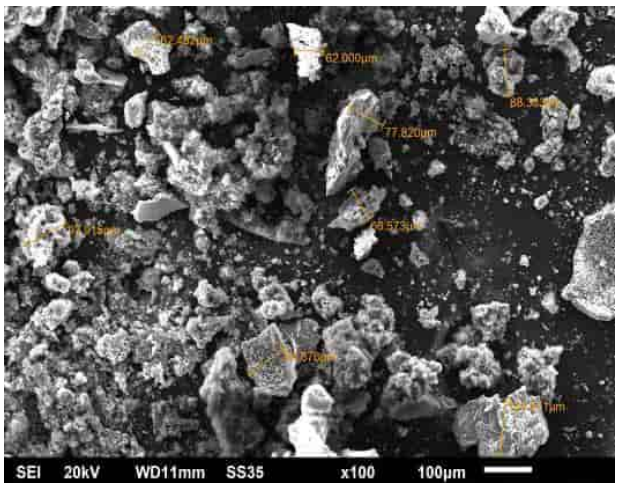
Таблица 1.9 – Элементный состав отложений на стенках поверхности скруббера (испытательный стенд) после прохождения дымовых газов (после очистки)

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)												
Элементы, все результаты в весовых %												
Область	**C**	**O**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**S**	**Cl**	**K**	**Ca**	**Fe**	Итог
Область 1	62,57	14,91	6,39	0,29	0,69	0,57	2,89	3,27	0,23	1,01	7,18	100,00
Область 2	71,72	12,44	4,61	0,17	0,98	0,89	2,59	2,67	0,35	0,77	2,80	100,00
Область 3	62,52	16,99	2,13	0,23	1,09	0,94	2,05	0,74	0,22	1,51	11,59	100,00
Среднее	**65,60**	**14,78**	**4,37**	**0,23**	**0,92**	**0,80**	**2,51**	**2,23**	**0,27**	**1,09**	**7,19**	100,00

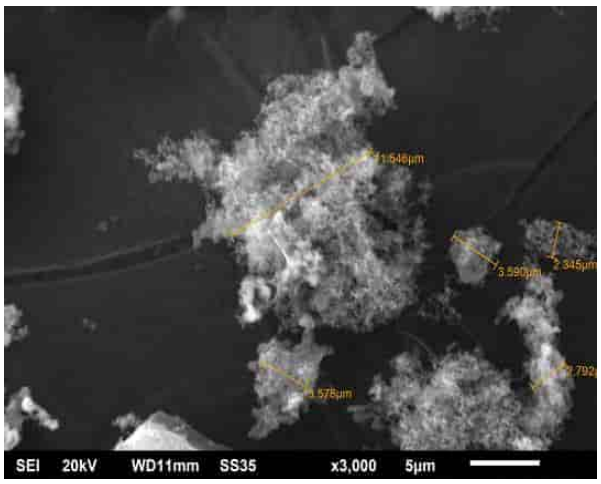
На рисунке 1.8 приведен рентгенофлуоресцентный спектр образца отложений на стенках поверхности скруббера после прохождения отходящих дымовых газов (после очистки).

Данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.7), указывают на то, что размеры дымовых частиц находятся в интервале от менее 0,15 до 113 мкм.

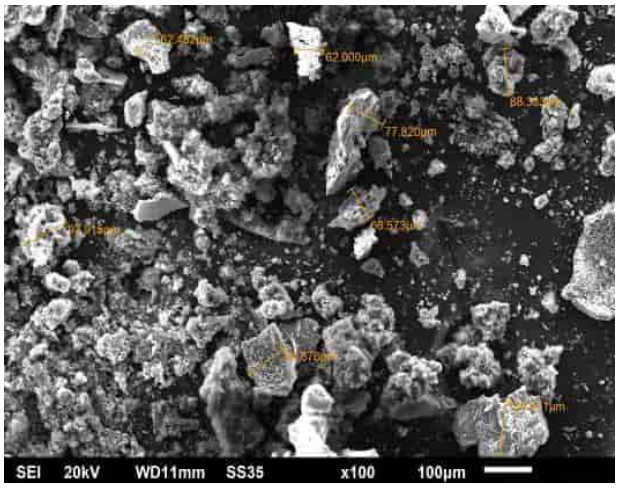
В таблице 1.10 приведён элементный состав щелочного раствора из ванны под скруббером (испытательный стенд) после отделения осадка и его упаривания (после очистки отходящих дымовых газов теплового устройства, входящего в состав испытательного стенда), на рисунке 1.9 показан энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектр этого образца.



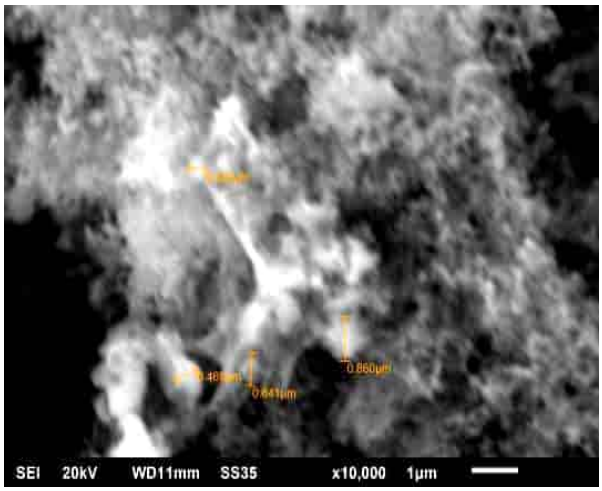
а



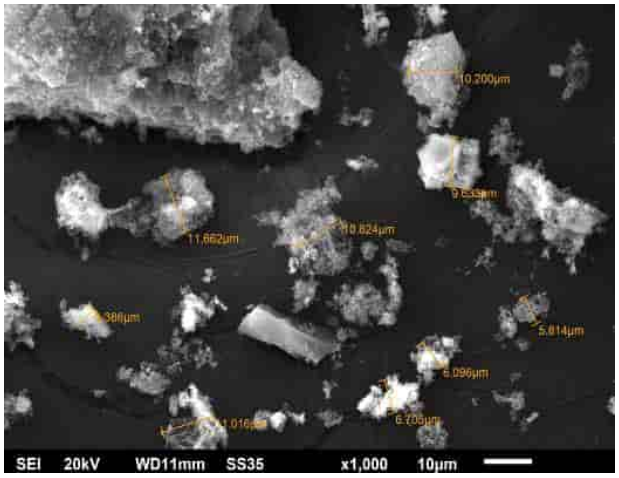
г



б



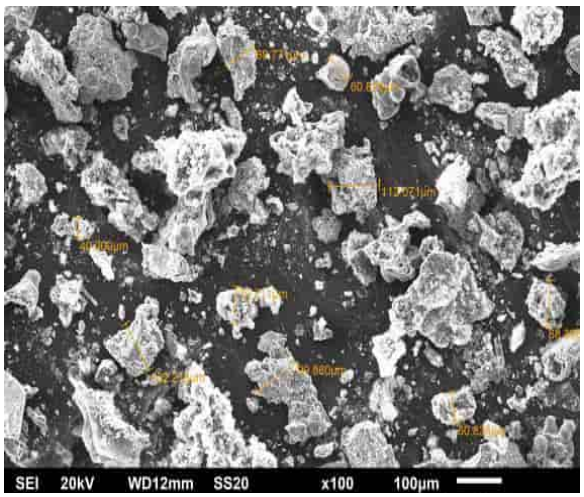
д



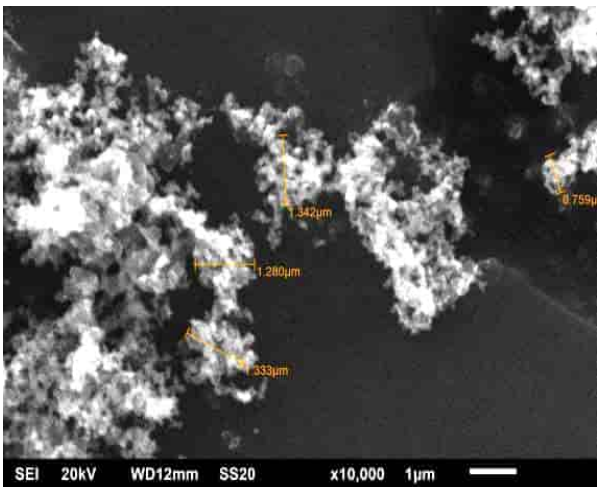
в

а – 100 раз; б – 300 раз; в – 1000 раз; г – 3000 раз; д – 1000 раз

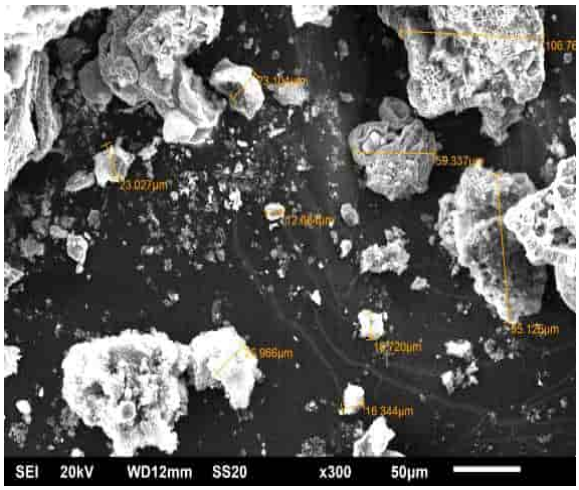
Рисунок 1.6 – Микрофотографии образца отложений на стенках поверхности скруббера после прохождения отходящих дымовых газов (до очистки) при разном увеличении



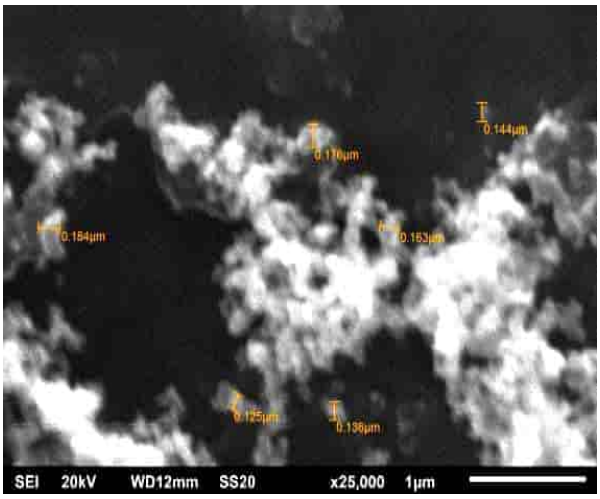
а



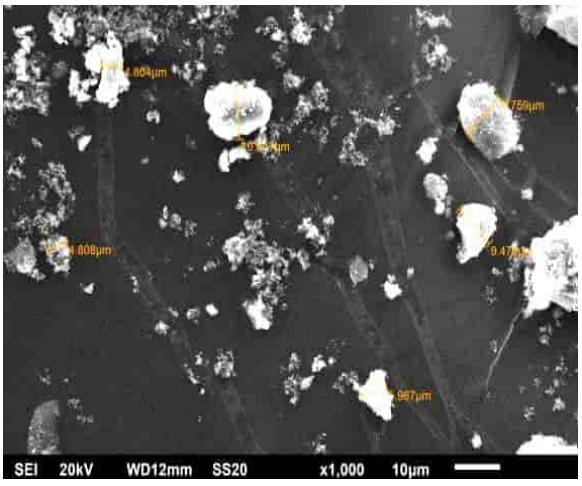
г



б



д



в

а – 100 раз; б – 300 раз; в – 1000 раз; г – 10000 раз; д – 25000 раз

Рисунок 1.7 – Микрофотографии образца отложений на стенках поверхности скруббера после прохождения отходящих дымовых газов (после очистки) при разном увеличении

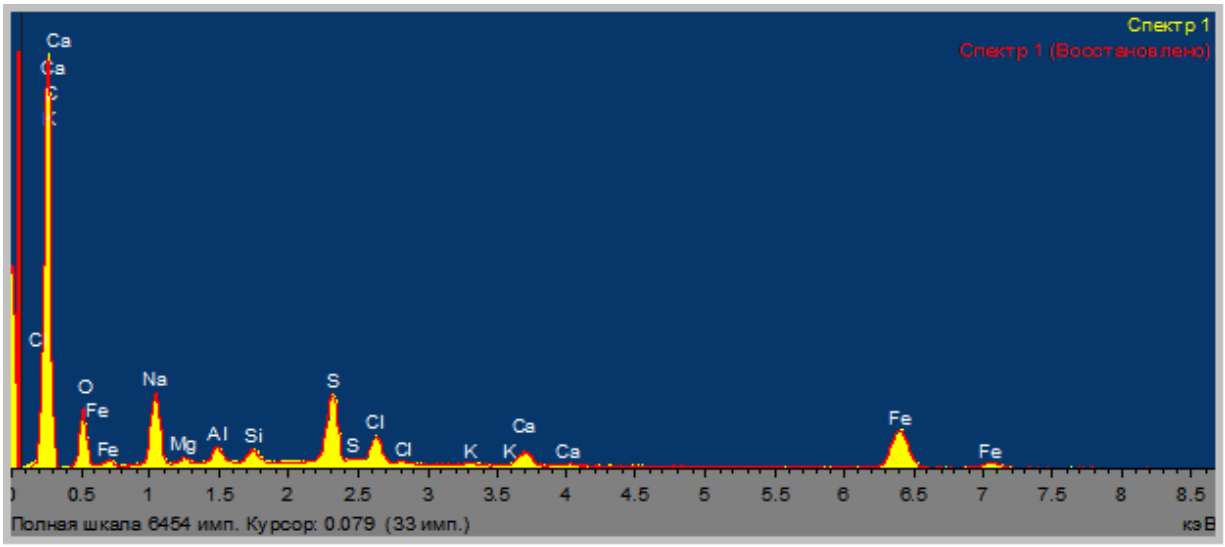


Рисунок 1.8 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца отложений на стенках поверхности скруббера после прохождения отходящих дымовых газов (после очистки)

Таблица 1.10 – Элементный состав щелочного раствора из ванны скруббера после отделения осадка и упаривания (испытательный стенд)

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)									
Элементы, все результаты в весовых %									
Область	**O**	**Na**	**Al**	**Si**	**S**	**Cl**	**Ti**	**Fe**	Итог
Область 1	39,98	49,32	0,14	0,19	4,07	5,69	0,06	0,55	100,00
Область 2	40,20	56,49	0,11	0,04	1,45	1,34	0,06	0,31	100,00
Область 3	41,39	55,75	0,15	0,15	1,03	0,72	0,13	0,68	100,00
Среднее	**40,52**	**53,85**	**0,14**	**0,13**	**2,18**	**2,58**	**0,08**	**0,51**	100,00

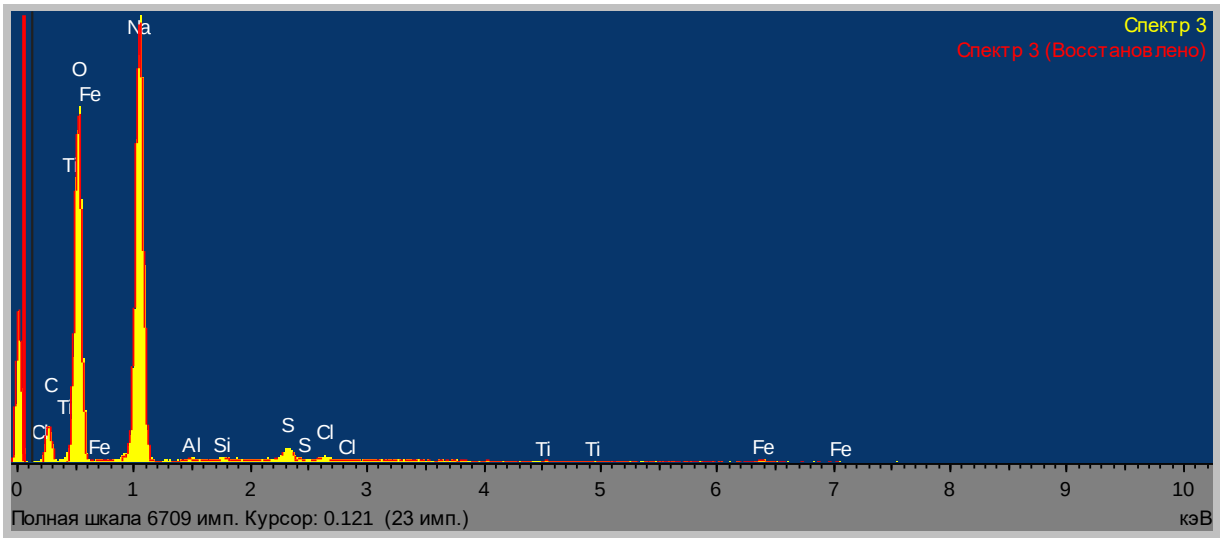


Рисунок 1.9 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца щелочного раствора из ванны под скруббером после отделения осадка и упаривания

1.3.3 Элементный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность (реальные газы)

Были проведены исследования твёрдых компонентов отходящих дымовых газов реального промышленного объекта, не прошедших и прошедших систему очистки соответственно. Использовались дымовые газы ТЭЦ–3 г. Алматы.

1.3.3.1 Компонентный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность до прохождения системы очистки

В таблице 1.11 приведён элементный состав образца твёрдых частиц дымовых газов ТЭЦ до системы очистки, на рисунке 1.10 показан энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектр этого образца.

Таблица 1.11 – Элементный анализ твёрдых частиц дымовых газов ТЭЦ до системы очистки

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)											
Элементы, все результаты в весовых %											
Область	**O**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Fe**	Итог
Область 1	49,95	0,51	0,54	15,14	27,99	0,14	0,98	1,54	0,74	2,45	100,00
Область 2	49,97	0,49	0,47	13,63	29,41	0,19	0,95	1,85	0,60	2,44	100,00
Область 3	48,91	0,49	0,51	14,42	29,26	0,32	0,89	1,45	0,75	3,00	100,00
Среднее	**49,61**	**0,50**	**0,51**	**14,40**	**28,89**	**0,22**	**0,94**	**1,61**	**0,70**	**2,63**	100,00

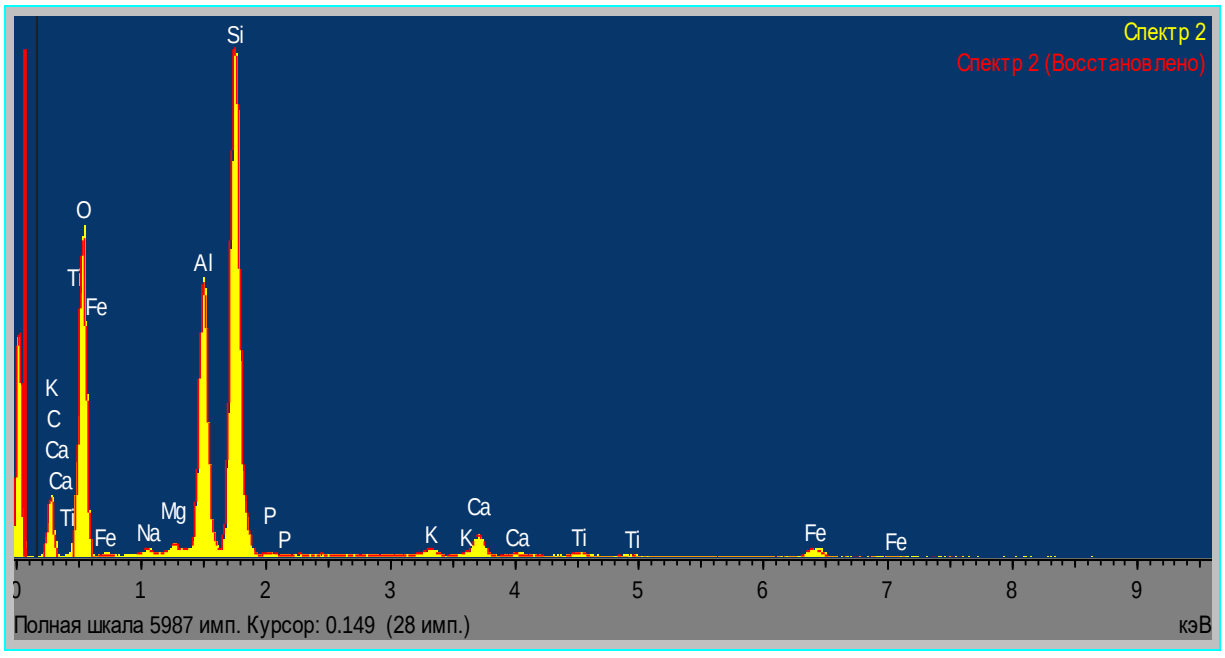
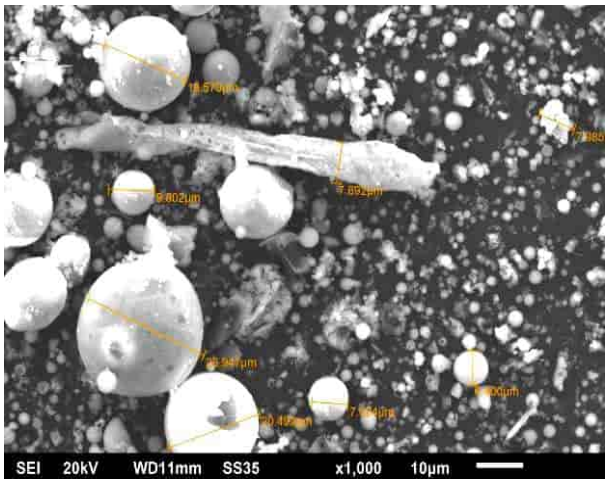
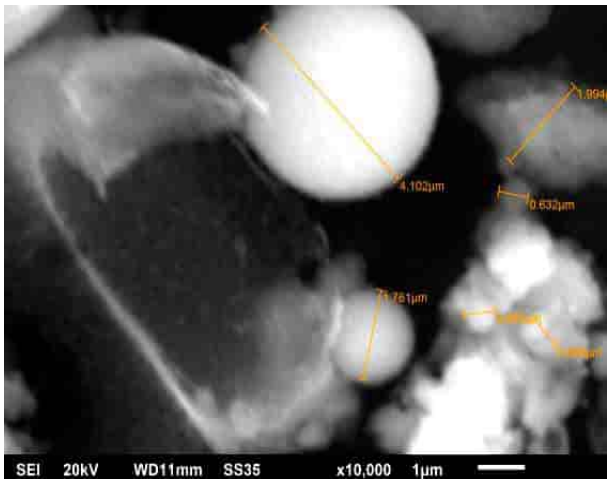


Рисунок 1.10 –- Рентгенофлуоресцентный спектр образца твёрдых частиц дымовых газов (до системы очистки) ТЭЦ

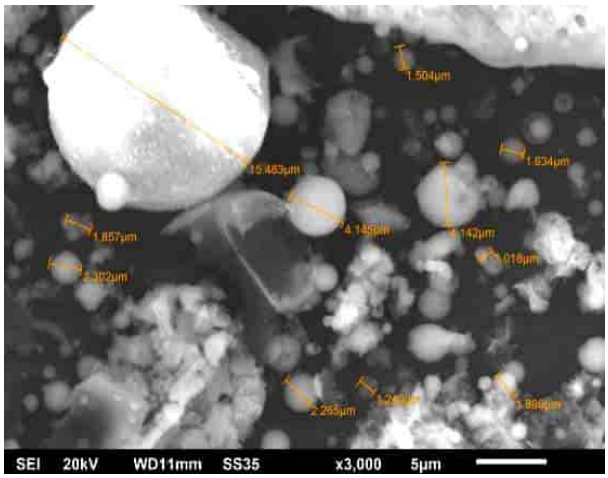
На рисунке 1.11 приведены микрофотографии образца твёрдых частиц дымовых газов ТЭЦ до системы очистки при разном увеличении.



а



в



б

а – 1000 раз; б – 3000 раз; в – 10000 раз

Рисунок 1.11 – Микрофотографии образца твёрдых частиц дымовых газов ТЭЦ до системы очистки при разном увеличении

Данные, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.11), позволяют утверждать, что размеры дымовых частиц находятся в интервале от нескольких долей до нескольких десятков мкм. Помимо этого, в образце также присутствуют микросферы размером от десятых долей до 40 мкм.

Далее, проводились исследования «летучей золы», которая образуется после прохождения размолотого угля через форсунки горелок. В таблице 1.12 приведён элементный состав образца твёрдых частиц «летучей золы» ТЭЦ до системы очистки, а на рисунке 1.12 показан энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектр этого образца.

Таблица 1.12 – Элементный анализ образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ до системы очистки

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)											
Элементы, все результаты в весовых %											
Область	**O**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Fe**	Итог
Область 1	48,66	0,67	0,45	13,72	31,34	0,23	0,85	1,32	0,86	1,89	100,00
Область 2	48,22	0,58	0,42	14,76	29,10	0,23	1,06	1,33	0,79	3,51	100,00
Область 3	48,99	0,51	0,39	14,66	30,32	0,18	0,82	1,09	0,69	2,36	100,00
Среднее	**48,62**	**0,58**	**0,42**	**14,38**	**30,25**	**0,21**	**0,91**	**1,25**	**0,78**	**2,59**	100,00

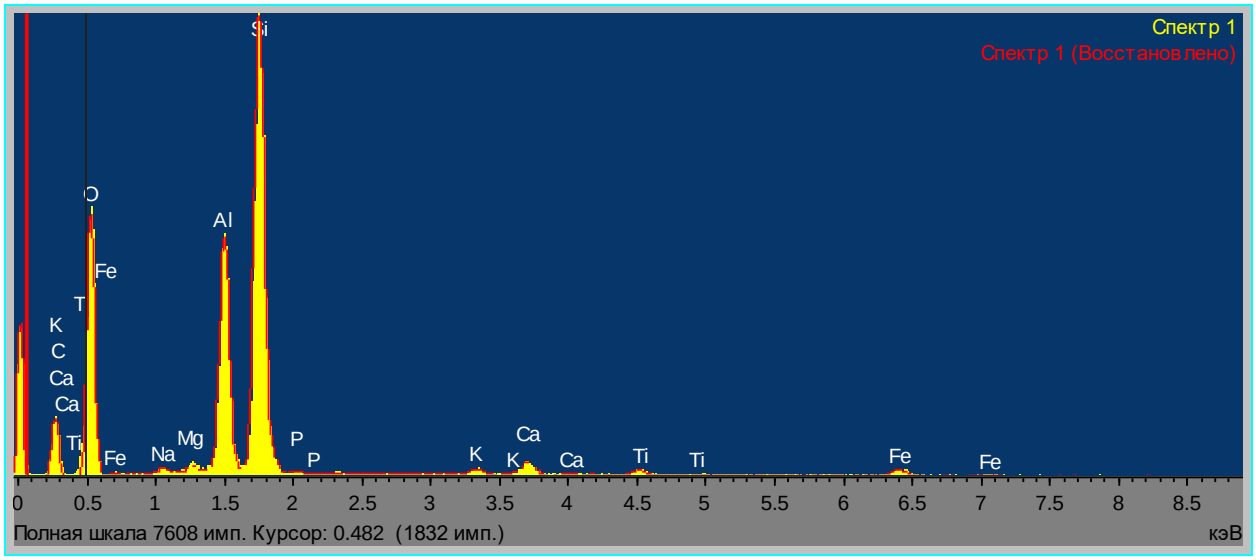
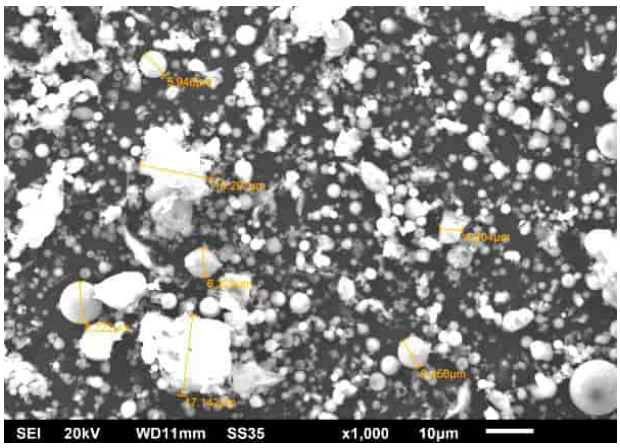


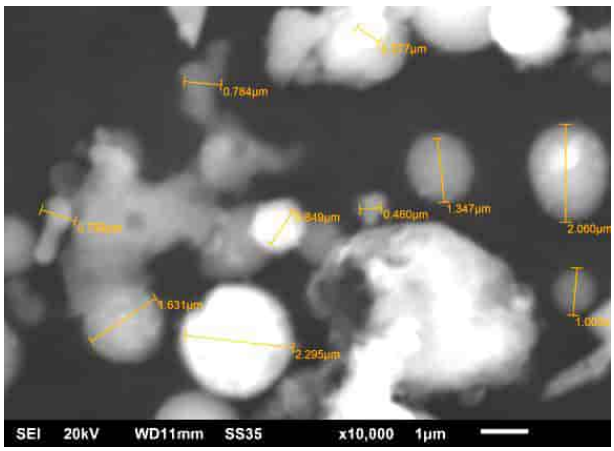
Рисунок 1.12 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца твёрдых частиц дымовых газов частиц «летучей золы» ТЭЦ до системы очистки

На рисунке 1.13 приведены микрофотографии образца твёрдых дымовых частиц «летучей золы» ТЭЦ до системы очистки при разном увеличении. Данные, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.13), позволяют утверждать, что размеры твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» находятся в интервале от десятых долей до ~ 20 мкм. В образце присутствуют микросферы размером от десятых долей до ~ 10 мкм.

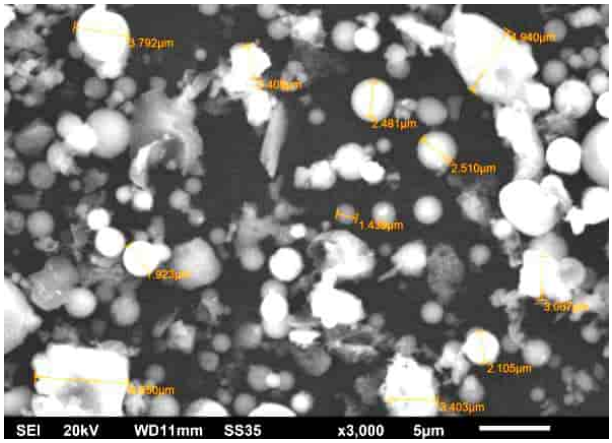
Следовательно, твёрдые частицы дымовых газов «летучей золы» имеют существенно меньшие размеры, чем твёрдые частицы дымовых газов без предварительного помола твёрдого топлива. Необходимо отметить, что в перспективе, обнаруженные микросферы, возможно, будет использовать как тепло- и звукоизоляционные материалы.



а



в



б

а – 1000 раз; б – 3000 раз; в – 10000 раз

Рисунок 1.13 – Микрофотографии образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ до системы очистки при разном увеличении

1.3.3.2 Компонентный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность после прохождения жидкостной системы очистки

В таблице 1.13 приведён элементный состав образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки на жидкостном скруббере, в то время как на рисунке 1.14 показан энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектр этого образца.

Таблица 1.13 – Элементный состав образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)							
Элементы, все результаты в весовых %							
Область	**O**	**Al**	**Si**	**S**	**Ca**	**Fe**	Итог
Область 1	46,84	2,39	3,97	0,36	45,79	0,64	100,00
Область 2	47,02	2,43	3,97	0,39	45,82	0,36	100,00
Область 3	46,37	1,94	4,27	0,39	46,12	0,91	100,00
Среднее	**46,74**	**2,25**	**4,07**	**0,38**	**45,91**	**0,64**	100,00

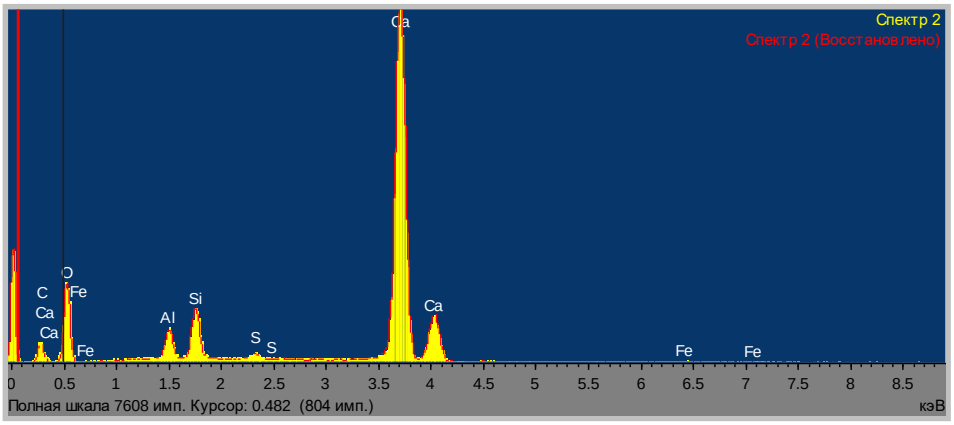
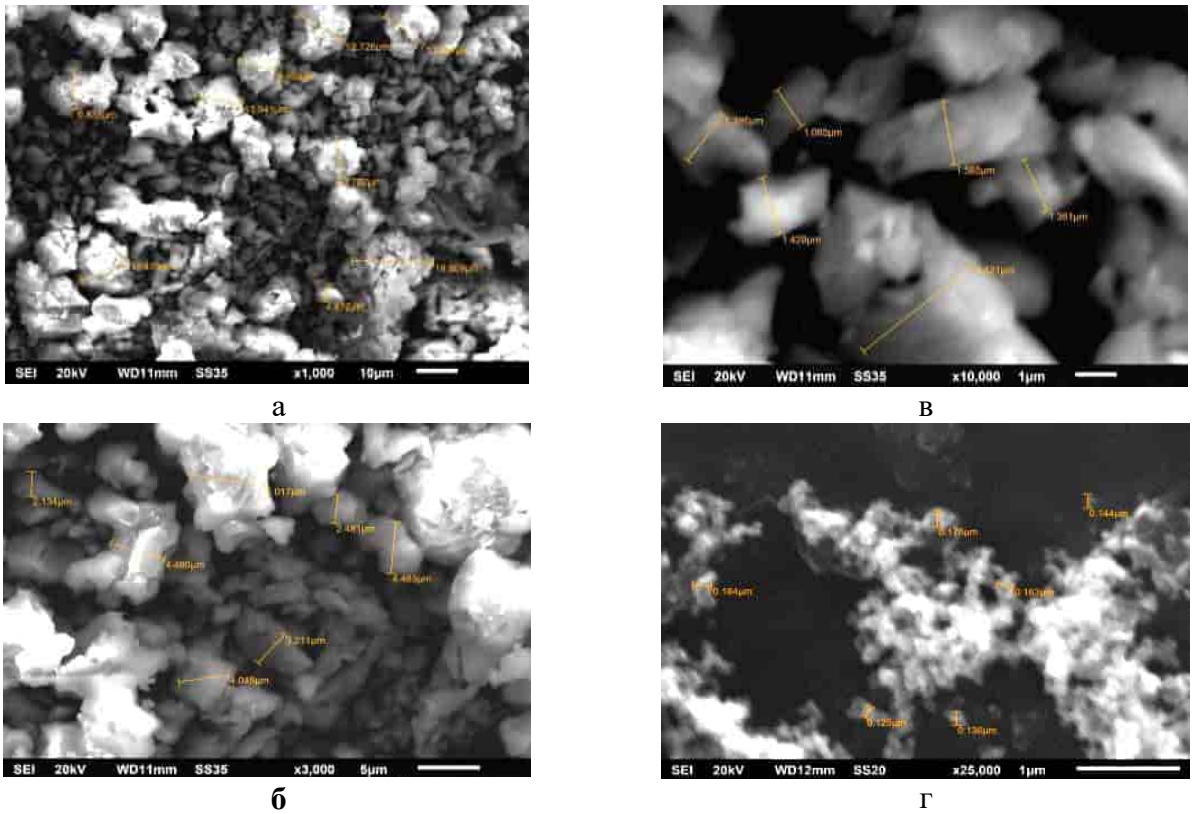


Рисунок 1.14 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки

На рисунке 1.15 приведены микрофотографии образца твёрдых дымовых частиц «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки при разном увеличении. Микросфер в образце не обнаружено (рисунок 1.15). Размеры частиц находятся в пределах 0,13–13 мкм.

На рисунках 1.16 и 1.17 показаны энергодисперсионный спектр и микрофотографии при разном увеличении образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки и прокаливания для удаления «недожога», соответственно, а в таблице 1.14 приведён элементный состав этого образца.



а в

б г

а – 1000 раз; б – 3000 раз; в – 10000 раз; г – 25000 раз

Рисунок 1.15 – Микрофотографии образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки при разном увеличении

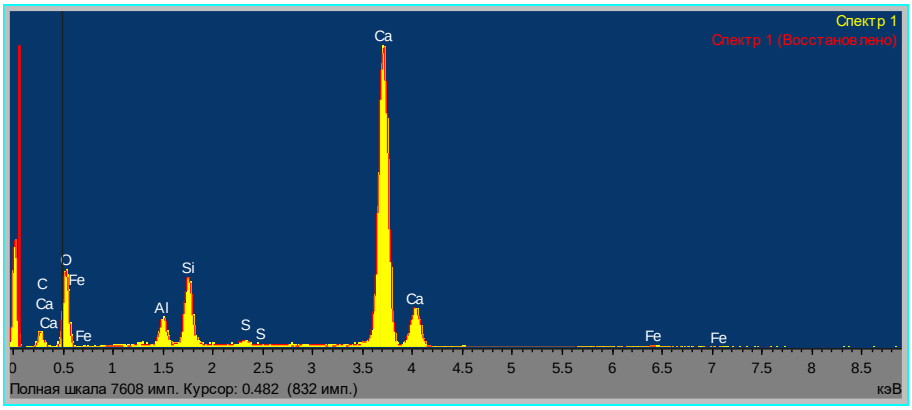
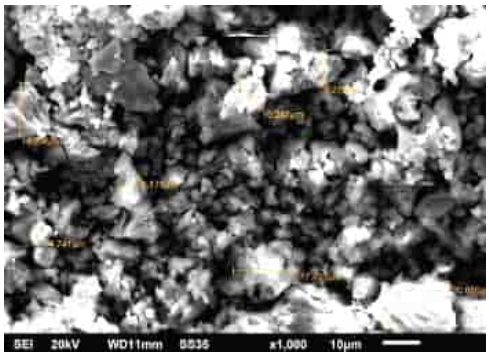
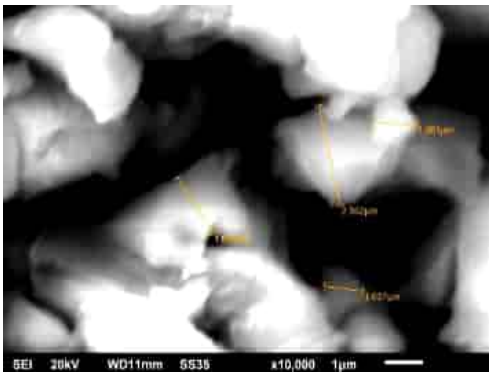


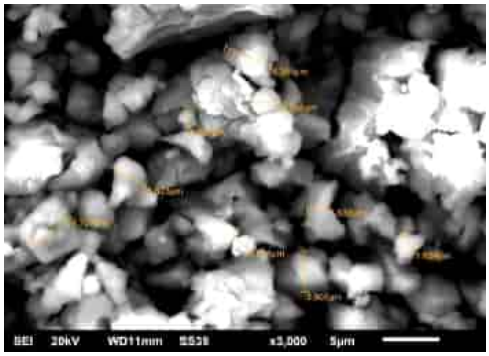
Рисунок 1.16 – Рентгенофлуоресцентный спектр образца твёрдых частиц «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки и прокаливания для удаления «недожога»



а



в



б

а – 1000 раз; б – 3000 раз; в – 10000 раз

Рисунок 1.17 – Микрофотографии образца твёрдых частиц дымовых газов «летучей золы» ТЭЦ после системы очистки и прокаливания для удаления «недожога» при разном увеличении

Таблица 1.14 – Элементный анализ твёрдых частиц «летучей золы» ТЭЦ после жидкостной системы очистки и прокаливания для удаления «недожога»

Параметры обработки: Выполнен анализ всех элементов (Нормализован)							
Элементы, все результаты в весовых %							
Область	**O**	**Al**	**Si**	**S**	**Ca**	**Fe**	Итог
Область 1	47,96	2,54	6,03	0,48	42,29	0,71	100,00
Область 2	47,47	1,94	4,63	0,37	44,96	0,64	100,00
Область 3	48,11	2,21	4,63	0,40	44,06	0,60	100,00
Среднее	**47,85**	**2,23**	**5,09**	**0,41**	**43,77**	**0,65**	100,00

Микросфер в образце (рисунок 1.17) не обнаружено. Размеры частиц находятся в пределах 1–20 мкм.

Исходя из данных, изложенных в разделе 1.3, можно сделать несколько промежуточных выводов:

1. Сравнение данных, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунки 1.11; 1.13; 11,15; 1.17), показывает, что при прохождении системы очистки происходит разрушение микросфер, а размеры микрочастиц несколько уменьшаются.

2. Из сравнения данных таблиц 1.8–1.10 следует, что после процесса предварительной очистки отходящих дымовых газов в отложениях на стенках поверхности скруббера (таблица 1.9) и в щелочном растворе из ванны скруббера после отделения осадка и упаривания (таблица 1.10) резко возрастает содержание серы и хлора по сравнению с тем их содержанием, которое наблюдалось до очистки (таблица 1.8). Следовательно, система предварительной очистки отходящих дымовых газов эффективна и по отношению к хлорсодержащим компонентам.

3. При использовании реальных дымовых газов (таблицы 1.12–1.14), так же, как наблюдалось для модельных дымовых газов (таблицы 1.8–1.10), после прохождения системы жидкостной очистки в «отходах» происходит существенное увеличение содержания элементов, входящих в состав компонентов подлежащих утилизации.

4. Система предварительной жидкостной очистки (на основе скрубберов) дымовых газов тепловых устройств, работающих на ископаемом топливе, показала высокую эффективность по отношению к кислым компонентам. Анализ данных, приведённых в таблице 1.7, показывает, что в системе очистки (скруббер мокрого типа с щелочным реагентом) происходит полное поглощение из дымовых газов кислых компонентов, таких как диоксиды азота и серы, а содержание CO, NO, NO_x снижается на 60–70%, в то время как для CO_2 это происходит менее чем на половину, как наименее кислотного.

Следовательно:

- система предварительной очистки отходящих дымовых газов на основе жидкостных скрубберов эффективна и по отношению к хлорсодержащим компонентам;
- для более полной утилизации CO, NO, NO_x, необходим подбор температурных режимов, состава реагентов, а также использование модулей на основе каталитических систем.

1.4 Модули каталитической нейтрализации

В процессах очистки отходящих газов промышленных производств от различных органических продуктов неполного окисления (метан и другие углеводороды, монооксид углерода, сажа, бензпирен, альдегид и т.п.) широкое применение находят методы, основанные на использовании различных каталитически активных композиций [1, 2]. Преимуществом

использования каталитического метода очистки является то, что в процессе эксплуатации не требуется дополнительных реагентов для поглощения и энергетических затрат. Среди таких каталитических систем высокую активность в реакциях глубокого окисления проявляют благородные металлы (Pt, Pd, Rh) [1–4], а также композиции на основе оксидов металлов переменной валентности [1, 2, 4, 5].

1.4.1 Платиносодержащие каталитические модули

Были проведены экспериментальные исследования физико-химических свойств платиносодержащих каталитически активных фаз, блоков нейтрализаторов, а также факторов, влияющих на их активность, и работы по установлению закономерностей протекания химических процессов.

1.4.1.1 Подбор и испытания каталитически активных фаз

Нанесённые платиносодержащие активные фазы с различными добавками широко используются в окислительных процессах, и в частности, могут применяться на металлических нейтрализаторах [1–3, 6]. В [7, 8] показано значение состава и структуры платиносодержащих комплексов на поверхности оксида алюминия.

В связи с этим был произведён подбор и испытания каталитически активных фаз на основе Pt-Al-композитов при варьировании содержания металлов при окислении метана как одного из вредных компонентов отходящих дымовых газов.

Были синтезированы и испытаны образцы с варьированием содержания Pt в интервале 0,2–1,0% масс. Температура изменялась в интервале 50–650 °C, объемная скорость составляла 50000 $ч^{-1}$. Газовая смесь готовилась путем введения в смеситель метана из баллона и сжатого воздуха из линии. Соотношение метан : воздух составляло 1 : 40.

Найдено, что начиная с содержания Pt, равного ~ 0,5% масс., активность каталитической фазы выходит на плато. Дальнейшее увеличение содержания платины не имеет практического смысла (рисунок 1.18).

Характеристикой активности блочного катализатора служила степень превращения (α) метана, определяемая из выражения:

$$\alpha = (C_{исх} - C_{кон}) / C_{исх} \cdot 100\ \%, \qquad (1.3)$$

где $C_{исх}$ и $C_{кон}$ – соответственно исходная и конечная концентрации реагента (метана) в объеме пробы. Анализ продуктов проводился на стенде газохроматографическим методом.

Для приготовления металлического блочного носителя нарезалась жаростойкая фольга из фехраля марки Х15Ю5 толщиной 50 мкм расчетной длины и ширины. Фольгу гофрировали, на гладкую фольгу накладывали гофрированную ленту и сворачивали их вместе в цилиндрический блок.

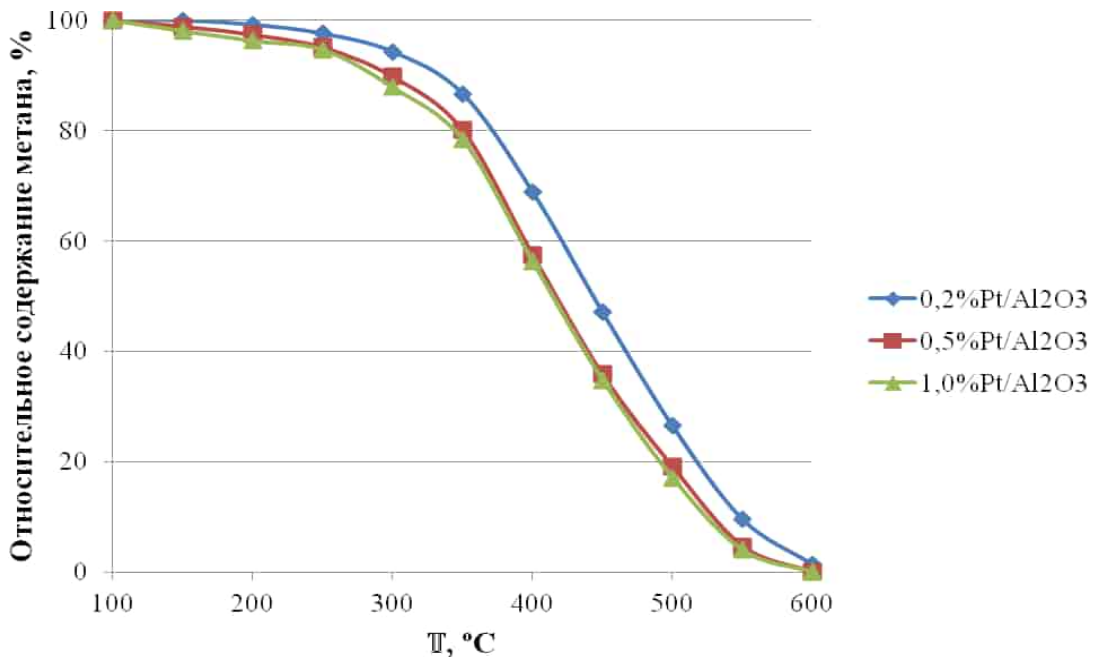


Рисунок 1.18 – Температурные зависимости конверсии метана в воздухе (соотношение метан : воздух = 1 : 40) на катализаторах с различным содержанием платины

Для увеличения удельной поверхности катализатора на металлический каркас блока наносится вторичный носитель на основе оксида алюминия. Вторичный носитель представляет собой суспензию, содержащую соли алюминия, контролируемую по трем параметрам: pH, вязкости и содержанию твердой фазы. Металлические блочные носители полностью погружали в суспензию до прекращения выделения пузырьков воздуха, затем помещали в центрифугу, где удалялись излишки суспензии. После этого пропитанные суспензией блочные носители помещали в муфельную печь для сушки при 150 °C в течение 2 часов с последующей термообработкой при 600 °C в течение 4 часов. При этом происходило разложение солей, входящих в суспензию, и формировался оксид алюминия требуемой структуры (γ-Al_2O_3) [7, 8]. Количество вторичного носителя контролировали весовым методом, при необходимости процесс нанесения вторичного носителя повторяли. Нанесенный вторичный носитель обладал высокой адгезионной способностью к металлической фольге.

На приготовленный носитель наносили платину путем пропитки из водных растворов платинохлористоводородной кислоты H_2PtCl_6 с различным содержанием хлора. Активную фазу наносили методом пропитки по влагоемкости. Влагоемкость носителей составляла 1,0–1,1 мл раствора на 3 г металлического блока со вторичным носителем. Пропитанные блоки подвергали сушке при 150 °C в течение 2 часов с последующей термообработкой при 500 °C в течение 4 часов.

На рисунке 1.19 и в таблице 1.15 приведены результаты испытаний блочных металлических катализаторов в реакции полного окисления метана. Анализ газа проводили хроматографическим методом.

Как следует из полученных данных, уменьшение содержания хлора в исходной платинохлористоводородной кислоте (ПХВК) до Pt/Cl = 1/4 значительно снижает активность катализатора в реакции глубокого окисления метана, тогда как при соотношении Pt/Cl = 1/6 (стехиометрическое) или равном 1/10 (избыточное содержание хлора) активность катализатора примерно одинакова и существенно выше, чем для катализатора, полученного из ПХВК при недостатке хлора относительно стехиометрического соотношения в H_2PtCl_6.



Рисунок 1.19 – Температурные зависимости конверсии метана в воздухе (1 : 40) на катализаторах 0,5% Pt/Al_2O_3 с различным содержанием хлора

Таблица 1.15 – Температурные зависимости конверсии метана в воздухе (1 : 40) на катализаторах с различным содержанием хлора

T, °C	Относительное содержание метана, %		
	Pt/Cl–1/4	Pt/Cl–1/6	Pt/Cl–1/10
50	100	100	100
100	100	100	100
150	100	98,9	99,1
200	100	97,4	97,8
250	98,8	95,1	94,3
300	96,3	89,8	88,3
350	93	80,1	81,6
400	87,3	57,5	59,2
450	74,1	35,8	33,4
500	51,1	19,1	18,5
550	14,3	4,7	5,7
600	0	0	0

Важно отметить, что избыток HCl со стехиометрическим и сверхстехиометрическим соотношением хлора к платине в ПХВК (от 1/6 до 1/10) не ухудшил каталитическую активность блока в реакции окисления метана кислородом воздуха.

Эта работа была проведена в связи с тем, что, хотя производитель гарантирует точный вес ПХВК в упаковке и содержание в нем платины, равное, 38,17%, на практике значения соотношения Pt/Cl не прописаны. В то же время это соотношение является важным параметром, от которого зависит структура молекулы ПХВК. Структура молекулы ПХВК, в свою очередь, влияет на активность каталитической фазы.

Для контроля состава растворов использовалась энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия. В качестве эталона сравнения был взят раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ по ГОСТ. Сравнение содержания хлора в растворе товарного препарата (ОАО «Аурат») и раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ по ГОСТ показало уменьшение в первом соотношения Pt/Cl на 2,1 единицы, то есть соотношение в нем Pt/Cl равно не 1/6, как должно быть, а 1/3,9 или ~ 1/4. При добавлении в раствор ПХВК от ОАО «Аурат» HCl до нормального соотношения Pt/Cl = 1/6, спектры эталонного раствора и испытуемого стали идентичны. Нами был приготовлен раствор из ПХВК ОАО «Аурат», где дополнительно на 1 моль уже ранее скорректированного введением HCl ПХВК было добавлено еще 4 моль HCl. На основе полученных растворов приготовлено 3 катализатора с содержанием платины 0,1% масс. Pt в пересчете на массу блока, с маркировкой Pt/Cl–1/4, Pt/Cl–1/6 и Pt/Cl–1/10, т.е. соответственно с недостатком 2 атомов хлора в молекуле ПХВК, со стехиометрическим соотношением в ПХВК и с избытком 4 моль HCl на 1 моль ПХВК. Полученные результаты показали высокую значимость содержания хлора в молекуле ПХВК при образовании активных центров платины с носителем. При их недостатке активность катализатора теряется, тогда как избыток хлора не дезактивирует катализатор. В то же время, необходимо учитывать, что при большом избытке HCl может пострадать как вторичный носитель на основе оксида алюминия, так и исходный фехраль.

Таким образом, было установлено влияние добавок модификаторов, в частности, соляной кислоты, а также температуры первоначальной обработки на воздухе на исходные компоненты каталитических нейтрализаторов. При атомарном соотношении Pt/Cl = 1/4 каталитическая фаза обладает наименьшей активностью. Активность достигает максимальных значений при соотношении Pt/Cl = 1/6 и в дальнейшем остаётся постоянной. Увеличение температуры сверх 550–600 °C приводит к спеканию каталитической фазы и, как следствие, уменьшению активности.

В результате проведённых работ в АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» был разработан технологический регламент приготовления модулей каталитических нейтрализаторов отходящих дымовых газов промышленных предприятий, содержащих активную фазу на основе платины. Технологический регламент предусматривает несколько этапов.

Этап 1 – Металлический носитель.

В качестве металлического (первичного) носителя используется фехралевая лента Х15Ю5 толщиной 50 мкм. Фольга подвергается гофрированию, которое осуществлялось с помощью валиков диаметром 50 мм и длиной 250 мм. Затем на гладкую фольгу накладывается гофрированная лента и обе полоски сворачиваются в цилиндрический блок. После этого, концы фольги отрезаются и привариваются к цилиндрическому блоку с помощью контактной сварки. Готовый блочный носитель имеет 25 ячеек на 1 $см^2$. Металлический блок должен иметь ровный темно-серый матовый цвет, без прогаров и нарушений первоначальной формы.

Этап 2 – Обработка металлического носителя.

Вначале проводится прокаливание блока в печи в окислительной атмосфере (при поступлении воздуха) с целью оксидирования поверхности в течение 12 часов при 950 °С до достижения привеса блока 0,5–1,0 % мас. При этом происходит миграция атомов Al к поверхности ленты с последующим окислением Al до Al_2O_3. Образующийся на поверхности оксид алюминия необходим для повышения адгезии промежуточного покрытия к поверхности стальной фольги.

Затем металлические блоки окунаются на 1–2 минуты в изопропиловый спирт и просушиваются в печи при 60–70 °С в течении 1–2 часов до полного высыхания. Для увеличения адгезии вторичного носителя к металлической поверхности блока исходный блок подвергается фосфатированию путем окунания в раствор состава: фосфорная кислота 33%, этанол 8%, бутанол 1%, гидрохинон 0,1%, вода до 100% до полного удаления воздушных пузырьков из каналов в блоке. Влажный блок помещается на 15–20 минут в печь при 500–550 °С. После остывания до комнатной температуры блок готов для нанесения вторичного носителя.

Этап 3 – Приготовление суспензии.

Состав суспензии на 100 г:

Псевдобемит AlOOH – 15 г.

Нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – 1 г.

Нитрат церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – 7 г.

Азотная кислота концентрированная HNO_3 – 0.9 мл.

Вода – 75 мл.

В подготовленную емкость заливается вода, прибавляется последовательно азотная кислота, нитрат алюминия, нитрат церия и бемит. После добавления каждого компонента суспензия тщательно перемешивается. Далее проводится фильтрация с последующим отстоем суспензии в течение 24 часов.

Этап 4 – Нанесение суспензии на металлический блок.

Металлические блочные носители полностью погружаются в суспензию до прекращения выделения пузырьков воздуха. Затем проводилось удаление излишков суспензии в центрифуге или на вибростоле (в зависимости от размера блоков и назначения катализаторов) и сушка при 30–90 °С в течение суток. После этого пропитанные суспензией блочные

носители помещаются в электрическую печь для сушки при 150 °С в течение 2 часов с последующей термообработкой при 500 °С. При этом происходит разложение солей, входящих в суспензию, и формирование требуемой структуры оксида алюминия. Маленькие блоки прокаливают 1–2 часа, большие блоки – в течение 7–8 часов. Далее процесс повторяется до привеса 20%, затем образцы прокаливаются при 650 °С в течение 3 ч.

Этап 5 – Приготовление растворов солей и пропитка блоков.

Раствор, содержащий платину в виде $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ готовится непосредственно перед пропиткой путем смешения расчетного количества раствора с дистиллированной водой.

Катализаторы готовятся методом пропитки блочных носителей водными растворами H_2PtCl_6 с последующим высушиванием при комнатной температуре и далее при 150 °С в течение 2 часов.

Этап 6 – Термообработка катализаторов.

Термообработка катализаторов ведется при 350 и 500 °С с разложением солей до оксидов и последующим восстановлением оксидов до металлического состояния при обработке водородом. Содержание Pt в катализаторах составляет 0,1 % масс.

После приготовления каталитических блоков по описанному технологическому регламенту проводились их испытания. Результаты приведены в таблице 1.16. Аналитический контроль за образующимися в ходе процесса испытаний катализаторов продуктами в газовой и жидкой фазах осуществлялся газохроматографическим методом.

Содержание активного элемента – платины – в каталитическом блоке составляло 0,1 % масс. от веса блока со вторичным носителем. В пилотную установку загружали по 2 блока с одинаковым числом каналов. Суммарная масса пары с одинаковым числом каналов составляла соответственно 165,93 г (6 каналов на 1 $см^2$), 235,31 г (25 каналов на 1 $см^2$) и 402,17 г (70 каналов на 1 $см^2$). Следовательно, средняя концентрация платины на поверхности блоков была примерно одинаковой, в то время как абсолютное количество Pt изменялась в зависимости от числа каналов на 1 $см^2$ (массы блоков) более чем в 2 раза.

Во время испытаний проводились замеры состава дымовых газов при различных режимах работы каталитического блока (температура газов и скорость потока). Перед каждым измерением блок выдерживался в токе дымовых газов в течение 15 минут при заданной температуре и скорости потока газа для установления равновесия между газовой средой и поверхностью катализатора. Углеводородов C_xH_y в исходных дымовых газах не было зарегистрировано.

Исследование зависимости активности катализаторов от температуры показало, что с увеличением температуры от 200 до 450 °С степень превращения при объемной скорости 20000 $ч^{-1}$ на катализаторах увеличивается. Наибольшую степень превращения CO в CO_2 показали блоки с большим числом каналов. Так, при 200 °С степень превращения при уменьшении объемной скорости от 150000 до 20000 $ч^{-1}$ увеличивалась от 90,1

до 98,6%. Для образцов со средним и малым числом каналов эти результаты соответственно изменялись от 57,1 до 96,3% и от 46,2 до 87,1%. При 250 °С на образцах с малым и средним размером каналов проскок СО не наблюдался, на образцах с крупным размером каналов при этой температуре в зависимости от расхода газов степень превращения росла от 82,1 до 100%.

Выше этой температуры степень превращения СО на всех исследованных катализаторах составляла 100%. При варьировании объемной скорости от 20000 до 150000 $ч^{-1}$ на всех исследованных катализаторах наблюдалось плавное увеличение степени превращения СО в CO_2 с уменьшением расхода газов. Уменьшение объемной скорости от 150000 до 20000 $ч^{-1}$ эквивалентно увеличению времени контакта с поверхностью катализатора, что благоприятствует протеканию процесса окисления [1, 2].

Схожие закономерности в изменении степени превращения SO_2 наблюдались при варьировании температуры дымовых газов от 300 до 450 °С, т.е. при увеличении температуры увеличивалась степень превращения (таблица 1.16). В интервале от 200 до 250 °С на каталитических блоках с малым и средним числом каналов имела место обратная зависимость степени превращения SO_2 в SO_3, т.е. с увеличением температуры степень превращения уменьшалась. Поскольку диоксид серы относится к кислым газам и в топочных газах с парами воды образует сернистую кислоту H_2SO_3, обладающую сильным сродством к оксиду алюминия γ-Al_2O_3 (вторичный носитель) [9, 10], такой характер зависимости, возможно, связан с уменьшением содержания SO_2 в потоке газов после прохождения через слой катализатора. Это уменьшение может происходить за счет адсорбции SO_2 на вторичном носителе, особенно при низких температурах, а не за счет окисления SO_2 в SO_3 кислородом воздуха [10]. С увеличением же температуры, вероятно, происходит обратная десорбция SO_2 с поверхности носителя в газовую фазу, что и наблюдалось в виде уменьшения степени превращения. Начиная с 300 °С, процесс происходит за счет окисления SO_2 в SO_3 кислородом воздуха, а доля уменьшения содержания диоксида серы за счет адсорбции на носителе существенно падает с ростом температуры.

На катализаторе с большим числом каналов участок с уменьшением степени превращения в области 200–250 °С не наблюдается, по-видимому, по причине высокой активности катализатора уже при 200 °С. Она достигает в зависимости от скорости потока газов от 85,2 до 100%. На этом фоне проследить влияние адсорбционной составляющей на уменьшение концентрации диоксида серы не представляется возможным.

Таблица 1.16 – Данные пилотных испытаний по обезвреживанию токсичных выбросов дымовых газов на каталитических модулях с различным числом каналов на 1 см^2 и скоростью потока, приведенные к степени превращения компонентов

Состав дымового газа до и после катализатора	Температура, °С	Содержание токсичных компонентов и динамика их изменения									
		NO_2		NO		CO		SO_2		CO_2	O_2
		мг/м^3	Степень превращения NO в NO_2, %	мг/м^3	Степень превращения, %	мг/м^3	Степень превращения, %	мг/м^3	Степень превращения, %	%	%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Каталитический модуль с числом каналов 25 на см (среднее число каналов)											
Скорость потока, 150000 ч$^{-1}$											
До	200	11		30		28		75		4,6	14,9
После		13	6,7	26	13,1	12	57,1	11	85,3	4,5	15,1
До	250	4		37		19		89		4,8	14,6
После		2	-5,4	35	5,4	0	100	57	36,0	4,9	14,5
До	300	1		36		37		94		4,6	14,6
После		4	8,3	33	8,3	0	100	64	31,9	4,6	14,8
До	350	0		36		108		90		4,4	14,5
После		3	8,3	34	5,6	0	100	43	52,2	4,5	14,6
До	400	0		37		96		84		4,4	14,5
После		9	24,3	28	24,3	0	100	19	77,4	4,4	14,7
До	450	3		38		112		184		4,6	14,2
После		18	39,5	25	34,2	0	100	34	81,5	4,6	14,1
Скорость потока, 120000 ч$^{-1}$											
До	200	9		29		33		81		4,6	15,5
После		15	21,4	26	10,3	6	81,8	23	71,6	4,6	15,3
До	250	3		35		17		87		4,7	14,6
После		2	-2,9	34	2,9	0	100	61	30,0	4,8	14,7
До	300	0		37		49		96		4,5	14,7
После		3	8,1	35	5,4	0	100	69	28,1	4,6	14,6

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
До	400	0		37		106		91		4,4	14,6
После		8	21,6	29	21,6	0	100	27	70,3	4,4	14,5
До	450	4		37		105		204		4,6	14,2
После		15	29,7	27	27,0	0	100	52	74,5	4,5	14,1
Скорость потока, 100000 $ч^{-1}$											
До	200	8		29		28		79		4,5	14,9
После		9	3,4	28	3,4	4	85,7	32	59,5	4,5	15,1
До	250	1		36		20		92		4,5	14,7
После		2	2,8	35	2,8	0	100	72	21,7	4,5	14,7
До	300	0		35		86		89		4,3	14,6
После		2	5,7	33	5,7	0	100	63	29,2	4,3	14,5
До	350	0		37		142		80		4,6	14,4
После		4	10,8	33	10,8	0	100	28	65,0	4,6	14,4
До	400	0		36		117		105		4,4	14,5
После		8	22,2	29	19,4	0	100	22	79,0	4,5	14,5
До	450	4		36		71		179		4,6	14,1
После		16	33,3	26	27,8	0	100	43	76,0	4,6	14,2
Скорость потока, 80000 $ч^{-1}$											
До	200	8		30		37		87		4,4	14,8
После		8	0,0	30	0,0	3	91,9	42	51,7	4,5	14,9
До	250	0		36		22		90		4,5	14,7
После		0	0,0	36	0,0	0	100	71	21,1	4,6	14,8
До	300	0		36		99		91		4,5	14,5
После		0	0,0	35	2,8	0	100	64	29,7	4,4	14,5
До	350	0		36		149		77		4,6	14,5
После		3	8,3	33	8,3	0	100	32	58,4	4,5	14,4
До	400	0		37		124		117		4,4	14,6
После		9	24,3	29	21,6	0	100	34	70,9	4,4	14,7

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
До	450	5		37		64		152		4,7	14,0
После		20	40,5	23	37,8	0	100	41	73,0	4,7	13,9
Скорость потока, 50000 ч$^{-1}$											
До	200	8		31		31		90		4,3	15,2
После		7	-3,2	30	3,2	2	93,5	39	56,7	4,2	15,3
До	250	1		36		23		93		4,4	14,6
После		3	5,6	34	5,6	0	100	70	24,7	4,5	14,6
До	300	0		36		115		93		4,5	14,7
После		2	5,6	34	5,6	0	100	62	33,3	4,4	14,7
До	350	0		29		147		74		4,5	14,6
После		5	17,2	24	17,2	0	100	23	68,9	4,5	14,6
До	400	2		36		136		141		4,4	14,5
После		9	19,4	30	16,7	0	100	45	68,1	4,4	14,5
До	450	3		39		24		112		4,6	14,2
После		17	35,9	23	41,0	0	100	23	79,5	4,6	14,3
Скорость потока, 20000 ч$^{-1}$											
До	200	5		30		27		85		4,4	14,8
После		4	-3,3	30	0,0	1	96,3	39	54,1	4,4	15,0
До	250	0		37		25		95		4,4	14,5
После		2	5,4	35	5,4	0	100	73	23,2	4,5	14,5
До	300	0		36		126		91		4,5	14,7
После		3	8,3	33	8,3	0	100	64	29,7	4,4	14,8
До	350	0		26		125		74		4,4	14,6
После		3	11,5	23	11,5	0	100	31	58,1	4,4	14,5
До	400	3		36		183		157		4,5	14,7
После		8	13,9	31	13,9	0	100	44	72,0	4,5	14,6
До	450	3		38		19		125		4,3	14,1
После		21	47,4	22	42,1	0	100	27	78,4	4,4	14,1

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Каталитический модуль с числом каналов 6 на 1 см^2 (малое число каналов)											
Скорость потока, 150000 ч$^{-1}$											
До	200	1		36		39		81		4,8	14,4
После		5	11,1	32	11,1	21	46,2	42	48,1	4,7	14,5
До	250	0		35		67		97		4,5	14,3
После		6	17,1	30	14,3	12	82,1	70	27,8	4,4	14,4
До	300	0		37		94		99		4,4	14,7
После		2	5,4	34	8,1	0	100	67	32,3	4,5	14,6
До	350	0		32		118		93		4,2	14,9
После		4	12,5	28	12,5	0	100	61	34,4	4,3	15,0
До	400	0		35		87		92		4,3	14,4
После		6	17,1	29	17,1	0	100	53	42,3	4,3	14,3
До	450	0		36		51		100		4,5	14,3
После		7	19,4	28	22,2	0	100	39	61,0	4,5	14,3
Скорость потока, 120000 ч$^{-1}$											
До	200	1		36		43		96		4,4	14,4
После		6	13,9	30	16,7	14	67,4	59	38,5	4,4	14,3
До	250	0		35		81		94		4,3	14,5
После		4	11,4	32	8,6	4	95,1	73	22,3	4,3	14,4
До	300	0		37		126		101		4,4	14,8
После		2	5,4	35	5,4	0	100	74	26,7	4,4	14,6
До	350	0		36		92		92		4,3	14,4
После		1	2,8	35	2,8	0	100	65	29,3	4,4	14,3
До	400	0		36		107		89		4,5	14,2
После		7	19,4	29	19,4	0	100	56	37,1	4,5	14,2
До	450	0		35		63		82		4,4	14,3
После		6	17,1	31	11,4	0	100	43	47,6	4,4	14,2

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Скорость потока, 100000 $ч^{-1}$											
До	200	2		34		56		100		4,5	14,4
После		4	5,9	32	5,9	15	73,2	61	39,0	4,5	14,3
До	250	0		36		62		97		4,4	14,7
После		5	13,9	31	13,9	1	98,4	68	29,9	4,5	14,6
До	300	0		36		89		93		4,2	14,7
После		1	2,8	35	2,8	0	100	71	23,7	4,3	14,5
До	350	0		35		110		89		4,3	14,4
После		5	14,3	30	14,3	0	100	62	30,3	4,3	14,4
До	400	0		36		102		94		4,4	14,2
После		4	11,1	31	13,9	0	100	50	46,8	4,5	14,1
До	450	0		36		57		84		4,6	14,2
После		4	11,1	31	13,9	0	100	30	64,3	4,6	14,2
Скорость потока, 80000 $ч^{-1}$											
До	200	2		34		33		98		4,3	14,4
После		4	5,9	32	5,9	5	84,8	69	29,6	4,4	14,4
До	250	0		36		74		94		4,5	14,8
После		3	8,3	33	8,3	7	90,5	70	25,5	4,5	14,7
До	300	0		36		128		92		4,2	14,6
После		1	2,8	34	5,6	0	100	68	26,1	4,3	14,6
До	350	0		36		131		87		4,4	14,5
После		3	8,3	32	11,1	0	100	57	34,5	4,4	14,4
До	400	0		36		106		92		4,5	14,5
После		4	11,1	32	11,1	0	100	54	41,3	4,5	14,4
До	450	0		36		69		82		4,5	14,3
После		3	8,3	33	8,3	0	100	33	59,8	4,5	14,2

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Скорость потока, 50000 $ч^{-1}$											
До	200	2		35		67		101		4,5	14,3
После		5	8,6	31	11,4	7	89,6	65	35,6	4,5	14,4
До	250	0		36		41		95		4,4	14,5
После		3	8,3	33	8,3	0	100	58	61,1	4,3	14,3
До	300	0		35		93		90		4,3	14,5
После		2	5,7	34	2,9	0	100	63	30,0	4,4	14,4
До	350	0		35		104		93		4,4	14,4
После		3	8,6	31	11,4	0	100	54	41,9	4,5	14,2
До	400	0		35		118		93		4,6	14,3
После		4	11,4	31	11,4	0	100	42	54,8	4,6	14,1
До	450	0		37		77		79		4,6	14,2
После		5	13,5	31	16,2	0	100	27	65,8	4,6	14,0
Скорость потока, 20000 $ч^{-1}$											
До	200	3		36		62		103		4,3	14,3
После		4	2,8	33	8,3	8	87,1	67	34,9	4,2	14,3
До	250	0		36		81		96		4,3	14,7
После		2	5,6	34	5,6	0	100	70	27,1	4,3	14,5
До	300	0		36		98		91		4,3	14,9
После		1	2,8	35	2,8	0	100	67	26,4	4,2	15,0
До	350	0		36		114		93		4,3	14,5
После		6	16,7	29	19,4	0	100	61	34,4	4,3	14,6
До	400	0		36		77		89		4,5	14,3
После		5	13,9	31	13,9	0	100	48	46,1	4,6	14,3
До	450	0		36		56		76		4,5	14,2
После		7	19,4	29	19,4	0	100	24	68,4	4,5	14,1

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Каталитический модуль с числом каналов 70 на 1 см^2 (большое число каналов)											
Скорость потока, 150000 ч$^{-1}$											
До	200	0		32		91		62		4,2	15,1
После		0	0	32	0	9	90,1	7	88,7	4,2	15,0
До	250	0		34		83		68		4,1	14,9
После		3	8,8	30	11,8	0	100	4	94,1	4,1	14,8
До	300	0		32		106		62		3,9	15,3
После		10	31,3	22	31,3	0	100	4	93,5	3,9	15,3
До	350	0		34		94		94		4,1	14,9
После		11	32,4	23	32,4	0	100	3	96,8	4,1	14,8
До	400	0		33		78		83		4,1	14,6
После		15	45,5	18	45,5	0	100	5	94,0	4,1	14,5
До	450	0		36		36		126		4,5	12,5
После		11	30,6	25	26,5	0	100	5	96,0	4,4	12,5
Скорость потока, 120000 ч$^{-1}$											
До	200	0		32		67		64		3,9	15,3
После		0	0	31	3,1	5	92,5	14	78,1	4,0	15,1
До	250	0		34		59		71		4,0	15,2
После		4	11,8	30	11,8	0	100	7	90,1	4,0	15,0
До	300	0		32		92		61		4,1	14,7
После		7	21,9	25	21,9	0	100	5	91,8	4,1	14,6
До	350	0		33		89		95		4,0	15,0
После		8	24,2	26	21,2	0	100	4	95,8	4,1	14,9
До	400	0		35		73		122		4,2	14,1
После		9	25,7	25	28,6	0	100	3	97,5	4,2	14,2
До	450	0		36		41		147		4,5	12,7
После		10	27,8	24	33,3	0	100	4	97,3	4,6	12,5

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Скорость потока, 100000 $ч^{-1}$											
До	200	0		30		77		66		3,9	15,2
После		1	3,3	29	3,3	6	92,2	5	92,4	3,9	15,0
До	250	0		34		63		84		4,0	14,7
После		7	20,6	28	17,6	0	100	4	95,2	4,1	14,6
До	300	0		31		84		67		4,0	15,2
После		8	25,8	22	29,0	0	100	3	95,5	3,9	15,2
До	350	0		33		97		92		4,0	14,9
После		8	24,2	25	24,2	0	100	2	97,8	4,0	15,0
До	400	0		35		112		120		4,2	13,9
После		12	34,3	22	37,1	0	100	6	95,0	4,2	14,0
До	450	0		37		45		155		4,5	12,7
После		5	13,5	31	16,2	0	100	4	97,4	4,5	12,6
Скорость потока, 80000 $ч^{-1}$											
До	200	0		30		57		61		4,0	14,8
После		0	0	29	3,3	2	96,5	9	85,2	4,0	14,9
До	250	0		35		70		69		4,2	14,9
После		9	25,7	25	28,6	0	100	6	91,3	4,1	14,8
До	300	0		33		94		81		3,9	15,1
После		6	18,2	27	18,2	0	100	0	100	3,9	15,0
До	350	0		33		86		103		4,0	14,9
После		9	27,3	24	27,3	0	100	7	93,2	4,1	14,8
До	400	0		36		72		162		4,3	13,4
После		7	19,4	29	19,4	0	100	4	97,5	4,3	13,6
До	450	0		33		33		174		4,5	12,6
После		6	18,2	26	21,2	0	100	3	98,3	4,5	12,5

Продолжение таблицы 1.16

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Скорость потока, 50000 ч$^{-1}$											
До	200	0		30		60		63		3,9	15,3
После		2	6,7	28	6,7	0	100	0	100	3,8	15,3
До	250	0		33		79		82		3,9	15,2
После		7	21,2	26	21,2	0	100	0	100	4,0	14,9
До	300	0		33		86		77		4,0	15,0
После		5	15,2	27	18,2	0	100	2	97,4	4,0	14,8
До	350	0		33		101		68		4,0	14,9
После		7	21,2	27	18,2	0	100	0	100	4,1	14,9
До	400	0		36		64		188		4,4	12,9
После		5	13,9	30	16,7	0	100	3	98,4	4,5	12,7
До	450	0		34		51		122		4,6	12,1
После		2	5,9	32	13,5	0	100	1	99,2	4,6	12,1
Скорость потока, 20000 ч$^{-1}$											
До	200	0		32		72		69		4,0	14,8
После		0	0	31	3,1	1	98,6	3	95,7	3,9	14,9
До	250	0		32		65		61		3,9	15,0
После		5	15,6	28	12,5	0	100	4	93,4	4,0	15,0
До	300	0		32		81		94		3,9	15,1
После		4	12,5	27	15,6	0	100	1	98,9	3,9	15,1
До	350	0		34		109		69		4,0	14,9
После		6	17,6	28	17,6	0	100	0	100	3,9	14,8
До	400	0		36		93		166		4,5	12,6
После		4	11,1	32	11,1	0	100	0	100	4,5	12,5
До	450	0		34		47		143		4,6	12,3
После		0	0	32	5,9	0	100	0	100	4,6	12,2

По активности в реакции окисления диоксида серы при 350 °С и скорости 150000 $ч^{-1}$ катализаторы располагаются в ряд с малым (34,4%), средним (52,2%) и большим числом каналов (96,8%), т.е. антибатно их размерам (таблица 1.16). Особенностью реакции окисления SO_2 в SO_3 является отсутствие зависимости степени превращения от объемной скорости газового потока во всей исследованной области (20000–150000 $ч^{-1}$). При одной и той же температуре степень превращения не зависит от скорости потока, что связано с сильной адсорбцией диоксида серы на поверхности катализатора.

Если для окисления CO важна скорость поступления его из газовой фазы на каталитические центры, то в случае молекулы SO_2 на поверхности носителя с большей скоростью, чем скорость реакции, образуются более прочные соединения, которые затем окисляются до SO_3 [10]. Следовательно, если для окисления CO важна скорость подачи газа к катализатору, поскольку скорость реакции на каталитическом центре существенно выше, чем скорость диффузии (т.е. массопереноса является лимитирующей стадией), то в случае SO_2 его концентрация на поверхности за счет быстрой адсорбции носителем всегда достаточна для проведения реакции, а скорость процесса лимитируется только активностью самого центра и увеличивается с ростом температуры реакции.

Иначе ведет себя монооксид азота NO в реакции окисления кислородом воздуха в дымовых газах. Как следует из таблицы 1.16, степень превращения NO в NO_2 в некоторых случаях проходит через максимум при 350–400 °С ввиду обратимости реакции NO с кислородом воздуха [11]:

$$2\,NO + O_2 \leftrightarrow 2NO_2. \qquad (1.4)$$

В случае с NO необходимо рассмотреть поведение каждого каталитического блока по отдельности. На блоках с большим числом каналов (таблица 1.16), реакция начинается при 250 °С и проходит через максимум на всех скоростях газового потока при 350–400 °С. Максимальная степень превращения достигает 45,5% при объемной скорости 150000 $ч^{-1}$. С увеличением скорости потока газов на таком блоке наблюдается максимальная степень превращения NO в NO_2. С уменьшением объемной скорости до 20000 $ч^{-1}$ при 450 °С она падает до нуля.

На блоке со средним числом каналов при увеличении температуры экстремальной зависимости не наблюдается, а происходит постоянный рост степени превращения до температуры 450 °С включительно (таблица 1.16). Максимумы активности для такого блока составляют 40,5 и 47,4% при объемной скорости 80000 и 20000 $ч^{-1}$ и температуре 450 °С.

Для блоков с малым числом каналов (большое сечение каналов) (таблица 1.16) окисление NO происходит по тем же закономерностями, что на блоках со средним числом каналов, но максимальные степени превращения достигают величины в 19,4% при 400–450 °С и объемных скоростях 20000, 120000 и 150000 $ч^{-1}$.

Можно предположить, что уменьшение поверхности катализатора при переходе от среднего количества каналов к малому (уменьшение каталитической поверхности почти вдвое) приводит примерно к такому же уменьшению степени превращения NO в NO_2. Таким образом, при протекании обратимой реакции окисления молекул возникает множество дополнительных факторов, таких как время контакта, активность катализатора, влияние градиента температуры, в частности, за счет резкого охлаждения газового потока после прохождения зоны нагрева, по причине которого молекулы NO_2 не успевают вновь разложиться на NO и O_2 [11].

Для определения возможной длительности эксплуатации каталитических блоков были проведены их 28-суточные испытания. Испытывались каталитические блоки с средним количеством каналов при 400 °C и объемной скорости 100000 $ч^{-1}$. Полученные результаты свидетельствуют, что заметных отличий в каталитической активности блоков после испытаний по сравнению с исходными параметрами не происходило.

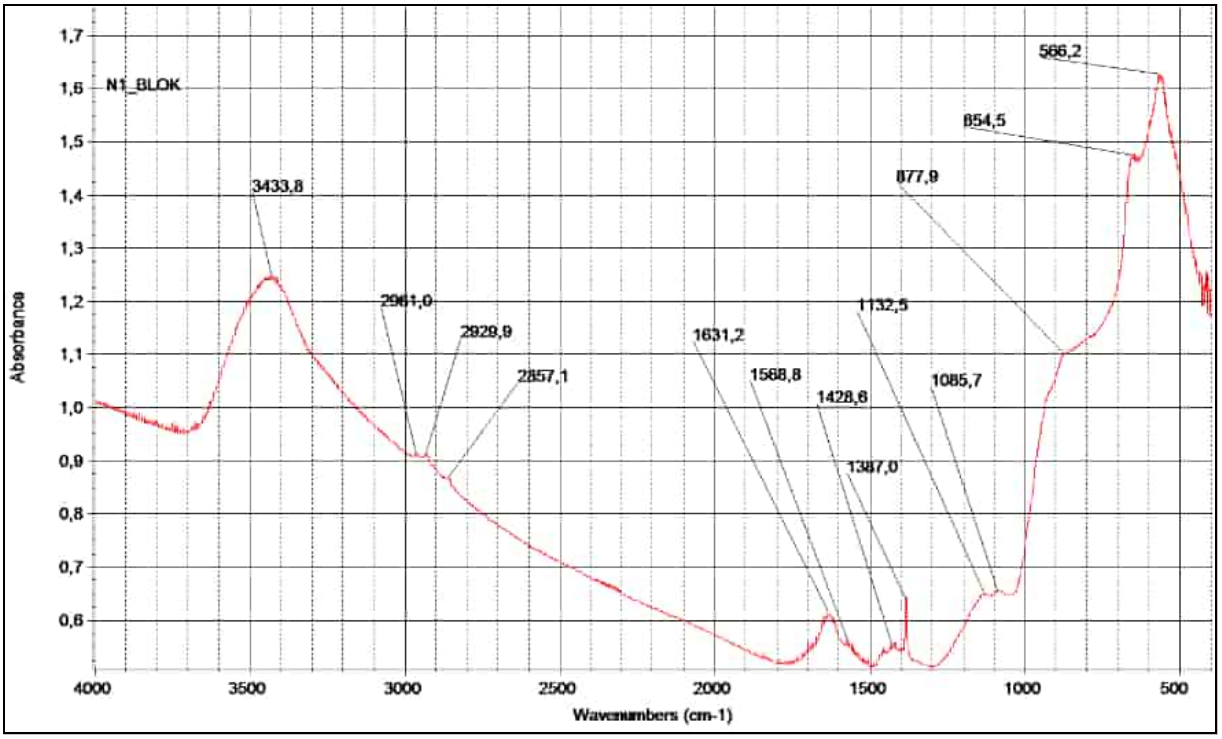
Далее, проводились сравнительные испытания трех алюмоплатиновых блоков с различным количеством каналов (малым, средним и большим) на 1 $см^2$. По итогам испытаний установлено, что чем меньше размер каналов (большее число на 1 $см^2$), тем выше степени превращения окисляемых компонентов. Однако при этом происходит существенный прирост сопротивления потоку газа. С другой стороны, увеличение температуры на 50–100 °C может уравнять активность катализатора с большим размером каналов и существенно снизить газодинамическое сопротивление потоку дымовых газов. Оптимальные рабочие температуры для блоков начинаются от 350 °C и выше. При этом, как правило, не наблюдалось сажеобразования, а активность каталитических блоков находилась на достаточно высоком уровне. При сажеобразовании блоки с большим размером каналов получают несомненное преимущество, так как их каналы гораздо трудней забиваются сажей и легко освобождаются от последней потоком дымового газа. Блоки с малым размером каналов более компактны и, если требования к сопротивлению газам не столь критичны, то, несомненно, они могут найти применение на компактных, в том числе, подвижных тепловых устройствах.

1.4.1.2 Исследование процесса отравления платиносодержащего катализатора парами серосодержащих соединений с последующей регенерацией

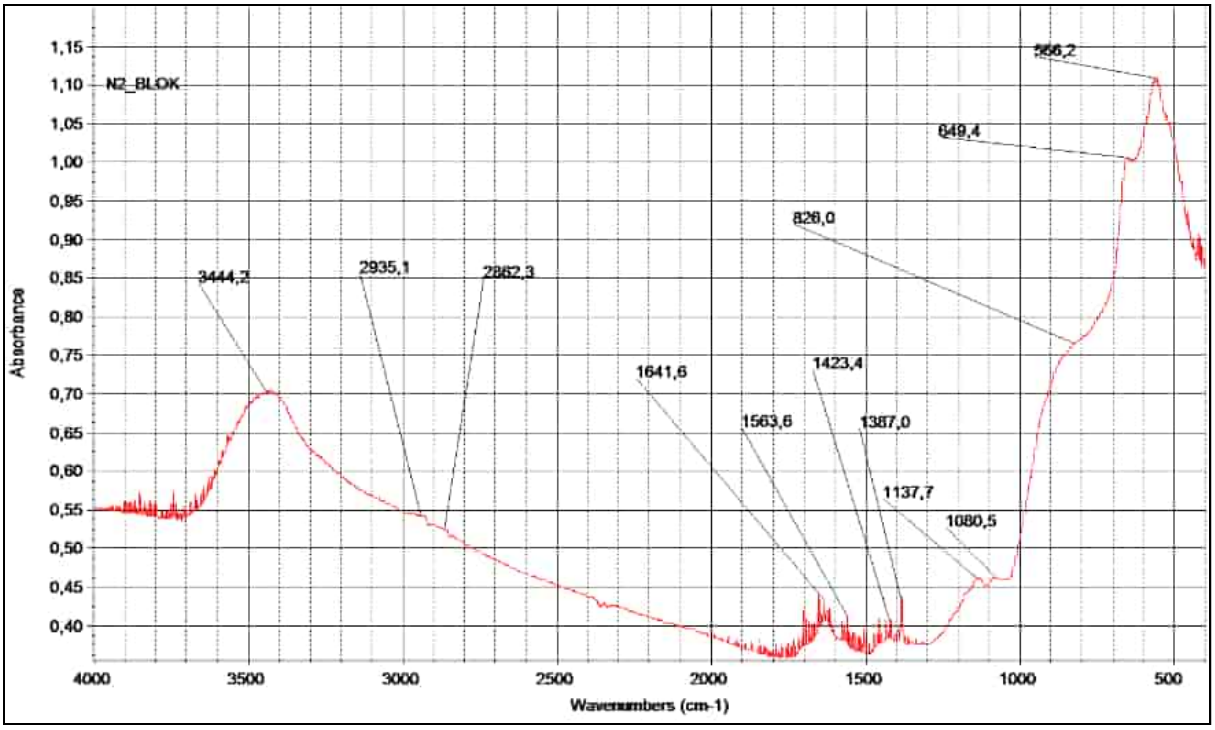
В [12] нами исследовался процесс отравления платиносодержащего катализатора серосодержащими соединениями с последующей регенерацией.

С помощью метода ИК-спектроскопии (рисунок 1.20) в «осернённой» каталитически активной фазе и после её регенерации в токе воздуха при 600 °C (в обоих случаях) было показало наличие в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для SO_4^{2-} (1130–1080, 680–610 $см^{-1}$), SO_3^{2-} (около 1100, 880–840 $см^{-1}$) и свободной серы (880–840, 650–600 $см^{-1}$). Кроме того, присутствие в ИК-спектрах полосы поглощения при 1300–1080 $см^{-1}$

однозначно указывает на наличие кислородсодержащих соединений серы в виде сульфатов и, вероятно, также сульфитов.



а



б

а – до регенерации; б – после регенерации

Рисунок 1.20 – ИК-спектры 0,1% Pt/Al_2O_3 катализатора до и после регенерации

Проведена оценка количества серы в каталитических нейтрализаторах до и после регенерации. В таблицах 1.17, 1.18 приведён интегральный и локальный элементный состав образцов.

Таблица 1.17 – Интегральный элементный состав 0,1% Pt/Al_2O_3 катализатора до и после регенерации

Элементы, вес.%													
O	Al	Si	S	Cl	V	Mn	Fe	Co	Ni	Ce	Pt	Mo	Итог
До регенерации													
27,90	10,94	0,11	1,09	0,12	0,79	8,78	0,60	33,91	3,55	9,71	0,98	1,53	100,00
После регенерации													
28,17	10,64	0,07	0,37	0,18	0,23	7,17	0,81	34,58	5,88	11,10	0,80	0,00	100,00

Таблица 1.18 – Локальный элементный состав 0,1% Pt/Al_2O_3 катализатора до и после регенерации

Область	Элементы, вес.%													
	O	Al	Si	S	Cl	V	Mn	Fe	Co	Ni	Ce	Pt	Mo	Итог
До регенерации														
1	25,28	0,21	0,07	0,51	0,10	0,00	0,19	0,00	62,83	10,15	0,65	0,00	0,00	100,00
2	32,54	27,64	0,07	10,59	0,13	11,07	1,09	0,00	5,97	0,37	10,54	0,00	0,00	100,00
3	23,42	0,71	0,06	0,06	0,25	0,00	27,06	1,21	41,06	0,00	1,63	4,54	0,00	100,00
4	30,59	11,57	0,08	0,06	0,18	0,00	4,40	0,00	9,41	0,00	42,18	1,53	0,00	100,00
5	20,92	6,72	0,08	0,09	0,21	0,00	8,04	0,06	14,65	0,60	47,10	1,53	0,00	100,00
Среднее	26,55	9,37	0,07	2,26	0,17	2,21	8,16	0,25	26,78	2,23	20,42	1,52	0,00	100,00
После регенерации														
1	23,44	0,84	0,08	0,00	0,04	31,70	0,40	0,06	0,83	0,00	0,00	0,56	42,05	100,00
2	24,12	21,92	0,00	0,17	0,23	0,00	7,95	0,06	12,49	0,00	32,60	0,45	0,00	100,00
3	38,88	25,63	0,03	0,07	0,10	0,00	0,07	0,02	14,92	6,18	14,10	0,00	0,00	100,00
4	9,91	5,03	0,06	0,14	0,16	0,00	21,35	0,06	34,52	0,00	27,93	0,82	0,00	100,00
5	24,92	8,45	0,12	0,12	0,40	0,00	9,24	0,05	14,43	0,00	38,38	3,90	0,00	100,00
Среднее	24,25	12,37	0,06	0,10	0,19	6,34	7,80	0,05	15,44	1,24	22,60	1,15	0,00	100,00
Примечание: Диаметр области сканирования ~ 1 мкм.														

Расположение областей сканирования при локальном элементном анализе нейтрализаторов показано на рисунках 1.21, 1.22.

Прежде всего, микрофотографии визуально показывают существенную неоднородность поверхности. Этот вывод подтверждают данные по элементному анализу, приведённые в таблицах 1.17, 1.18, поскольку в разных областях сканирования элементный состав заметно отличается. Таким образом, можно сделать вывод, что каталитически активные компоненты, включая легирующие добавки и модификаторы, располагаются по поверхности носителя неравномерно.

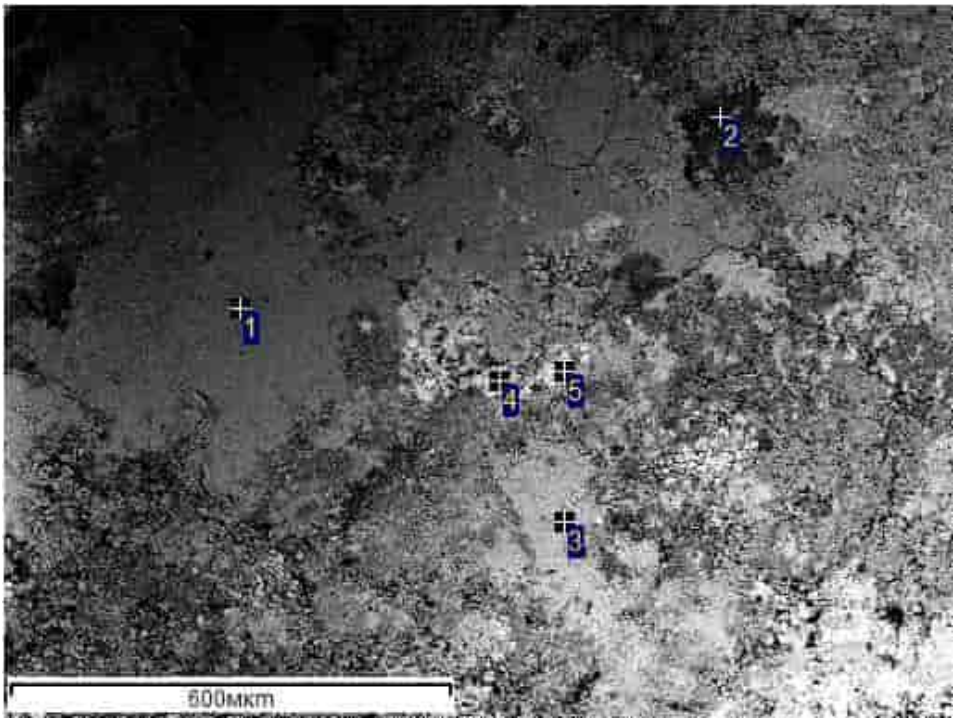


Рисунок 1.21 – Микрофотография поверхности катализатора 0,1% Pt/Al_2O_3 до регенерации с областями сканирования при локальном элементном анализе

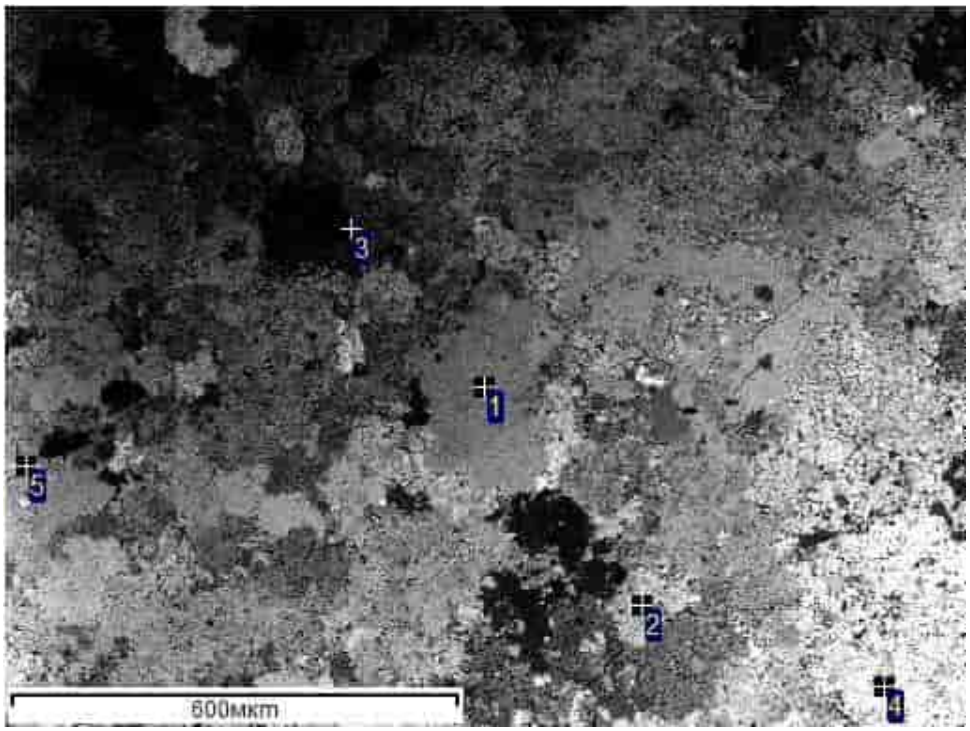


Рисунок 1.22 – Микрофотография поверхности катализатора 0,1% Pt/Al_2O_3 после регенерации с областями сканирования при локальном элементном анализе

Поскольку в работе исследовался процесс отравления катализатора парами серосодержащих соединений и вопросы, связанные с последующей его регенерацией, то наибольший интерес представляло содержание серы в

обоих образцах. Сравнение количества серы в осернённом и прокалённом на воздухе (регенерированном) после «осернения» образце показывает заметное уменьшение серы в катализаторе как при интегральном, так и при локальном способе анализа (таблицы 1.17, 1.18). При этом каталитический нейтрализатор в значительной степени восстанавливает свою активность.

На рисунке 4 приведены кривые окисления 2% пропан - воздушной смеси на 0,1% Pt/Al_2O_3 катализаторе при скорости потока 80000 $ч^{-1}$. Из рисунка 1.23 следует, в температурном интервале 200 – 300 °С активность регенерированного катализатора близка к активности исходного и значительно превосходит по этому параметру катализатор до регенерации.

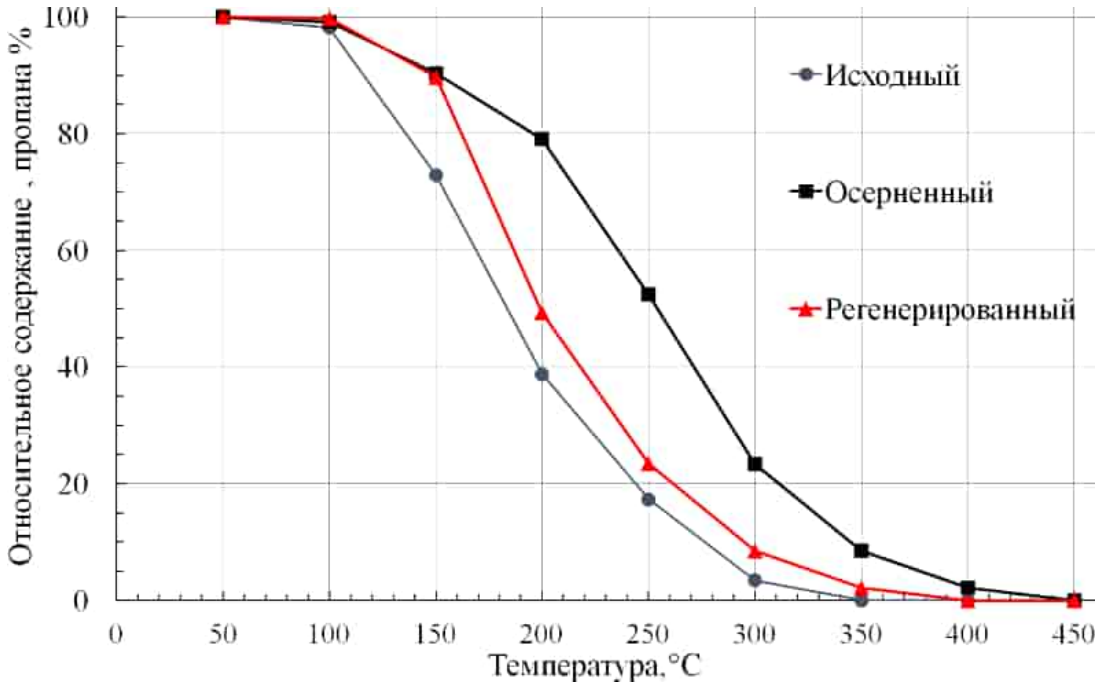


Рисунок 1.23 - Кривые окисления пропан-воздушной смеси (2% C_3H_8) на катализаторе 0,1% Pt/Al_2O_3

Таким образом, в результате проведённых исследований удалось показать, что в случае регенерации катализатора, «осернённого» соединениями серы, при прокаливании в токе воздуха при 600 °С происходит значительное уменьшение количества серы в катализаторе, т.е. её удаление, а сам катализатор способен восстанавливать свою активность.

Небольшая часть серы, оставшаяся в катализаторе, исходя из данных ИК-спектроскопии, вероятнее всего, является сульфатом алюминия, образованным при взаимодействии SO_2 с оксидом алюминия вторичного носителя. Для полного удаления серы необходимо восстанавливать катализатор в токе водорода при температуре ~ 500 °С [9, 10]. При этом сера из сульфатов будет удаляться в виде H_2S, а сульфат алюминия вновь перейдет в оксид. Эту операцию по восстановлению оксидов серы, вероятно, можно вести, минуя стадию окисления, но при этом будет сложнее удалять продукты органических уплотнений.

1.4.2 Определение термохимических характеристик газов и энергии их взаимодействия с активной фазой нейтрализатора на основе платины методами молекулярной механики и квантовой химии

Поскольку дымовые выхлопные газы могут содержать углеводороды, оксиды углерода, азота и серы, представлялось важным построить модели их взаимодействия с кластерами металлов каталитически активных фаз нейтрализаторов, в частности, платины. В перспективе, использование подобных моделей может существенно сократить время поиска оптимальных решений при экспериментальных исследованиях.

1.4.2.1 Расчеты моделей взаимодействия метана, оксидов углерода, азота и серы с моноатомным и двухатомным кластерами платины

Расчеты квантово-химических моделей, включающих атомы Pt, проводятся различными методами с разными наборами базисных функций. Так, например, в [13] для *транс*-оксима платины(II) структура и колебательные частоты были получены методами HF, MP2, а также чистым и гибридным методами DFT. В расчетах использованы базисы CEP-4G, CEP-31G, CEP-121G, LANL2DZ, LANL2MB, SDD. В частности, показано, что для *транс*-оксима платины(II) методы, лучшие по воспроизведению геометрии комплекса и по времени расчета отличаются от методов, обеспечивающих лучший уровень для воспроизведения колебательных частот.

В работе [13] для молекулы *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ расчет проведен с функционалом PW91. Базисный набор LANL08 ECP использован для атома Pt. Для остальных атомов использовались базисы 3-21G и 3-21G*. Определена конформация, соответствующая глобальному минимуму, имеющая симметрию C_{2v}, с атомами H, лежащими в координационной плоскости и направленными к атомам хлора.

В ЯМР-исследованиях [13] были получены химические сдвиги Δ^1H, $\Delta^{13}C$, $\Delta^{15}N$ хлоридных комплексов платинидов (II) (M = Pd, Pt) с метиловыми и фенильными производными 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина [LL = 4,4'-диметил-2 2'-бипиридин (dmbpy); 4,4'-дифенил-2,2'-бипиридин (dpbpy); 4,7-диметил-1,10-фенантролин (dmphen); 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (dpphen)], имеющих общую формулу $[M(LL)Cl_2]$. Экспериментальные химические сдвиги сравнивали с квантово-химическими, рассчитанными с помощью метода B3LYP/LanL2DZ + 6-31G** // B3LYP / LanL2DZ + 6-31G*, как в вакууме, так и в растворе ДМСО или ДМФА. Низкочастотные координационные сдвиги $\Delta^{15}N$, составляющие приблизительно 88–96 ppm для M = Pd и приблизительно 103-111 ppm для M = Pt, были связаны с уменьшением абсолютной величины парамагнитного вклада и увеличением диамагнитного члена в выражении для постоянного экранирования ^{15}N. Абсолютная величина $\Delta^{15}N$ увеличилась примерно на 15 ppm при переходе от Pd(II) к Pt(II) и примерно на 6–7 ppm после замены лиганда dmbpy на dmphen или dpbpy на dpphen. Высокочастотные координационные сдвиги Δ^1H

обсуждались в связи с изменениями диамагнитного вклада в постоянную экранирования ^{1}H.

Результаты расчетов комплексов нуль-валентной платины с пакетом программ G03-W обсуждались в [14]. Сравнение уровней химических моделей показало, что ни одна из моделей не дает одновременно геометрическую структуру и энергии, и эта ситуация не преодолевается с помощью более точной параметризации. В этой работе использовался уровень теории DFT с гибридным функционалом B3LYP Ли, Янга и Парра для оптимизации геометрии и метод MP2, с учетом электронной корреляции, – для расчета энергий. Были применены базовые наборы 6-31G (d) для легких элементов (H, C, N, O, F, P, S, C) и LanL2DZ с эффективным потенциалом ядра LanL2. Результаты использования DFT-методов с различными базисными наборами для расчетов металлических кластеров платины и иридия в состояниях с различной мультиплетностью (2S+1=2, 4, 6) проанализированы в работе [14]. Структуры основных состояний были рассчитаны методом B3LYP/LanL2DZ.

В настоящей работе для расчета моделей кластеров платины с «адсорбированными» молекулами метана, оксидов углерода, азота и серы был выбран метод функционала матрицы плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP. Наборы базисных функций генерировались отдельно для атомов платины и атомов 1-3 периодов. Для H, C, N, O, S для корректного воспроизведения межмолекулярных взаимодействий выбран базисный набор 6-311++G(D,P); для атомов платины выбран базис LanL2DZ с псевдопотенциалом LanL2DZ. Все расчеты проводились с полной оптимизацией геометрии и вычислением спектров колебательных частот.

Геометрическая структура моделей адсорбции газов на атоме платины, полученная при оптимизации геометрии, приведена на рисунках 1.24, 1.25.

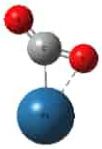
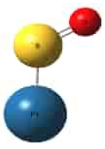
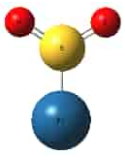
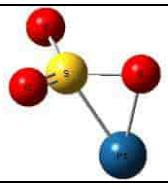
					
Pt – CH_4 (–17,21)	Pt – CO (–80,14)	Pt – CO_2 (–16,86)	Pt – SO (–94,65)	Pt – SO_2 (–48,36)	Pt – SO_3 (–43,50)

Рисунок 1.24 – Результаты оптимизации геометрии одноатомных кластеров платины с «адсорбированными» молекулами метана, оксидов углерода, серы и электронные вклады в энергии образования комплексов (ккал/моль)

Из рисунка 1.24 следует, что прочную химическую связь с атомом платины с энергией 80–95 ккал/моль образуют молекулы CO и SO. Более слабые связи образованы молекулами SO_2, SO_3 (43–48 ккал/моль), еще слабее взаимодействие с атомом платины – для CO_2 и CH_4 (16–17 ккал/моль). При взаимодействии атома платины с высшим оксидом азота N_2O_5 образуется четырех-координированный комплекс (рисунок 1.25) с электронным вкладом

в теплоту образования –108.05 ккал/моль. Оксиды NO, N_2O_3 и NO_2 образуют связь с атомом платины с электронной компонентой от 57 до 72 ккал/моль. Самое слабое взаимодействие с атомом платины испытывает молекула N_2O (порядка 10 ккал/моль)

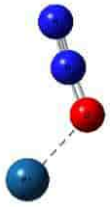
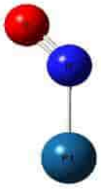
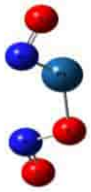
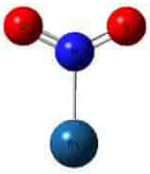
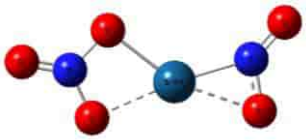
				
Pt – N_2O (–9,90)	Pt – NO (–63,31)	Pt – N_2O_3 (–71,97)	Pt – NO_2 (–57,68)	Pt – N_2O_5 (–108,05)

Рисунок 1.25 – Результаты оптимизации геометрии одноатомных кластеров платины с «адсорбированными» молекулами оксидов азота и электронные вклады в энергии образования комплексов (ккал/моль)

В таблицах 1.19, 1.20 приводятся значения частот валентных колебаний в комплексах, представленных на рисунках 1.24 и 1.25, соответствующие значения частот валентных колебаний, рассчитанные в целях сопоставления в рамках метода B3LYP/6-311++G(D,P) для свободных молекул, а также заряды на атомах по Малликену.

Таблица 1.19 – Результаты расчетов моделей адсорбции молекул, содержащих атомы H,C,O,S на атоме Pt

Кластер с адсорбатом	Частоты валентных колебаний в молекуле адсорбата, ν ($см^{-1}$)	Частоты валентных колебаний в свободной молекуле, ν ($см^{-1}$)	Заряды на атомах платины (qPt) и «адсорбата» (qH, qC, qO, qS) в долях заряда электрона (e)
Pt – CH_4	ν_{as} = 3175; ν_s = 3098 ν_{as}(Pt–H) = 2538 ν_s(Pt–H) = 2487 ν(Pt–C) = 348	ν_{as}(C–H) = 3128; 3128; 3128 ν_s (C–H) = 3023	qPt = –0,137; qC = –0,576 qH= 0,182; 0,197; 0,178; 0,156
Pt – CO	ν(C–O) = 2122 ν(Pt–C) = 590	ν(C-O) = 2211	qPt = +0,540; qC = –0,430 qO = –0,110
Pt – CO_2	ν_{as}(C–O) = 1999 ν_s(C–O) = 1140 ν (Pt–C) = 667	ν_{as}(C–O) = 2420 ν_s(C–O) = 1373	qPt = +0,306; qO = –0,146 qC = +0,105; qO = –0,265
Pt – SO	ν(S–O) = 1134 ν(Pt–S) = 478	ν(S–O) = 1117	qPt = –0,250; qS = +0,470 qO = –0,220
Pt – SO_2	ν_1(S–O) = 1297 ν_2(S–O) = 1121	ν_{as}(S–O) = 1310 ν_s(S–O) = 1131	qPt = –0,026; qS = +0,480 qO = –0,225; qO = –0,228
Pt – SO_3	ν_1(S–O) = 1297 ν_2(S–O) = 1129 ν_3(S–O) = 769	ν_{as}(S–O) = 1328 ν_{as}(S–O) = 1328 ν_s(S–O) = 1017	qPt = –0,023; qS= +0,588 qO = –0,123; –0,318; –0,124

При взаимодействии с метаном атом платины получает небольшой отрицательный заряд, т.е. перенос электронной плотности осуществляется от молекулы метана на атом платины. Взаимодействие с оксидами углерода приводит к окислению атома платины. При взаимодействии с оксидами серы на атоме платины также образуется небольшой отрицательный заряд, характеризующий небольшое восстановление атома платины, атом серы окисляется, отрицательный заряд на атоме кислорода увеличивается.

Расчет колебательных частот молекулы метана в газовой фазе на принятом уровне химического моделирования дает частоту трижды вырожденного асимметричного колебания ν_{as} = 3128 см$^{-1}$, и симметричного – ν_s = 3023 см$^{-1}$.

При взаимодействии с атомом платины вырождение снимается, два атома водорода образуют связи с атомом платины, в спектре колебаний появляется две полосы, форма колебания которых соответствует симметричным и асимметричным валентным колебаниям двух фрагментов Pt–H–C с частотами 2538 и 2487 см$^{-1}$. Частота валентного колебания CO при адсорбции изменяется от 2211 до 2122 см$^{-1}$, частоты валентных колебаний в молекуле CO_2 – от 2420 и 1373 см$^{-1}$ до 1999 и 1140 см$^{-1}$.

В молекулах SO_2 и SO_3 сдвиг полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям, осуществляется в низкочастотную область. В отличие от всех рассмотренных случаев частота валентного колебания в молекуле SO ν = 1117 см$^{-1}$ увеличивается при «адсорбции» до 1134 см$^{-1}$.

Таблица 1.20 – Результаты расчетов моделей адсорбции молекул, содержащих атомы N и O, на атоме Pt

Кластер с адсорбатом	Частоты валентных колебаний в молекуле адсорбата, ν (см$^{-1}$)	Частоты валентных колебаний в свободной молекуле, ν (см$^{-1}$)	Заряды на атомах платины (qPt) и «адсорбата» (qN, qO) в долях заряда электрона (e)
Pt – N_2O	ν(N–N) = 2290 ν(N–O) = 1191 ν(O–Pt) = 531; 265	ν(N–N) = 2342 ν(N–O) = 1325; δ = 581	qPt = –0.038; qO = –0.224; qN = –0.056; qN = +0.318
Pt – NO	ν(N–O) = 1780	ν(N–O) = 1980	qPt = +0.376; qO = 0.034; qN = –0.410
Pt – N_2O_3	ν(N–O) = 1733 ν(N–O) = 1638 ν(Pt–N, Pt–O) = 696 ν(N–O) = 629	ν(N–O) = 1946 ν(N–O) = 1710 ν(N–O) = 1371	qPt = +0.582; qO=–0.528 qO = +0.009; qN=+0.017; qN = –0.168; qO=+0.086
Pt – NO_2	ν_{as}(N–O) = 1538 ν_s(N–O) = 1387	ν_{as}(N–O) = 1703 ν_s(N–O) = 1392	qPt = +0.517; qO = –0.074; qO = –0.074; qN = –0.369
Pt – N_2O_5	ν (Pt–N, N–O)= 1708 ν (Pt–N, N–O)= 1687 ν (N–O) = 1195 ν (N–O) = 1173 ν $(NO_3)_s$ = 988	ν (N–O) = 1821 ν (N–O) = 1794 ν_s(N–O) = 1392 ν_{as}(N–O) = 1296 ν(O–N–O) = 887	qPt = +0.684; qO = –0.014; qO = –0.015; qN = –0.406; qO = –0.257; qN = +0.164; qO = +0.034; qO = –0.191

В модели Pt – N_2O при оптимизации геометрии найден минимум на поверхности потенциальной энергии, соответствующий образованию связи Pt–O. При этом заряд на атоме платины составляет –0.038 долей заряда электрона, таким образом, состояние платины близко к нуль-валентному. При взаимодействии с оксидами азота с более высокой степенью окисления осуществляется перенос электронной плотности с атома платины на адсорбированную молекулу.

Взаимодействие оксидов азота с атомом платины во всех рассмотренных случаях приводит к уменьшению частоты валентных колебаний. Так, в свободной молекуле N_2O частота валентных колебаний связей N=N и N–O, соответственно ν(N–N) = 2342 $см^{-1}$ и ν(N–O) = 1325 $см^{-1}$, уменьшается при взаимодействии с платиной до значений ν(N–N) = 2290 $см^{-1}$ и ν(N–O) = 1191 $см^{-1}$. Частоты двойных связей ν(N–O) также становятся меньше при взаимодействии с атомом платины. В молекуле NO ν(N–O) = 1980 $см^{-1}$ в свободном состоянии и ν(N–O) = 1780 $см^{-1}$; для N_2O_3 в свободном состоянии 1946 и 1710, в связанном – 1733 и 1638 $см^{-1}$; для NO_2 в свободном состоянии 1703 и 1392 $см^{-1}$, в связанном – 1538 и 1387 $см^{-1}$. В комплексе Pt – N_2O_5 при оптимизации остается две двойных связи NO, частота колебания которых составляет 1708 и 1687 $см^{-1}$; для свободной молекулы соответствующие значения составляют 1821 и 1794 $см^{-1}$.

Результаты расчета моделей, в которых молекулы исследуемых газов взаимодействуют с двухатомным кластером платины, представлены на рисунках 1.26 и 1.27, а значения частот и зарядов на атомах – в таблицах 1.21 и 1.22. Метан и CO_2 более прочно связаны с двухатомным кластером (31 и 24 ккал/моль), чем с одноатомным (порядка 17 ккал/моль). Мостиковые связи моно-, ди- и триоксида серы с кластером Pt2 приводят к большему вкладу электронной энергии в теплоту образования комплекса, тогда как молекуле CO оказывается выгоднее осуществлять связь с одним атомом платины.

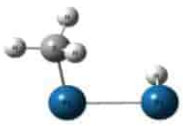
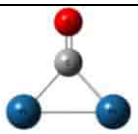
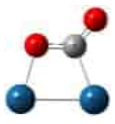
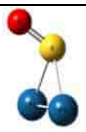
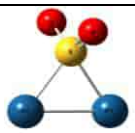
					
Pt2 – CH_4 (–31,4)	Pt2 – CO (–76,6)	Pt2 – CO_2 (–23,8)	Pt2 – SO (–106,26)	Pt2 – SO_2 (–51,67)	Pt2 – SO_3 (–58,18)

Рисунок 1.26 – Результаты оптимизации геометрии двухатомных кластеров платины с «адсорбированными» молекулами метана, оксидов углерода, серы и электронные вклады в энергии образования комплексов (ккал/моль)

При взаимодействии молекулы N_2O с двухатомным кластером платины найдены два минимума на поверхности потенциальной энергии, соответствующие геометрии комплексов, представленных на рисунках 1.27 а, б. Оба минимума существенно глубже (32 и 54 ккал/моль), чем минимум, найденный при оптимизации геометрии комплекса с одиночным атомом платины (10 ккал/моль). Молекулы NO и NO_2 «адсорбируются» на двух атомах платины, образуя мостиковые связи, причем энергия взаимодействия

отличается от энергии при адсорбции на одном атоме платины всего на несколько единиц ккал/моль. Молекулы оксидов с двумя атомами азота N_2O, N_2O_3 и N_2O_5 при адсорбции на двухатомном кластере могут образовывать (рисунки 1.27 б, г, е) по две молекулы оксидов с одним атомом азота.

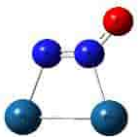
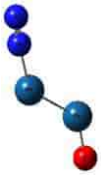
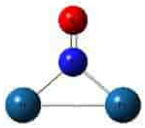
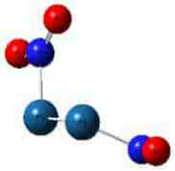
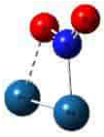
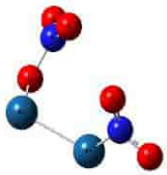
					
Pt2 – N_2O (–32,12)	Pt2 – ON_2 (–53,95)	Pt2 – NO (–61,59)	Pt2 – N_2O_3 (–91,77)	Pt2 – NO_2 (–56,69)	Pt2 – N_2O_5 (–85,31)

Рисунок 1.27– Результаты оптимизации геометрии двухатомных кластеров платины с "адсорбированными" молекулами оксидов азота и электронные вклады в энергии образования комплексов, (ккал/моль)

В таблицах 1.21, 1.22 представлены значения частот валентных колебаний в комплексах, показанных на рисунках 1.26, 1.27. Значения частот валентных колебаний, рассчитанные в рамках метода B3LYP/6-311++G(D,P) для молекул исследуемых газов в вакууме (столбец 3), даны для сопоставления.

Таблица 1.21 – Результаты расчетов моделей адсорбции молекул, содержащих атомы H, C, O, S на двухатомном кластере Pt–Pt

Кластер с адсорбатом	Частоты валентных колебаний в молекуле адсорбата, ν ($см^{-1}$)	Частоты валентных колебаний в свободной молекуле, ν ($см^{-1}$)	Заряды на атомах платины (qPt) и «адсорбата» в долях заряда электрона (е)
Pt2 – CH_4	ν_{as}(C–H) = 3118 ν_{as}(C–H) = 3074 ν_s(C–H) = 2959 ν(Pt–H) = 2385	ν_{as} = 3132; 3132; 3132 ν_s = 3026	qPt_{CH3} = +0,156 qH_{CH3} = 0,214; 0,206; 0,186; qC_{CH3} = –0,776; qPt_H = –0,152; qH_{Pt} = 0,166
Pt2 – CO	ν(C–O) = 1896	ν(C–O) = 2212	qPt = +0,306; qPt = 0,310; qC = –0,378; qO = –0,238
Pt2 – CO_2	ν_{as}(C–O) = 1785 ν_s(C–O) = 1078	ν_{as}(C–O) = 2420 ν_s(C–O) = 1373	qPt = +0,238; qPt = 0,125; qC = 0,316; qO = –0,396; qO = –0,283
Pt2 – SO	ν(S–O) = 1099	ν(S–O) = 1117	qPt = –0,219; qPt = –0,219; qO = –0,251; qS = +0,690
Pt2 – SO_2	ν(S–O) = 1259 ν(S–O) = 1085	ν(S–O) = 1310 ν(S–O) = 1310	qPt = –0,084; qPt = –0,086; qO = –0,188; qO = –0,192; qS = 0,550
Pt2 – SO_3	ν_{as}(S–O) = 1273 ν_s(S–O) = 1102 ν(S–O) = 666 ν(S–O) = 644 ν(S–O) = 521	ν(S–O) = 1328 ν(S–O) = 1328 ν(S–O) = 1017	qPt = +0,326; qPt = –0,336; qO = –0,547; qO = –0,176; qS = 0,909; qO = –0,175

Таблица 1.22 – Результаты расчетов моделей адсорбции молекул, содержащих атомы N_2O на двухатомном кластере Pt–Pt

Кластер с адсорбатом	Частоты валентных колебаний в молекуле адсорбата, ν ($см^{-1}$)	Частоты валентных колебаний в свободной молекуле, ν ($см^{-1}$)	Заряды на атомах платины (qPt) и «адсорбата» в долях заряда электрона (e)
1	2	3	4
Pt2 – N_2O	ν_{1as}(N–N) = 1518 ν_{1s}(N–O) = 1235 δ = 810, 540	ν_1(N–N) = 2342 ν_1(N–O) = 1325 δ = 581, 581	qPt = 0,255; qPt = 0,322; qO = –0,148; qN = 0,292; qN = –0,722
Pt2 – ON_2	ν_1(N–N) = 2320 ν_1(N–O) = 862 δ = 365, 341	ν_1(N–N) = 2342 ν_1(N–O) = 1325 δ = 581, 581	qPt = 0,637905 qPt = 0,819399 qN = –0,341024 qO = –0,745056 qN = –0,371224
Pt2 – NO	ν_1(N–O) = 1663	ν_1(N–O) = 1980	qPt = 0,426; qPt = 0,428; qO = –0,020; qN = –0,833
Pt2 – N_2O_3	ν_1(N–O) = 1693 ν_2(N–O) = 1601 ν_3(N–O) = 1333	ν_1(N–O) = 1946 ν_2(N–O) = 1710 ν_3(N–O) = 1371	qPt = 0,489; qPt = 0,179; qO = 0,067; qO = –0,041; qN = –0,201; qN = –0,472; qO = –0,022
Pt2 – NO_2	ν_{as}(N–O) = 1568 ν_s(N–O) = 1209	ν_{as}(N–O) = 1703 ν_s(N–O) = 1392	qPt = 0,052; qPt = 0,426; qN = –0,346; qO = –0,056; qO = –0,077
Pt2 – N_2O_5	ν_1(N–O) = 1691 ν_2(N–O) = 1645 ν_3(N–O) = 1315 ν_4(N–O) = 1301 δ (N–N–O) = 842	ν(N–O) = 1821 ν(N–O) = 1794 ν(N–O) = 1392 ν(N–O) = 1296 δ(N–N–O) = 887	qN = –0,456; qO = 0,025; qO = –0,019; qO = –0,017; qN = –0,043; qO = –0,390; qO = 0,006; qPt = 0,370; qPt = 0,524

В последних столбцах таблиц 1.21, 1.22 приведены заряды по Малликену на атомах в комплексах. Анализ зарядов на атомах показывает, что атомы платины и в целом кластеры могут как окисляться (например, при взаимодействии с CO и низшими оксидами азота), так и восстанавливаться (при взаимодействии с SO, SO_2).

При взаимодействии молекулы метана с двухатомным кластером платины молекула диссоциирует на водород и метильную группу, при этом атом платины с метильной группой заряжен положительно, атом платины, к которому присоединен атом водорода – отрицательно, суммарный заряд группы Pt–H – близок к нулю.

Молекула CO занимает мостиковое положение на частице Pt2, частичный перенос электронной плотности наблюдается с двух атомов платины на молекулу CO (в сумме порядка 0,6 заряда электрона). При взаимодействии с CO_2 кластер платины также окисляется. При взаимодействии с SO_3 суммарный заряд на кластере практически не меняется, так как атомы платины имеют разноименные заряды. В комплексе Pt2 – NO наблюдается мостиковая адсорбция через атом водорода, частота валентного колебания ν(N–O) уменьшается на величину порядка 300 $см^{-1}$.

1.4.2.2 Расчеты моделей взаимодействия метана, оксидов углерода, азота и серы с моноатомным и двухатомным кластерами платины с учетом носителя

Для оценки взаимодействия атомов (Pt) и малых кластеров (Pt2) платины с γ-Al_2O_3 были построены модели, включающие фрагмент поверхности оксида алюминия, атомы платины и молекулу одного из исследуемых газов. В случае с одним и двумя атомами Pt фрагменты поверхности представлены соответственно соединениями $Al_2O_5H_4$ и $Al_3O_7H_5$. В таких расчетах существенно изменяется размер моделей. Время для квантово-химического расчета атомарных моделей пропорционально 4 степени числа атомных орбиталей, поэтому в расчетах моделей, увеличенных за счет включения атомов носителя, в базисных наборах не учитывались диффузные базисные функции. Как и для моделей адсорбции на платине в моделях «носитель-Pt-молекула адсорбата» базис генерировался отдельно для атомов 1–3 периодов (6-31G(D,P)) и для платины (базис LanL2DZ с псевдопотенциалом LanL2DZ).

В моделях носителя ($Al_2O_5H_4$ и $Al_3O_7H_5$) свободные валентности атомов кислорода закрывались атомами водорода, расчеты проведены с полной оптимизацией геометрии. В последующих расчетах оптимизировалось положение атомов платины на носителе и положение атомов «адсорбированных» молекул, при этом геометрия носителя оставалась «замороженной».

Геометрия моделей носителя и вклады электронной энергии в теплоту адсорбции атомов платины на носителе показаны на рисунке 1.28.

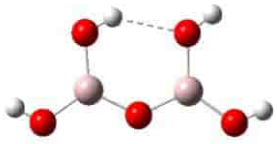
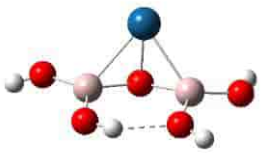
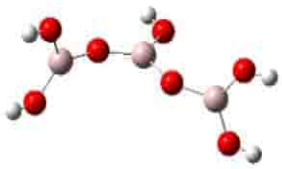
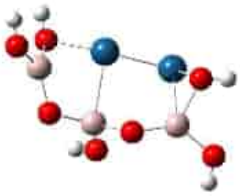
			
$Al_2O_5H_4$ E_{tot} = = –863,7263513 a.e.	$Al_2O_5H_4$ – Pt E_{tot} = = –982,862496 a.e. ΔE_{tot} = = –49,8 ккал/моль	$Al_3O_7H_5$ E_{tot} = = –1257,3694473 a.e.	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 E_{tot} = = –1495,7075366 a.e. ΔE_{tot} = = –76,2 ккал/моль
Примечание E_{tot}(Pt) = –119,0568802 a.e.; E_{tot}(Pt2) = –238,2167413 a.e. (Расчет B3LYP/LanL2DZ с псевдопотенциалом LanL2DZ).			

Рисунок 1.28 – Результаты оптимизации геометрии моделей носителя ($Al_2O_5H_4$ и $Al_3O_7H_5$) и вклады электронной энергии в теплоту адсорбции одноатомного и двухатомного кластеров платины на оксиде алюминия

Как следует из рисунка 1.28, в рамках принятого приближения, атомы платины при оптимизации геометрии образуют связи с атомами алюминия, кислорода, в случае двухатомных кластеров платины – между собой.

На рисунке 1.29 приведены результаты оптимизации геометрии адсорбированных на носителе с атомом платины молекул метана, оксидов углерода, серы и азота.

В расчетах электронных вкладов в энергии образования комплексов использованы результаты расчета полной энергии молекул адсорбата в газовой фазе методом B3LYP/6-31G(D,P). Значения приведены в таблице 1.23.

Таблица 1.23 – Результаты расчета полной энергии молекул адсорбата в газовой фазе методом B3LYP/6-31G(D,P)

CH_4	CO	CO_2	SO	SO_2	
–40.5240132	–113,3094543	–188,5809402	–473,3057342	–548,587464	
SO_3	N_2O	NO(mult = 2)	N_2O_3	NO_2(mult = 2)	N_2O_5
–623,7592084	–184,6602737	–129,8881562	–334,9755934	–205,0722061	–485,3247128
Примечание. Значения приведены в атомных единицах (а.е.).					

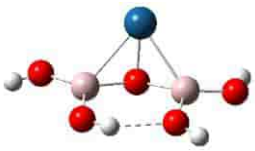
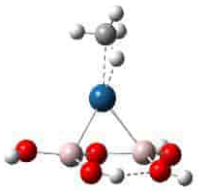
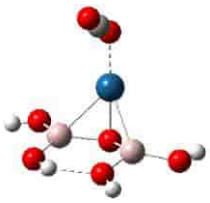
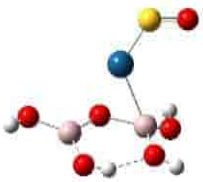
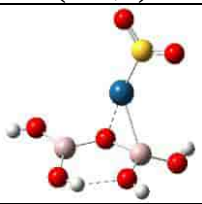
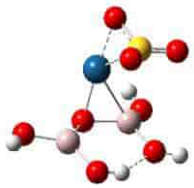
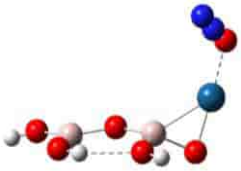
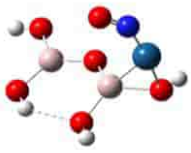
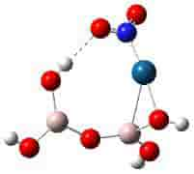
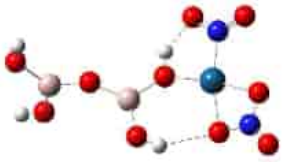
			
$Al_2O_5H_4$ – Pt	$Al_2O_5H_4$ – Pt – CH_4 (–17,8)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – CO (–70,5)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – CO_2 (–15,8)
			
$Al_2O_5H_4$ – Pt – SO (–73,9)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – SO_2 (–36,0)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – SO_3 (–38,8)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – N_2O (–12,4)
			
$Al_2O_5H_4Pt$ – NO(m2) (–48,5)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – N_2O_3 (–48,6)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – NO_2(m2) (–39,9)	$Al_2O_5H_4$ – Pt – N_2O_5 (–85,2)

Рисунок 1.29 – Результаты оптимизации геометрии одноатомных кластеров Pt на Al_2O_3 с «адсорбированными» молекулами CH_4, оксидов углерода, серы и азота и электронные вклады в энергии образования комплексов (ккал/моль), расчеты проведены методом B3LYP со смешанным базисом

В таблице 1.24 приведены колебательные частоты и заряды на атомах в молекулах адсорбата. Для сравнения приводятся частоты валентных колебаний в свободных молекулах, рассчитанные с базисом 6–31G(D,P), который использовался для расчетов адсорбционных комплексов.

Таблица 1.24 – Колебательные частоты и заряды на атомах в молекулах адсорбата в моделях с одиночным атомом платины на носителе ($Al_2O_5H_4$ – Pt)

Кластер с адсорбатом	Частоты валентных колебаний в молекуле адсорбата, ν ($см^{-1}$)	Частоты валентных колебаний в свободной молекуле, ν ($см^{-1}$)	Заряды на атомах платины (qPt), суммарный заряд на носителе Σq($Al_2O_5H_4$) и «адсорбате» в долях заряда электрона (е)
$Al_2O_5H_4$ – Pt	–	–	q(Pt) = –0,266 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,266
$Al_2O_5H_4$ – Pt – CH_4	ν_{as}(C–H) = 3196; 3152; 3071 ν_s(C–H–Pt) = 2080	ν_{as}(C–H) = 3163; 3163; 3163 ν_s(C–H) = 3047	q(Pt) = –0,433 Σq(CH_4) = +0,226 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,207
$Al_2O_5H_4$ – Pt – CO	ν(C–O) = 2140	ν(C–O) = 2209	q(Pt) = –0,033 Σq(CO) = –0,132 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,165
$Al_2O_5H_4$ – Pt – CO_2	ν(C–O) = 2423 ν(C–O) = 1351	ν(C–O) = 2436 ν(C–O) = 1372	q(Pt) = –0,339 Σq(CO_2) = +0,142 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,197
$Al_2O_5H_4$ – Pt – SO	ν(S–O) = 1123	ν(S–O) = 1123	q(Pt) = –0,411 Σq(SO) = +0,148 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,263
$Al_2O_5H_4$ – Pt – SO_2	ν_{as}(S–O) = 1341 ν_s(S–O) = 1141	ν_{as}(S–O) = 1337 ν_s(S–O) = 1140	q(Pt) = –0,324 Σ(SO_2) = +0,086 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,238
$Al_2O_5H_4$ – Pt – SO_3	ν_{as}(S–O) = 1321 ν_{as}(S–O) = 1165 ν_s(S–O) = 861	ν_{as}(S–O) = 1352 ν_{as}(S–O) = 1352 ν_s(S–O) = 1023	q(Pt) = –0,336 Σq(SO_3) = –0,060 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,396
$Al_2O_5H_4$ – Pt – N_2O	ν(N–N) = 2361 ν(N–O + N–N) = 1243	ν(N–N) = 2372 ν(N–O) = 1344 δ(N–N–O) = 604; 604	q(Pt) = –0,241 Σq(N_2O) = +0,116 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,125
$Al_2O_5H_4$ – Pt – NO(m2)	ν(NO) = 1842	ν(NO) = 1991	q(Pt) = +0,019 Σq(NO) = –0,219 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,200
$Al_2O_5H_4$ – Pt – N_2O_3	ν_1(N–O) = 1821 ν_2(N–O) = 1695 ν_3(N–O) = 955	ν_1(N–O) = 1938 ν_2(N–O) = 1761 ν_3(N–O) = 1395	q(Pt) = +0,164 Σq(NO_2) = –0,412 Σq(NO) = –0,051 Σq(N_2O_3) = –0,463 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,299
$Al_2O_5H_4$ – Pt – NO_2(m2)	ν_{as}(N–O) = 1617 ν_s(N–O) = 1264	ν_{as}(N–O) = 1720 ν_s(N–O) = 1403	q(Pt) = +0,114 Σq(NO_2) = –0,387 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,273
$Al_2O_5H_4$ – Pt – N_2O_5	ν_1(N–O) = 1725 ν_2(N–O) = 1629 ν_3(N–O) = 1362 ν_4(N–O) = 1228 ν_5(N–O) = 1006	ν_1(N–O) = 1856 ν_2(N–O) = 1812 ν_3(N–O) = 1411 ν_4(N–O) = 1313 ν_5(N–O) = 886	q(Pt) = +0,607 Σq(NO_2) = –0,448 Σq(NO_3) = –0,400 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,241

Полученное в расчетах распределение электронной плотности указывает на окисление оксида алюминия за счет её небольшого переноса на атом платины, при этом заряд на атоме q(Pt) = –0,266 е. При адсорбции

метана заряд увеличивается до q(Pt) = – 0.433 е, в основном за счет переноса электронной плотности с молекулы метана. Один из атомов водорода и атом углерода метана оказываются непосредственно связаны с атомом платины. Длина активированной связи С–Н составляет 1,186 Å (для других связей С–Н она не выше, чем 1,095 Å).

Формы колебаний в модели комплекса с учетом носителя (оксида алюминия) заметно отличаются от результатов для комплексов с атомами платины без носителя. При расчете модели адсорбции CH_4 на атоме платины ($Al_2O_5H_4$ – Pt1 – CH_4) показано, что в колебательном спектре возникают смешанные по форме колебания ν(С–Н) + δ(Pt–H) с частотой 2081 $см^{-1}$ и ν(Pt–H) + δ(С–Н) с частотой 1808 $см^{-1}$. Формы колебаний активированных связей С–Н в модели Pt1 – CH_4 отличаются, соответственно в колебательном спектре наблюдаются другие частоты.

В таблице 1.25 приведены колебательные частоты и заряды на атомах в молекулах адсорбата в моделях с двухатомным кластером платины на носителе

Таблица 1.25 - Колебательные частоты и заряды на атомах в молекулах адсорбата в моделях с двухатомным кластером платины на носителе ($Al_3O_7H_5$ – Pt2)

Кластер с адсорбатом	Частоты валентных колебаний в молекуле адсорбата, ν ($см^{-1}$)	Частоты валентных колебаний в свободной молекуле, ν ($см^{-1}$)	Заряды на атомах платины (qPt) и «адсорбата» в долях заряда электрона (е)
1	2	3	4
$Al_3O_7H_5$ – Pt2			q(Pt) = –0,218; –0,370 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,588
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – CH_4	ν_1(CH) = 3198 ν_2(CH) = 3153 ν_3(CH) = 3061 ν(C–H–Pt) = 2312	ν_{as}(C–H) = 3163; 3163; 3163 ν_s(C–H) = 3047	q(Pt) = –0.411; –0,395 Σq(CH_4) = +0,315 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,491
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – CO	ν(C–O) = 2080	ν(C–O) = 2208	q(Pt) = –0,458; +0,031 Σq(CO) = –0,085 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,512
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – CO_2	ν_{as}(C–O) = 1926 ν_s(C–O) = 1192	ν_{as}(C–O) = 2436 ν_s(C–O) = 1372	q(Pt) = –0,389; +0,012 Σq(CO_2) = –0,226 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,603
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – SO	ν(S–O) = 1087	ν(S–O) = 1123	q(Pt) = –0,120; –0,723 Σq(SO) = +0,165 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,678
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – SO_2	ν_{as}(S–O) = 1261 ν_s(S–O) = 1081	ν_{as}(S–O) = 1336 ν_s(S–O) = 1140	q(Pt) = –0,558; –0,178 Σ(SO_2) = +0,010 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,527
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – SO_3	ν_{as}(S–O) = 1264 ν_{as}(S–O) = 1208 ν_s(S–O) = 973	ν_{as}(S–O) = 1352 ν_{as}(S–O) = 1352 ν_{as}(S–O) = 1023	q(Pt) = –0,706; –0,062 Σq(SO_3) = –0,019 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,787
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – N_2O	ν(N–N) = 2032 ν(N–O) = 881	ν(N–N) = 2372 ν(N–O) = 1344	q(Pt) = –0,265; –0,009 Σq(N_2O) = –0,294 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,568

Продолжение таблицы 1.25

1	2	3	4
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – NO(m2)	ν(N–O) = 1290	ν(N–N) = 1991	q(Pt) = –0,216,+0,009 Σq(NO) = –0,382 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,589
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – N_2O_3	ν(N–O) = 1744; 1638; 1345; 1321	ν(N–O) = 1938; 1762; 1394; 808	
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – NO_2(m2)	ν(N–O) = 1666 ν(N–O) = 1118	ν(N–O) = 1720 ν(N–O) = 1403	q(Pt) = –0,247; –0,041 Σq(NO_2) = –0,315 Σq($Al_2O_5H_4$) = –0,603
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – N_2O_5	ν(N–O) = 1744; 1639; 1345; 1321; 848	ν(N–O) = 1856; 1812; 1412; 1313; 886	q(Pt) = –0,022; +0,031 Σq(NO_2) = –0,360 Σq(NO_3) = –0,314 Σq($Al_2O_5H_4$) = +0,665

Из таблицы 1.25 следует, что частоты в молекулах адсорбата понижаются по сравнению со свободными молекулами, что говорит об их активации.

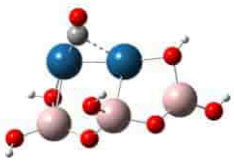
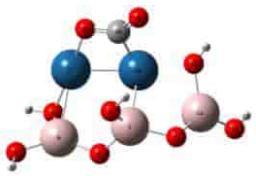
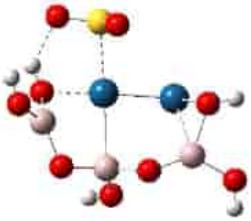
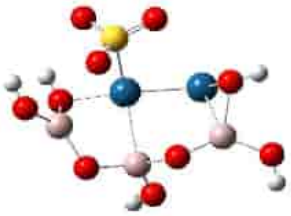
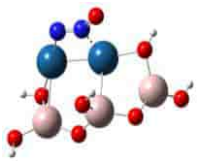
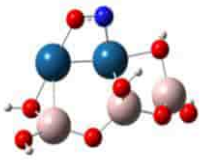
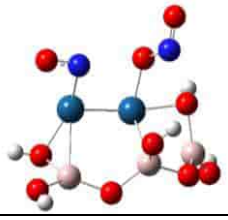
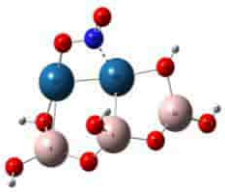
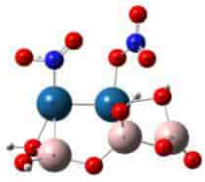
			
$Al_3O_7H_5$ – Pt2	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – CH_4 (–4,53)	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – CO (–57,1)	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – CO_2 (–19,7)
			
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – SO (–35,4)	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – SO_2 (–7,7)	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – SO_3 (–17,3)	$Al_2O_5H_5$ – Pt – N_2O (–13,3)
			
$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – NO(m2) (–26,2)	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – N_2O_3 (–14,6)	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – NO_2 (–41,9)	$Al_3O_7H_5$ – Pt2 – N_2O_5 (–33,9)
Примечание. $E_{tot}(Al_3O_5H_4)$ = –1495,7075366 а.е.			

Рисунок 1.30 – Результаты оптимизации геометрии двухатомных кластеров Pt на Al_2O_3 с «адсорбированными» молекулами CH_4, оксидов углерода, серы, азота и электронные вклады в энергии образования комплексов (ккал/моль)

На рисунке 1.30 представлены результаты оптимизации геометрии двухатомных кластеров Pt на Al_2O_3 с «адсорбированными» молекулами CH_4, оксидов углерода, серы и азота. Использовался метод B3LYP со смешанным базисом.

Таким образом, методами молекулярной механики и квантовой химии были определены термохимические характеристики газов и энергии их взаимодействия с активной фазой нейтрализатора, построены модели взаимодействия молекул метана, оксидов углерода, азота и серы, проведены соответствующие квантово-химические расчеты методами B3LYP с использованием различных базисных наборов.

Результаты, полученные для различных расчетных моделей, согласуются между собой. Энергия взаимодействия исследуемых газов с платиной имеет наименьшее значение для метана, углекислого газа и закиси азота. Среднее значение энергии связи с атомом платины получено для оксидов серы (S^{4+}, S^{6+}) и азота (N^{2+}, N^{3+}, N^{4+}). Наиболее прочно на атоме Pt адсорбируются CO и SO. Высший оксид азота образует хелатный комплекс с платиной с самой большой энергией связи, но можно предполагать, что образование такого комплекса на поверхности не может осуществляться.

В моделях адсорбции на Pt электронные вклады в энергии адсорбции можно распределить в показанных ниже интервалах:

Pt1

CH_4, CO_2, N_2O – менее 20 ккал/моль
SO_2, SO_3, – 44–48 ккал/моль
NO, N_2O_3, NO_2 – 58–72 ккал/моль
CO, SO – 80–95 ккал/моль
N_2O_5 – 108 ккал/моль (соединение с хелатными лигандами).

Адсорбция на двух атомах платины, образующих между собой связь (начальная модель двухатомного кластера на поверхности) приводит к диссоциации молекул метана и оксидов азота, содержащих два атома N. Диссоциация метана осуществляется с образованием связи Pt–H, закись азота N_2O диссоциирует с образованием связей Pt–N_2 и Pt–O, N_2O_3 – с образованием связей Pt–NO_2 и Pt–NO, N_2O_5 – с образованием связей Pt–NO_2 и Pt–NO_3. При адсорбции возможно образование мостиковых структур, когда один из атомов адсорбируемых молекул взаимодействует с двумя атомами платины (CO, SO, SO_2, NO). Возможна ассоциативная адсорбция, когда два атома адсорбируемой молекулы взаимодействуют с двумя атомами платины ($CO_{2(ass)}$, $N_2O_{(ass)}$, CO_2, SO_3). В моделях адсорбции на Pt2 электронные вклады в энергии адсорбции распределяются в интервалах:

Pt2

$CH_{4(diss)}$, $CO_{2(ass)}$, $N_2O_{(ass)}$ – 24–32 ккал/моль
SO_2, SO_3, $N_2O_{(diss)}$, NO, NO_2 – 52–62 ккал/моль
CO, SO, $N_2O_{3(diss)}$, $N_2O_{5(diss)}$ – 77–106 ккал/моль.

Расчеты комплексов платины с учетом носителя можно сравнить с расчетами, проведенными для адсорбционных комплексов Pt и Pt2, только качественно, так как для них по причине увеличения размера модели использован уменьшенный базис. Ниже приводятся интервалы электронных вкладов в энергии адсорбции на $Al_2O_5H_4$ – Pt1 и $Al_3O_7H_5$ – Pt2:

$Al_2O_5H_4$ – Pt1

CH_4, CO_2, N_2O – от –12,4 до –17,8 ккал/моль
SO_2, SO_3, NO, N_2O_3, NO_2 от –36,0 до –48,6 ккал/моль
CO, SO, N_2O_5 – от –70,5 до –85,2 ккал/моль.

$Al_3O_7H_5$ – Pt2

CH_4, SO_2, N_2O, N_2O_3 – от –4,5 до –14,6 ккал/моль
CO_2, SO_3, NO – от –17,3 до –26,2 ккал/моль
CO, SO, NO_2, N_2O_5 – от –33,9 до –57,1 ккал/моль

Во всех моделях наиболее прочная адсорбция наблюдается для молекул CO и SO. Оксиды азота могут прочно связываться с поверхностью, при этом можно предполагать разнообразие адсорбционных комплексов из-за возможной диссоциации высших оксидов. Для высших оксидов серы и метана определены наименьшие вклады электронной энергии в теплоту образования адсорбционных комплексов во всех рассчитанных моделях.

Проведенные построения моделей и расчеты могут служить для определения характера взаимодействия смеси газов с поверхностью оксида алюминия с нанесенными атомами платины.

1.4.3 Каталитические системы, содержащие 3*d*-металлы

Как отмечалось выше, основой для каталитических нейтрализаторов токсичных компонентов выхлопных газов автотранспорта и промышленных предприятий зачастую являются оксидные каталитические системы, такие как алюмокобальтовые, алюмованадиевые и иные системы, использующие 3*d*-переходные металлы V и VIII групп Периодической таблицы [1, 2, 15–35]. Как правило, последние показывают наилучшие результаты и являются самыми эффективными.

С целью замещения в нейтрализаторах дорогостоящих компонентов и приближения эффективности таких систем к системам на основе благородных металлов, нами был проведён синтез каталитически активных фаз на основе 3*d*-металлов [36–38].

1.4.3.1 Ванадийсодержащие каталитические системы

Выбор оксидов ванадия обусловлен тем, что известны каталитические системы на основе как непосредственно оксида ванадия (V) [39, 40], так и V_2O_5, нанесенного на различные носители с высокой удельной

поверхностью, например, на оксиды алюминия, кремния, титана и др., которые могут применяться в качестве катализаторов окисления [41–46], а также в селективной очистке дымовых газов, в частности, восстановления оксидов азота аммиаком или другими восстановителями [1, 39–41, 47–53].

В связи с вышеизложенным были предприняты исследования активности ванадийсодержащих катализаторов, нанесенных на металлические блоки на основе фехраля, в реакции селективного каталитического восстановления оксида азота аммиаком из мочевины [36].

Блочные катализаторы на основе блочных носителей с нанесенным адсорбционным слоем вторичного носителя получали путем пропитки блоков ванадийсодержащим соединением. В качестве предшественника активного компонента использовали аммоний ванадиевокислый NH_4VO_3, который в ходе термообработки образует оксид ванадия (V) по реакции:

$$NH_4VO_3 \rightarrow V_2O_5 + 2NH_3 + 2H_2O. \qquad (1.5)$$

Метаванадат аммония характеризуется очень низкой растворимостью в воде и других растворителях, причем его растворимость слабо растет с увеличением температуры [54]. В связи с этим для получения раствора метаванадата в качестве растворителя использовали щавелевую кислоту $H_2C_2O_4$, которая образует с метаванадатом аммония комплекс сложного состава [55]. По причине того, что эта реакция протекает медленно, растворение вели в течение 2 ч при нагреве раствора до 50°С.

Количество вносимого предшественника активного компонента определяли из количества образующегося оксида ванадия V_2O_5 в соответствии со стехиометрией реакции. Для всех катализаторов принято содержание V_2O_5 10% масс. в соответствии с химическим составом промышленного гранулированного катализатора СКВ NO аммиаком марки АВК–10 [56]. Массовое соотношение навесок метаванадата аммония и щавелевой кислоты в растворе составляло 2,15 г $H_2C_2O_4$/г NH_4VO_3.

Для приготовления промотированных катализаторов в пропиточный раствор вводили также соединения предшественников промоторов — кремневольфрамовой кислоты $H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 5H_2O$ и азотнокислого марганца $Mn(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ соответственно, причем их количество рассчитывалось из образуемых при термообработке оксидов вольфрама и марганца по реакциям:

$$H_8[Si(W_2O_7)_6]\cdot 5H_2O \rightarrow 12WO_3 + SiO_2 + 9H_2O, \qquad (1.6)$$

$$Mn(NO_3)_2\cdot 4H_2O \rightarrow MnO_2 + 2NO_2 + 4H_2O. \qquad (1.7)$$

После пропитки катализаторы просушивали при 150 °С в течение 1 ч с последующей термообработкой при 550 °С в течение 2 ч.

Исследования активности приготовленных блочных катализаторов проводились на стенде (рисунок 1.1). В качестве очищаемого объекта использовалась смесь с воздухом выхлопных газов бензинового двигателя.

Смесь содержала 10–10,5% об. O_2, 5,5–7,5% об. CO_2 и различные количества вредных газов (CO до 2% об., NO до 100 ppm, SO_2 и CH_4 не измерялись). Объемная скорость газового потока составляла 25000 $ч^{-1}$. Температура газа в ходе испытаний находилась в пределах 270–400 °C в точках замера до и после катализатора (до катализатора, т.е. ближе к нагревательному элементу – 350–400 °C, после каталитического блока – 270–320 °C).

Анализ газов проводился с помощью газоанализаторов Optima 7 (MRU, Германия), позволяющих одновременно регистрировать состав и температуру газового потока до и после катализатора. Каждый замер проводился в течение не менее 5 мин до выхода состава газа в стационарное состояние. Замеры делались в двух режимах – без ввода в газовый поток карбамида и с введением его в газовый поток. Скорость подачи карбамида составляла ~ 5 $см^3$/мин.

В качестве основы для получения катализаторов были взяты три блока из гофрированной ленты, которые пропитывались суспензией переосажденного гидроксида алюминия, подвергались термообработке и затем взвешивались.

Результаты измерений масс каталитических блоков после пропиток суспензий представлены в таблице 1.26.

Таблица 1.26 – Массы блоков в ходе многоступенчатой пропитки, г

	Блок I	Блок II	Блок III
Исходные блоки	284	316	293
После I пропитки	292	328	307
После II пропитки	310	345	322
После III пропитки	322	356	336
После IV пропитки	346	386	352
Δ, г	62	70	59
δ, отн. %	21,8	22,2	20,1

Далее, полученные блоки пропитывались ванадийсодержащим активным компонентом (NH_4VO_3) в растворе щавелевой кислоты с добавками промоторов. Первый катализатор (V_2O_5) пропитывался метаванадатом аммония, в то время как второй дополнительно промотировался вольфрамом (V_2O_5–WO_3), третий — марганцем (V_2O_5–MnO_2), что обусловлено составом модификаций марки АВК–10М [56]. Промотор вводился в количестве 20% масс. относительно V_2O_5 в пересчете на WO_3 или MnO_2.

В случае первого блока пропиточный раствор содержал 7,72 г NH_4VO_3, 16,60 г $H_2C_2O_4$ на 100 мл воды. Для второго блока раствор содержал 9,00 г NH_4VO_3, 19,35 г $H_2C_2O_4$ и 1,51 г гетерополикислоты вольфрама. Для третьего блока раствор включал в себя 7,07 г NH_4VO_3, 15,20 г $H_2C_2O_4$ и 3,18 г $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

После пропитки блоки подвергались термообработке в соответствии с вышеописанной методикой.

Исследование активности блочных катализаторов проводились с учетом особенностей при введении в поток мочевины. Всего проводилось 12 замеров состава и температуры газа – по два до и после катализатора в режиме без введения карбамида и с ним, с целью сопоставительной оценки активности катализаторов в разных режимах. Концентрация мочевины 33,3% масс., скорость подачи 80–90 капель/мин.

На основании измерения состава газа по формуле (1.3) вычислялась степень превращения CO и NO_x α_{CO} и α_{NOx} как мера активности образца.

Ввиду высокой объемной скорости и высоких температур образование NO_2, протекающее в соответствии с гомогенной реакцией, скорость которой падает с ростом температуры [11], было крайне мало, и им в рамках опыта пренебрегали.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.27.

Таблица 1.27 – Результаты испытаний блочных ванадийсодержащих катализаторов

№ п/п	Карбамид	Точка замера	$T_{газа}$, °C	O_2, %	CO_2, %	CO, ppm	NO, ppm	NO_2, ppm	NO_x, ppm	α_{CO}, %	α_{NOx}, %
1	–	до	378	9,8	5,94	16200	85	0	85	29,0	—
		после	270	10,2	6,70	11500	88	0	88		
	+	до	402	9,7	5,74	18400	78	0	78	29,3	82,1
		после	282	9,6	6,92	13000	14	0	14		
2	–	до	359	7,7	6,74	20500	74	2	76	42,9	—
		после	294	10,3	6,59	11700	82	0	82		
	+	до	389	9,8	5,72	19400	70	2	72	42,3	88,9
		после	323	10,4	6,80	11200	8	0	8		
3	–	до	353	10,5	5,55	16400	58	3	61	41,5	—
		после	315	10,3	7,80	9596	74	0	74		
	+	до	404	10,6	5,50	15700	88	0	88	50,2	90,9
		после	300	10,6	6,33	7811	8	0	8		

Из таблицы 1.27 следует, что три образца катализатора характеризуются определенной активностью в том числе и в окислении CO: для ванадиевого катализатора эта величина составила 29%, для ванадий-вольфрамового – 42–43%, для ванадий-марганцевого – до 50%. Полученные результаты хорошо согласуется с представлениями о высокой активности в окислении CO V_2O_5 [57] и особенно MnO_2, который входит в состав наиболее активных катализаторов окисления CO ввиду своей разупорядоченной нестехиометрической структуры [58, 59]. В случае WO_3, активность которого в окислении CO невысока [60], повышение активности катализатора объясняется синергическим эффектом ванадия и вольфрама.

Введение мочевины перед катализатором приводит к очень высокой степени удаления из газового потока оксидов азота — до 90% об., в то время как непромотированный катализатор достигает конверсии только до 82%. При введении вольфрама и марганца конверсия может составлять более 90%.

Вероятно, тонкий подбор и настройка состава катализатора позволит достичь более высоких степеней превращения.

С учетом избытка кислорода в газе скорость окисления CO w_{CO} описывается кинетическим уравнением I порядка по CO [58, 61]:

$$w_{CO} = k_1 \cdot p_{CO}. \quad (1.8)$$

Аналогично по [62] в данных условиях кинетика реакции СКВ NO аммиаком будет приближенно описываться уравнением I порядка по NO:

$$w_{NO} = k_2 \cdot p_{NO}. \quad (1.9)$$

Решения (1.8) и (1.9) в первом приближении имеют следующий вид:

$$k_1 = -\ln(1 - \alpha_{CO}) / \tau, \quad (1.10)$$

$$k_2 = -\ln(1 - \alpha_{NOx}) / \tau. \quad (1.11)$$

Результаты вычисления констант приведены в таблице 1.28.

Таблица 1.28 – Константы скорости очистки от CO и NO при 300°C

№ катализатора	k_1, $с^{-1}$	k_2, $с^{-1}$
1 (V_2O_5)	4,81	24,3
2 (V_2O_5–WO_3)	6,55	33,3
3 (V_2O_5–MnO_2)	9,09	34,9

Таким образом, на основе полученных данных катализатор III (ванадий-марганцевый) можно охарактеризовать как оптимальный среди прочих ввиду высокой скорости как очистки от NO селективным восстановлением, так и достаточно высокой скорости окисления CO по сравнению с другими образцами. Константа k_2 для непромотированного катализатора значительно ниже по сравнению со значениями для промотированных образцов, при этом для последних двух эта величина находится в пределах погрешности эксперимента.

Таким образом, в рамках стандартной технологии приготовления блочных катализаторов удалось получить активные ванадиевый, ванадий-вольфрамовый и ванадий-марганцевый катализаторы СКВ оксидов азота. Введение мочевины не влияло на активность образцов катализатора в окислении CO кислородом воздуха, однако приводило к появлению высокой активности в восстановлении NO аммиаком из мочевины. В то время как технология синтеза катализаторов, в том числе и блочных, также требует оптимизации таких параметров, как стабильности, термоустойчивости, прочности и т.п., по результатам испытаний можно сделать вывод, что синтезированные ванадийсодержащие катализаторы очистки от оксидов азота имеют значительный потенциал для применения.

В тоже время, необходимо учитывать возможность недостаточного окисления CO на этих системах, и следовательно, возможную необходимость применять их совместно с другими системами.

Помимо оксидов азота, ещё одной проблемой является выброс в атмосферу не полностью сгоревших, а также непрореагировавших углеводородов CH_x. Именно вопрос применимости V-содержащей системы к нейтрализации непрореагировавших углеводородов рассматривается ниже [36]. Целью исследования являлось испытание активности катализаторов в глубоком окислении углеводородов и определение влияния на активность состояния ванадийсодержащего активного компонента.

Каталитически активная фаза готовилась пропиткой γ-Al_2O_3 30%-ым раствором $VOSO_4$ с последующей сушкой при комнатной температуре. Сульфат ванадила был выбран в качестве исходного соединения в связи с возможностью получения водных растворов высокой концентрации и низкой температурой разложения (ниже температуры плавления V_2O_5). Содержание ванадия в пересчете на металл составляло 10% масс. для всех образцов. Этот образец являлся нулевой точкой отсчета для всех последующих обработок катализатора. В ряде случаев для сравнения изменений при нанесении сульфата ванадила на носитель использовался исходный $VOSO_4 \cdot 3H_2O$.

Проводилась оценка зависимости каталитических свойств ванадий-содержащей фазы от температуры предварительного нагрева на воздухе. Для этой цели готовились катализаторы 10% V/Al_2O_3 (в расчете на металлический ванадий), нанесенные на металлические блоки на основе фехраля Х15Ю5.

Для моделирования взаимодействия предельных углеводородов с нейтрализаторами был использован простейший углеводород – метан.

Испытания активности проводились в проточной установке при атмосферном давлении с хроматографическим контролем за концентрацией метана в газовой смеси (1% метана в аргоне – воздух) до и после катализатора. Соотношение метана и кислорода в смеси до реакции составляло 1 : 15, объемная скорость 25000 $ч^{-1}$. Исходный блок с нанесенным вторичным носителем на основе оксида алюминия предварительно пропитывали по влагоемкости водным раствором соли $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и сушили при комнатной температуре. Полученный катализатор прокаливали на воздухе при заданной температуре в течение 1 часа и помещали в кварцевый реактор. Измерения содержания CH_4 до и после прохождения через катализатор проводили при различной температуре газовой смеси (метан-аргон-воздух) хроматографическим методом.

Исследование с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проводились при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре JES ME ESR (JEOL, Япония), в 3-хсантиметровом диапазоне. Запись проводилась при комнатной температуре на воздух, мощность СВЧ 2 мВт, амплитуда модуляции 20 гаусс, постоянная времени 0,1 с, магнитное поле 3300 ± 2500 гаусс, время развёртки поля 2,5 мин.

При использовании метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота применялся анализатор поверхности – газо-адсорбционный порозиметр

AccuSorb (Micromeritics, США).

Микрофотографии СЭМ были получены на сканирующем электронном микроскопе JSM 6610 LV (JEOL, Япония) при различном увеличении. Ускоряющее напряжение 20 кВ, режим съёмки SEL.

Элементный состав определялся с помощью энергодисперсионной системы микроанализа INCA Energy 450, установленной на сканирующем электронном микроскопе JSM 6610 LV (JEOL, Япония).

Рентгеновская дифрактометрия (РФА) проводилась на рентгеновском дифрактометре ДРОН–4М (Буревестник, РФ). Использовалась трубка с кобальтовым катодом Co Kα. Условия съёмки: напряжение на трубке 30 кВ, ток 20 мА, скорость развёртки 2 °/мин.

Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ–H_2) системы 10% V/γ-Al_2O_3 проводилось в интервале 25–1100 °С в линейном режиме смесью 5% H_2 в Ar при скорости изменения температуры 5 °/мин. Скорость газового потока 30 мл/мин. Сигналы регистрировались с помощью детектора по теплопроводности на хроматографе «Хроматэк–Кристалл 5000» (Хроматэк, РФ).

Методом помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии исследовался элементный состав порошкообразных образцов каталитически активной фазы 10% V/γ-Al_2O_3 до и после её прокаливания Результаты приведены в таблице 1.29.

Таблица 1.29 – Содержание элементов в 10% V/γ-Al_2O_3, прокаленных на воздухе при различных температурах

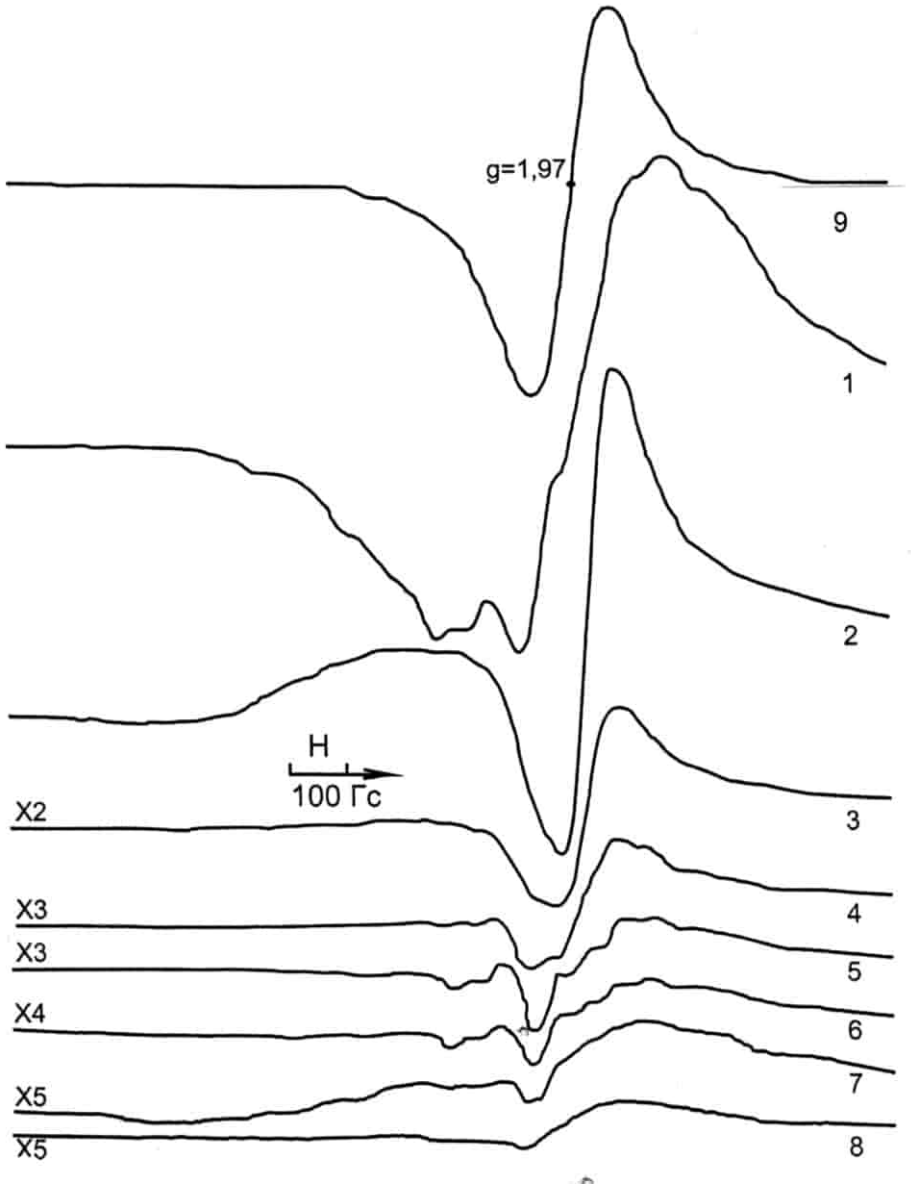
Температура, °С	Элементы, % масс.					
	O	Al	Si	S	V	Итого
25 (исходный)	45,07	40,60	0,42	5,19	8,72	100
300	44,79	41,62	0,11	5,11	8,37	100
400	45,28	41,30	0,07	4,95	8,40	100
500	47,23	41,16	0,09	4,04	7,49	100
600	45,69	44,14	0,10	3,21	6,86	100
700	37,92	50,99	0,08	0,00	11,01	100
800	40,42	48,78	0,08	0,00	10,72	100

Как следует из таблицы 1.29, увеличение температуры прокалки выше 600 °С приводит к исчезновению серы, что связано с образованием оксида ванадия V_2O_5 из $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, разложением сульфата алюминия и перехода серы в газовую фазу. Как следствие, наблюдается увеличение содержания ванадия.

С помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовались порошкообразные образцы исходного соединения $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ и каталитически активной фазы 10% V/γ-Al_2O_3 в различных температурных условиях. Образцы прокаливались в течении 1 часа на воздухе при варьировании температуры.

На рисунке 1.31 приведены спектры ЭПР 10% V/γ-Al_2O_3, в таблице 1.30 представлены результаты их обработки.

Изотоп ^{51}V является единственным стабильным изотопом со спином ядра 7/2, поэтому его ЭПР-сигнал должен иметь 8 компонентов сверхтонкого расщепления с несколько различными g-факторами. Таким образом, суммарный спектр, регистрируемый нами, представлял собой сумму всех компонентов сигнала [63]. Действительно, в ЭПР-спектрах образцов наблюдается не менее восьми сильно уширенных компонентов сверхтонкой структуры (рисунок 1.31).



1 – исходный катализатор;
после прогрева на воздухе в течение 1 часа при температурах:
2 – 300 °С; 3 – 400 °С; 4 – 500 °С; 5 – 600 °С; 6 – 700 °С; 7 – 800 °С; 8 – 900 °С;
9 – исходный $VOSO_4 \cdot 3H_2O$

Рисунок 1.31 – Спектры ЭПР 10% $V/\gamma\text{-}Al_2O_3$

Таблица 1.30 – Результаты обработки спектров ЭПР ванадийсодержащей фазы при различных температурах прогрева

№	Образец	Интенсивность, амплитуда, у.е.	*g*-фактор	ΔH, гаусс
1	исх. 10%V/γ-Al_2O_3	120	1,99	270
2	300 °C	116	1,97	261
3	400 °C	24	1,97	116
4	500 °C	13	1,97	155
5	600 °C	11	1,97	193
6	700 °C	6,5	1,97	213
7	800 °C	1,3	1,97	213
8	900 °C	1,5	1,97	174
9	$VOSO_4 \cdot 3H_2O$	2250	1,97	126

Спектры ЭПР имеют ширину ΔH 116–483 гаусс и *g*-фактор ≈ 1,97. Интенсивность спектров убывает по мере увеличения температуры прокаливания образца. ЭПР-сигнал связан с ионами V^{4+}, входящими в состав ванадил-иона исходного $VOSO_4 \cdot 3H_2O$, который при нанесении испытывает деструкцию вследствие взаимодействия оксида алюминия с сульфогруппой сульфата ванадила. Образовавшийся свободный ванадил-катион VO^{2+} при нанесении и сушке при комнатной температуре переходит в диамагнитный оксид ванадия V_2O_5, не дающий сигнала ЭПР. С увеличением температуры этот процесс усиливается (таблица 1.30). Поскольку ванадий присутствует во всех образцах независимо от температуры термообработки (таблица 1.29), то, следовательно, в данном случае метод ЭПР может служить «идеальным индикатором» степеней окисления ванадия, а значит, определения наличия или отсутствия V^{4+} и оксида V_2O_5 просто по интенсивности сигнала.

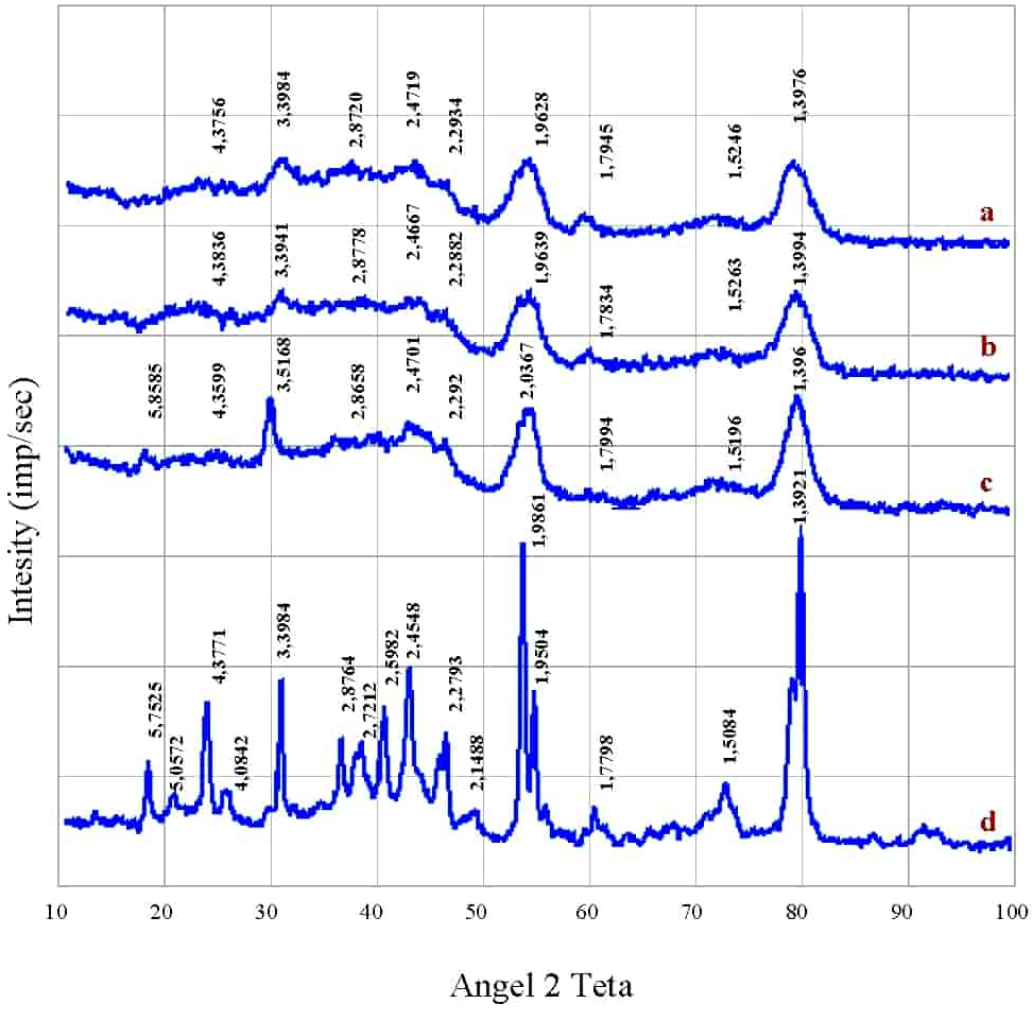
Так как на носителе присутствует 10% V в пересчете на металл, то интенсивность амплитуды сигнала для всех нанесенных образцов (таблица 1.30) следует увеличить в 10 раз, а для $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ при пересчете на металлический ванадий она возрастет с 2250 до 9570.

Следовательно, даже простая пропитка γ-Al_2O_3 водным раствором сульфата ванадила и сушка при комнатной температуре приводит к уменьшению амплитуды сигнала от ионов V^{4+} с 9570 до 1200 у.е. или почти в 8 раз, что можно связать с образованием диамагнитной фазы V_2O_5.

На рисунке 1.32 приведены дифрактограммы образцов системы 10% V/Al_2O_3 при разных режимах термообработки. На дифрактограмме исходного образца, высушенного на воздухе при комнатной температуре (рисунок 1.32 a) на фоне широких максимумов оксида алюминия γ-Al_2O_3 (2,28; 1,97; 1,52; 1,395 Å - ASTM 10–425), присутствуют три главных максимума, отвечающих V_2O_5 (4,37; 3,40; 2,87; ASTM 9–387). Эта же картина сохраняется после термообработки образцов до 400 °C (рисунок 1.32 b).

В образцах, прокаленных при температурах выше 400 °C (рисунок 1.32 c) дополнительно появляются дифракционные максимумы от $Al_2(SO_4)_3$ (5,86; 3.51–3.52; 2.03; ASTM 30–43). При температурах термообработки 700 °C и выше дифракционные максимумы от сульфата алюминия исчезают, а интенсивность максимумов V_2O_5 возрастает (рисунок 1.32 d).

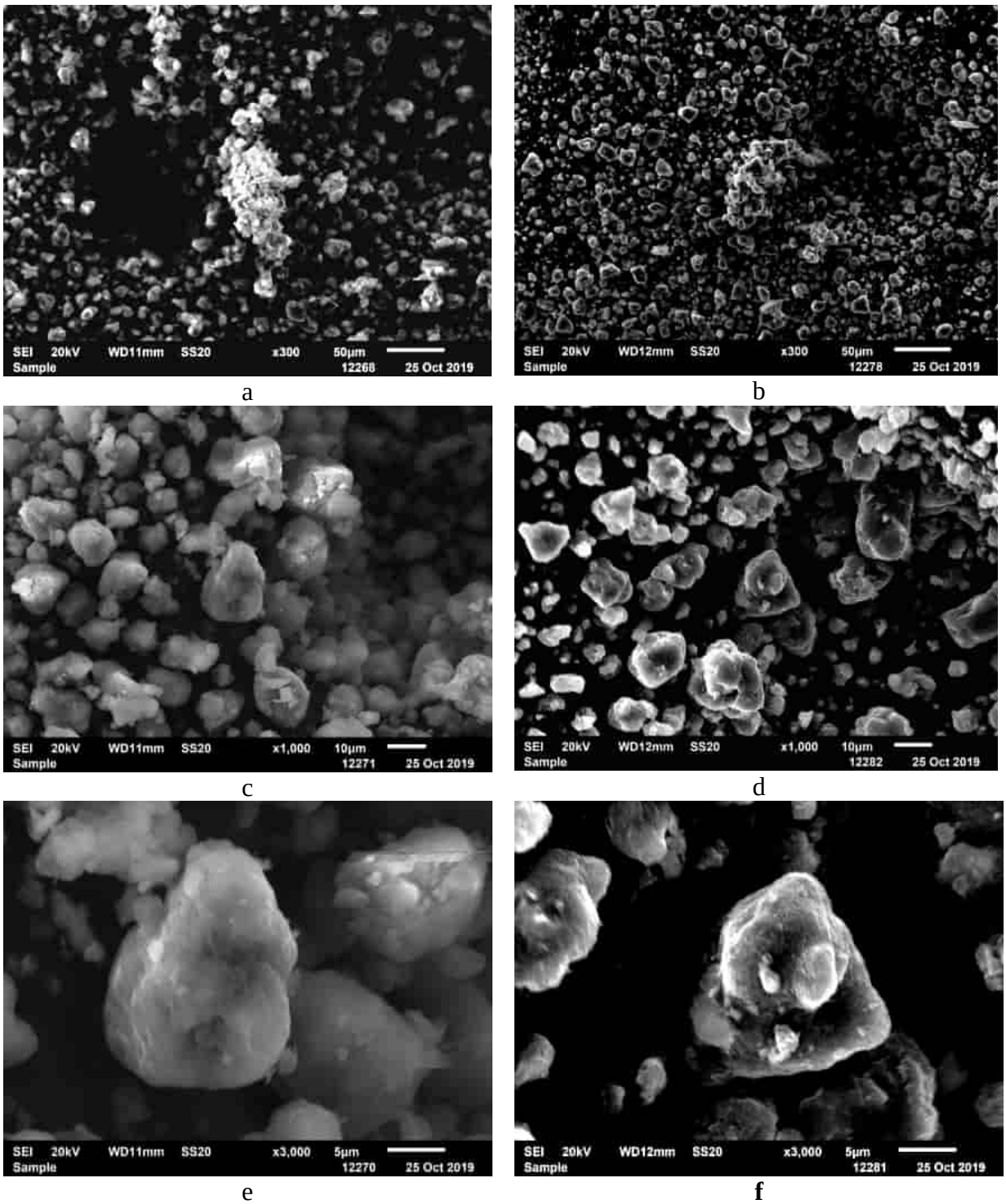
Сужение дифракционных пиков и увеличение их интенсивности связано с ростом степени окристаллизованности образца, о чём свидетельствует уменьшение рентгеноаморфной составляющей. Образование более упорядоченных структур может быть связано с расплавлением фазы V_2O_5 при 700 °С и её последующей кристаллизацией после охлаждения.



1 – исходная система; 2 – после термообработки при 400 °С; 3 – 600 °С; 4 –700 °С

Рисунок 1.32 – Дифрактограммы системы 10% V/Al_2O_3 при разных режимах термообработки

Об изменении морфологии поверхности системы 10% V/Al_2O_3 при переходе от 500 до 700 °С свидетельствуют и данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1.33). Хорошо видно, что при всех увеличениях частицы имеют более чётко очерченные контуры после прокаливания при 700 °С, что хорошо согласуется с данными РФА. Можно предположить, что ниже температуры плавления фаза оксида ванадия на поверхности Al_2O_3 находится в слабо окристаллизованном состоянии, а после плавления, охлаждаясь, имеет более чёткую кристаллическую структуру, и именно с этим эффектом связано уменьшение ширины дифракционных пиков и увеличение их интенсивности, причем при этом не происходит существенного изменения размеров частиц.



a – увеличение 300 раз, температура 500 °C; b – увеличение 300 раз, температура 700 °C; c – увеличение 1000 раз, температура 500 °C; d – увеличение 1000 раз, температура 700 °C; e – увеличение 3000 раз, температура 500 °C; f – увеличение 1000 раз, температура 700 °C

Рисунок 1.33 – Микрофотографии системы 10% V/Al_2O_3 при разных увеличениях и температурах прогрева

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота определены величины удельной поверхности (S) образцов алюмованадиевых фаз при различных температурах (таблица 1.31). Использование этого метода связано

с тем, что величина удельной поверхности может служить критерием равномерности и степени заполнения поверхности носителя ванадий содержащей фазой. Из полученных данных следует, что в интервале температур 25–600°С величина удельной поверхности образцов находилась в области 172 - 195 $м^2/г$.

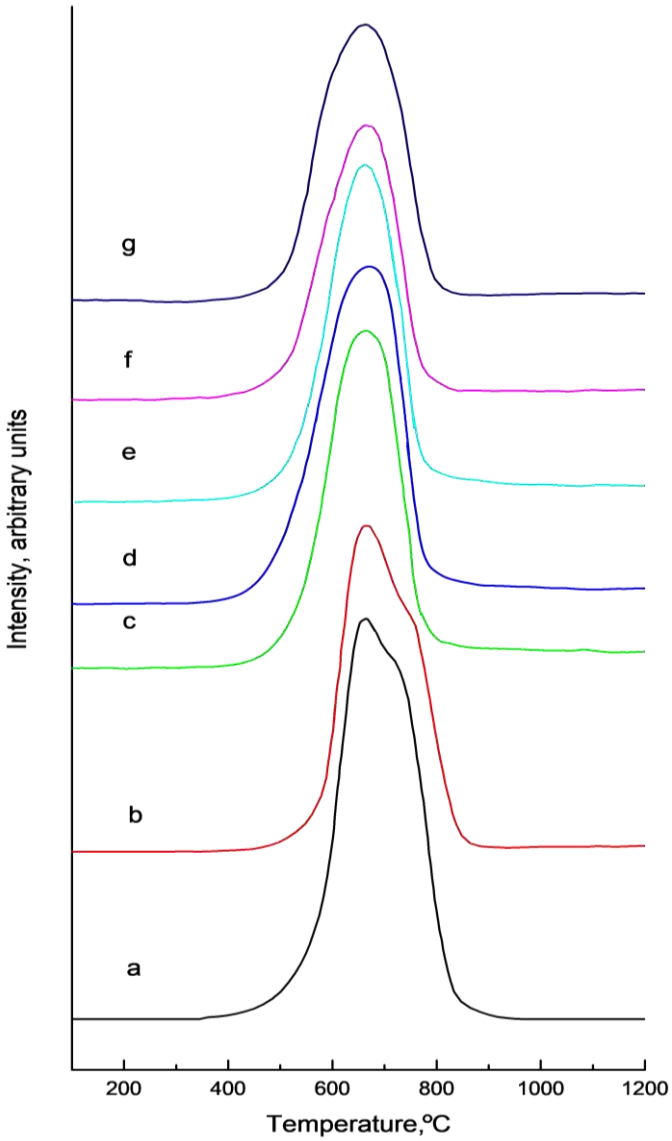
Согласно литературным данным V_2O_5 плавится при температуре 670–690 °С [41, 47, 51]. После плавления оксидов ванадия при 700 °С поверхность катализатора уменьшается примерно в 6,5 раз по сравнению с поверхностью образца, прокаленного при 600 °С, со 174 до 27 $м^2/г$. В этом же интервале температур поверхность оксида алюминия без нанесенного оксида ванадия практически не изменяется, что хорошо согласуется с литературой [64].

Таблица 1.31 – Величины удельной поверхности образцов алюмованадиевых фаз после прокаливания на воздухе при различных температурах

№	Объект	S, $м^2/г$
1	$VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (сульфат ванадила)	23
2	10%V/γ-Al_2O_3 – исходный	192
3	10%V/γ-Al_2O_3 – прокалка 1 ч, 300 °С, воздух	184
4	10%V/γ-Al_2O_3 – прокалка, 1 ч, 400 °С, воздух	195
5	10%V/γ-Al_2O_3 – прокалка, 1 ч, 500 °С, воздух	172
6	10%V/γ-Al_2O_3 – прокалка, 1 ч, 600 °С, воздух	174
7	10%V/γ-Al_2O_3 – прокалка, 1 ч, 700 °С, воздух	27
8	10%V/γ-Al_2O_3 – прокалка, 1 ч, 800 °С, воздух	10
9	γ-Al_2O_3 после прокалки на воздухе при 600 °С, 1 ч	195
10	γ-Al_2O_3 после прокалки на воздухе при 700 °С, 1 ч	189

Резкое уменьшение величины удельной поверхности для системы 10% V/γ-Al_2O_3 указывает на изменение морфологии поверхности, что также подтверждает выводы, сделанные на основании данных рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии. Сравнение данных по величинам удельной поверхности системы 10% V/γ-Al_2O_3, носителя γ-Al_2O_3 при различных температурах и сульфата ванадила указывает на то, что в процессе плавления оксид ванадия более равномерно распределяется по поверхности носителя, чем это было в исходном состоянии, тем самым обуславливая уменьшение величины удельной поверхности. Следовательно, можно утверждать, что ванадий сохраняется на поверхности оксида алюминия даже после плавления оксида V_2O_5 (при температурах выше 600 °С). Более того, его относительное содержание увеличивается (таблица 1.31) в результате разложения сульфатов алюминия и ванадия.

Методом ТПВ–H_2 проведено восстановление системы 10% V/γ-Al_2O_3 при варьировании температуры предварительного прокаливания на воздухе. Спектры ТПВ–H_2 показаны на рисунке 1.34, результаты их обработки приведены в таблице 1.32.



a – 25 °C; b – 300 °C; c – 400 °C; d – 500 °C; e – 600 °C; f – 700 °C; g – 800 °C

Рисунок 1.34 – Восстановление системы 10% V/γ-Al_2O_3 методом H_2–ТПВ при варьировании температуры предварительного прогрева на воздухе

Таблица 1.32 – Результаты исследования системы 10% V/γ-Al_2O_3 с помощью ТПВ–H_2

Температура термообработки, °C	Суммарная площадь пиков, отн.ед.	Температуры максимумов пиков, °C
25	14 407 832	640, 670
300	11 858 380	640, 670
400	11 382 953	640
500	11 110 654	650
600	11 063 026	635
700	7 920 939	645
800	8 052 778	645

Как следует из рисунка 1.34 и таблицы 1.32, в исходном образце (25 °С) наблюдаются два пика при 640 и 670 °С. Можно полагать, что они связаны со взаимодействием водорода с кислородом оксида ванадия и кислородом сульфата ванадила. Исходя из данных ЭПР (таблица 1.30), более интенсивный пик при 640 °С относится к оксиду ванадия. Относительно высокие температуры максимумов пиков ТПВ в нашем случае в отличие от данных [48] для ванадий алюминиевых катализаторов, возможно, связаны с более высоким содержанием ванадия на носителе, а также другим исходным соединением ванадия, использовавшимся для приготовления катализатора.

Та же ситуация сохраняется и для 300 °С. В то же время происходит уменьшение суммарной площади пиков (таблица 1.32), что, как можно предположить, обусловлено уменьшением количества сульфата ванадила.

Начиная с 400 °С в спектрах присутствует только один пик, отвечающий кислороду оксида ванадия. Обращают на себя внимание практически одинаковые положения пиков и их площадь в интервале 400–600 °С. Это свидетельствует о завершении процесса формирования каталитической системы 10% $V/\gamma\text{-}Al_2O_3$ после 300 °С.

Уменьшение площади пика при 700 °С и выше связано с плавлением оксида ванадия (метод БЭТ, таблица 1.31).

Таким образом, данные, полученные при исследовании физико-химических свойств системы 10% $V/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в процессе её приготовления, позволяют описать происходящие при этом процессы согласно следующей схеме:

$$3VOSO_4 + \gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + V_2O_4, \quad (1.12)$$

$$2V_2O_4 + O_2 \rightarrow 2V_2O_5, \quad (1.13)$$

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow \gamma\text{-}Al_2O_3 + 3SO_3\uparrow. \quad (1.14)$$

Следовательно, температурное разложение сульфата ванадила не должно приводить к побочным эффектам (образованию дополнительных фаз), поскольку в результате описанного выше цикла вновь образуется фаза $\gamma\text{-}Al_2O_3$, аналогичная исходному носителю.

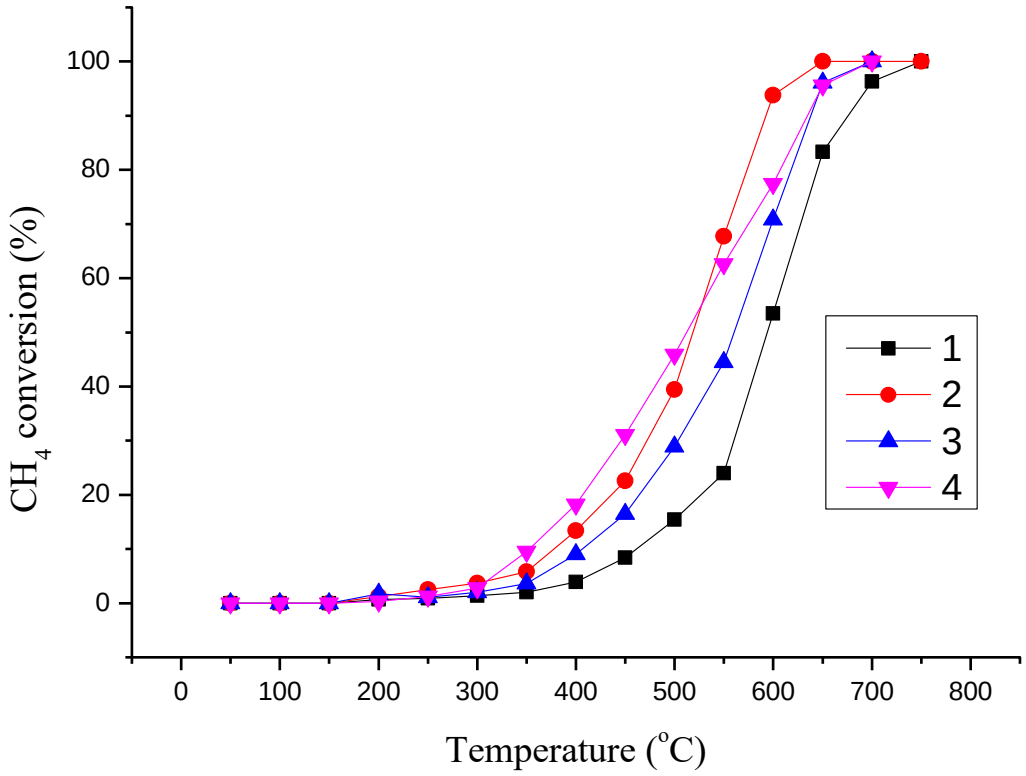
При испытании активности ванадийсодержащей каталитической системы были получены данные в виде S-образных кривых, приведенных на рисунке 1.35.

При температуре термообработки 300 °С катализатор показал самую низкую активность (рисунок 1.35, кривая 1). По-видимому, наличие на поверхности продукта взаимодействия носителя с сульфатом ванадила снижает его каталитическую активность. О наличии сильного взаимодействия $VOSO_4$ с $\gamma\text{-}Al_2O_3$ носителя свидетельствуют данные ЭПР (таблица 1.30). При повторном прокаливании этого же катализатора при 600 °С на воздухе в течении 1 часа с целью разложения этого комплекса активность катализатора увеличивается (рисунок 1.35, кривая 4), а сам образец из темно-зеленого при 300 °С (почти черного) цвета переходит при 600 °С в оранжевый. Это может указывать на наличие при 300 °С

малоактивного комплекса сульфата ванадила с оксидом алюминия и его разрушение при росте температуры с образованием более активного комплекса с V_2O_5.

Как показано выше, удельная поверхность катализатора при переходе от температуры прокаливания на воздухе от 600 до 700 °С резко уменьшается от 174 до 27 $м^2/г$ (таблица 1.31) в результате плавления оксида ванадия. В связи с этим была определена активность катализатора в окислении метана при этих температурах. Данные приведены на рисунке 1.35, кривые 2, 3.

Как следует из этих данных, активность катализатора, подвергнутого термообработке при 700 °С несколько ниже, чем прогретого при 600 °С. Несмотря на то, что удельная поверхность при этом снижается более чем в 6 раз, активность катализатора падает не столь значительно, и его активность выше, чем в случае прокаленного при 300 °С (рисунок 1.35, кривые 3, 4).



1 – прогрев катализатора на воздухе в течение 1 часа при 300 °С;
2 – при 600 °С в течение 1 часа; 3 – при 700 °С в течение 1 часа;
4 – образец дополнительно прокален при 600 °С в течение 1 часа после проведения всех измерений

Рисунок 1.35 – Относительное содержание метана в метан-воздушной смеси после реакции на катализаторе 10% V/Al_2O_3 при различных температурах

В результате проведённых исследований удалось показать, что каталитически активная ванадийсодержащая система включает в себя несколько комплексов, обладающих различной термостабильностью и каталитической активностью. В системе не обнаружено присутствие

термостабильных, но малоактивных шпинельных комплексов с оксидом алюминия, которые достаточно легко образуются из низковалентных *s*- и *d*-элементов и оксида алюминия при умеренной термообработке [35, 53].

С повышением температуры термообработки происходит разрушение малоактивных ванадилсульфатных комплексов с образованием более активных комплексов на основе V_2O_5. Можно полагать, что в каталитической активности системы оксид V_2O_5 играет определяющую роль.

Так как температура разложения сульфата алюминия оказалась ниже температуры плавления оксида ванадия, то удалось получить алюмованадиевый катализатор с хорошо развитой поверхностью, высокой активностью и низким содержанием серы.

Резюмируя, можно заключить, что система 10% V/Al_2O_3 в изученном интервале температур является термостабильной и проявляет высокую активность не только в восстановлении оксидов азота [47–53], но также и в окислении углеводородов (даже самого труднокисляемого – метана). Эти свойства системы делают её достаточно перспективной в области использования для очистки отходящих дымовых газов от экологически вредных компонентов.

1.4.3.2 Кобальтсодержащие каталитические системы

В реакциях глубокого и парциального окисления хорошо проявляют себя оксид кобальта Co_3O_4 и оксидные системы на его основе [1, 2, 65–67]. Высокая подвижность кислорода решетки в системах, содержащих Co^{3+}, ставит их по удельной активности практически на один уровень с катализаторами на основе благородных металлов [4, 68]. Низкая стоимость кобальтовых систем по сравнению с дефицитными благородными металлами делает их особенно перспективными [4, 69].

Глубокое окисление метана и других углеводородов на оксидных системах протекает по механизму Марса – ван Кревелена [68, 69], в связи с чем определяющую роль их активности играет решеточный кислород. Это обуславливает важность сохранения окислительно-восстановительных свойств катализаторов наряду с текстурными и структурно-прочностными характеристиками, что обеспечивается нанесением кобальтсодержащего активного компонента на инертный носитель. Как правило, роль последнего играет оксид алюминия Al_2O_3 в низкотемпературной модификации. Наиболее подробно исследованной Co-содержащей каталитической системой является Co/Al_2O_3 [70–72]. Эта система дезактивируется в высокотемпературных условиях по причине формирования малоактивной шпинели $CoAl_2O_4$ и фиксации активных центров Co в решетке носителя [4, 68, 70–72].

В литературе предлагается введение различных структурных промоторов, обеспечивающих повышенную термостабильность, сохраняя при этом активность Co-катализаторов. К таким добавкам относятся оксиды двухвалентных катионов (MgO, CaO, ZnO и др.), способных к формированию собственных устойчивых шпинелей с алюмооксидным носителем [53, 73, 74].

В этой связи особого внимания заслуживает вопрос, касающийся взаимодействия таких промоторов с активным компонентом в рамках двойных систем типа CoO_x–MeO.

Одной из перспективных систем в этом отношении является система CoO_x–MgO, которая исследовалась применительно к каталитическим процессам Фишера – Тропша [75, 76], углекислотной конверсии метана и других углеводородов [77–81], паровой конверсии органических соединений [82–87], парциального [73, 88, 89] и глубокого окисления CH_4 [74, 90–93]. Близость радиусов катионов Co и Mg обеспечивает стабильность кубической структуры образуемых оксидных фаз [94]. На фазовой диаграмме Co–Mg-системы присутствуют две области: низкотемпературная, в которой формируется шпинель $MgCo_2O_4$, и высокотемпературная область непрерывного твердого раствора CoO–MgO; фазовый переход между ними протекает при 600–900 °C [95].

В большинстве работ по исследованию структуры, свойств и взаимодействия между катионами в данной системе рассматривались твердые растворы CoO–MgO [74, 77, 79, 81, 84–93, 96–104]: ряд авторов отмечают способность твердого раствора стабилизировать в октаэдрических вакансиях кубической структуры ионы Co^{2+}, активные в ряде таких каталитических процессов, как паровая конверсия этанола [84–86]. В других работах отмечается высокая термическая стабильность твердых растворов CoO–MgO и низкая склонность к закоксованию, что обусловило их высокий потенциал в реакции углекислотной конверсии [77, 79, 81].

В последнее время возросло количество исследований шпинели $MgCo_2O_4$ в связи с поиском активных компонентов и носителей для катализаторов [74, 105–114], а также наноструктурных композиций для электрокатализа [115–120], термохимических циклов хранения энергии [121], электродов Li-ионных батарей и сверхпроводников [122, 123]. Однако, работы, рассматривающие генезис Co–Mg-системы по мере ее термообработки с переходом шпинели в твердый раствор, малочисленны и противоречивы [77, 99, 103, 124].

Глубокое окисление метана и других углеводородов протекает при высоких температурах (550–800 °C) [1, 2, 4, 69, 125], и область работы катализатора соотносится с областью фазового перехода, что обуславливает влияние взаимных превращений между шпинельной фазой и твердым раствором на эффективность катализатора. Так, обратимые фазовые переходы такого типа обеспечивают способность катализатора к регенерации после дезактивации в ходе термоударов или при локальных перегревах [77, 103, 114]. В этой связи имеет особую важность установление закономерностей формирования системы CoO_x–MgO в ходе термообработки и влияния этого процесса на каталитическую активность системы в реакции полного окисления.

Исходя из вышеизложенного, нами были предприняты исследования системы CoO_x–MgO [37, 38], результаты которых приводятся ниже. Ниже представлены исследования, описанные в работе [37].

Приготовление катализаторов проходило в несколько этапов. Магний-кобальтовые оксидные катализаторы синтезировали термическим разложением азотнокислых солей. Исходная смесь порошков нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99 %, Sigma–Aldrich) и кобальта ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ≥ 98 %, Sigma–Aldrich), взятая в заданном мольном соотношении Co:Mg, растворялась в дистиллированной воде. Раствор подвергался испарению на магнитной мешалке с подогревом при постоянном перемешивании, подогрев мешалки велся с постепенным увеличением температуры от 100 до 180°C в течение 8 часов. После удаления большей части воды из раствора образовавшийся сухой продукт переносился в муфельную печь и подвергался термообработке при 275 °C в течение 15 часов. Полученный осадок измельчался и проходил термообработку при различных температурах. Термообработка проводилась в муфельной печи со скоростью нагрева 10 °/мин. Время выдержки при заданной температуре составляло 1 час. После окончания термообработки образец вынимался из печи и охлаждался до комнатной температуры на воздухе. Стандартное отношение Co:Mg, применявшееся в работе, было равно 2:1, образцы с таким соотношением металлов обозначались Co–Mg(T), где T – температура термообработки образца. Образцы с соотношением Co:Mg = 1:1 обозначались Co(1)–Mg(1)(T).

Дополнительно один из образцов с соотношением Co:Mg = 2:1 подвергли термообработке при 1100 °C в течение 14 часов, после чего в целях проверки эффекта реокисления подвергли повторной термообработке. Образцы, полученные таким образом, обозначались Co–Mg(1100+T), где T – температура повторной термообработки образца.

В качестве эталонов в исследованиях также использовался реактивный оксид кобальта (Co_3O_4, ≥ 98 %, Sigma–Aldrich) и оксид магния, полученный из нитрата магния термообработкой при 750 °C.

Исследование методом РФА вели на порошковом дифрактометре ДРОН–4–07 (Россия), Co K_α-излучение, Ni-фильтр. Шаг съемки 0,02°, диапазон съемки 10–90°. Анализ фазового состава проводился на основе величин площадей дифракционных максимумов для фаз шпинели и твердого раствора соответственно. Величины параметров решетки определялись по положениям дифракционных максимумов.

Средние размеры областей когерентного рассеяния (о.к.р.) определялись в соответствии с формулой Селякова – Шеррера [94]:

$$d = 0{,}9\,\lambda / (B \cdot \cos\theta), \qquad (1.15)$$

где d – размер о.к.р. (нм); $\lambda = 0{,}1789$ – длина волны (нм), B – ширина пика на полувысоте (рад), θ – угол дифракции.

Удельную поверхность и характеристики пористой структуры образцов изучали на газоадсорбционном порозиметре Thermo Scientific Surfer (Thermo Fisher Scientific, Италия) при температуре жидкого азота с использованием в

качестве адсорбата азота (N_2). Удельную поверхность определяли по методу Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ).

Исследование методом ИКС вели на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Fisher Scientific, Италия) при комнатной температуре в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$. Образцы запрессовывали в таблетки с KBr.

Исследование структуры образцов методом СЭМ вели на низковакуумном сканирующем электронном растровом микроскопе JSM–6610LV (JEOL, Япония) с приставкой для микроанализа и локальным рентгенофлюоресцентным анализом элементного состава поверхности.

Исследование методом ЭПР вели на спектрометре JES–ME–3X (JEOL, Япония), длина волны 3 см, съемку спектров вели при комнатной температуре. Величины g-факторов образцов определяли относительно эталона ДФПГ.

Термодесорбцию кислорода (ТПД) проводили в токе Не на установке «Хемосорб» (Россия). Детектор – катарометр. Скорость потока 30 $см^3$/мин, скорость нагрева 10° С/мин до 900 °С. Кинетический анализ полученных термодесорбционных профилей проводился с использованием уравнения Поляни – Вигнера [126].

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ–H_2) проводилось на установке собственного изготовления с анализом газового потока на хроматографе «Хроматэк–Кристалл 5000» (Хроматэк, Россия). Детектор – катарометр. Восстановление образцов проводили газовой смесью 5% H_2 в Ar. Скорость потока 30 $см^3$/мин, нагрев осуществлялся в линейном режиме со скоростью 10 °/мин до 1100 °С и с последующим термостатированием при этой температуре в течение 40 мин.

Два образца (Co–Mg(550) и Co–Mg(1100)) детально исследовались методом ТПВ с остановкой при различных температурах и охлаждением до комнатной температуры в токе H_2–Ar-смеси. Полученные частично восстановленные образцы исследовали методом РФА и ИКС.

Эксперименты по глубокому окислению метана проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора. Катализатор размещался в центральной части реактора, а кварцевая вата располагалась над и под слоем катализатора. Каталитическую реакцию окисления метана вели при 100–750 °С, используя газовую смесь из 5% CH_4, 30% O_2, остальное – Ar, расход смеси 300 мл/мин при объеме загрузки катализатора 1 $см^3$. Для анализа исходных веществ и продуктов реакции использовали газовый хроматограф Agilent 6890N (Agilent Technologies, США) с программным обеспечением, оснащенным пламенно-ионизационным детектором и детектором теплопроводности. Исходную газовую смесь и продукты реакции анализировали на медной капиллярной колонке HP–PLOT Q длиной 30 м и диаметром 0,53 мм, заполненной полистирол-дивинилбензолом.

Кинетический анализ полученных зависимостей активности образцов катализаторов сделан в предположении первого порядка реакции по метану в

диапазоне 100–550 °С во избежание влияния диффузионных торможений [68].

Исследование синтезированных образцов катализаторов с разными температурами термообработки проводилось методами РФА, ИКС, СЭМ и ЭПР.

Результаты рентгенофазового анализа образцов приведены на рисунке 1.36. Полученные значения положений дифракционных максимумов и их соотнесения к определённым фазам представлены в таблице 1.33.

На дифрактограммах Co–Mg-образцов наблюдались рефлексы, характерные для шпинельной фазы (Co_3O_4, ASTM 42–1467, или $MgCo_2O_4$, ASTM 2–1073, ASTM 81–671) и кубической фазы оксидов MgO (ASTM 45–946) и CoO (ASTM 48–1719) или их твердого раствора.

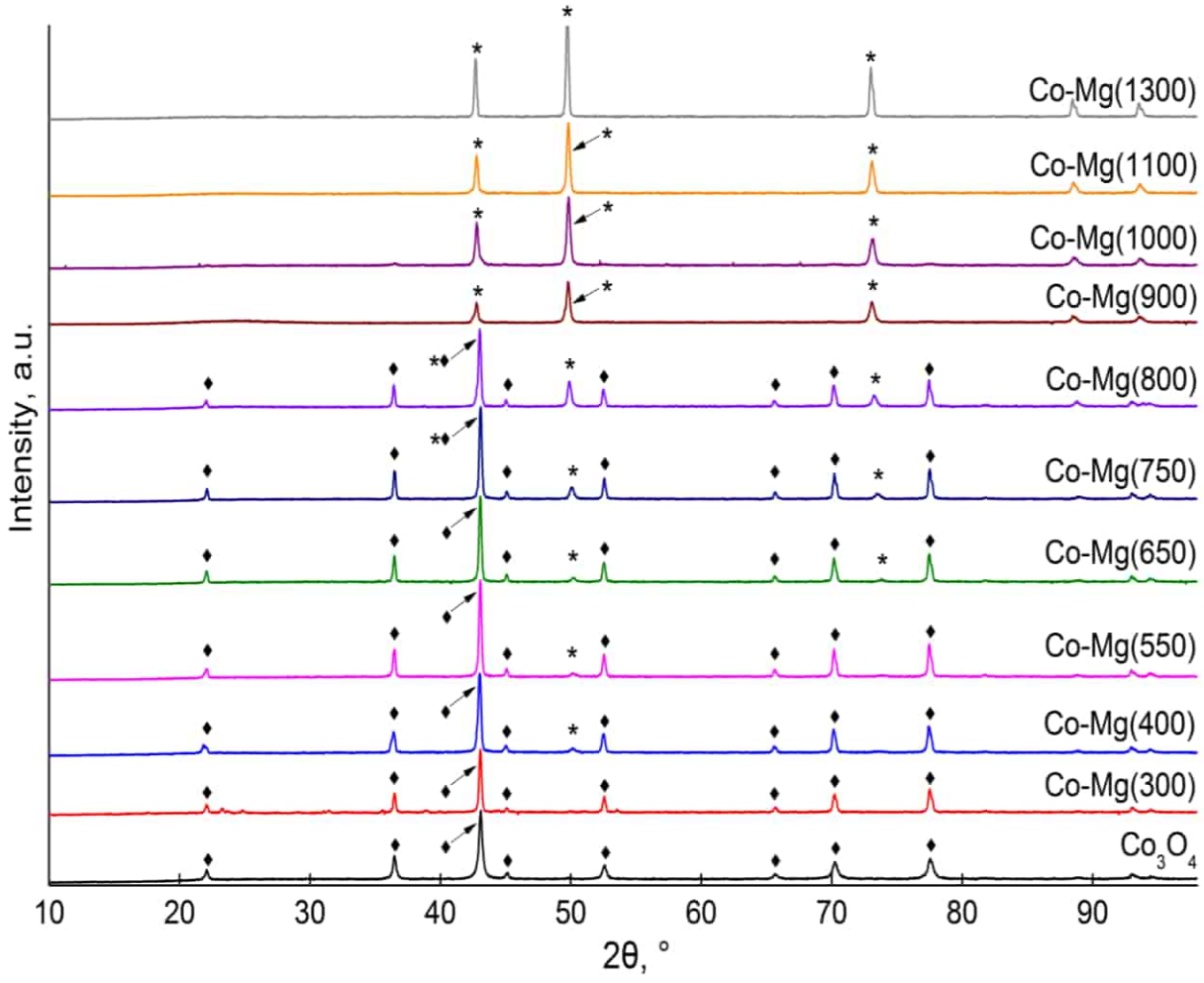


Рисунок 1.36 – Дифрактограммы Co–Mg-образцов, прокаленных на воздухе при различных температурах, и эталонного Co_3O_4 (♦ – шпинель $MgCo_2O_4$ или Co_3O_4, * – (Co, Mg)O)

Таблица 1.33 – Дифракционные максимумы и соответствующие им фазы образцов, прокаленных при различных температурах

Образец	Межплоскостные расстояния, Å	Параметр решетки, Å	Фазовый состав
Co-Mg(300)	2.8593, 2.4436, 2.0213, 1.5559, 1.4291	8,086	$MgCo_2O_4$
Co-Mg(400)	2.8649, 2,4471, 2.0231, 1.5571, 1.4303 2.4471, 2.1118, 1.4912	8,095 4,223	$MgCo_2O_4$ (Co, Mg)O (MgO)
Co-Mg(550)	2.8598, 2.4438, 2.0219, 1.5564, 1.4296 2.4438, 2.1112, 1.4883	8,088 4,219	$MgCo_2O_4$ (Co, Mg)O (MgO)
Co-Mg(650)	2.8604, 2.4389, 2.0220, 1.5564, 1.4297 2.4389, 2.1094, 1.4963	8,089 4,219	$MgCo_2O_4$ (Co, Mg)O
Co-Mg(750)	2.8588, 2.4378, 2.0209, 1.5558, 1.4291 2.4378, 2.1139, 1.4951	8,085 4,228	$MgCo_2O_4$ (Co, Mg)O
Co-Mg(800)	2.8630, 2.4408, 2.0232, 1.5568, 1.4299 2.4408, 2.1221, 1.5002	8,093 4,244	$MgCo_2O_4$ (Co, Mg)O
Co-Mg(900)	2.8607, 2.4535, 2.0184, 1.5566, 1.4269 2.4535, 2.1247, 1.5020	8,086 4,249	$MgCo_2O_4$ (Co, Mg)O
Co-Mg(1000)	2.4542, 2.1254, 1.5029	4,251	(Co, Mg)O
Co-Mg(1100)	2.4543, 2.1256, 1.5028	4,251	(Co, Mg)O
Co-Mg(1300)	2.4585, 2.1283, 1.5041	4,256	(Co, Mg)O
Co-Mg(1100+750)	2,8625, 2,4466, 2,0284, 1,5614, 1,4363 2,4466, 2,1291, 1,5079	8,086 4,246	$MgCo_2O_4/Co_3O_4$ (Co, Mg)O
Co_3O_4	2.8585, 2.4375, 2.0209, 1.5557, 1.4290	8,084	Co_3O_4

Оксид кобальта Co_3O_4 представляет собой стандартную шпинель прямого типа $A^{2+}B_2^{3+}O_4$, в структуре которой тетраэдрические вакансии занимают катионы Co^{2+}, октаэдрические – Co^{3+} ($Co^{2+}[Co^{3+}O_4]$) [127]. Помимо шпинелей прямого типа, известны обратные шпинели $B^{3+}[A^{2+}B^{3+}O_4]$, в которых двухвалентные катионы занимают октаэдрическое положение, в то время как половина трехвалентных катионов – тетраэдрическое [127–129]. Из данных литературы следует, что шпинель $MgCo_2O_4$ занимает промежуточное положение между шпинелями прямого и обратного типа и характеризуется некоторой долей инверсии. Расчеты на примере системы Co_3O_4–Al_2O_3 [130] указывают на пропорциональную зависимость степени инверсии шпинели и величины параметра решетки. Последняя по литературным данным для $MgCo_2O_4$ [131–135] отличается значительным разбросом (8.123 [131]; 8.086 [132]; 8.139 [133]; 8.107 [134]; 8.09 [135]). Это дает основание предполагать, что степень инверсии Co–Mg-шпинели в большой степени определяется методикой приготовления образцов. В данном исследовании параметры решетки шпинели сохраняли примерное постоянство с ростом температуры термообработки (таблица 1.33), средняя величина параметра решетки составляла 8,089 Å, что соответствует малой степени инверсии шпинели [132, 134]. Тем не менее, высокая погрешность величин параметров решетки не позволяет однозначно говорить об образовании единой фазы постоянного состава, не зависевшего от температуры термообработки. Отсутствие характерных рефлексов MgO указывает на образование в этих условиях $Mg_xCo_{2-x}O_4$, а не смеси MgO и Co_3O_4 в противовес данным [95].

По мере термообработки при температурах выше 550–650 ºС наблюдалось постепенное образование Co–Mg-твердого раствора замещения из шпинельной фазы. Дальнейший рост температуры привел к резкому увеличению содержания твердого раствора и полному исчезновению шпинели с ~ 1000 ºС (рисунок 1.36).

При низких температурах кубическая оксидная фаза характеризовалась значениями параметра решетки, близкими к MgO (таблица 1.33). По мере формирования фазы твердого раствора величина параметра решетки увеличивалась и достигала значения, приближенно соответствующего соотношению Mg:Co = 1:2 [77, 96–99, 103, 130]. Это обусловлено наличием при низких температурах остаточного MgO по причине недостатка Co в исходной смеси. Резкое увеличение параметра решетки твердого раствора происходит симбатно накоплению этой фазы по мере термообработки и отвечает насыщению твердого раствора кобальтом.

Рентгенофазовый анализ образца Co–Mg(1100+750), подвергнутого вторичной термообработке, по сравнению с исходным образцом Co–Mg(1100), показал наличие шпинельной фазы наряду с твердым раствором, сформировавшимся при 1100 °C (таблица 1.33). Это подтверждает возможность реокисления части в атмосфере кислорода Co^{2+} твердого раствора в Co^{3+} с образованием шпинели [95]. Из данных РФА невозможно постулировать, какой формуле отвечает образующаяся шпинельная фаза: Co_3O_4 или $MgCo_2O_4$.

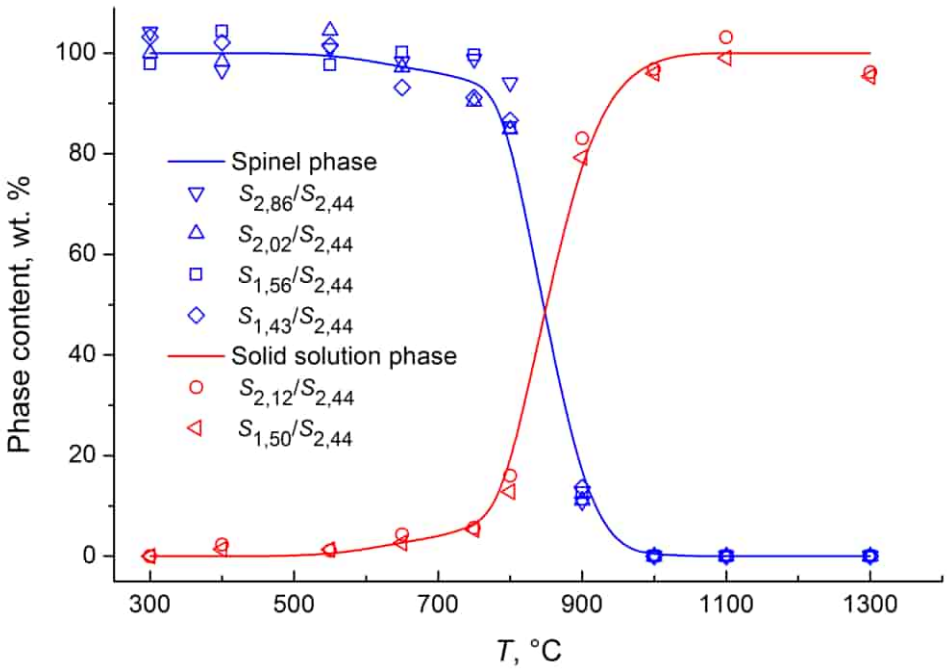


Рисунок 1.37 – Влияние температуры термообработки шпинели на содержание фаз шпинели и твердого раствора по данным РФА

Результаты ИК-спектроскопического исследования структуры синтезированных образцов приведены на рисунке 1.38.

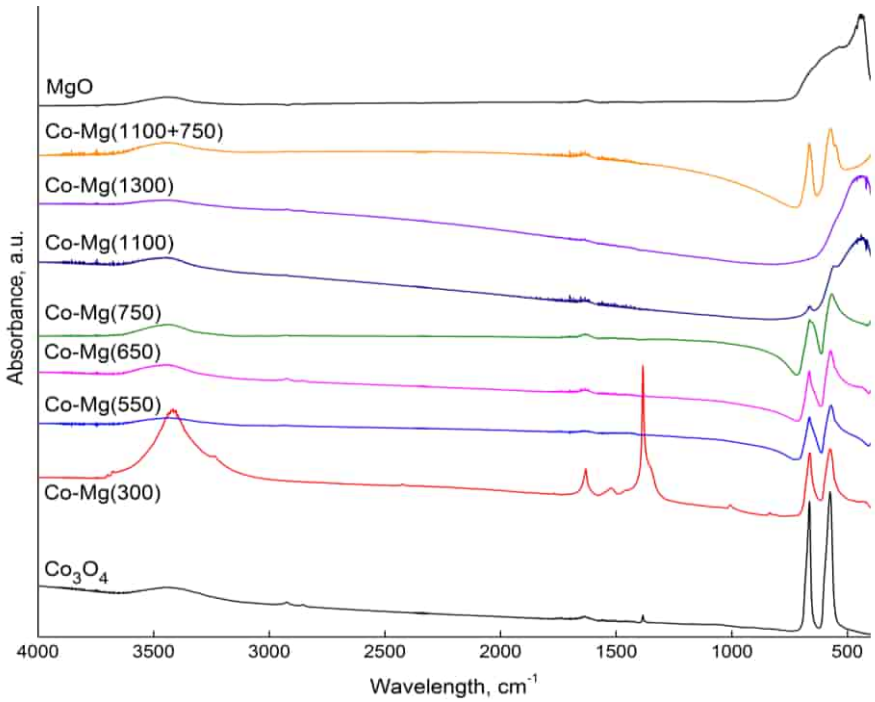


Рисунок 1.38 – ИК-спектры Co–Mg-образцов, прокаленных при различных температурах, и эталонных Co_3O_4 и MgO

На спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний νH_2O (3420–3450, 1630–1640 $см^{-1}$). В образце Co–Mg(300) присутствуют остаточные NO_3- (3700, 1630, 1520, 1390 $см^{-1}$) и OH-группы (3420–3450 $см^{-1}$). Ключевой особенностью спектров является область 700–400 $см^{-1}$, в которой в случае образцов, прокаленных при температурах ниже 1100 °C, наблюдаются две полосы поглощения (660–670 и 560–575 $см^{-1}$), соответствующие валентным колебаниям ν_1 и ν_2 Me–O [93, 113, 120, 135]. Положения этих полос поглощения согласуются с полосами поглощения Co_3O_4 (575 и 664 $см^{-1}$) [136, 137] и отличаются небольшим сдвигом, зависящим от температуры термообработки (рисунок 1.39).

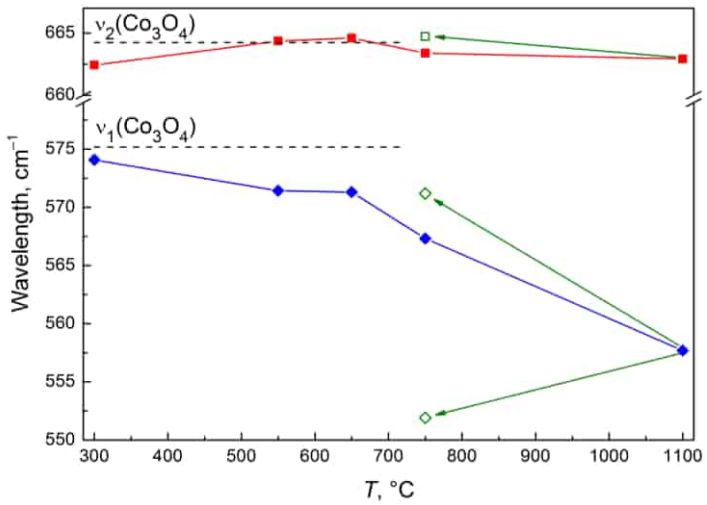


Рисунок 1.39 – Зависимость положения полос поглощения на ИК-спектрах образцов от температуры термообработки (синим отмечены полосы ν_1, красным – ν_2, зеленым – изменение положения полос при реокислении)

Дальнейшее увеличение температуры приводит к практически полному исчезновению вышеописанных полос поглощения и возникновению в этой области интенсивной широкой полосы с пиками на ее фоне при 440–445 $см^{-1}$, что соотносится с аналогичными полосами поглощения MgO (440 $см^{-1}$) [93]. В случае подвергнутого реокислению образца Co–Mg(1100+750) наблюдаются характерные для шпинели полосы поглощения ν_1 и ν_2, причем ν_1 расщепляется на две полосы поглощения. при 551 и 571 $см^{-1}$.

Полосы при 660–670 и 560–575 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей Me–O шпинельной структуры. Полосу ν_1 в литературе связывают с колебаниями связей между катионами, расположенными в октаэдрических вакансиях (O–B_3), ν_2 – колебаниями связей между катионами в одновременно тетраэдрических и октаэдрических пустотах (A–B–O_3) [136, 137]. Смещение полосы ν_1 в область меньших волновых чисел указывает на увеличение длины связей катионов в октаэдрических вакансиях. Особенно сильно смещение ν_1 проявляется при температурах термообработки выше 650 °C, когда по данным РФА происходит разложение шпинельной структуры и образование твердого раствора. Это объясняется частичным реокислением поверхности твердого раствора в ходе быстрого охлаждения на воздухе после термообработки. Кристаллическая решетка фазы твердого раствора обуславливает искажения в образующейся на ее поверхности при реокислении фазы шпинели. Более продолжительное/глубокое реокисление ведет к дальнейшему росту шпинели и одновременно ее частичной перестройке в неискаженную структуру (залечивание дефектов), что обусловило сохранение полосы поглощения при 551 $см^{-1}$ в виде плеча при основной полосе при 571 $см^{-1}$.

Для исследования состояния катионов Co в образцах применяли метод ЭПР. В шпинели $MgCo_2O_4$ ионы кобальта находятся в диамагнитном состоянии $Co^{3+}{}_{Oh}$ и сигнала ЭПР не имеют. В твердом растворе ионы Co^{2+} занимают октаэдрические вакансии и дают сигнал с g = 4,23–4,28 [100–102, 138] при температурах не выше 120 K вследствие сильного уширения за счет эффекта Яна – Теллера [100, 138]. Однако, спектры ЭПР синтезированных образцов представляют собой широкий изотропный синглет с g = 2,25 и относятся к сигналу Co^{2+} в тетраэдрическом окружении с электронной конфигурацией $3d^5$ [137, 139, 140] (таблица 1.34, рисунок 1.40).

Строго говоря, возникновение катионов $Co^{2+}{}_{Td}$ возможно только в случае шпинели Co_3O_4; такая шпинель теоретически может образоваться наряду с $MgCo_2O_4$ в процессе разложения нитратов кобальта и магния при синтезе образцов. Согласно таблице 1.34, некоторое количество $Co^{2+}{}_{Td}$, т.е. Co_3O_4, присутствует в синтезированных образцах вплоть до температурной области разложения фазы шпинели (до 750 °C). При дальнейшем росте температуры термообработки количество $Co^{2+}{}_{Td}$ резко уменьшается симбатно уменьшению количества шпинели (рисунок 1.40). Небольшие остаточные количества $Co^{2+}{}_{Td}$ в высокотемпературных образцах, по-видимому, связаны с частичным реокислением твердого раствора CoO–MgO в ходе охлаждения {quenching} после термообработки. В этой связи в работах [99, 141],

посвященных твердым растворам, для нивелирования шпинелеобразования использовали инертные, не содержащие кислород, среды.

Таблица 1.34 – Относительный сигнал ЭПР образцов в зависимости от температуры термообработки

Образец	Отношение интенсивностей сигнала и эталона
Co-Mg(300)	0,50
Co-Mg(400)	1,35
Co-Mg(550)	1,46
Co-Mg(650)	1,51
Co-Mg(750)	1,56
Co-Mg(800)	0,88
Co-Mg(900)	0,58
Co-Mg(1000)	0,49
Co-Mg(1100)	0,51
Co-Mg(1300)	0,24
Co_3O_4	6,63

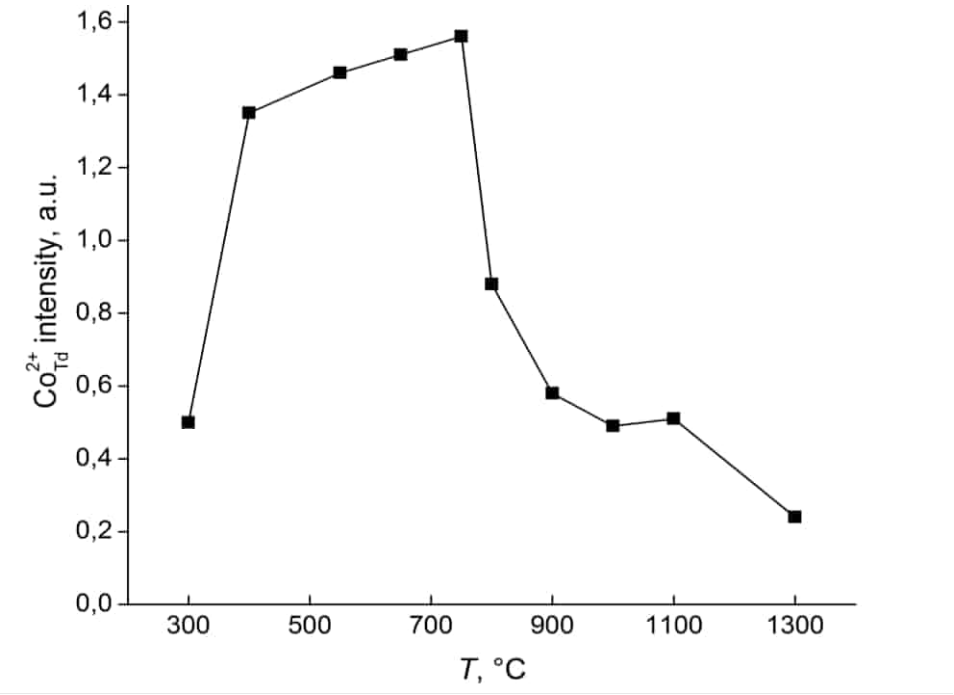


Рисунок 1.40 – Влияние температуры термообработки Mg-Co-образцов на относительную интенсивность сигнала ЭПР ионов $Co^{2+}{}_{Td}$

Морфологию частиц и элементный состав ряда синтезированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Типичные микрофотографии шпинели и твердого раствора приведены на рисунке 1.41.

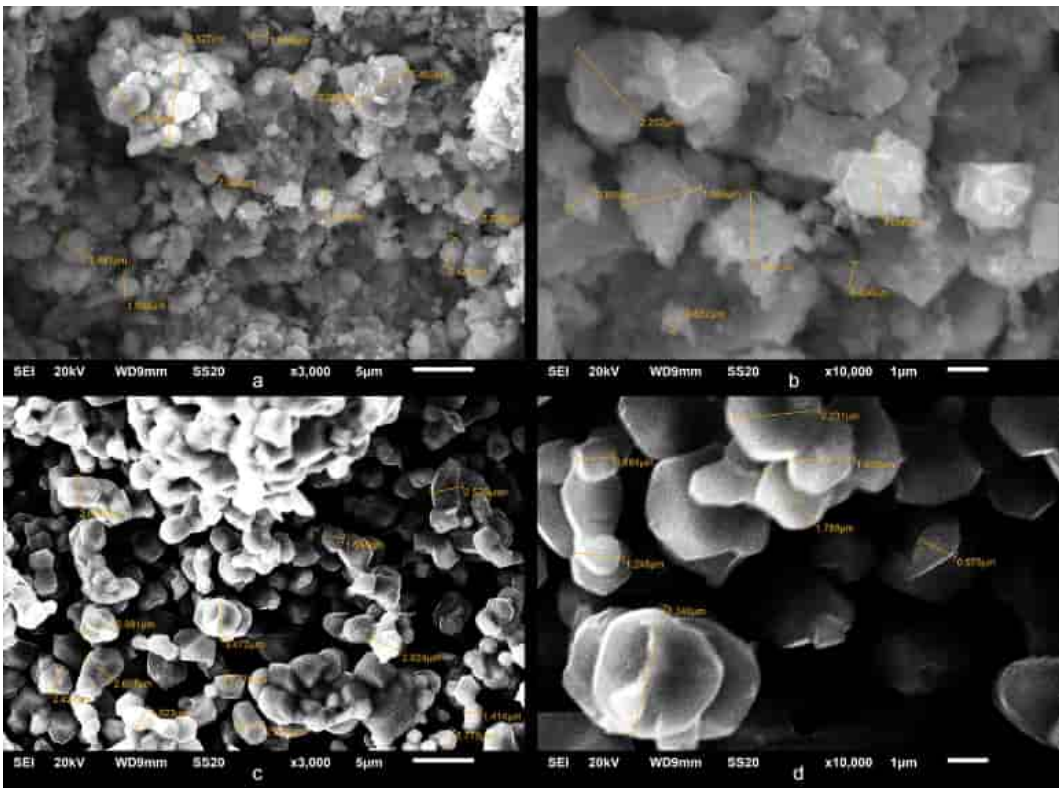


Рисунок 1.41 – Микрофотографии СЭМ (a, b – образец Co–Mg(400); c, d – образец Co–Mg(1100); a, c – увеличение 3000; b, d – увеличение 10000)

В таблице 1.35 приведен локальный элементный состав образцов.

Таблица 1.35 – Локальный элементный состав Co–Mg-образцов

Образец	Точка анализа	Количество элемента в пересчете на единицу Mg			Сумма элементов
		O	Mg	Co	
Co–Mg(400)	Точка 1	1,54	1,00	1,24	3,78
	Точка 2	1,78	1,00	1,28	4,06
	Точка 3	1,64	1,00	1,32	3,96
	Среднее	1,64	1,00	1,28	3,92
Co–Mg(750)	Точка 1	1,85	1,00	1,61	4,46
	Точка 2	1,90	1,00	1,81	4,71
	Точка 3	1,91	1,00	1,64	4,55
	Среднее	1,89	1,00	1,69	4,58
Co–Mg(1100)	Точка 1	3,03	1,00	3,35	7,38
	Точка 2	2,95	1,00	3,13	7,08
	Точка 3	3,05	1,00	3,24	7,29
	Среднее	3,00	1,00	3,24	7,24
Co–Mg(1100+750)	Точка 1	3,30	1,00	6,09	10,39
	Точка 2	3,14	1,00	4,59	8,73
	Точка 3	1,83	1,00	2,30	5,13
	Среднее	2,51	1,00	3,77	7,28

По данным СЭМ шпинельная фаза (рисунок 1.41, a, b) образована нерегулярными слабо окристаллизованными частицами пластинчатого типа размерами 0,5–2,5 мкм и вторичными агрегатами размерами до 10 мкм.

При высокотемпературной термообработке образуется фаза Co–Mg-твердого раствора – октаэдрические кристаллы размером 1–3 мкм, склонные к агрегации. Это согласуется с [96, 97, 99], где описана кубическая структура твердого раствора с образованием октаэдрических частиц.

Исследование элементного состава образцов показало монотонный рост соотношения Co:Mg в приповерхностных слоях с ростом температуры термообработки: от 1.28:1 при 400 °C к 1.69:1 при 750 °C и до 3.24:1 при 1100 °C. Недостаток Co по отношению к стехиометрическому соотношению для шпинели 2:1 в случае Co–Mg(400) объясняется тем, что, вероятно, при этой температуре не полностью разложенный нитрат магния [142] в ходе синтеза образует пленку на поверхности зерен образца. Дальнейшее повышение температуры термообработки до 750 °C дает значения Co:Mg, близкие к стехиометрическим. Избыток Co в случае образца Co–Mg(1100), представляющего собой твердый раствор CoO–MgO, объясняется, вероятно, частичной миграцией Mg в объем зерен при формировании на их поверхности шпинельной фазы Co_3O_4 в ходе быстрого охлаждения образца; образование в этих условиях Co_3O_4 подтверждается данными ИК-спектроскопии (рисунок 1.38).

Реокисление твердого раствора ведет к значительному увеличению разброса величин соотношения Co:Mg в различных точках съемки. Это, судя по всему, вызвано расслоением фазы твердого раствора за счет неравномерного образования из него объемной шпинельной фазы, обогащенной кобальтом по сравнению с твердым раствором.

Количество кислорода во всех образцах было ниже соответствующего стехиометрии любого из возможных соединений в системе данного состава (Co:Mg = 2:1), что объясняется частичным восстановлением образцов под действием электронного пучка в ходе анализа за счет кислорода оксидов кобальта (на чистом MgO подобного эффекта не наблюдалось). При этом в исходных образцах разброс содержания O в общей выборке был невелик, что говорит об их однородности. В случае образца Co–Mg(1100+750) наблюдались значительные колебания количества кислорода в разных точках съемки, что подтверждает образование обогащенной кобальтом фазы шпинели, которая значительно легче подвергается разложению.

Особое значение в каталитических реакциях глубокого окисления имеет кислород, связанный с поверхностью и структурой катализатора [1, 2, 4, 69, 141]. Так, при глубоком окисления метана, протекающем при температурах 550–800 °C по механизму Марса – ванн Кревелена, особенно большую роль в реакции играет решеточный кислород, количество которого определяет активность катализатора [4, 141]. В этой связи для исследования количества кислорода различных типов применяли методы ТПД и ТПВ.

Результаты исследования образцов катализаторов методом ТПД представлены на рисунке 1.42. В таблице 1.36 приведены количественные характеристики термодесорбции образцов: температуры максимумов выделения кислорода, объемы кислорода, выделившегося при десорбции, и энергии активации десорбции для разных областей.

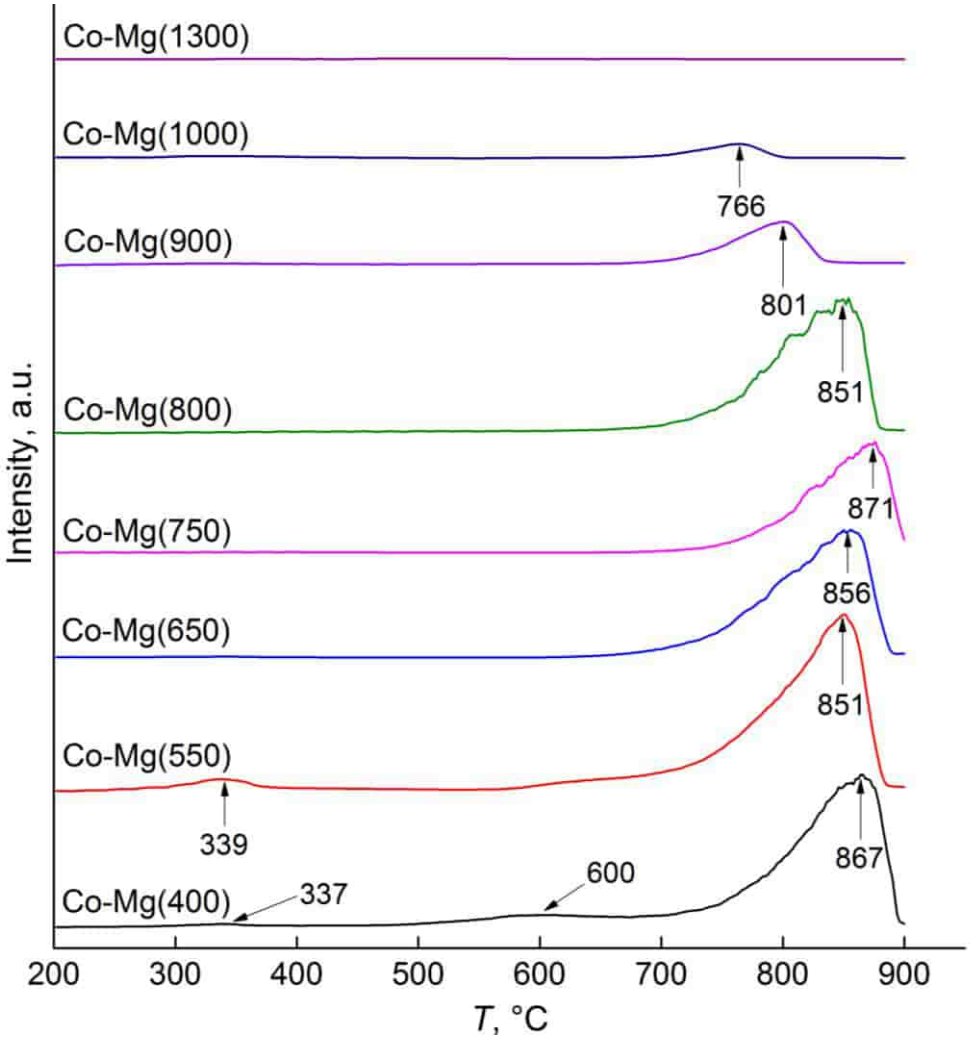


Рисунок 1.42 – Профили термодесорбции синтезированных образцов для разных температур термообработки

Десорбция кислорода протекает в трех областях (рисунок 1.42): 1 – 300–400 °C, 2 – 600–650 °C, 3 – 650–900 °C с характерными максимумами (таблица 1.36). На образце Co–Mg(400) в области 2 имеется пик, который при переходе к Co–Mg(550) превращается в плечо и с дальнейшим ростом температуры термообработки перестает наблюдаться. Кислород, выделявшийся при термодесорбции, разделяли на две части — низкотемпературную (область 1, характеризующаяся десорбцией физически адсорбированного кислорода) и высокотемпературную (области 2 и 3, связанные со ступенчатой десорбцией решеточного кислорода).

При низких температурах термообработки (400–550 °C) область 1 характеризуется сравнительно высокими энергиями активации десорбции (45–50 кДж/моль). Это можно объяснить тем, что при этих температурах в состав образцов входят продукты неполного разложения исходных нитратов кобальта и магния. Дальнейший рост температуры термообработки ведет к уменьшению энергии активации десорбции 1 области до 10–25 кДж/моль, что характерно для физически сорбированного кислорода.

Таблица 1.36 – Характеристики термодесорбции синтезированных образцов для разных температур термообработки

Образец	Области и температуры пиков десорбции, ºС			Объем выделения O_2 в интервале температур, мл/г		Энергии активации, кДж/моль (ккал/моль)		
	1	2	3			1	2	3
Co–Mg(400)	337	600	867	14,32 (200–450)	652,50 (500–900)	49,1 (11,7)	80,6 (19,3)	168,0 (40,1)
Co–Mg(550)	339	651	851	58,60 (200–450)	719,92 (550–900)	44,0 (10,5)	116,1 (27,7)	142,3 (34,0)
Co–Mg(650)	335	—	856	8,02 (200–450)	516,79 (600–900)	9,5 (2,3)	—	192,0 (45,9)
Co–Mg(750)	343	—	871	8,22 (200–450)	459,03 (600–900)	11,0 (2,6)	—	212,5 (50,8)
Co–Mg(800)	—	—	851	11,43 (200–450)	500,64 (600–900)	17,5 (4,2)	—	203,8 (48,7)
Co–Mg(900)	328	—	801	18,44 (200–450)	150,99 (600–900)	18,8 (4,5)	—	201,3 (48,1)
Co–Mg(1000)	335	—	766	12,88 (200–450)	38,46 (600–900)	25,2 (6,0)	—	232,3 (55,5)
Co–Mg(1300)	365	—	695	2,40 (200–450)	6,20 (500–900)	10,4 (2,5)	—	213,9 (51,1)

Области 2 и 3 характеризуются значительно более интенсивным выделением кислорода, протекающим ввиду разложения Co–Mg-соединений. В случае низкотемпературных образцов (400–550 °C) наблюдается ступенчатое разложение, предположительно, ввиду неполного формирования кристаллической решетки шпинели. Энергии активации десорбции в этих условиях составляют 80–120 и 140–170 кДж/моль для первой и второй стадий соответственно.

С дальнейшим ростом температуры термообработки области 2 и 3 сливаются в одну. При температурах 650–1300 °C энергия активации сохраняет приблизительно постоянное значение (190–210 кДж/моль). В этой области температур термообработки общее количество выделившегося кислорода монотонно уменьшается, особенно резкое падение наблюдается при температурах выше 800 °C, что соответствует формированию фазы твердого раствора.

На дифрактограмме шпинельного образца Co–Mg(650), подвергнутого термодесорбции до 900 °C, наблюдаются рефлексы, характерные для твердого раствора CoO–MgO (рисунок 1.43). Таким образом, кислород, десорбируемый в высокотемпературной области, связан с разложением шпинели $MgCo_2O_4$ и переходом ее в твердый раствор.

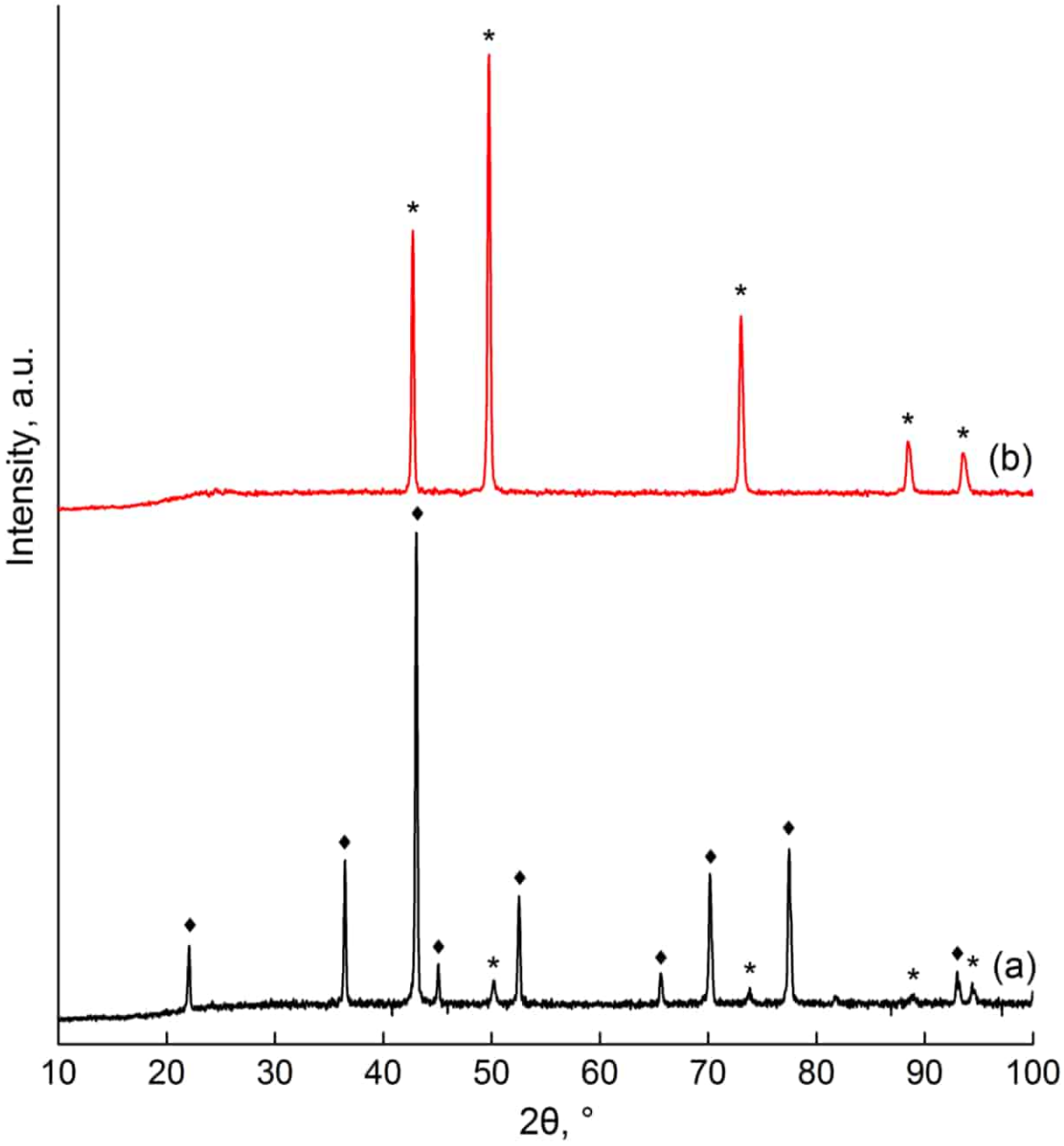


Рисунок 1.43 – Дифрактограммы образца, прокаленного при 650 °С, до (а) и после (б) ТПД до 900 °С (♦ – шпинель $MgCo_2O_4$ или Co_3O_4, * – (Co, Mg)O)

На рисунке 1.44 приведены профили ТПВ синтезированных образцов для разных температур термообработки в сопоставлении с Co_3O_4. В таблице 1.37 приведены количественные характеристики профилей ТПВ образцов (количество поглощенного водорода в пиках ТПВ образцов, прокаленных на воздухе, и его суммарное количество, ммоль/г).

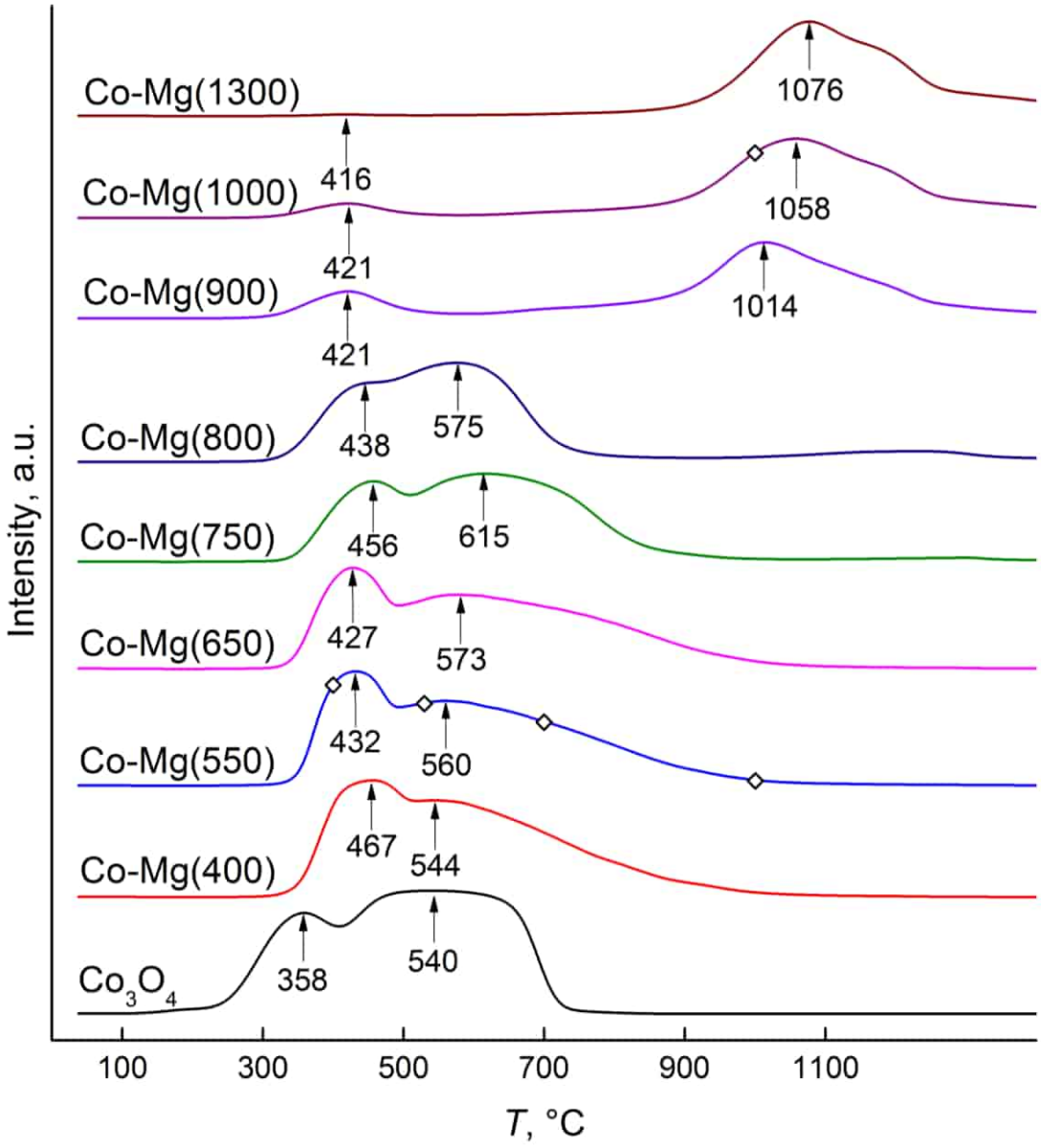


Рисунок 1.44 – Профили ТПВ синтезированных образцов для разных температур термообработки (◊ – точки остановки ТПВ)

Таблица 1.37 – Количество поглощенного водорода по данным ТПВ образцов, прокаленных на воздухе, и их суммарное количество, ммоль/г

Температура, °С	1 пик	2 пик	Суммарная площадь пиков	Соотношение площадей пиков
Co_3O_4	4,51	13,10	17,61	1:2,90
Co-Mg(400)	5,53	9,34	14,71	1:1,69
Co-Mg(550)	4,81	10,04	14,86	1:2,09
Co-Mg(650)	4,20	10,25	14,48	1:2,44
Co-Mg(750)	3,57	9,74	13,32	1:2,73
Co-Mg(800)	2,82	9,48	12,29	1:3,36
Co-Mg(900)	1,49	9,71	11,19	1:6,52
Co-Mg(1000)	1,03	9,90	10,93	1:9,61
Co-Mg(1300)	0,07	9,76	9,83	–

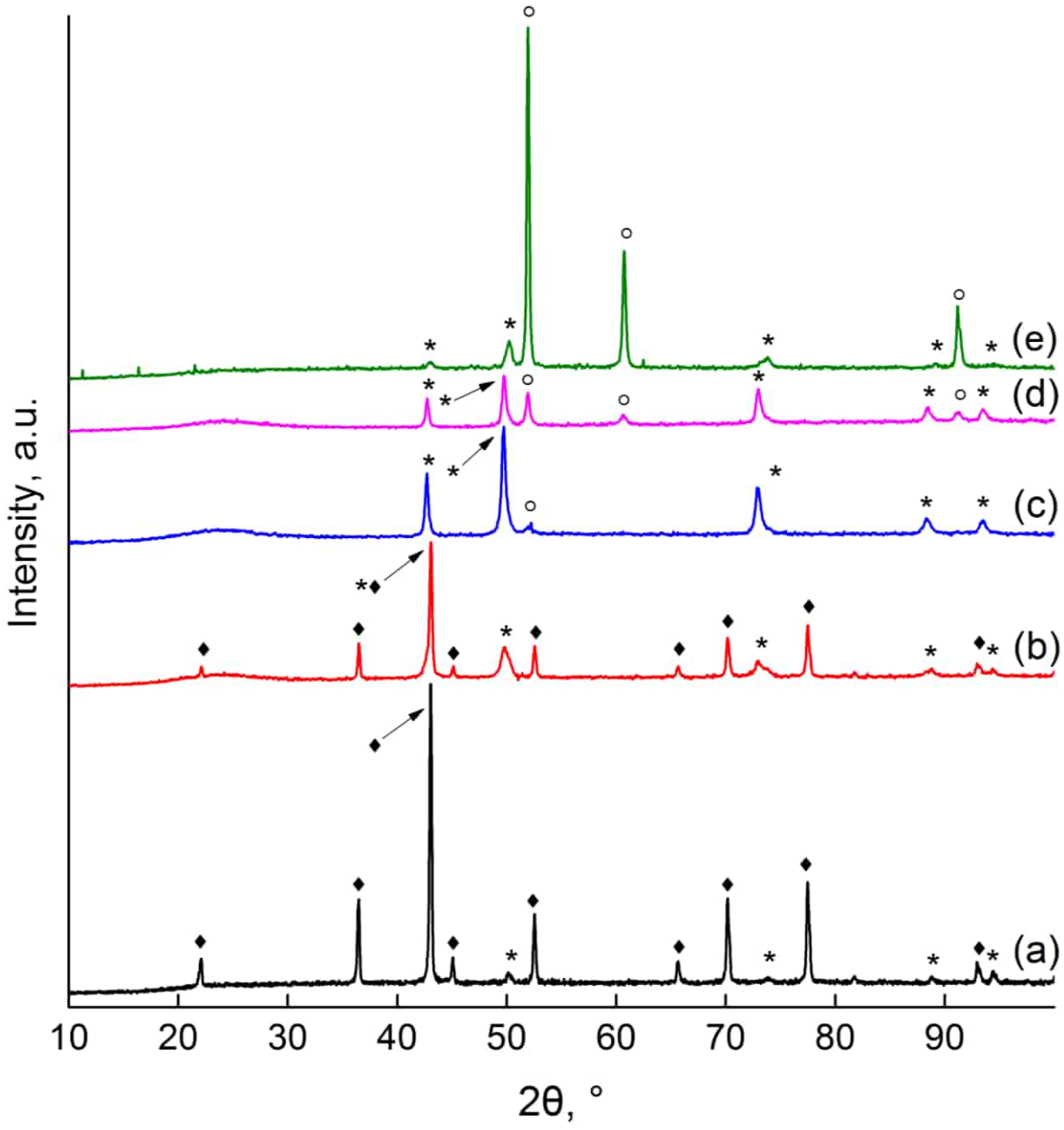
Известно, что восстановление Co_3O_4 протекает в двух температурных областях: в первой области происходит восстановление Co^{3+} до Co^{2+}, а во второй – Co^{2+} до Co^0 [78, 83, 104, 110–112, 114, 136]. Стехиометрическое соотношение кислорода в первой и второй области при этом равно 1:3. Это хорошо согласуется с данными таблицы 1.36. При замене Co в этой шпинели на Mg теоретическое соотношение между ними должно измениться на 1:2. Это соотношение приближенно сохраняется при температурах термообработки 400–650 °C, после чего оно увеличивается вследствие уменьшения количества Co^{3+} в образцах по мере перехода шпинельной фазы в твердый раствор. Одновременно, начиная с этих температур (750 °C и выше) наблюдается постепенное уменьшение общего количества кислорода, способного к восстановлению (таблица 1.36). По окончании ТПВ все образцы представляли собой фазы Co^0 и MgO.

В температурном диапазоне 400–800 °C профили ТПВ носят схожий характер, представленный в литературе [73, 74, 77–79, 83–85, 87, 89, 102–104, 106–108, 110–114]: первый пик восстановления наблюдается при 420–470 °C, второй, значительно более широкий, растягивается до ~ 900 °C и имеет максимум при 540–620 °C. Дальнейший рост температуры с переходом шпинели в твердый раствор привел к видоизменению профилей ТПВ: первый пик (410–420 °C) значительно уменьшился, в то время как второй пик претерпел значительный сдвиг в область высоких температур (максимум при 1010–1080 °C). Наблюдаемые профили ТПВ частично описаны в работах Ванга и Рукинштейна [73, 77, 103], в которых наблюдается увеличение поглощения водорода перед окончанием съемки ТПВ при 1000 °C, когда максимум поглощения еще не был достигнут.

Для детального исследования изменения фазового состава в ходе восстановления образцов был проведен ряд экспериментов с остановкой ТПВ при определенной температуре: для образца Co–Mg(550) были выбраны температуры 400, 530, 700 и 1000 °C, для образца Co–Mg(1000) – 1000 и 1100 °C (рисунок 1.44). Результаты анализа состава фаз полученных восстановленных образцов представлены на рисунках 1.45 – 1.47.

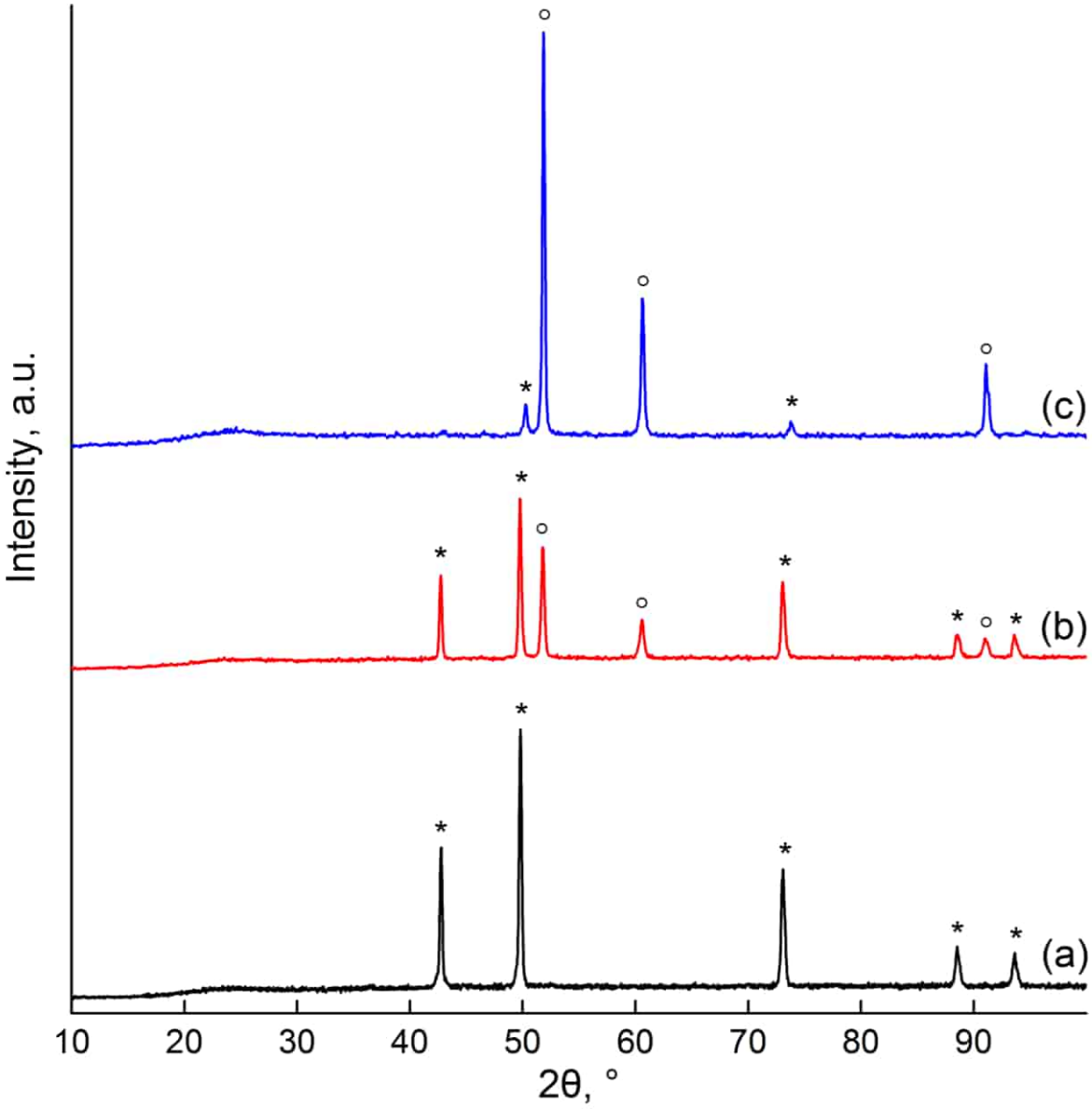
По данным РФА, при восстановлении образца Co–Mg(550) до 400 °C (в области максимума первого пика ТПВ) на его дифрактограмме возникают пики от фазы твердого раствора, в то время как интенсивность пиков фазы шпинели снижается вдвое. В спектре ИК при этом наблюдается уменьшение интенсивности полос, соответствующих фазе шпинели. Повышение температуры восстановления до 530 °C (область между первым и вторым пиками ТПВ) ведет к полному исчезновению на дифрактограмме пиков шпинели и усилению рефлексов от твердого раствора CoO–MgO, спектр ИК (рисунок 1.47) аналогично демонстрирует исчезновение полос поглощения шпинели и возникновение широкой полосы твердого раствора (442 $см^{-1}$). Дальнейший рост конечной температуры восстановления до 700 °C (области максимума второго пика ТПВ) обуславливает возникновение на дифрактограмме пиков фазы металлического Co^0 в кубической β-форме (ASTM 15–806) и уменьшение интенсивности рефлексов твердого раствора;

т.к. металлические фазы не наблюдаются методом ИК-спектроскопии, то в спектре ИК присутствует только полосы поглощения CoO–MgO (450 $см^{-1}$). При температуре восстановления 1000 °C по данным РФА наблюдаются фаза металлического β-кобальта и на ее фоне рефлексы, по параметрам решетки относящиеся скорее к MgO, нежели к твердому раствору CoO–MgO, по данным ИК – полоса поглощения с максимумом при 447 $см^{-1}$, соответствующая твердому раствору или MgO.



(♦ – $MgCo_2O_4$ или Co_3O_4, * – (Co, Mg)O, ○ – β-Co^0)

Рисунок 1. 45 – Дифрактограммы образца, прокаленного при 550 °C, до (a) и после ТПВ: (b) до 400 °C, (c) до 530 °C, (d) до 700 °C и (e) до 1000 °C



(♦ – $MgCo_2O_4$ или Co_3O_4, * – (Co, Mg)O, ○ – β-Co^0)

Рисунок 1.46 – Дифрактограмма образца, прокаленного при 1000 °С, до (a) и после ТПВ: (b) до 1000 °С и (c) до 1100 °С

Образец Co–Mg(1000), который по данным РФА представляет собой твердый раствор, после ТПВ до 1000 °С характеризуется рефлексами фаз твердого раствора и металлического кобальта, причем общая интенсивность пиков была ниже, чем у исходного образца.

Данные ИК-спектроскопии (рисунок 1.47) подтверждают наличие твердого раствора (473 $см^{-1}$). Восстановление до 1100 °С дает на РФА рефлексы Co^0 и на их фоне рефлексы фазы MgO.

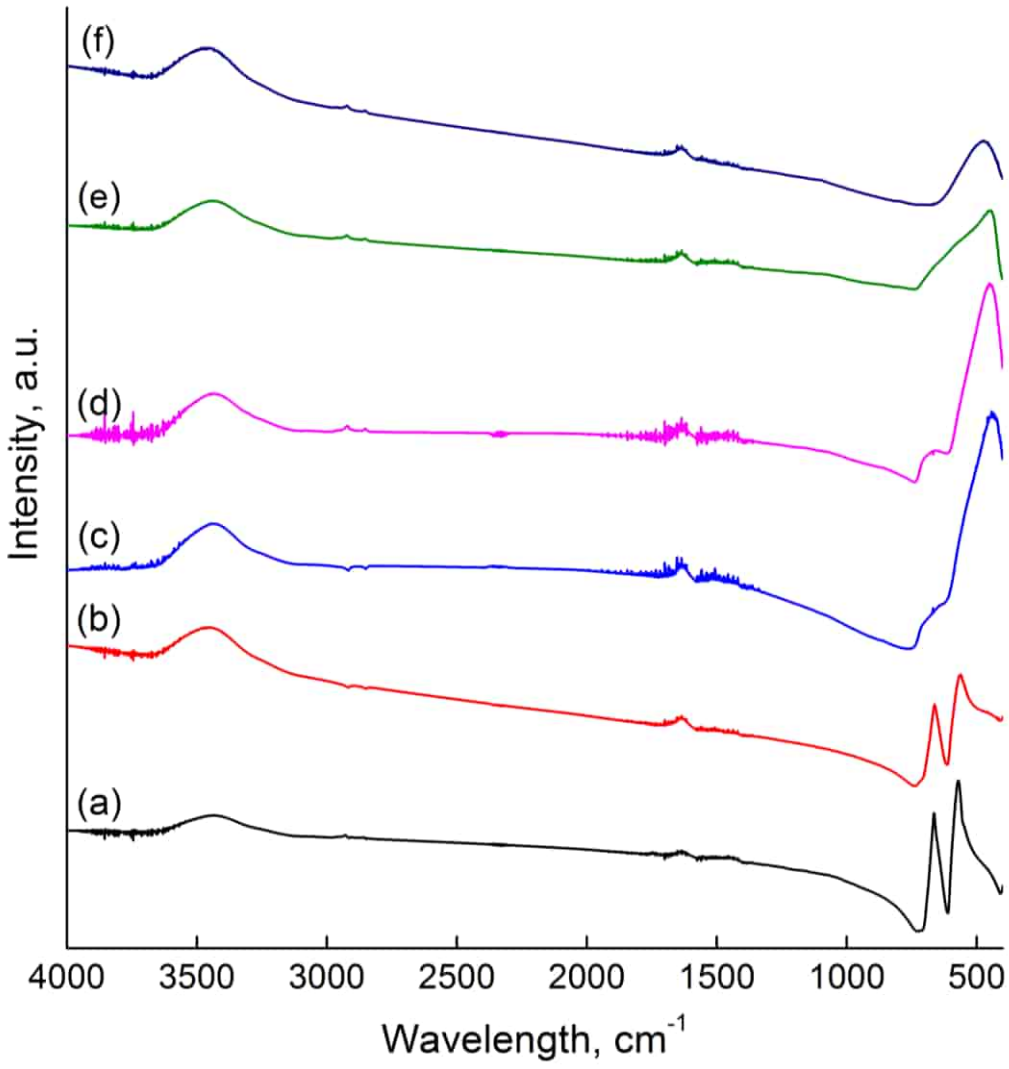


Рисунок 1.47 – ИК-спектры образца, прокаленного при 550 °C, до (a) и после ТПВ: (b) до 400 °C, (c) до 530 °C, (d) до 700 °C и (e) до 1000 °C, а также (f) образца, прокаленного при 1000 °C после ТПВ до 1000 °C

Суммируя полученные данные, можно утверждать, что первый пик ТПВ вне зависимости от температуры термообработки образца относится к поглощению кислорода в структуре шпинели, связанного с ионами Co^{3+}_{Oh}, с восстановлением Co^{3+}_{Oh} в Co^{2+}_{Oh} структуры CoO. Температура этого пика выше по сравнению с максимумом первого пика восстановления Co_3O_4, что можно объяснить более высокой энергией связи кислорода в структуре $MgCo_2O_4$.

Поведение второго пика ТПВ в большой степени зависит от температуры термообработки и соотношения Co:Mg в образце [73, 77, 103]. В нашем случае низкотемпературные образцы, содержавшие в исходном состоянии фазу шпинели, демонстрировали более широкий второй пик ТПВ, чем в случае Co_3O_4, с максимумом при температурах 540–620 °C. В литературе показано, что с уменьшением содержания Co в катализаторе этот пик уширяется и сдвигается в область более высоких температур

относительно первого пика [77, 103]. В случае высокотемпературных образцов, которые по данным РФА в исходном состоянии содержат преимущественно фазу твердого раствора, второй пик сдвинут в область в 900–1100 °С, причем этот сдвиг по мере роста температуры термообработки происходит резко между 800 и 900 °С. Авторы [73] утверждают, что сложность восстановления Co^{2+} в этом случае связана с тем, что CoO, диспергированный в решетке твердого раствора, содержит кислород, связанный в том числе с катионами Mg^{2+}, не подвергающимися восстановлению в этих условиях.

Можно предположить, что CoO, образующийся при восстановлении шпинели $MgCo_2O_4$ в ходе ТПВ низкотемпературных образцов, и CoO в составе фазы твердого раствора высокотемпературных образцов имеют различную природу. Температура восстановления CoO по данным литературы составляет 480–500 °С [69], что дает возможность утверждать, что второй пик ТПВ низкотемпературных образцов относится к восстановлению свободного CoO, в отличие от высокотемпературных образцов, где CoO находится в связанном состоянии в твердом растворе. Поэтому, хотя дифрактограммы, полученные после частичного восстановления до температуры начала второго пика, в случае Co–Mg(550) и Co–Mg(1100) одинаковы, соответствующие фазы имеют различную природу: в то время как в случае Co–Mg(1100) фаза представляет собой твердый раствор, то для образца Co–Mg(550) – суперпозицию двух оксидов CoO и MgO со схожими кристаллическими решетками, или «псевдо»-твердый раствор, который при температуре выше 800 °С переходит в истинный твердый раствор. Различия этих структур в том числе обусловлены дисперсностью и морфологией их частиц: результаты СЭМ показали, что фаза шпинели и, соответственно, образующихся из нее оксидов, образована нерегулярными частичками пластинчатого типа, в то время как истинный твердый раствор имеет вид сравнительно крупных объемных кристаллов с хорошей огранкой (рисунок 1.41).

В пользу формирования при восстановлении «псевдо»-твердого раствора говорит также совпадение области пика ТПВ CoO как индивидуального соединения с областью второго пика ТПВ низкотемпературных образцов, а также увеличение температуры восстановления при разбавлении образцов оксидом магния.

Результаты испытаний образцов катализаторов, прокаленных при температурах 550, 750, 900 и 1100 °С, в реакции окисления метана приведены на рисунке 1.48. Также приведены результаты испытаний активности Co–Mg-катализаторов, полученных при соотношении Co:Mg = 1:1.

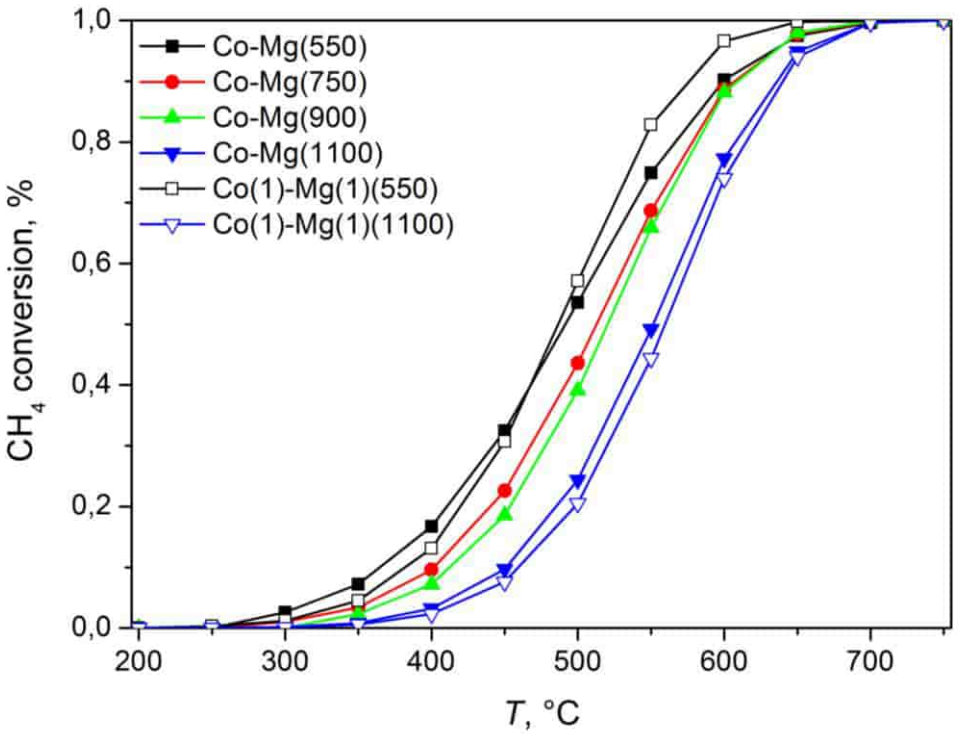


Рисунок 1.48 – Зависимость конверсии CH_4 от температуры на синтезированных образцов катализаторов

Из данных рисунка 1.48 следует, что активность катализаторов уменьшается с ростом температуры, что связано с превращением фазы шпинели в твердый раствор и спеканием частиц. Активность образцов, полученных при соотношении Co:Mg = 1:1, мало отличается от активности образцов с Co:Mg = 2:1, однако при этом увеличивается угол наклона кривых в окрестности 50%-ой степени превращения. Наибольшей активностью среди исследованных образцов обладают катализаторы, синтезированные при 550 °C, в особенности образец, синтезированный при Co:Mg = 1:1.

Характеристики испытанных катализаторов приведены в таблице 1.38. Полученная взаимосвязь энергий активации, рассчитанных из данных испытаний катализаторов, от температуры термообработки при двух соотношениях Co:Mg, представлена на рисунке 1.49.

Таблица 1.38 – Характеристики и активность синтезированных образцов катализаторов

Образец	$S_{уд}$, м^2/г	$T_{50\%}$, °C	E, кДж/моль
Co–Mg(550)	9,6	492	62,1
Co–Mg(750)	7,7	513	74,9
Co–Mg(900)	3,8	521	81,8
Co–Mg(1100)	2,2	551	93,6
Co(1)–Mg(1)(550)	14,9	488	77,6
Co(1)–Mg(1)(1100)	2,8	560	99,2

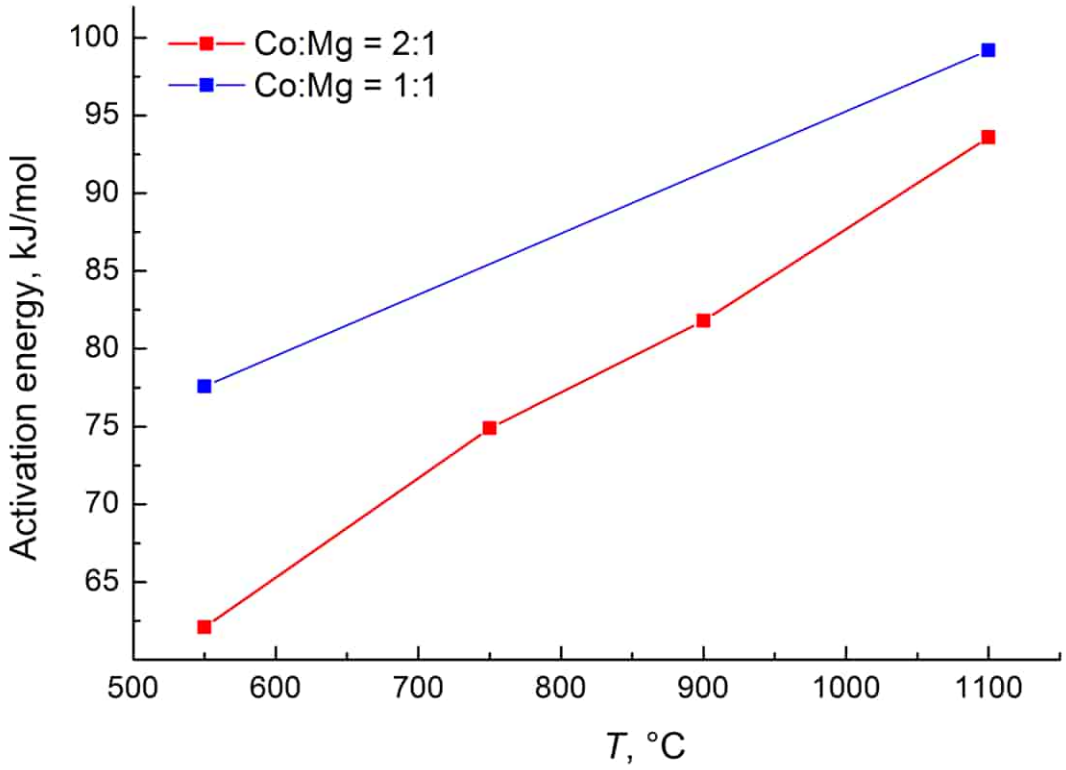


Рисунок 1.49 – Зависимость энергии активации окисления метана от температуры термообработки образцов

Из представленных данных следует, что с ростом температуры термообработки катализаторов энергия активации реакции окисления метана линейно увеличивается, причем для соотношения Co:Mg = 1:1 значения энергии активации несколько выше. При этом величина изменения активационного барьера при переходе от Co–Mg(550) (шпинели) к Co–Mg(1100) (твердому раствору) невелика и составляет 31,5 кДж/моль, что указывает на сходство природы активных центров на этих образцах. Это согласуется с полученными данными, согласно которым в ходе реокисления в избытке кислорода на поверхности твердого раствора протекает повторное образование шпинельных структур типа Co_3O_4 и/или $MgCo_2O_4$. Такие структуры, в частности, образуются при быстром окислении в ходе охлаждения образцов после термообработки, на что указывают профили ТПВ этих образцов (рисунок 1.44), где даже для образцов, полученных при температурах выше 900 °C, сохраняется первый пик, соответствующих восстановлению Co^{3+} в Co^{2+}.

Рост энергии активации реакции окисления метана с увеличением температуры термообработки закономерен в контексте общей взаимосвязи этих параметров для оксидной системы Co–Mg. На рисунке 1.50 представлены литературные и наши экспериментальные данные по энергиям активации окисления метана в зависимости от состава и температуры термообработки.

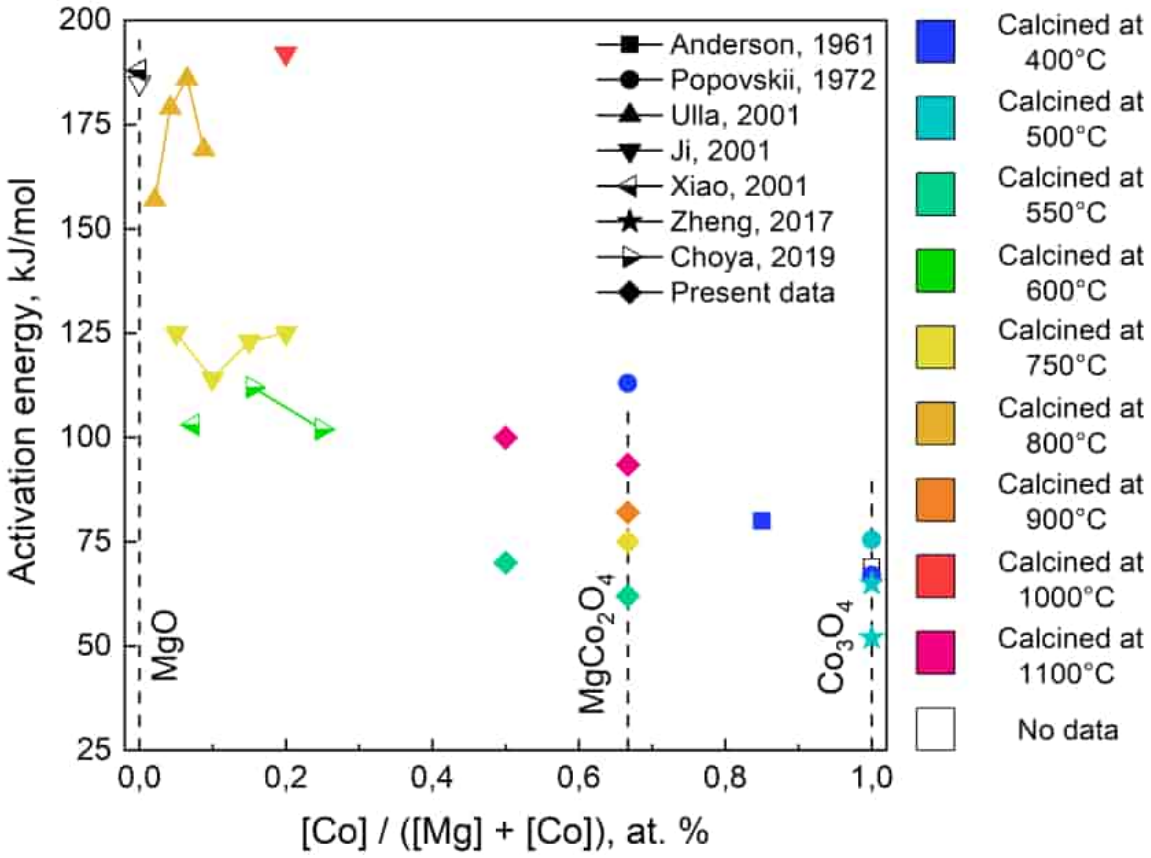


Рисунок 1.50 - Энергии активации глубокого окисления метана на Co–Mg-катализаторах различного состава и температуры термообработки [68, 74, 90–93, 143]

Для Co_3O_4 энергия активации глубокого окисления метана невысока и составляет 50–70 кДж/моль [68, 90, 143] и зависит от способа приготовления [143]. В случае MgO величина энергии активации значительно выше и составляет 185–190 кДж/моль [92, 93]. Промежуточные системы в этом отношении можно условно разделить на две категории: системы с низким содержанием кобальта (Co:Mg < 1:1), энергия активации окисления метана которых сравнительно высока (100 - 180 кДж/моль) [74, 91, 92] и характеризуется резким изменением с температурой [92], и системы с высоким содержанием кобальта (Co:Mg > 1:1), в случае которых энергия активации не выше 100 кДж/моль [68, 90, 143], за исключением стехиометрической шпинели $MgCo_2O_4$, для которой значение величины энергии активации завышено за счет торможения реакции адсорбцией CO_2 [68]. Наши результаты, представленные на рисунке 1.50 наряду с литературными данными, хорошо согласуются с общей картиной взаимосвязи этих параметров.

Подводя итоги по этой части раздела с описанием комплексных исследований Co–Mg–Al-оксидной системы с использованием бинарных стехиометрических Co–Mg-катализаторов, необходимо отметить следующие моменты:

- Исследования фазового состава образцов Co–Mg-катализаторов глубокого окисления метана подтвердили наличие фазового перехода с ростом температуры термообработки от шпинели $MgCo_2O_4$ к твердому раствору CoO–MgO в области 650–1000 °C с изменением размеров и морфологии частиц. В области этого фазового перехода по данным ТПД протекает выделение кислорода из решетки шпинели. При низких температурах термообработки в составе образцов присутствуют небольшие количества Co^{2+}_{Td}, предположительно, соответствующие шпинели Co_3O_4, которые уменьшаются симбатно переходу $MgCo_2O_4$ в твердый раствор.

- Исследование образцов катализаторов, подвергнутых повторной термообработке после прокаливания при 1100 °C с образованием твердого раствора, показало их способность к регенерации путем реокисления. Одновременно с этим различными методами было показано расслоение фазы твердого раствора за счет образования из него новой шпинельной фазы, обогащенной кобальтом.

- Методом ТПВ для образцов, прокаленных при температурах ниже протекания фазового перехода, в низкотемпературной области наблюдаются два пика восстановления кислорода: первый (420–470 °C) соответствует переходу Co^{3+}_{Oh} шпинели в Co^{2+}_{Oh} структуры CoO, второй (540–620 °C) – восстановлению CoO до Co^0. В случае образцов, прокаленных выше температуры фазового превращения, первый пик значительно уменьшался, второй пик наблюдался при температурах 900–1100 °C и соответствовал восстановлению CoO в структуре истинного твердого раствора до Co^0.

- Фазовый анализ частично восстановленных образцов показал идентичность фаз твердых растворов, образующихся до и после фазового перехода шпинели в твердый раствор. Значительное различие температур восстановления этих фаз твердого раствора указывает на их существенное различие. В частности, низкотемпературный твердый раствор CoO–MgO, полученный в ходе восстановления шпинели, представляет собой смесь упорядоченных оксидов, не способную к образованию при умеренных температурах равновесной фазы твердого раствора, для формирования которой требуется более высокие температуры. Эту низкотемпературную фазу можно назвать «псевдо»-твердым раствором.

- Исследование активности синтезированных катализаторов в реакции глубокого окисления метана показало высокую активность образцов на основе шпинели и линейную корреляцию энергии активации реакции с температурой термообработки. Сравнительно невысокое значение изменения активационного барьера при переходе от шпинели к истинному твердому раствору указывает на сходство природы их активных центров за счет формирования даже при высоких температурах термообработки поверхностной шпинели при быстром охлаждении после кальцинации.

Определённые величины энергии активации хорошо согласуются с общей картиной их взаимосвязи с составом Co–Mg оксидных систем и их температурой термообработки.

Полученные результаты указывают на сложный характер процессов образования структуры и фазового состава в данной системе, который к тому же противоречиво описан в литературе [73, 77, 99, 103, 134–137]. По этим причинам, нами [38] было продолжено исследование формирования активных фаз в Co–Mg-системах различного состава, как стехиометрических (Co_3O_4 и $MgCo_2O_4$), так и нестехиометрических, в ходе термообработки при различных температурах.

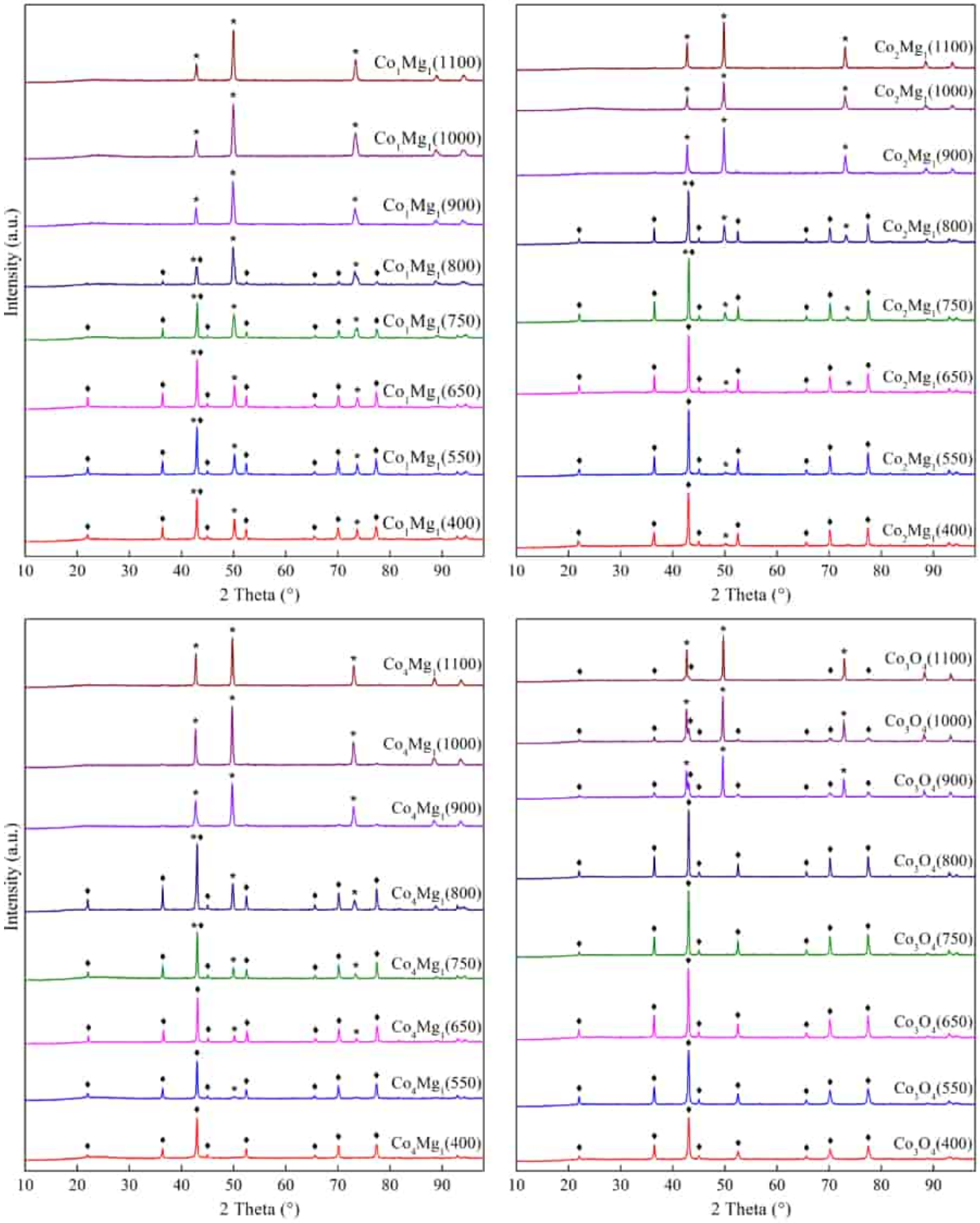
Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов при варьировании состава и температуры термообработки приведены на рисунке 1.51.

На дифрактограммах (рисунок 1.51) наблюдаются дифракционные максимумы, характерные для фазы шпинели Co_3O_4 (ASTM 42–1467) или $MgCo_2O_4$ (ASTM 2–1073, 81–671) и кубических фаз MgO (ASTM 45–946) и CoO (ASTM 48–1719) или их твердого раствора [37, 53, 114].

Для всех образцов вне зависимости от соотношения Co:Mg в низкотемпературной области температур прокаливания (400–800 °C) наблюдаются рефлексы шпинельных фаз. На Co_3O_4-образцах в этой области иных фаз не наблюдается, в то время как магнийсодержащие образцы помимо интенсивных пиков шпинелей $MgCo_2O_4$ или Co_3O_4 характеризуются наличием набора рефлексов кубической фазы твердого раствора (Co, Mg)O, интенсивность которых постепенно растет по мере увеличения температуры термообработки.

В высокотемпературной области выше температур 800–900 °C, соответствующих термическому разложению фазы Co–Mg-шпинели [37, 95], на дифрактограммах образцов наблюдаются преимущественно рефлексы твердого раствора (Co, Mg)O, тогда как Co_3O_4-образцы по данным РФА содержат фазы CoO и Co_3O_4. Это явление, обусловленное быстрым реокислением поверхностных частиц кубической фазы [70, 143] и особенно явно проявляющееся в случае чистого Co_3O_4, свидетельствует о том, что реокисление фазы CoO протекает легче, чем реокисление твердого раствора (Co, Mg)O.

Усредненные величины параметров решетки шпинельной и кубической фаз, рассчитанные из соответствующих положений дифракционных максимумов, представлены в таблице 1.39 и на рисунке 1.52.



(♦ – шпинель $MgCo_2O_4$ или Co_3O_4, * – (Co, Mg)O)

Рисунок 1.51 – Дифрактограммы образцов с различным соотношением Co и Mg, прокаленных при различных температурах

Таблица 1.39 – Параметры решеток фаз Co–Mg-образцов, прокаленных при различных температурах

Образец	Параметр решетки, Å			
	Co_1Mg_1	Co_2Mg_1	Co_4Mg_1	Co_3O_4
Co-Mg(400)	8,106 / 4,229	8,095 / 4,226	8,100 / –	8,089 / –
Co-Mg(550)	8,104 / 4,220	8,091 / 4,223	8,100 / 4,229	8,092 / –
Co-Mg(650)	8,101 / 4,221	8,087 / 4,222	8,097 / 4,222	8,090 / –
Co-Mg(750)	8,094 / 4,229	8,085 / 4,228	8,093 / 4,230	8,091 / –
Co-Mg(800)	8,095 / 4,242	8,093 / 4,243	8,097 / 4,242	8,088 / –
Co-Mg(900)	– / 4,242	8,091 / 4,249	8,098 / 4,255	8,088 / 4,263
Co-Mg(1000)	– / 4,240	– / 4,251	8,097 / 4,256	8,086 / 4,264
Co-Mg(1100)	– / 4,237	– / 4,249	– / 4,252	8,076 / 4,259

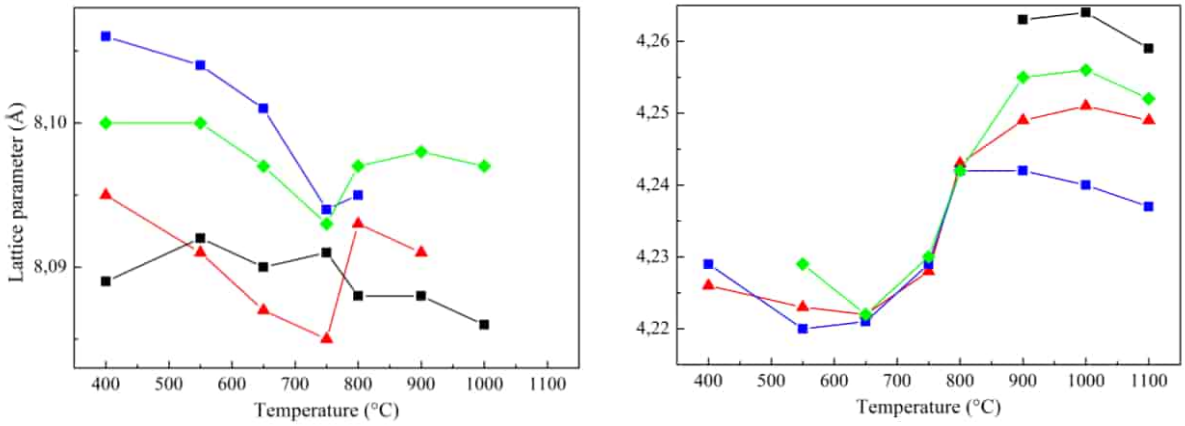


Рисунок 1.52 – Зависимость средних величин параметров решетки шпинели (слева) и кубической фазы (справа) Co–Mg-образцов от температуры: – Co_1Mg_1, – Co_2Mg_1, – Co_4Mg_1, – Co_3O_4

Температурная зависимость параметров решетки шпинельной и кубической фаз для различных соотношений Co:Mg имеет схожий характер. Так, величина параметра решетки Co_3O_4 в низкотемпературной области приблизительно постоянна и несколько выше теоретического значения 8,084 Å, вероятно, в связи с наличием в его решетке дефектов и сверхстехиометрического кислорода [85, 144]. По мере дальнейшего роста температуры прокаливания это значение уменьшается и стремится к теоретическому.

В случае Co–Mg-шпинелей различного состава в низкотемпературной области величина параметра решетки также постепенно уменьшается с ростом температуры термообработки, однако при 750–800 °C она резко увеличивается и, в случае, если фаза шпинели в высокотемпературной области продолжает наблюдаться, сохраняет приближенно постоянное значение (рисунок 1.52). Стехиометрическая кобальт-магниевая шпинель (Co_2Mg_1) характеризуется широким разбросом величин параметров решетки [78, 132–135], что связано с различной степенью инверсии шпинели в разных работах. Согласно полученным нами ранее данным [37], низкотемпературные образцы серии Co_2Mg_1 имели в среднем параметр

решетки, равный 8,089 Å, что дает возможность говорить о малой степени инверсии шпинели, полученной разложением нитратов. В то же время нестехиометрические образцы серий Co_1Mg_1 и Co_4Mg_1 характеризуются более высокими значениями параметров решетки (8,100 и 8,097 Å соответственно), сохраняя при этом качественную зависимость их изменения от температуры прокаливания. Предположительно, это объясняется нестехиометричностью образующихся в них шпинелей, что ведет к увеличенному объему решетки, а также, вероятно, частичной инверсией шпинельных фаз в этих сериях образцов.

Величины параметров решетки оксидной кубической фазы также характеризуются схожими зависимостями для разных составов, причем в низкотемпературной области, судя по всему, величина параметра решетки этой фазы мало зависит от состава и равна (4,225 ± 0,005) Å. По мере дальнейшего роста температуры термообработки эта величина резко увеличивается и при 900 °C расходится для разных составов, причем для высокотемпературных образцов она линейно растет с увеличением содержания кобальта. Зависимость величины параметра решетки от состава для избранных температур прокаливания приведена на рисунке 3.

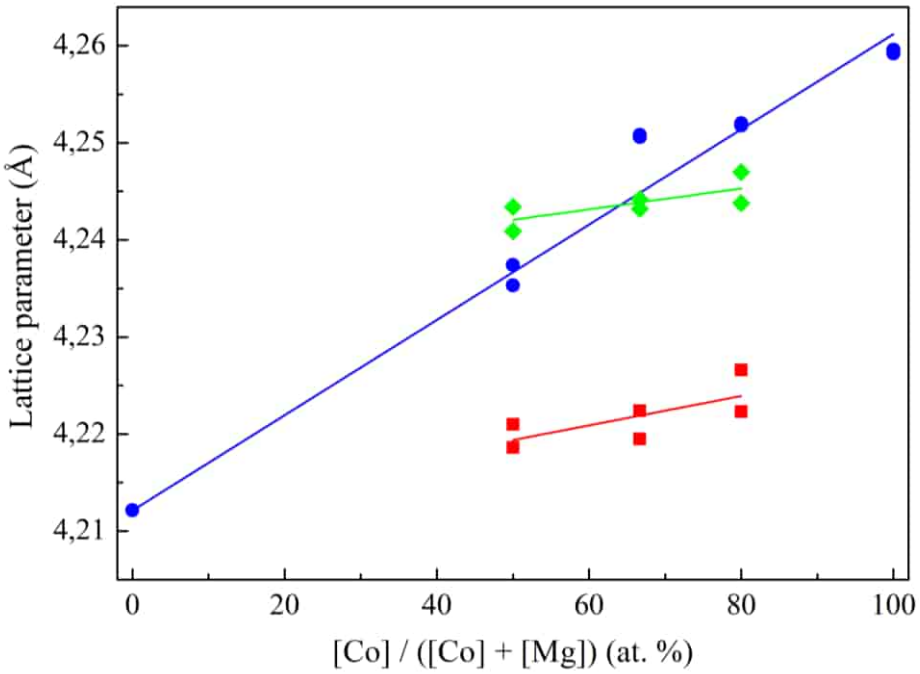


Рисунок 1.53 - Зависимость величин параметров решетки кубической фазы по д.м. 2,12 и 1,50 от состава Co–Mg-образцов: – прокаленных при 550 °C, – прокаленных при 800 °C, – прокаленных при 1100 °C

Известно, что величины параметров решетки твердого раствора подчиняются закону Вегара [96, 97, 99]. Для высокотемпературных образцов эта зависимость приближенно выполняется. Постоянство параметра решетки образцов разного состава при низких температурах, вероятно, объясняется тем, что в этих условиях кубическая фаза представляет собой преимущественно оксид магния, который лишь при термическом разложении

шпинели насыщается Co^{2+}, образуя твердый раствор с составом, соответствующим исходному содержанию кобальта. Завышенное значение параметра решетки низкотемпературного оксида магния по отношению к теоретическому значению 4,2112 Å находит подтверждение в [145] и объясняется паракристалличной структурой анионно-модифицированных низкотемпературных оксидных систем [146, 147]; это явление можно также объяснить наличием в их структуре микронапряжений [127, 136]. Характерное уменьшение величин параметров решетки как низкотемпературной шпинельной фазы в диапазоне 400–750 °C, так и образовавшейся при термическом разложении кубической фазы в диапазоне 900–1100 °C, предположительно, объясняется снятием напряжений и разложением анионных остатков в структуре фаз, сопровождающихся ее упорядочением.

В целях определения влияния состава системы и температуры термообработки на размеры кристаллитов из данных РФА были рассчитаны средние величины областей когерентного рассеяния, представленные на рисунке 1.54.

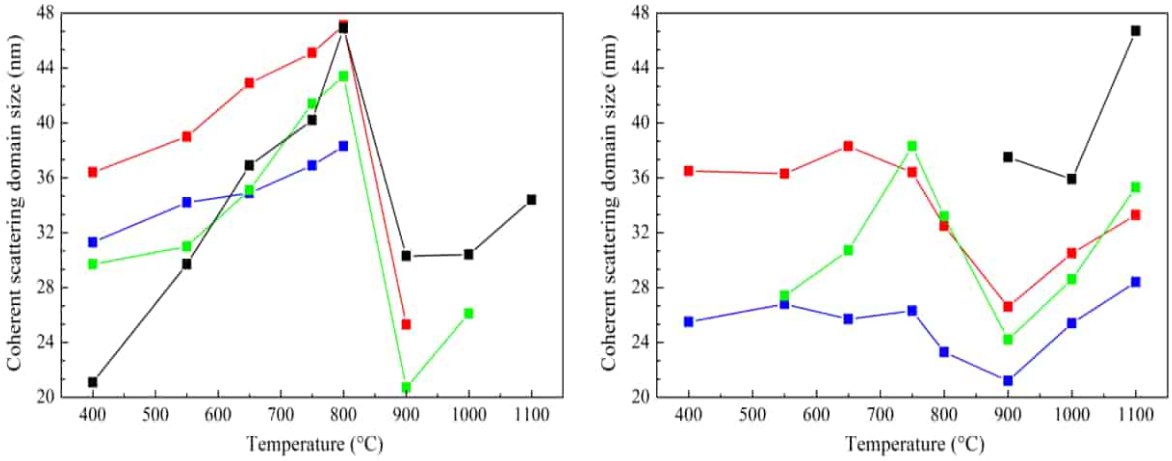


Рисунок 1.54 – Зависимость средних величин о.к.р. шпинельной (слева) и кубической фаз (справа) Co–Mg-образцов от температуры:
– Co_1Mg_1, – Co_2Mg_1, – Co_4Mg_1, – Co_3O_4

Результаты расчетов показывают, что в общем виде средние размеры частиц шпинельной и кубической фаз, как и их параметры решеток, мало зависят от соотношения Co:Mg. В случае кристаллитов шпинельной фазы при низких температурах наблюдается постепенное укрупнение частиц, связанное с увеличением их кристалличности, в то время как при 900 °C размеры частиц шпинели резко уменьшаются ввиду формирования из шпинели твердого раствора; малые размеры фазы шпинели в высокотемпературной области относятся к реокисленным в ходе быстрого охлаждения поверхностным частицам. Частицы кубической фазы сохраняют приближенно постоянные значения вплоть до температуры разложения, где происходит их уменьшение, связанное с изменением состава кубической фазы твердого раствора, а при более высоких температурах – рост, вызванный спеканием частиц.

Размеры и морфологию частиц образцов также исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Типичные микрофотографии шпинели и твердого раствора приведены на рисунке 1.55, 1.56.

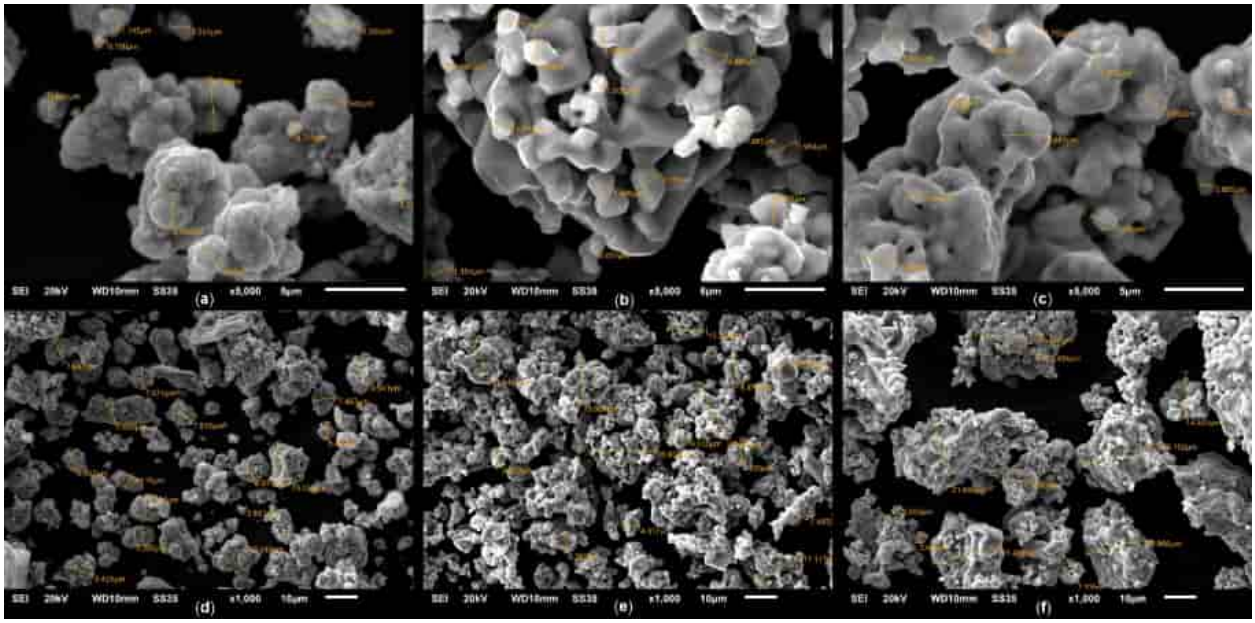


Рисунок 1.55 – Микрофотографии СЭМ образцов системы Co_4Mg_1
(a, d – Co_4Mg_1(750); b, e – Co_4Mg_1(1100); c, f – Co_4Mg_1(1100+750);
a, b, c – увеличение 5000; d, e, f – увеличение 1000)

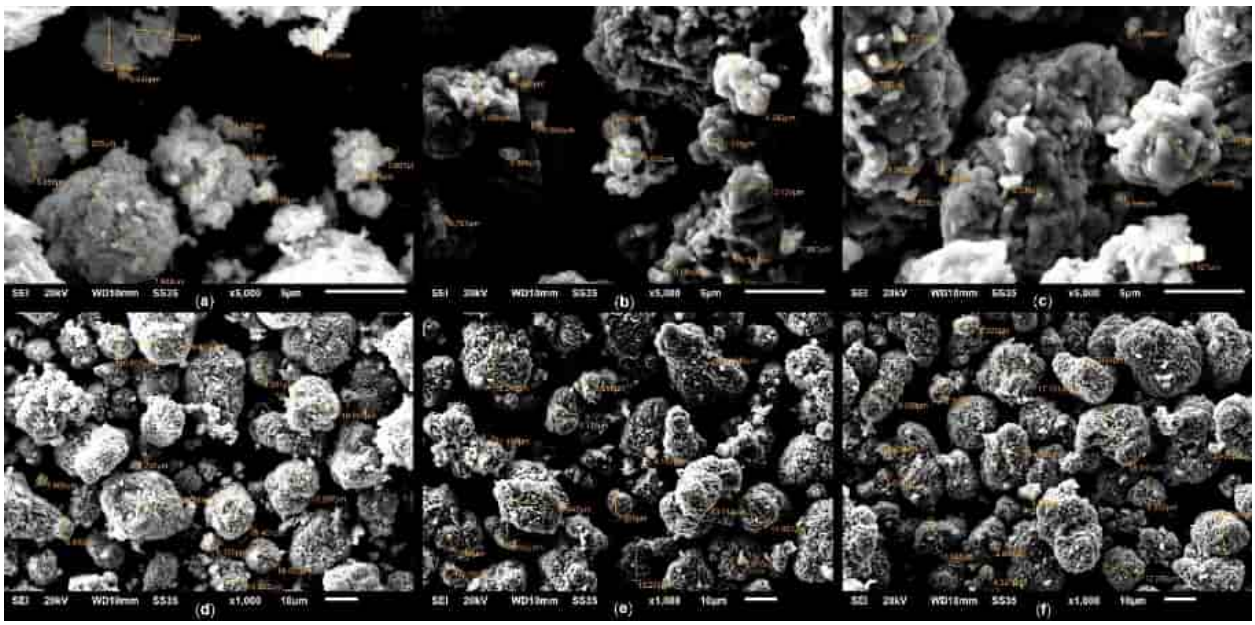


Рисунок 1.56 – Микрофотографии СЭМ образцов системы Co_3O_4
(a, d – Co_3O_4(750); b, e – Co_3O_4(1100); c, f – Co_3O_4(1100+750);
a, b, c – увеличение 5000; d, e, f – увеличение 1000)

По данным СЭМ исходная шпинельная фаза (Рисунок 1.55, a, d) образована плохо окристаллизованными нерегулярными частицами пластинчатого типа размерами 0,7–2,0 мкм, соединенными в агрегаты размерами до 10–15 мкм. Образующаяся при термообработке кубическая

фаза твердого раствора представляет собой ограненные октаэдрические кристаллы с размерами от 0,5 мкм, также склонными к агрегации в структуры размерами до 20 мкм (рисунок 1.55, b, e). Это согласуется с полученными ранее данными о структуре частиц в системе Co_2Mg_1 [37]. Реокисление твердого раствора мало влияет на размеры кристаллов, однако уменьшает их степень окристаллизованности, делая последние более похожими на частицы шпинели (рисунок 1.55, c, f).

Показательно, что в отличие от Co–Mg-образцов, в случае чистого Co_3O_4 вторичные агрегаты шпинельной и кубической фаз образованы частицами значительно меньшего размера (рисунок 1.56, a, d), что, предположительно, обусловлено отсутствием влияния оксида магния. Хотя по мере перехода Co_3O_4 в CoO вторичные агрегаты практически не изменяются, частицы, из которых они образованы, постепенно укрупняются и ограняются, но не достигают размеров, характерных для Co–Mg-образцов (рисунок 1.56, b, e).

Результаты исследования структуры образцов методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) представлены на рисунке 1.57 и в таблице 1.40.

В случае чистой шпинели Co_3O_4 (рисунок 1.57) в области, соответствующей валентным колебаниям Me–O, наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 665 и 575 $см^{-1}$. Эти полосы (ν_1 и ν_2 Me–O соответственно) в литературе связывают в случае ν_1 – с колебаниями связей между катионами, расположенными в октаэдрических вакансиях (O–B_3), ν_2 – колебаниями связей между катионами в одновременно тетраэдрических и октаэдрических пустотах (A–B–O_3) [136, 137]. В [148] показано, что ИК-спектр кубической шпинели типа AB_2O_4 характеризуется 4 полосами поглощения (ν_1, ν_2, ν_3, ν_4), где ν_3 и ν_4, как правило, находятся в дальней ИК-области. В случае шпинели Co_3O_4 эти авторы дают полосы поглощения при 672, 590, 392 и 220 $см^{-1}$. Более близкие к нашим результаты получены в [143, 136], где даны полосы при 667, 580 и 385 $см^{-1}$.

По мере увеличения температуры термообработки образцов наблюдалось расщепление основной полосы поглощения ν_2 при 575 $см^{-1}$ с возникновением «плеча», с ростом температуры переходящего в индивидуальную полосу поглощения при 555–557 $см^{-1}$, и «плеча» при 587–589 $см^{-1}$. Известно, что в общем случае ИК-спектр содержит в себе как продольные, так и поперечные полосы поглощения (LO и TO), причем в случае тонких пленок спектр состоит преимущественно из полос поглощения TO, в то время как для порошков с широким распределением размеров частиц в спектре более выражены LO, и отношение интенсивностей LO/TO уменьшается по мере увеличения среднего размера частиц [149]. В этой связи возникновение «плеч» при 575 $см^{-1}$ по мере увеличения температуры прокаливания вплоть до 800 °C можно объяснить спеканием частиц Co_3O_4. Сохранение при температурах термообработки 900 °C и выше полосы поглощения Co_3O_4 связано с реокислением CoO при охлаждении образца на воздухе после прокаливания [143]; при этом наблюдается смещение полос поглощения до значений 664 и 568–571 $см^{-1}$.

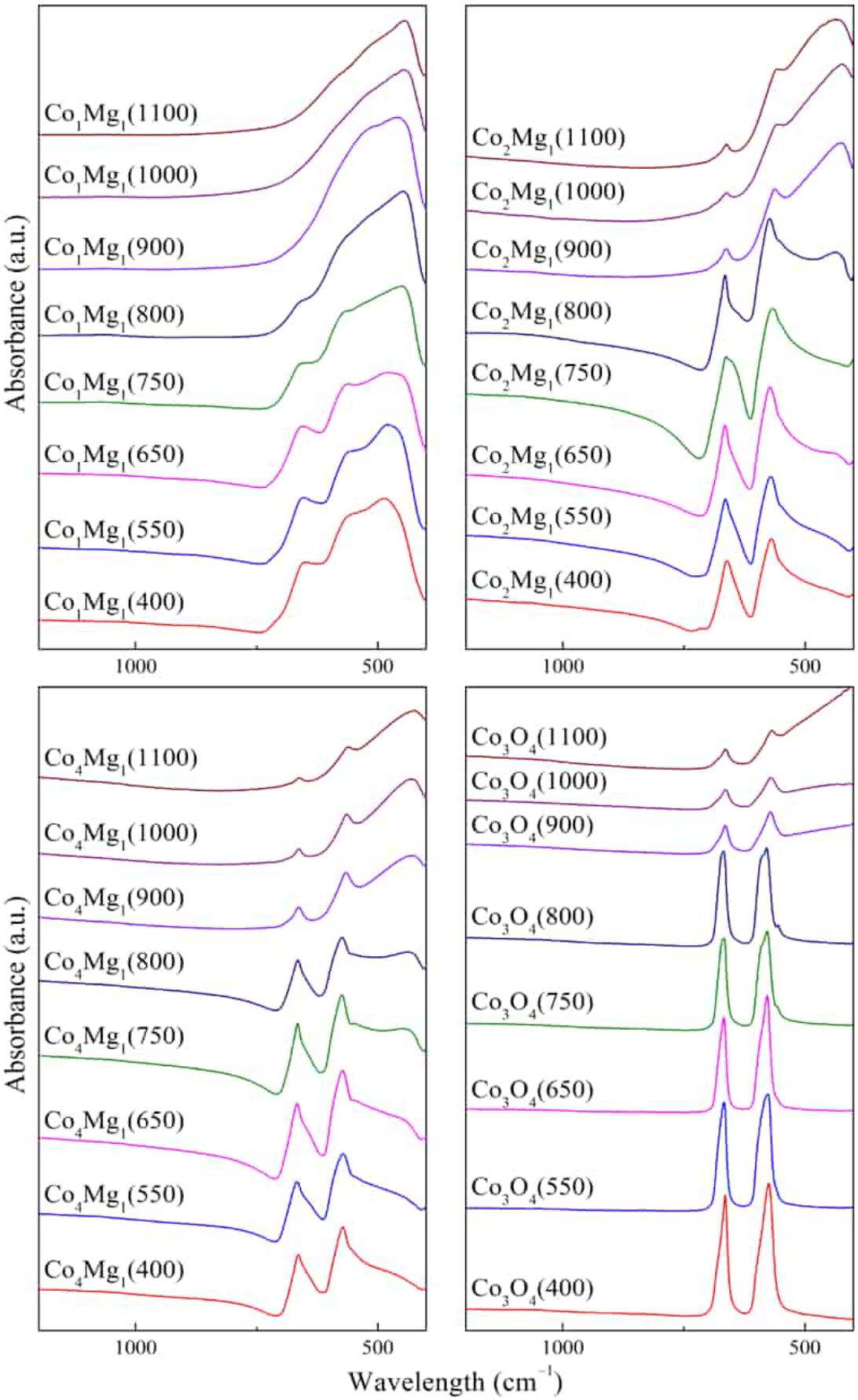


Рисунок 1.57 – ИК-спектры Co_3O_4 и Co–Mg-образцов с различным соотношением Co и Mg, прокаленных при различных температурах

Таблица 1.40 – Положения полос поглощения в ИК-спектрах Co_3O_4 и Co–Mg-образцов при варьировании соотношения Co:Mg, и температуры прокалки

Температура, °C	п.п. Co_1Mg_1, $см^{-1}$	п.п. Co_2Mg_1, $см^{-1}$	п.п. Co_4Mg_1, $см^{-1}$	п.п. Co_3O_4, $см^{-1}$
400	486, (553), 649	569, 661, (712)	(553), 572, 664	575, 665
550	479, 555, 653	571, 665	(548), 572, 667	576, 667
650	478, 562, 655	(437), 573, 665	550, 573, 666	(558), 578, 667
750	449, (565), 658	(431), 567, (652), 663	448, 550, 574, 665	(557), 578, (589), 667, (670)
800	449, (657)	436, (552), 573, (643), 665	439, (550), 573, 665	555, 579, (587), 668
900	460, (504)	426, 562, 663	428, 565, 664	571, 664
1000	447	424, 557, 662	433, 564, 663	570, 664
1100	445	436, 557, 662	423, 561, 661	568, 664

Исследований, фиксировавших характерные полосы поглощения фазы CoO в ИК-диапазоне, практически нет, за исключением работы [136], в которой приведена величина 507 $см^{-1}$, не находящая подтверждения в литературе и в наших данных. С учетом высоких коэффициентов поглощения CoO большинство ИК-спектров CoO снимались на отражение. Так, по данным [150, 151], основная полоса поглощения CoO наблюдается в дальней области спектра (полоса поглощения от ТО при 375 $см^{-1}$). Наши наблюдения, зафиксировав плечо широкого пика с подъемом от ~ 610 $см^{-1}$, качественно подтверждают эти данные.

Введение в шпинель Co_3O_4 оксида магния дает в ИК-спектрах полосы поглощения от шпинельной структуры для образцов всех исследованных составов (рисунок 1.57). Изменение характерных полос поглощения фаз по мере изменения состава образцов представлено на рисунке 1.58.

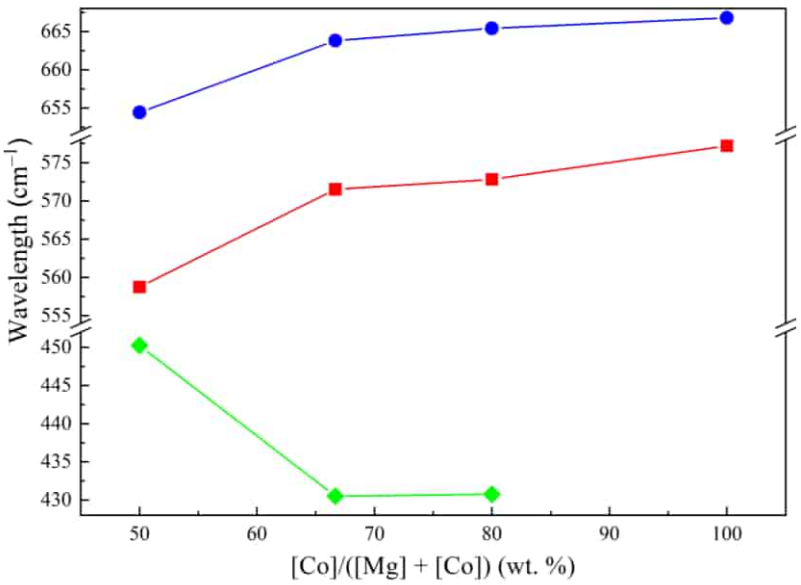


Рисунок 1.58 – Влияние состава кобальт-магниевых образцов на среднее положение основных полос поглощения: – ν_1 шпинельных образцов, прокаленных при 400–800 °C, – ν_2 шпинельных образцов, прокаленных при 400–800 °C, – Mg–O в образцах, прокаленных при 900-1100 °C

Увеличение содержания магния в шпинели существенно изменяет форму ИК-спектра: происходит уширение полос поглощения при 660–670 и 560–575 $см^{-1}$, которые налагаются на широкую полосу поглощения при 420–460 $см^{-1}$ от валентных колебаний свободной фазы MgO или Co–Mg-твердого раствора. По мере увеличения содержания магния наблюдается сдвиг этой полосы с 423–428 до 445–460 $см^{-1}$. Аналогично ведут себя полосы поглощения шпинелей, однако сдвиг этих полос происходит в длинноволновую область спектра, в отличие от полосы MgO. В интервале соотношений Co:Mg от 2:1 и выше, соответствующих системе Co_3O_4–$MgCo_2O_4$, изменение положений полос поглощения шпинелей происходит в меньшей степени, в то время как появление избытка MgO относительно стехиометрии ведет к заметному сдвигу полос поглощения. В случае образцов, прокаленных при 900–1100ºС, в этом интервале Co:Mg положение полос поглощения связи Mg–O практически не изменяется, однако дальнейшее увеличение количества магния ведет к еще более сильному сдвигу данной полосы поглощения в коротковолновую область спектра.

Для исследования состояния катионов Co был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Результаты исследования приведены в таблице 1.41 и на рисунке 1.59.

Таблица 1.41 – Относительный сигнал ЭПР образцов в зависимости от соотношения Co:Mg и температуры термообработки

Температура термообработки, °C	Отношение интенсивностей сигнала и эталона при данном соотношении Co:Mg			
	Co_1Mg_1	Co_2Mg_1	Co_4Mg_1	Co_3O_4
400	2,11	1,35	0,77	9,02
550	2,37	1,46	1,19	9,88
650	2,78	1,51	1,25	12,64
750	3,03	1,56	1,31	17,70
800	2,70	0,88	1,29	13,34
900	1,53	0,58	0,68	3,63
1000	1,65	0,49	0,62	2,38
1100	2,91	0,51	0,64	0,93

Известно, что парамагнитными в структуре Co_3O_4 являются ионы Co^{2+} в тетраэдрическом окружении, дающие в спектре ЭПР широкий изотропный синглет с g = 2,25 [137, 139, 140]. В тетраэдрической координации структуры как прямой, так и обратной шпинели $MgCo_2O_4$ не содержат парамагнитные ионы Co^{2+}. В твердом растворе CoO–MgO или CoO ионы Co^{2+} занимают октаэдрические вакансии и дают сигнал с g = 4,23–4,28 [100–102], который наблюдается только при температурах –153 °C и ниже вследствие сильного уширения за счет эффекта Яна – Теллера [100, 101]. Таким образом, наличие сигнала ЭПР от $Co^{2+}{}_{Td}$ может свидетельствовать о наличии в Co–Mg-шпинелях некоторого количества Co_3O_4. Эти сигналы могут наблюдаться только в изолированных ионах, т.к. при высоких концентрациях происходит концентрационное «тушение» сигнала за счет спин-спинового взаимодействия, в связи с чем оценить абсолютную концентрацию этих

ионов затруднительно. Однако по данным ЭПР Co–Mg-образцов, с увеличением содержания кобальта интегральная интенсивность уменьшается (рисунок 1.59), и только в случае образцов Co_3O_4 наблюдается рост интенсивности, что, вероятно, связано с полным отсутствием в них магния.

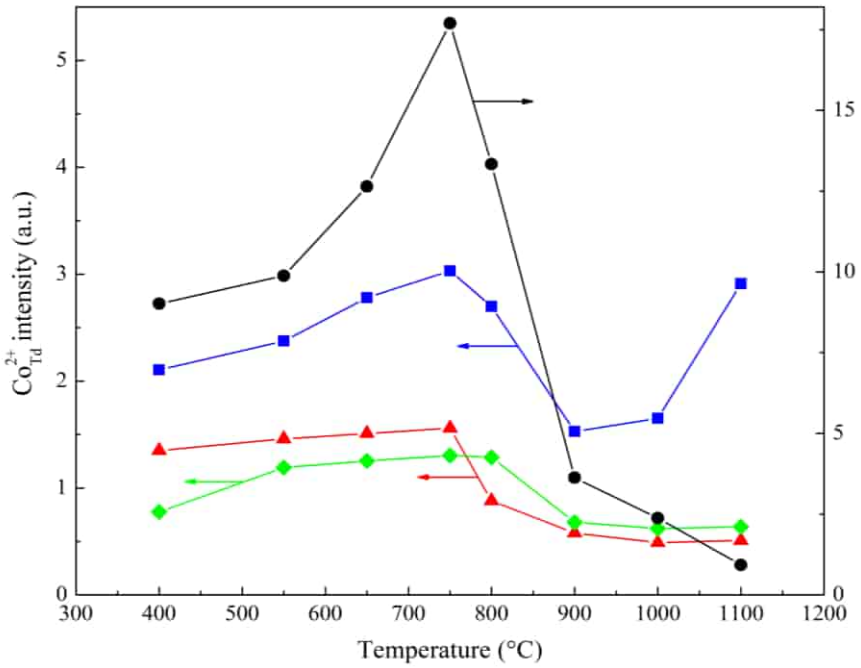


Рисунок 1.59 – Связь температуры термообработки Mg-Co-образцов различного состава и относительной интенсивности сигнала ЭПР ионов Co^{2+}_{Td}:
– Co_1Mg_1, – Co_2Mg_1, – Co_4Mg_1, – Co_3O_4

Изменение интенсивности сигнала от температуры термообработки позволяет уверенно оценить влияние последней. С ростом температуры до 750 °C во всех образцах наблюдается рост интенсивности сигнала, а затем — резкое уменьшение при 800–900 °C. Такое поведение характерно для термического разложения как Co_3O_4, так и $MgCo_2O_4$. Небольшой остаточный сигнал при температуре выше 1000 °C может быть связан с частичным реокислением на воздухе после разложения Co_3O_4. Аномально высокое реокисление высокотемпературных Co_1Mg_1-образцов, вероятно, вызвано более высокой дисперсностью кобальта и предпочтительным образованием в нем Co_3O_4, а не $MgCo_2O_4$ шпинели.

Ранее нами было отмечено, что особую роль в катализаторах глубокого окисления играет кислород в их структуре и на их поверхности [37]. Так, процессы глубокого окисления углеводородов, в первую очередь метана, протекают с участием решеточного кислорода [4, 68, 125], в то время как окисление CO на оксидных катализаторах, в том числе Co_3O_4, протекает по механизмам Лэнгмюра – Хиншельвуда и Марса – ван Кревелена с участием одновременно поверхностного и решеточного кислорода соответственно [152, 153]. В этой связи было проведено исследование образцов методами температурно-программируемого восстановления (ТПВ) и температурно-программируемой десорбции (ТПД).

На рисунке 1.60 представлены профили ТПВ синтезированных образцов для разных температур термообработки в сопоставлении с Co_3O_4.

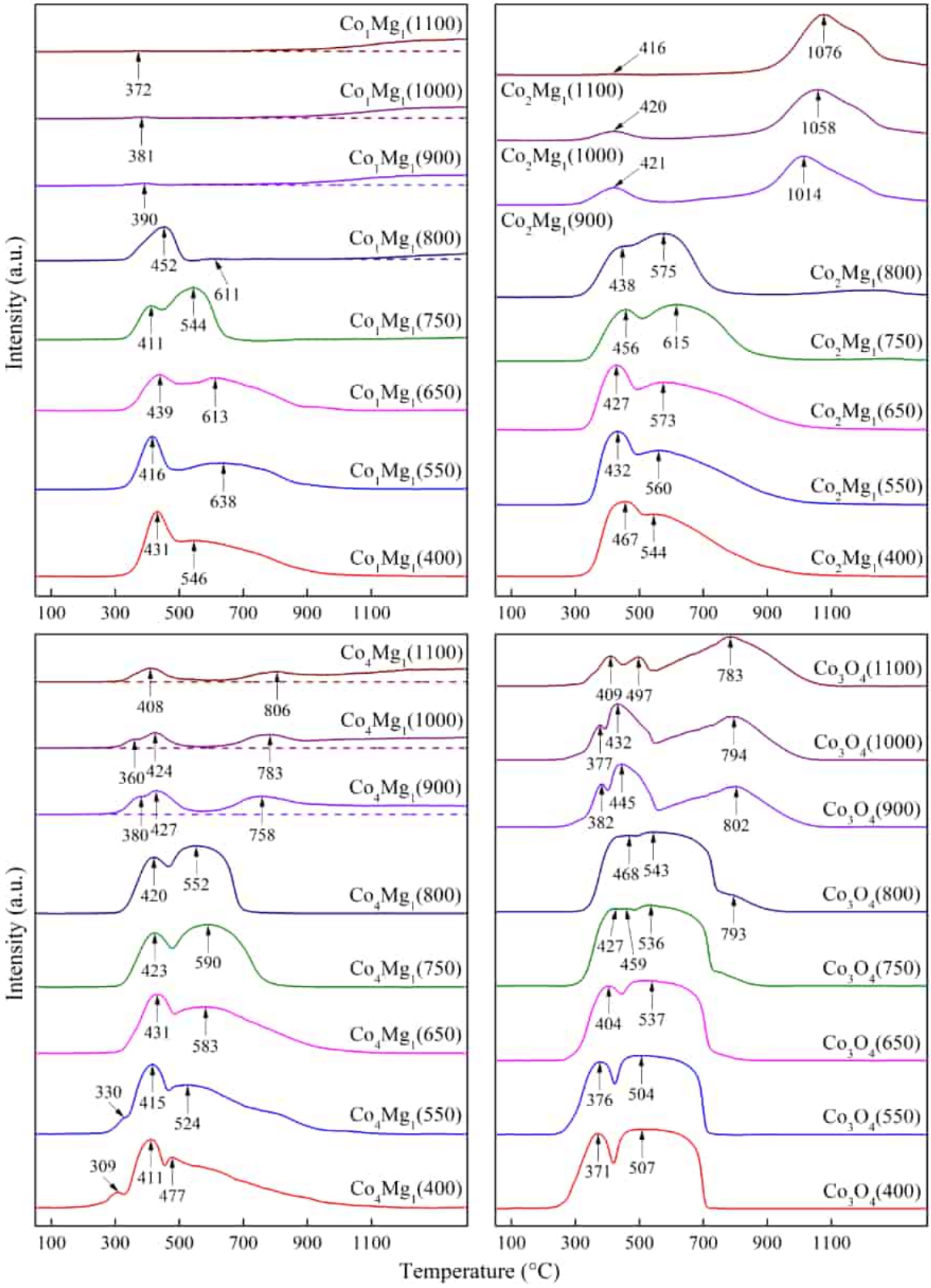


Рисунок 1.60 – Профили ТПВ синтезированных образцов для разных температур термообработки

Профиль ТПВ Co_3O_4 (рисунок 1.60) состоит из двух пиков: узкого низкотемпературного пика и более широкого с плоской вершиной. Первый пик соответствует восстановлению Co^{3+} до Co^{2+}, второй – Co^{2+} до Co^0 [112, 114, 136, 153, 154]. Эти пики сохраняются на профилях образцов, прокаленных в температурном интервале 400 до 800 °C. При этом происходит их слияние и частичный дрейф в область более высоких температур восстановления по мере повышения температуры предварительной термообработки, что связано с постепенным спеканием кристаллитов Co_3O_4 (рисунок 1.54) и соответствующим усилением диффузионных торможений. Высокотемпературные образцы характеризуются наличием Co_3O_4, образующегося на поверхности CoO в ходе реокисления. Так как такая реокисленная форма Co_3O_4 находится, по-видимому, на поверхности фазы CoO в виде поверхностных образований и имеет меньшие размеры частиц, чем в исходной шпинели, то форма второго пика (переход CoO, восстановленного из реокисленного Co_3O_4, в Co) сильно сжата за счет снятия диффузионных затруднений, а температуры соответствующих максимумов смещены в низкотемпературную область.

По данным [155] в ходе первой стадии восстановления в структуре шпинели возникают кластеры CoO за счет заполнения вакантных октаэдрических позиций. Характерная форма второго пика, предположительно, связана со сложным набором состояний в процессе восстановления CoO в Co^0, который детально рассмотрен в [154]. По этим данным, восстановление CoO изначально протекает до стехиометрической смеси CoO + Co^0, которая далее подвергается полному восстановлению до Co^0. На основе обработки профилей ТПВ предполагается, что в ходе восстановления CoO образуется металлический кобальт Co^0 с небольшим количеством заряженных кластеров типа Co_5O. Этот вывод исходит из наличия на профиле ТПВ при ~820 °C характерного высокотемпературного «плеча», и не имеет подтверждения в литературе. В случае наших образцов подобное «плечо» возникает на профиле ТПВ при температурах прокаливания 650 °C и выше (Рисунок 10), и его доля увеличивается по мере роста температуры прокаливания. Начиная с 900 °C это «плечо» превращается в широкий пик треугольной формы с $T_{макс}$ = 783–802 °C, схожий с описанным в [136] и ориентировочно соответствующий восстановлению хорошо окристаллизованного CoO (размеры кристаллитов более 36 нм).

Для детального исследования восстановления шпинельной фазы и протекающих в его ходе процессов вели температурно-программируемое восстановление с остановкой при различных температурах. На рисунках 1.61 и 1.62 приведены результаты исследования полученных при частичном и полном восстановлении образцов методами СЭМ и РФА соответственно.

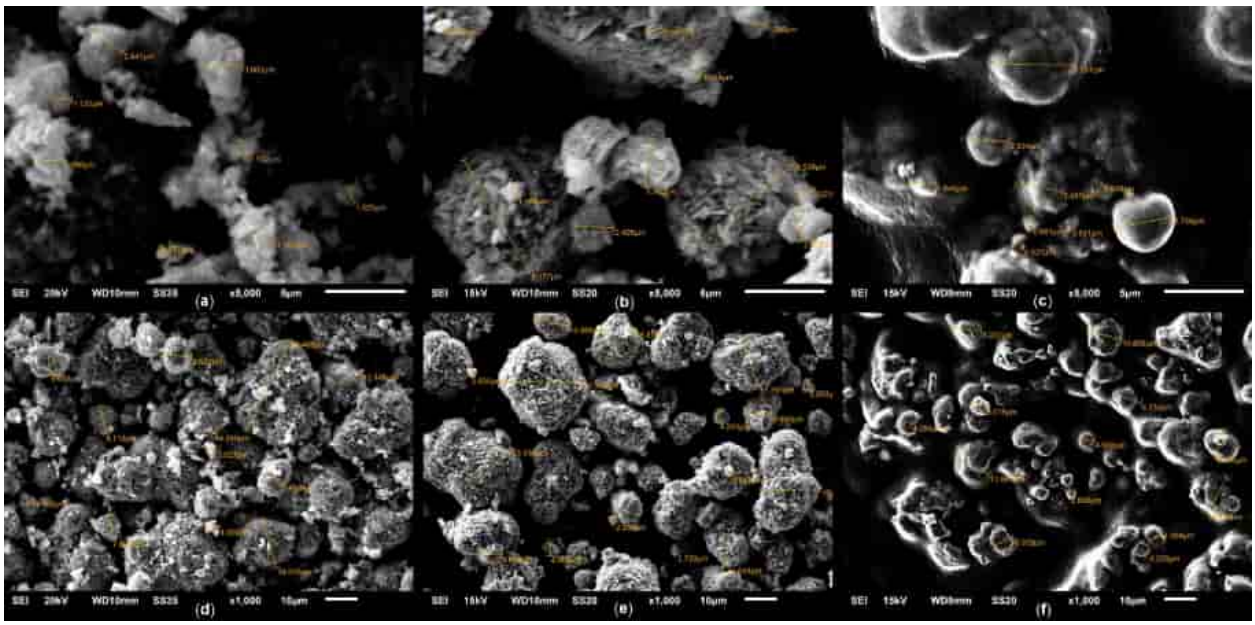


Рисунок 1.61 – Микрофотографии СЭМ Co_3O_4
(a, d – до ТПВ; b, e – после ТПВ до 430 °C; c, f – после ТПВ до 1100 °C;
a, b, c – увеличение 5000; d, e, f – увеличение 1000)

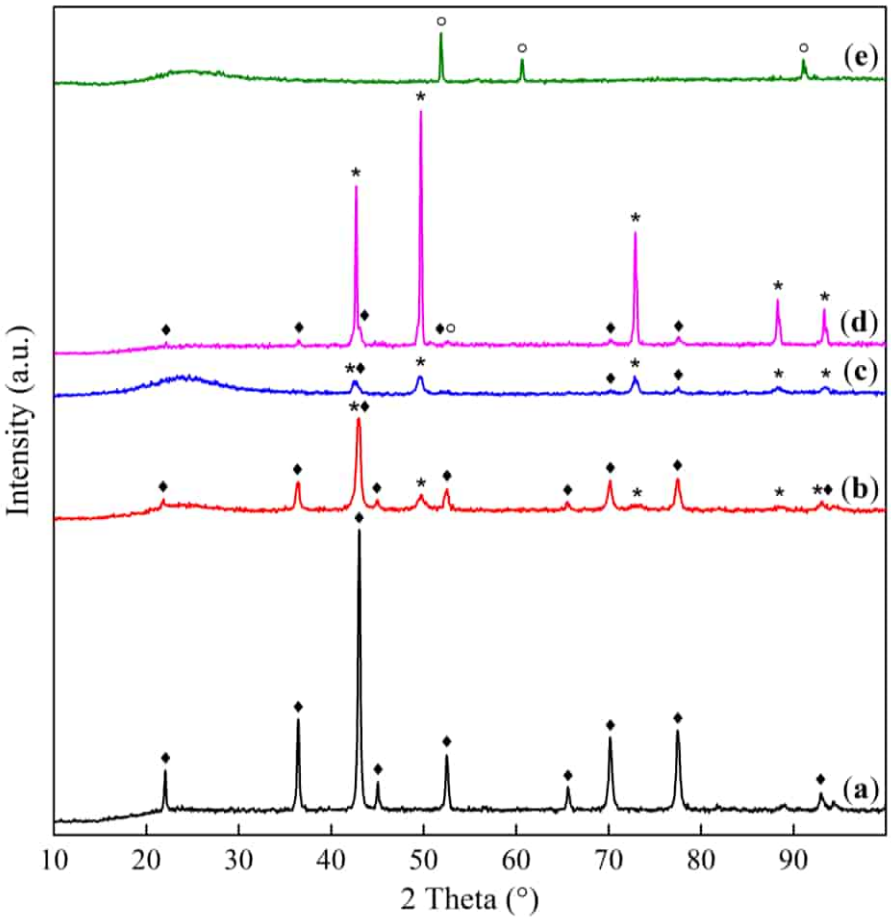


Рисунок 1.62 – Дифрактограммы Co_3O_4, прокаленного при 550 °C,
(a) исходного, (b) после ТПВ до 380 °C, (c) после ТПВ до 380 °C, (d) после ТПД до 1100 °C, (e) после ТПВ до 1100 °C (♦ – Co_3O_4, * – CoO, ○ – β-Co^0)

В процессе ТПВ Co_3O_4 до 430 °С – промежуточной температуры между двумя пиками восстановления Co_3O_4 – на микрофотографиях СЭМ существенных изменений размеров агрегатов не замечено, однако их поверхность становится более рыхлой и пористой (рисунок 1.61, c, e), в то время как на дифрактограммах появляется широкое гало от рентгеноаморфной фазы, притом что частичная аморфизация по РФА наблюдается еще при 380 °С (рисунок 1.62). Увеличение пористости агрегатов связано с разложением внутри них структуры Co_3O_4 по мере восстановления, сопровождающегося выделением газообразного продукта, с сохранением каркаса агрегатов. Это подтверждается расчетами средних размеров о.к.р. фазы CoO, величины которых для обеих температур восстановления составляют 12 нм.

После ТПВ до 1100 °С при удалении кислорода, соответствующего второму пику, на микрофотографиях СЭМ видны крупные зерна металлического кобальта (рисунок 1.60, c, f), однако данные РФА указывают на его малую степень окристаллизованности (гало в области 2θ = 20–30°). Анализ микрофотографий дает утверждать, что в образце на поверхности этих крупных зерен присутствуют мелкие (0,2–1,0 мкм) зародыши чистометаллической фазы, предположительно, дающие рефлексы на дифрактограмме. Средние размеры о.к.р. Co^0 составляют 44 нм. На аналогичных Co–Mg-образцах, содержащих магний, образование зерен и зародышей кобальта не наблюдается, что, вероятно, объясняется, стабилизирующим влиянием MgO на формирующиеся фазы при восстановлении.

Профили ТПВ кобальтовых образцов с добавками магния имеют схожие с Co_3O_4 профили в области температур термообработки 400–800°С (рисунок 10), однако температуры максимумов в первом пике сдвинуты на 30–50 °С в высокотемпературную область, в то время как второй пик еще более уширен [73, 104, 112, 114]. В этом температурном интервале по мере повышения температуры прокалки наблюдается тенденция к сужению второго пика, особенно в интервале предварительной прокалки 750–800 °С. Для всех составов образцов предельной температурой наличия пиков ТПВ шпинельных структур является 800 °С. Наиболее близкие друг к другу по форме профили ТПВ в области высоких температур имеют стехиометрические шпинели Co_3O_4 и $MgCo_2O_4$, в которых имеется четко выраженный одиночный пик восстановления кислорода в CoO или CoO–MgO-твердом растворе, причем температура восстановления в твердом растворе, в отличие от чистого CoO, смещается с 783–802 до 1014–1076 °С [37], что согласуется с данными [73].

Восстановление Co_1Mg_1-образцов, характеризующихся сверхстехиометрическим содержанием MgO, дает при температуре термообработки 800 °С пик с $T_{макс}$ = 452 °С, соответствующий переходу Co^{3+} в Co^{2+}. Это указывает на уменьшение термостойкости шпинельных структур при разбавлении их оксидом магния с превышением стехиометрии $MgCo_2O_4$.

Высокотемпературные образцы этой системы характеризуются очень широкой областью восстановления твердого раствора с температурами максимумов выше 1100 °С, т.е. образующаяся в этих условиях фаза твердого раствора крайне стабильна (рисунок 1.60). В этом отношении достаточно неожиданно поведение аналогичных высокотемпературных образцов с минимальным содержанием оксида магния (Co_4Mg_1). На их профилях ТПВ наблюдается отдельный пик с $T_{макс}$ = 758–806 °С от CoO после термического разложения Co_3O_4 и дальнейший широкий подъем с $T_{макс}$ > 1100 °С, т.е., в отличие от стехиометрических шпинелей Co_2Mg_1 и Co_3O_4, в случае нестехиометрических образцов образования характерного пика восстановления кубической фазы не наблюдается. При этом в высокотемпературных образцах разного состава с увеличением содержания магния заметно снижение интенсивности пиков восстановления Co_3O_4, образовавшегося в ходе реокисления при охлаждении образцов на воздухе.

Наблюдаемые закономерности формирования и разложения при термообработке и восстановлении отчасти можно объяснить различной скоростью разложения азотнокислых солей кобальта и магния. По данным термического анализа нитрат кобальта имеет меньшую температуру разложения (до 300 °С), чем нитрат магния (до 450 °С) [156], и поэтому изначально формирование Co–Mg-шпинели протекает в ходе реакции зародышей кристаллов оксида кобальта с солями магния. Такое смешение позволяет образоваться некоторому количеству аморфной оксидной фазы, которая по мере увеличения температуры прогрева постепенно образует хорошо окристаллизованную шпинель. Перестройка структуры требует достаточно высокой температуры, что согласуется с данными ТПВ низкотемпературных Co–Mg-образцов (до 650 °С), в которых образовавшиеся нестехиометрические структуры сохраняются, и только выше этой температуры происходит перестройка решетки в шпинель. Дальнейшее совершенствование решетки Co–Mg-шпинели в этих условиях невозможно в связи с ее разложением при 800–900 °С с переходом шпинельных фаз в кубические оксиды и их твердый раствор замещения. При этом происходит потеря связанного с Co^{3+} структурного кислорода шпинельных фаз.

Для уточнения деталей этого процесса было проведено исследование этого процесса методом ТПД (температурно-программируемой десорбции). Профили ТПД образцов Co_3O_4, прокаленных при различных температурах, представлены на рисунке 1.63, количественные данные по выделению кислорода приведены в таблице 1.42.

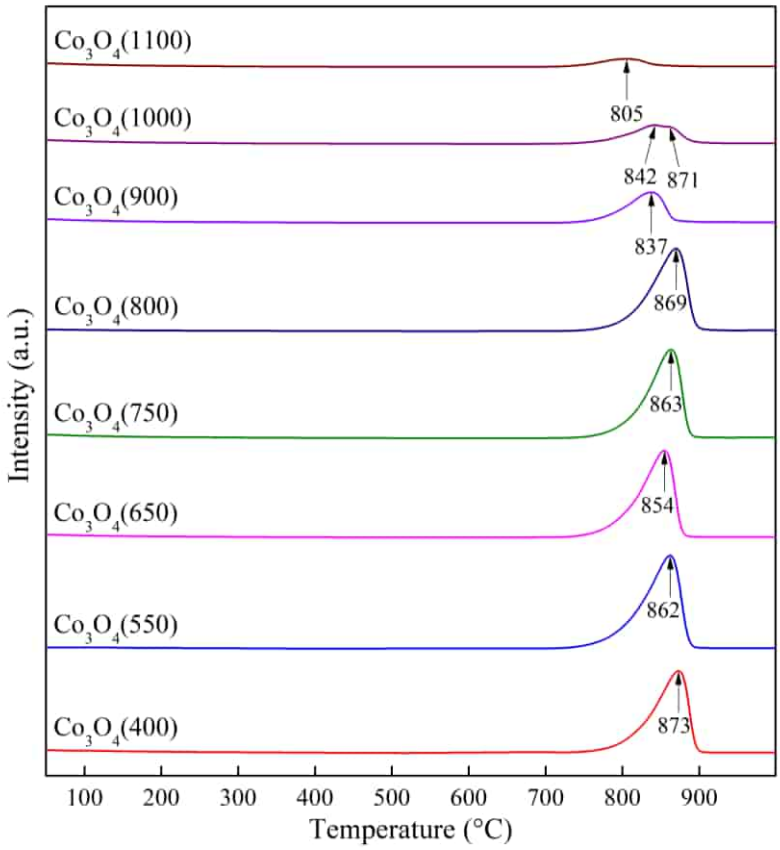


Рисунок 1.63 – Профили термодесорбции образцов Co_3O_4 для разных температур термообработки

Таблица 1.42 – Характеристики термодесорбции образцов Co_3O_4 для разных температур термообработки

Образец	Температуры пиков десорбции, °C			Объем выделения O_2 в интервале температур, мкмоль/г		
	1	2	3	1	2	3
Co_3O_4(400)	197	680	873	3,711	32,14	2074,69
Co_3O_4(550)	201	667	862	1,325	2,76	2073,68
Co_3O_4(650)	257	657	854	0,802	0,90	2047,98
Co_3O_4(750)	254	—	863	0,758	—	2092,33
Co_3O_4(800)	270	—	869	0,979	—	2076,39
Co_3O_4(900)	284	—	837	0,629	—	801,73
Co_3O_4(1000)	273	—	842, 871	0,139	—	634,01
Co_3O_4(1100)	263	—	805	0,115	—	240,26

Из данных, приведенных на рисунке 1.63 и в таблице 1.42, следует, что выделение кислорода преимущественно протекает в трех областях: 150–300, 600–700 и 700–900 °C. При этом подавляющее количество выделяется в третьей области, соответствующей разложению Co_3O_4 с образованием CoO, по сравнению с первой и второй областями, отвечающими за десорбцию сверхстехиометрического кислорода различной природы. Область разложения при 600–700 °C характерна для низкотемпературных образцов, и начиная с температуры термообработки 650 °C она переходит в плечо и далее не наблюдается. Выделение кислорода в диапазоне 700–900 °C в области температур прокаливания 400–800 °C характеризуется малыми колебаниями

температурных максимумов (854–873 °С) и объемов выделенного кислорода (2075–2092 мкмоль/г). На профилях ТПД при температурах выше 900 °С выделение кислорода не наблюдается, что теоретически должно указывать на отсутствие пиков после прокаливания при 900°С и выше. Однако, как отмечалось ранее, в процессе остывания образца ниже температуры разложения шпинели протекает реокисление и частичная ее регенерация [153]. Образующаяся фаза шпинели располагается на поверхности частиц кубической фазы CoO (рисунок 1.61), причем количество кислорода, выделившегося из шпинели, постепенно уменьшается с ростом температуры прокаливания. С увеличением температуры термообработки поверхность образцов спекается, за счет чего уменьшается возможность реокисления, что подтверждается смещением пиков десорбции с ростом температуры прокалки в область низких температур.

Одной из ключевых характеристик каталитических систем является возможность их регенерации после высокотемпературного ударного воздействия. В этой связи одной из задач данной работы была оценка возможности регенерации шпинельных систем после высокотемпературной термообработки. Предварительно прокаленные при 1100 °С образцы подвергались дополнительной термообработке при температуре 750 °С (ниже температуры термического разложения шпинелей) в течение 2 ч. Изменение структуры и фазового состава образцов в ходе реокисления исследовали методами РФА, ИК и ТПВ (рисунки 1.64 – 1.66).

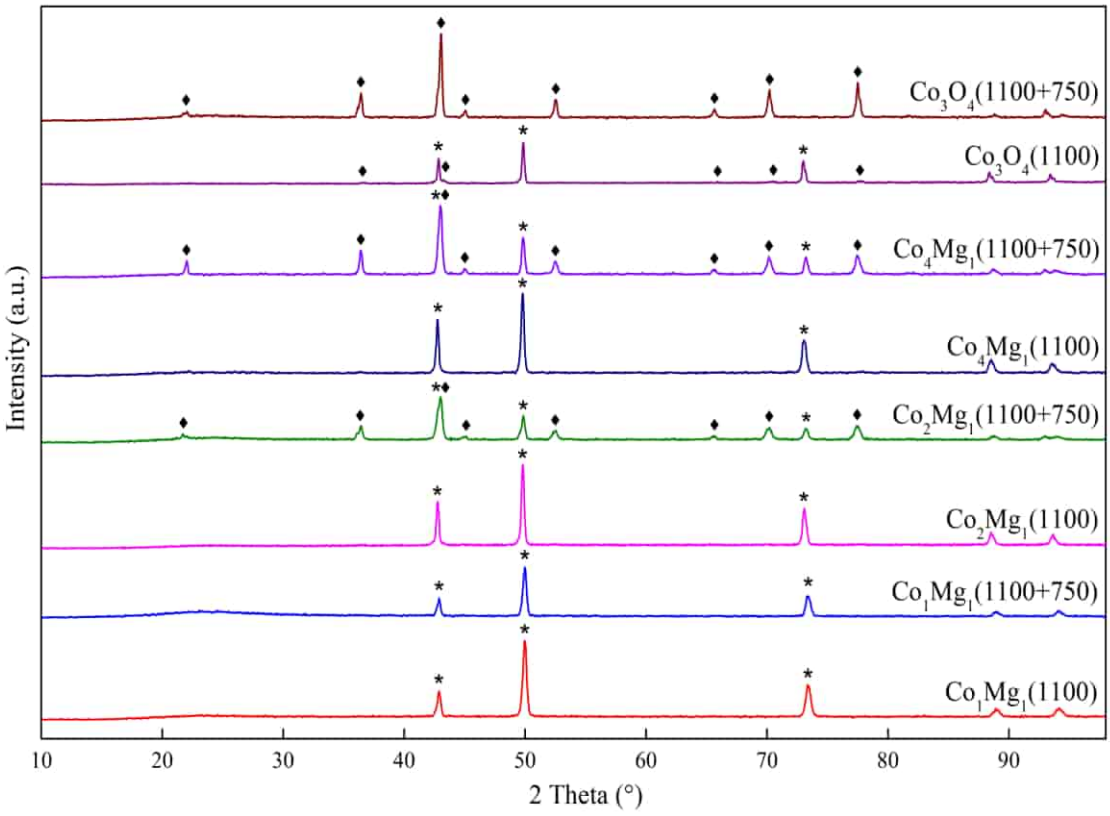


Рисунок 1.64 – Дифрактограммы Co_3O_4 и Co–Mg-образцов, прокаленных при 1100 °С, до и после реокисления при 750 °С

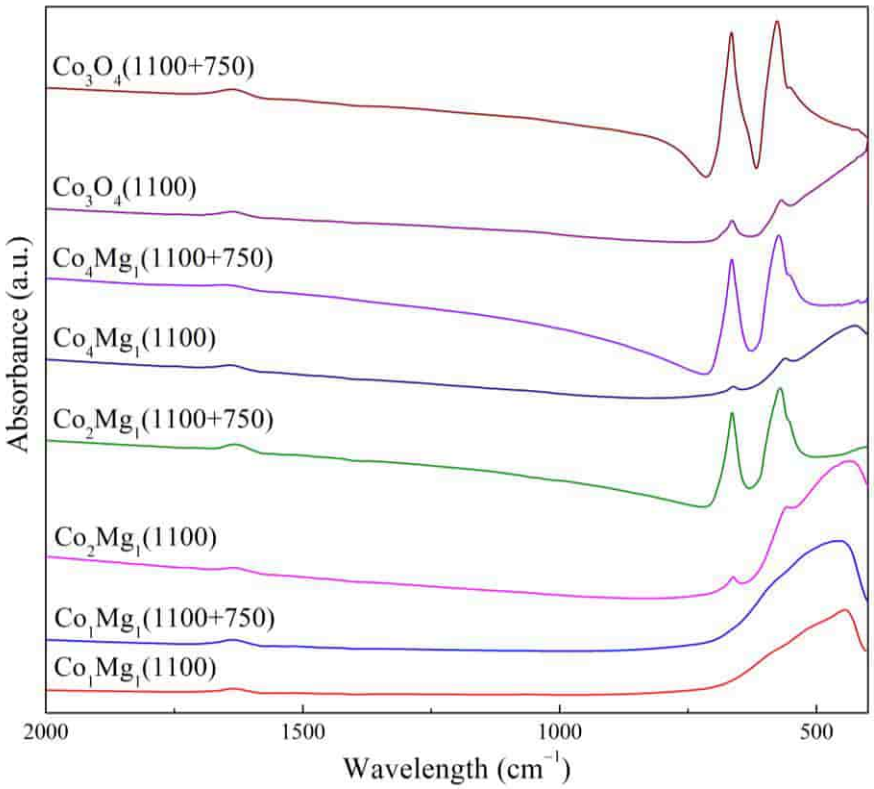


Рисунок 1.65 – ИК-спектры Co_3O_4 и Co–Mg-образцов, прокаленных при 1100 °C, до и после реокисления при 750 °C

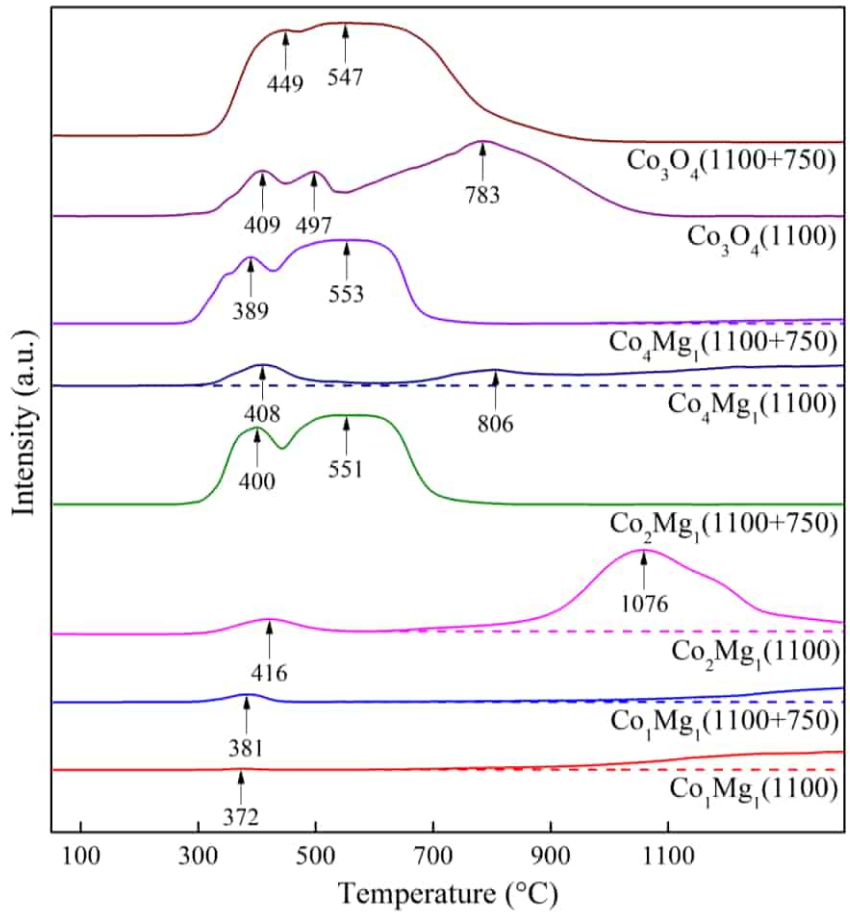


Рисунок 1.66 – Профили ТПВ Co_3O_4 и Co–Mg-образцов, прокаленных при 1100 °C, до и после реокисления при 750 °C

Как следует из данных рентгеновской дифрактометрии (рисунок 1.64), Co_3O_4 в процессе реокисления предварительно прокаленных образцов наблюдаются д.м. только от Co_3O_4, в то время как д.м. от фазы CoO исчезают полностью; аналогично при реокислении на ИК-спектрах (рисунок 1.65) наблюдается усиление полос поглощения шпинельной структуры одновременно с исчезновением подъема в виде «плеча» в области 400–600 $см^{-1}$, характерного для CoO. На профиле ТПВ (рисунок 1.66) наблюдается практически полное исчезновение пика при 783 °C, а менее интенсивные пики при 409 и 497 °C трансформируются в «классический» профиль Co_3O_4 с T_{max} = 449 и 547 °C, характерный для прокаленных при 750 °C образцов (рисунок 1.66). Эти данные свидетельствуют о практически полной регенерации структуры шпинели Co_3O_4 после ее термического разложения при 1100 °C.

При введении магния в Co_3O_4 процесс регенерации замедляется пропорционально увеличению содержания магния. Особенно явно этот эффект проявляется при переходе от стехиометрической шпинели Co_2Mg_1 к Co_1Mg_1-образцам (рисунки 1.64 – 1.66). Регенерация Co_1Mg_1-системы в значительной степени затруднена, что отражается на дифрактограммах в виде увеличения широкого гало в области 20–30° и некоторого уменьшения интенсивности дифракционных максимумов твердого раствора Co–Mg, слабого увеличения поглощения в области полос поглощения шпинельных структур по данным ИК и увеличения поглощения при 381 °C с некоторым уменьшением широкого «плеча» в высокотемпературной области на профиле ТПВ.

Профили ТПВ реокисленных образцов составов Co_2Mg_1 и Co_4Mg_1 (рисунок 1.66) практически полностью повторяют профили не подвергшихся термоудару образцов шпинелей соответствующего состава (рисунок 1.60). По данным ИК-спектроскопии положение полос поглощения образцов не изменяется (рисунок 1.65), однако на дифрактограммах после реокисления сохраняется значительная интенсивность дифракционных максимумов твердого раствора CoO–MgO (рисунок 1.64). Это дает возможность утверждать, что, в отличие от чистого Co_3O_4, реокисление при 750 °C Co–Mg-твердых растворов, образующихся при разложении шпинели типа $Mg_xCo_{2-x}O_4$, не приводит к полной регенерации шпинельной структуры, но, тем не менее, протекает достаточно глубоко. В то же время, избыток магния сверх стехиометрии значительно замедляет скорость регенерации.

Подводя итоги, можно заключить:

- Характерный фазовый переход шпинели $Mg_xCo_{2-x}O_4$ в твердый раствор (Co, Mg)O при 800–900 °C наблюдается во всем рассмотренном диапазоне соотношений Co:Mg и температур. Исследование поведения параметров решетки и средних размеров области когерентного рассеяния фаз показало сходство закономерностей формирования структуры фаз, заключающихся в случае шпинельной фазы в постепенном совершенствовании решетки последней вплоть до температуры разложения.

- Показано, что кубическая фаза, присутствующая в низкотемпературных Co–Mg-образцах, представляет собой анионно-модифицированную паракристалличную систему и мало зависит от исходного соотношения Co:Mg и лишь при разложении шпинели образует «истинный» твердый раствор, подчиняющийся закону Вегара. Термическое разложение шпинели для всех соотношений Co:Mg сопровождается уменьшением размеров кристаллитов обеих фаз и их аморфизацией. При этом в случае Co_3O_4 разложение шпинели не ведет к ее полному исчезновению по причине образования поверхностной шпинельной фазы даже при быстром охлаждении образцов.

- Подробное исследование образцов методом ТПВ подтвердило литературные данные о профилях восстановления Co_3O_4 и Co–Mg-шпинели. При восстановлении высокотемпературного Co_3O_4 наблюдаются низкотемпературные пики поверхностного Co_3O_4, а также обширный пик с $T_{макс}$ = 780–800 °C, соответствующий окристаллизованному CoO (32 нм). При этом частичное ТПВ Co_3O_4 до 380 °C показало наличие дисперсного аморфизованного CoO (12 нм). Образцы нестехиометрического состава Co:Mg, прокаленные при высоких температурах, крайне плохо подвергаются восстановлению по сравнению со стехиометрическими образцами, что свидетельствует о малой реакционной способности кислорода в них.

- Исследование процесса регенерации шпинели после высокотемпературной термообработки до 1100 °C путем прокаливания при меньшей температуре (750 °C), показало полную регенерацию шпинельной фазы в течение 2 ч для образцов системы $MgCo_2O_4$–Co_3O_4; при избытке MgO относительно стехиометрии этот процесс затруднен.

1.5 Жидкостные способы очистки отходящих дымовых газов от оксидов серы и азота

Для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы может применяться жидкостной реагентный способ, поскольку температура газов после удаления пыли из дымовых газов в мокрых скрубберах недостаточна для проведения каталитических процессов очистки. Наиболее эффективным способом удаления SO_2 и NO_x является реагентная очистка, позволяющая устранить более 90% токсичных компонентов.

Для очистки дымовых газов от оксида серы широко распространены методы мокрой очистки на основе процесса абсорбции: на сегодня в мире около 90% установок такого типа представляют собой абсорберы. На рисунке 1.67 показана система из двух жидкостных скрубберов, содержащих различные реагенты для очистки.



Рисунок 1.67 – Система из двух жидкостных скрубберов

При работе жидкостных скрубберов необходимо учитывать:

- процессы, связанные с переносом вещества;
- процессы, связанные с протеканием химических реакций.

Режимы, в которых происходит переноса вещества, определяются числом Рейнольдса Re, которое, в свою очередь, определяет режим потока жидкости [157]. При низком числе Рейнольдса (Re < 2300) поток ламинарный, что приводит к медленному смешению и образованию менее стабильной эмульсии. При высоком числе Рейнольдса (Re > 10000) поток турбулентный, это способствует быстрому и эффективному смешению, создавая более мелкие и стабильные капли жидкости, что улучшает качество эмульсии.

Для эффективной работы эмульгатора важно, чтобы число Рейнольдса было высоким, обеспечивая турбулентный поток.

Основные химические реакции, протекающие в скруббере в ходе удаления кислых газов с использованием различных реагентов (каустическая сода NaOH, кальцинированная сода Na_2CO_3, бикарбонат натрия $NaHCO_3$, известь $Ca(OH)_2$, известняк $CaCO_3$), схематично можно описать следующим образом:

$$2NaOH + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O, \quad (1.16)$$

$$Na_2CO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2, \quad (1.17)$$

$$2NaHCO_3 + SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O, \quad (1.18)$$

$$Ca(OH)_2 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + H_2O, \quad (1.19)$$

$$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2. \quad (1.20)$$

На рисунке 1.68 показано внутреннее устройство жидкостного скруббера.



Рисунок 1.68 – Внутреннее устройство жидкостного скруббера: сверху вниз: каплеотбойник, пеногаситель, батарея эмульгаторов с форсунками для подачи жидкого реагента и завихрителями для перевода потока жидкости в турбулентный режим

В основе описываемого ниже метода мокрой абсорбционной очистки дымовых газов лежит нейтрализация сернистой кислоты, получающейся в результате растворения диоксида серы, содержащегося в дымовых газах, гидратом оксида кальция $Ca(OH)_2$ (известью) или карбонатом кальция $CaCO_3$ (известняком). Известь – более дорогой и дефицитный материал, однако применение извести в качестве сорбента позволяет почти в два раза сократить расход реагента, расход электроэнергии на приготовление суспензии и плотность орошения в абсорбере. В ряде случаев применение извести может быть оправдано, несмотря на то, что по сравнению с известняком ее стоимость может быть в 2–2,5 раза выше. С применением извести в США работают около 35% «мокрых» сероочистных установок, в Германии – 20%, в Японии – 11% [158].

На рисунке 1.69 показана принципиальная технологическая схема сероочистной установки, работающей по мокрому известняковому методу.

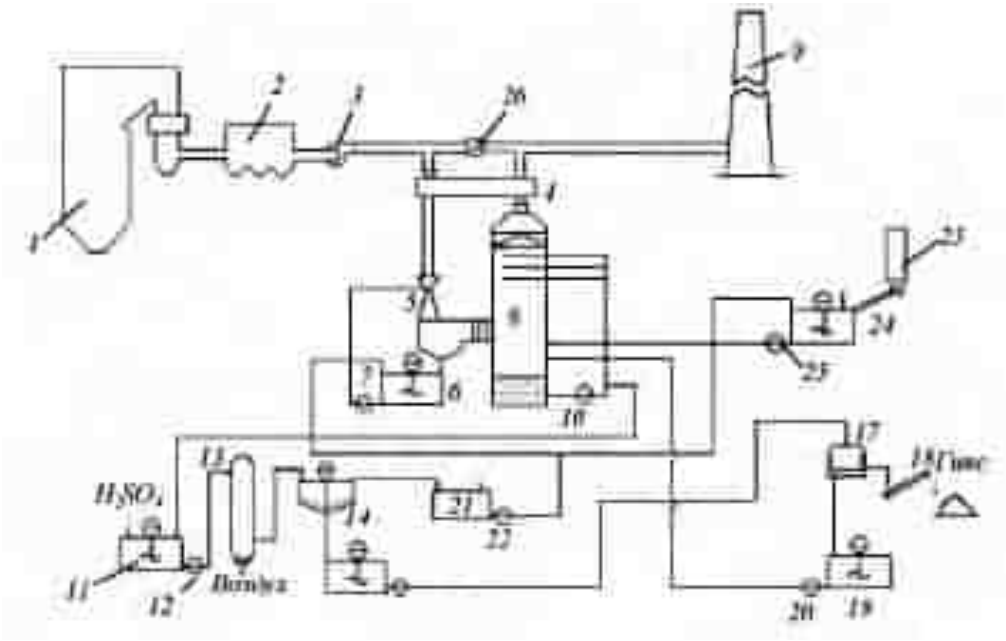
Преимуществами метода являются:

- применение в качестве реагента недорогих и недефицитных природных материалов;

- относительная простота технологии при высокой степени очистки газов от SO_2, достигающая в современных установках 95–98%;

- получение конечного продукта, пригодного для дальнейшего использования;

- сравнительно невысокие капитальные затраты на сооружение установки.



1 – котел; 2 – электрофильтр; 3 – дымосос; 4 – регенеративный газовый подогреватель; 5 – предвключенный скруббер; 6 – циркуляционная емкость скруббера; 7, 10, 12, 16, 20, 22, 25 – насос; 8 – абсорбер; 9 – дымовая труба; 11 – окислительная емкость; 13 – окислительная башня; 14 – сгуститель; 15 – емкость сгустителя; 17 – центрифуга; 18 – конвейер; 19 – емкость центрифуги; 21 – емкость осветленной воды; 23 – емкость известняка; 24 – емкость для приготовления суспензии; 26 – переключающий шибер

Рисунок 1.69 – Схема сероочистной установки, работающей по мокрому известняковому методу [158]

Дымовые газы после котла очищаются в электрофильтре *2* и при температуре 125–130 °С насосом *3* подаются в теплообменник, где они, отдав часть тепла очищенному газу, охлаждаются до 90–95 °С, после чего поступают в предвключенный скруббер с трубой Вентури *5*. Здесь дымовые газы охлаждаются до температуры насыщения и дополнительно очищаются от частиц золы и «недожога». Кроме того, в скруббере абсорбируется некоторое количество оксидов серы (SO_2, SO_3), а также других вредных примесей, мешающих процессу сероочистки (HCl, HF). Вода для орошения скруббера поступает из рециркуляционного бака *6* с помощью специального насоса *7*. На выходе из скруббера установлен каплеуловитель. Уловленные капли жидкости с частицами золы, механического «недожога» и других примесей собираются в нижней части скруббера и сливаются в

рециркуляционный бак. Часть золовой пульпы отбирается после насоса *7* и направляется на обработку или в отвал. Далее дымовые газы поступают в абсорбер *8*. Промывочная жидкость (суспензия известняка $CaCO_3$) подается в верхнюю часть абсорбера, где системой сопел равномерно распределяется по сечению абсорбера. Дымовые газы, двигающиеся в абсорбере снизу вверх, контактируют с распыленной суспензией известняка, в результате чего сернистый ангидрид реагирует с известняком с образованием сульфита кальция:

$$CaCO_3 + SO_2 + 0{,}5H_2O \rightarrow CaSO_3 \cdot 0{,}5H_2O + CO_2. \quad (1.21)$$

Кроме того, в абсорбере за счет наличия в дымовых газах кислорода образуется также незначительное количество сульфата кальция:

$$CaCO_3 + SO_2 + 0{,}5O_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2. \quad (1.22)$$

Очищенные от SO_2 дымовые газы при температуре 50–55 °С проходят каплеуловитель, где освобождаются от капельной влаги, подогреваются до 95–105 °С в теплообменнике *4* и выбрасываются через дымовую трубу *9* в атмосферу.

Прошедшая абсорбер суспензия известняка вместе с продуктами реакции собирается в нижней части абсорбера в циркуляционной емкости насосом *10* и снова подается на четыре яруса распылительных сопел, расположенных вверху. Таким образом, обеспечивается непрерывная циркуляция промывочного раствора. Часть пульпы после насоса *10* отбирается и подается в систему получения гипса. В окислительную емкость *11* добавляется также некоторое количество серной кислоты для окисления остатков карбоната кальция, а также для обеспечения необходимого значения pH. Затем, насосом *12* в окислительную башню *13* (в нижнюю часть) подается сжатый воздух. В башне происходит окончательное окисление кислородом воздуха сульфита кальция в сульфат.

Из окислительной башни пульпа поступает в сгуститель *14*, из нижней части которого концентрированная масса сульфата кальция направляется в бак *15*, оттуда – на центрифуги *17*. Осветленная вода отводится в бак *21*, далее – в бак *6* или направляется в систему подготовки известняковой суспензии. В центрифугах гипс отделяется от воды, остаточное содержание которой не превышает 10%, затем конвейером *8* направляется на склад. Отделенная в центрифугах вода (pH = 4) поступает в продувочную емкость *19* и оттуда – в нижнюю часть абсорбера.

Система подготовки суспензии известняка включает в себя бункер известняка *23* с измельчителем и бак *24* для приготовления промывочного раствора. В бак *24* подводится как свежая вода, так и вода из системы получения гипса (pH = 4).

Продувка системы (удаление сточных вод) осуществляется из линии после насоса рециркуляции. Все емкости, в которых могут оказаться

взвешенные вещества, снабжены перемешивающими устройствами для предотвращения образования отложений. Для предотвращения образования твердых трудноудаляемых отложений на стенках абсорбера часть мелких кристаллов гипса после центрифуги вместе с отделенной водой и непрореагировавшим известняком снова возвращаются в цикл и подается в нижнюю часть абсорбера. Эти мелкие частицы гипса, являясь центрами кристаллизации, уменьшают степень перенасыщенности промывочного раствора. Кроме того, внутренняя поверхность абсорбера постоянно орошается водой для смыва рыхлых отложений [159].

Полученный на установке гипс может быть использован для производства различных строительных материалов. Эффективность очистки газов от SO_2 может составлять 90–95%. Полная стоимость установки составляет примерно 15% от стоимости энергоблока, оборудованного сероочистной установкой.

Эксплуатационные расходы электроэнергии достигают 2% от мощности энергоблока. Потеря эксплуатационных затрат компенсируется за счет продажи гипса.

Следовательно, мокрый абсорбционный способ очистки дымовых газов от сернистого ангидрида с недорогим и недефицитным материалом в качестве сорбента может быть применен на ТЭС, использующих в качестве топлива уголь, жидкое топливо или их смеси с максимальным содержанием серы в топливе 3%.

Для очистки дымовых газов от NO_x пригоден описанный, например, в [160] карбамидный метод, позволяющий очищать дымовые газы от оксидов азота более чем на 95% и практически полностью удалять оксиды серы. Процесс не требует предварительной подготовки, в результате очистки образуются N_2, CO_2, H_2O и $(NH_4)_2SO_4$. Величина pH абсорбционного раствора колеблется в пределах 5–9, что не вызывает коррозии аппаратуры. Эффективность метода практически не зависит от колебаний входных концентраций оксидов азота и серы.

В общем виде процесс описывается следующими уравнениями реакций:

$$NO + NO_2 + (NH_2)_2CO \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 2N_2, \quad (1.23)$$

$$SO_2 + (NH_2)_2CO + 2H_2O + 0{,}5O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + CO_2. \quad (1.24)$$

Взаимодействие оксидов азота с карбамидом может протекать по трем направлениям. Согласно первому:

$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HO–NO, \quad (1.25)$$

$$(NH_2)_2CO + HO–NO \rightarrow NH_2COOH + [NH_2NO], \quad (1.26)$$

$$NH_2COOH + [NH_2NO] \rightarrow NH_2COOH + H_2O + N_2, \quad (1.27)$$

$$NH_2COOH + HO–NO \rightarrow HOCOOH + [NH_2NO], \quad (1.28)$$

$$HOCOOH + [NH_2NO] \rightarrow 2H_2O + CO_2 + N_2. \quad (1.29)$$

Согласно второму пути, сначала происходит гидролиз карбамида до карбамата аммония, а затем – его взаимодействие с азотистой кислотой:

$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HO–NO, \quad (1.30)$$
$$(NH_2)_2CO + HOH \rightarrow NH_2COOH + NH_3 \rightarrow NH_2COONH_4, \quad (1.31)$$
$$NH_2COONH_4 + HO–NO \rightarrow NH_4NO_2 + NH_2COOH, \quad (1.32)$$
$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O, \quad (1.33)$$
$$NH_2COOH + HOH \rightarrow HOCOOH + NH_3 \rightarrow HOCOONH_4, \quad (1.34)$$
$$NH_4HCO_3 + HO–NO \rightarrow NH_4NO_2 + HOCOOH, \quad (1.35)$$
$$NH_4NO_2 + HOCOOH \rightarrow N_2 + 2H_2O + CO_2. \quad (1.36)$$

Реакции (1.33) и (1.35) протекают при повышенных температурах (не менее 80°С) [160].

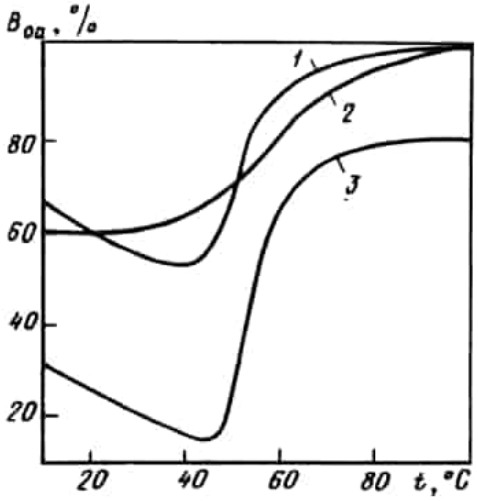
Согласно третьему пути, при попадании капель раствора на горячие стенки аппарата с температурой более 185 °С возможно быстрое испарение воды с последующим плавлением (t = 132 °С) и разложением (t > 185 °С) карбамида с образованием изоциануровой кислоты, которая также реагирует с оксидами азота:

$$(NH_2)_2CO_{(тв)} \rightarrow (NH_2)_2CO_{(ж)}, \quad (1.37)$$
$$(NH_2)_2CO_{(ж)} \rightarrow NH_4N=C=O, \quad (1.38)$$
$$NH_4N=C=O \rightarrow HN=C=O + NH_3, \quad (1.39)$$
$$HN=C=O \leftrightarrow HO–C\equiv N, \quad (1.40)$$
$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HO–N=O \quad (1.41)$$
$$HO–C\equiv N + HO–N=O \rightarrow [HO–C(OH)=N–N=O] \rightarrow H_2O + CO_2 + N_2, \quad (1.42)$$
$$NH_3 + HO–N=O \rightarrow H_4NO–N=O, \quad (1.43)$$
$$H_4NO–N=O \rightarrow N_2 + 2H_2. \quad (1.44)$$

Вероятно, взаимодействие оксидов азота с карбамидом протекает одновременно по всем трем направлениям и вклад каждого из них зависит от условий проведения процесса.

Температурная зависимость степени очистки дымовых газов от оксидов азота представлена на рисунке 1.70.

Кривая, описывающая зависимость степени очистки от температуры для эквимолярной смеси (α = 50%) имеет минимум в области 50–55 °С. При этой температуре степень очистки составляет 50–60%. Аналогичная кривая в случае очистки от NO_2 имеет слабо выраженный минимум, а в случае очистки от NO – *S*-образный вид. В интервале температур от 80 °С до температуры кипения раствора кривые 1 и 2 сходятся. По-видимому, это объясняется тем, что вначале с ростом температуры растворимость газов в жидкости уменьшается.



1 – α = 50 %; *2* – α = 90 %; 3 – α = 10 %

Рисунок 1.70 – Зависимость степени очистки дымовых газов от оксидов азота от температуры при различной степени окисленности NO_x
$\alpha = [NO_2]/([NO] + [NO_2])$ [160]

При 60–70 °С происходит гидролиз карбамида до карбамата аммония, который легче взаимодействует с HO–NO, чем карбамид. При этом образуется нитрит аммония, разлагающийся при температуре более 80 °С на азот и воду. Монооксид азота плохо растворим в воде, однако он может быть связан в аддукт с карбамидом, который с ростом температуры разлагается. При 70–95 °С скорость взаимодействия карбамида с монооксидом азота связанным в аддукт, становится больше скорости разложения последнего на карбамид и NO и степень очистки увеличивается до 78%.

На степень очистки газов существенно влияет pH абсорбционного раствора. В случае эквимолярной смеси оксидов азота удовлетворительная степень очистки (более 80%) достигается в интервале pH = 5–9, наилучшая (более 95%) – при pH = 5–6. Ухудшение очистки при pH меньше 5, вероятно, связано с разложением HNO_2 в кислой среде; при pH более 9 и высокой температуре происходит интенсивный щелочной гидролиз карбамида до аммиака, диоксида углерода и воды. В интервале pH = 5–9 ионы H^+ оказывают положительное каталитическое действие на гидролиз карбамида до карбамата аммония. Кроме того, ионы OH^- способствуют лучшему растворению кислых газов в абсорбционном растворе.

Одним из наиболее важных параметров очистки является степень окисленности оксидов азота. Взаимодействие NO_x с карбамидом протекает через стадию их растворения в воде с образованием азотистой кислоты. Для ее образования требуется эквимолярное соотношение NO и NO_2, поэтому при $NO:NO_2$, близком к 1, степень абсорбции NO_x максимальна. В случае, когда в газах присутствует только NO_2, при растворении образуется смесь азотной и азотистой кислот, т.е. лишь 50% NO_2 переходит в азотистую кислоту, которая легко разлагается карбамидом. Монооксид азота практически не растворим в воде, но, возможно, образует с карбамидом аддукт, который затем при высокой температуре разлагается на N_2, CO_2 и H_2O. При этом около 15% NO

из газов улавливается. В смеси оксидов азота, где преобладает диоксид, сначала поглощаются NO и NO_2 как эквимолярная смесь, а затем поглощается оставшаяся часть NO_2. Если же концентрация NO_2 меньше концентрации NO, то весь NO_2 поглотится вместе с NO как эквимолярная смесь, а оставшийся NO поглотится не более чем на 15%. Это хорошо видно из данных, приведенных на рисунке 170. Зависимость получена в статических условиях, в динамических условиях она будет иметь несколько иной вид, поскольку на процесс абсорбции при этом начинают влиять гидродинамика и время контакта.

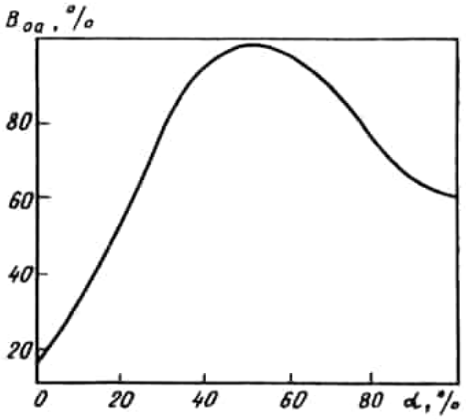


Рисунок 1.71 – Зависимость степени очистки дымовых газов от оксидов азота от степени окисленности последних [160]

Изучение зависимости степени очистки дымовых газов от NO_x от концентрации карбамида показало, что уже при его содержании 40 г/л достигается 95%-ная степень очистки от оксидов азота. При дальнейшем увеличении концентрации карбамида степень очистки увеличивается незначительно – до 98% при концентрации 100 г/л. При концентрации карбамида 5 г/л степень очистки составляет 70 %. Ее увеличение с ростом концентрации карбамида, очевидно, связано с возрастанием скорости диффузии молекул последнего к границе раздела фаз. Отмечено также, что при содержании оксидов азота более 1 г/м^3 степень очистки не зависит от их концентрации и составляет 98–99%. Степень очистки возрастает с 63 до 95 % при изменении содержания NOx с 40 до 200 мг/м^3, при дальнейшем его увеличении до 1000 мг/м^3 степень очистки возрастает незначительно – с 95 до 98%. Вероятно, это связано со снижением скорости диффузии в газовой фазе при малых концентрациях оксидов азота.

Для очистки дымовых газов от оксидов азота более чем на 95% время пребывания газов в аппарате должно составлять 0,5–1,5 с. Степень очистки возрастает с увеличением времени пребывания, однако при малых скоростях газа (менее 0,2 м/с) она снижается вследствие возрастания толщины диффузного подслоя. При больших скоростях газа наблюдается проскок неочищенного газа. Необходимая плотность орошения – от 0,3 до 1 л/м^3 газа.

Взаимодействие диоксида серы с карбамидом протекает через стадию гидролиза $(NH_2)_2CO$ до карбамата аммония:

$(NH_2)_2CO + H_2O \leftrightarrow NH_2COOH + NH_3 \rightarrow NH_4OCONH_2$, (1.45)

$NH_4OCONH_2 + SO_2 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_3 + NH_2COOH$, (1.46)

$HOCONH_2 + H_2O \leftrightarrow HOCOOH + NH_3 \rightarrow NH_4HCO_3$, (1.47)

$NH_4HCO_3 + SO_2 \rightarrow NH_4HSO_3 + CO_2 + H_2O$ (1.48)

$NH_4HSO_3 + NH_3 + 0{,}5O_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$. (1.49)

На Рисунке 1.72 приведена температурная зависимость степени очистки дымовых газов от SO_2 от температуры.

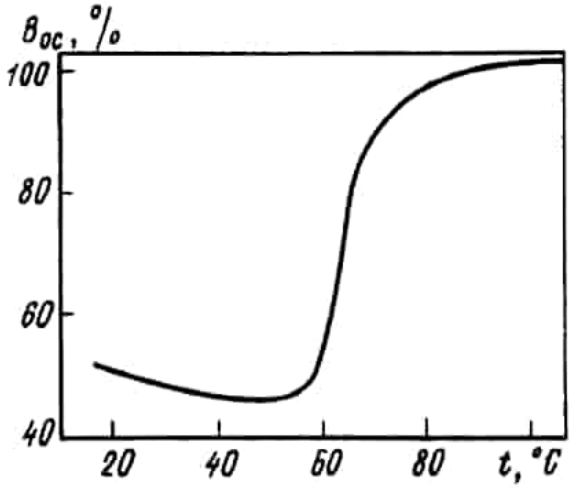


Рисунок 1.72 – Зависимость степени очистки дымовых газов от диоксида серы от температуры [160]

Как и при очистке от оксидов азота, у соответствующей кривой наблюдается минимум при температуре 50–60 °С. В интервале от 20 до 55 °С степень очистки от диоксида серы снижается вследствие уменьшения растворимости газа в жидкости; при повышении температуры более 55 °С эффективность процесса начинает возрастать и при 80 °С достигает 98%. При температурах ниже 50 °С в растворе обнаруживаются сульфит-ионы, образующиеся при растворении SO_2, при более высоких температурах обнаружить его не удается. По-видимому, карбамид образует с диоксидом серы аддукт, что приводит к резкому возрастанию степени очистки.

При температуре 80 °С степень очистки от SO_2 резко возрастает с изменением pH от 6,5 до 10 (рисунок 1.73). При pH, меньшем 3, очистки вообще не происходит. В ходе абсорбции SO_2 значение pH раствора уменьшается с 8 до 5,5–6 и долго остается на этом уровне. Проведение процесса при более высокой температуре приводит к увеличению pH раствора до 8,5–8,7 вследствие медленного разложения карбамида с выделением аммиака. Таким образом, при температурах 70–95 °С раствор карбамида оказывается буферным.

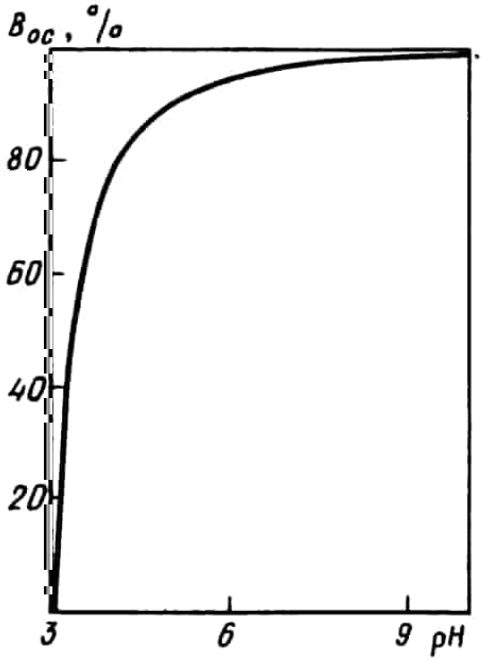


Рисунок 1.73 – Зависимость степени очистки дымовых газов от диоксида серы от pH раствора карбамида [160]

Зависимости степени очистки от концентраций карбамида и диоксида серы имеют тот же характер, что и в случае оксидов азота. С изменением концентрации карбамида от 5 до 40 г/л степень очистки возрастает с 82 до 98%, а в интервале 40–100 г/л практически не изменяется. При концентрации SO_2 выше 200 мг/м^3 степень очистки от SO_2 не зависит от концентрации последнего [186].

Кроме вышеперечисленных подходов, известно несколько патентов связанных с устройствами и способами очистки дымовых газов от оксидов азота и серы.

В частности, известно устройство и способ очистки газов от оксидов азота, заключающиеся в промывке газового потока водным раствором мочевины концентрацией 10–20% масс. [161].

К недостаткам относится то, что при реализации способа в устройстве-скруббере и трубопроводах образуются отложения взрывоопасных нитратов. Кроме того, степень очистки от оксидов азота в предлагаемом способе недостаточно высока.

Известно устройство и способ очистки газов от оксидов азота, включающие промывку газового потока водным раствором мочевины, причем указанный раствор мочевины содержит кислоту, выбранную из азотной, серной, соляной или уксусной. Оксиды азота в растворе мочевины образуют азотистую кислоту, которая реагирует с мочевиной с образованием азота, диоксида углерода и воды. Введение в раствор мочевины кислоты обеспечивает подавление образования отложений нитратов и увеличивает степень очистки от оксидов азота [162].

Недостатком является то, что применение коррозионно-активных кислотосодержащих растворов при повышенных температурах обуславливает значительное увеличение стоимости аппаратуры, которую в

этом случае необходимо выполнять из нержавеющей стали или тефлона (фторопласта).

Известно устройство и способ очистки газов от оксидов азота, заключающиеся в обработке газового потока нагретым водным раствором мочевины с добавкой серосодержащей кислоты, в частности, сульфаминовой кислоты, использование которой обеспечивает подавление образования отложений нитратов и увеличивает степень очистки от оксидов азота при поддержании близкой к нейтральной величине pH раствора [163].

Недостатком является необходимость расходования помимо мочевины ещё и серосодержащей кислоты, что обуславливает значительное увеличение стоимости реализации процесса.

Известно устройство и способ для очистки отходящих дымовых газов от оксидов серы и азота, включающий обработку очищаемых газов на первой ступени очистки водной суспензией гидроксида или карбоната кальция в режиме распылительной сушки с выводом и переработкой продуктов очистки до образования гипса и промывку (абсорбцию) очищаемых газов абсорбционным водным раствором реагента на второй ступени очистки, отличающийся тем, что суспензию на первую ступень очистки подают с содержанием воды не менее 88% масс. и выводят с содержанием воды не менее 29% масс., причем в качестве реагента на второй ступени очистки используют мочевину с концентрацией ее в растворе 5–100 г/л при 80–95 °С, а переработку продуктов очистки после первой ступени ведут путем смешивания с отработанным абсорбционным раствором после второй ступени очистки [164].

К недостаткам решения относится потребность в использовании двух различных видов реагента – гидроксида или карбоната кальция одновременно с мочевиной, что значительно увеличивает себестоимость процесса.

Известно устройство и способ очистки газов от оксидов азота, включающие стадии приготовления нейтрального водного раствора, содержащего мочевину и катализатор удаления оксидов азота, представляющий собой по меньшей мере один анион галогена, выбранного из группы хлорид- и бромид-ионов, предпочтительно, бромид-ионов, и промывки газового потока нейтральным водным раствором в устройстве, представляющем собой многосекционный тарельчатый аппарат колонного типа различной геометрии с системой циркуляции, причем указанный процесс осуществляют при температуре примерно между температурой окружающей среды и температурой кипения раствора без точной регулировки [165].

К недостаткам относится высокий расход дорогостоящих бромсодержащих солей, обуславливающих увеличение себестоимости процесса. Кроме того, реализация данного способа очистки применительно к дымовым газам тепловых устройств, работающих на природном газе, не обеспечивает требуемой эффективности процесса ввиду содержания в газовом потоке избыточных количеств водяного пара.

Известно устройство и способ обработки отходящих газов с оксидами азота, который включает в себя приготовление раствора мочевины (карбамида) в соответствующей емкости, добавление к нему раствора азотной кислоты для регулирования значения pH раствора мочевины, добавление к полученному раствору перекиси водорода, транспортировку раствора в абсорбер, введение отходящих газов в абсорбер и обработку отходящих газов с получением обработанных газов на выходе абсорбера. Способ позволяет улучшить реакцию раствора мочевины с NO, эффективно повышая эффективность раствора мочевины для очистки отходящих газов от оксида азота, при этом не генерируются новые вредные вещества. [166].

Недостатком является необходимость использования помимо мочевины окислительного агента – перекиси водорода, которая характеризуется высокой стоимостью и коррозионной активностью.

Известно устройство и способ очистки газовых выбросов при осуществлении плазменного розжига и стабилизации горения пылеугольного топлива в устройстве, содержащем скруббер Вентури, циклонный каплеуловитель и средство для обезвоживания шлама, причем на первой ступени осуществляют улавливание взвешенных веществ в скруббере Вентури и циклонном каплеуловителе, на второй ступени осуществляют абсорбционную очистку от оксидов серы и азота в абсорбере с подвижной насадкой, где в качестве абсорбента используют раствор карбамида, при этом шлам с первой ступени очистки подают в отстойник и обезвоживают, осветленную воду подают в холодильник, очищают от взвешенных частиц и подают на орошение в скруббер Вентури. [167].

Недостатком является неприменимость технологической схемы, заявленной в техническом решении, к очистке газовых выбросов тепловых устройств, использующих в качестве топлива углеводороды (жидкие или газообразные), так как в этих случаях дымовые газы не содержат твердых частиц пыли, но содержат избыточное количество воды, которое необходимо регулярно удалять из сорбента во избежание его разбавления.

На основе проведённых исследований, нами была предложена и запатентована [168] оригинальная схема устройства для очистки дымовых газов стационарных тепловых устройств использующих ископаемое топливо, в том числе промышленных предприятий, водогрейных котлов, печей подогрева, и т.д. от оксидов азота и серы раствором карбамида.

Отличительными особенностями предложенного нами устройства, содержащего абсорбер для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы раствором карбамида, являются:

- использование раствора карбамида;
- насос для подачи и циркуляции раствора карбамида в абсорбере;
- трёхсекционный абсорбер с двумя ступенями вихревого контакта и ступенью орошения с форсунками, установленными на выходе из абсорбера;
- контур нагревания или при необходимости охлаждения для обеспечения работы абсорбера в оптимальном температурном режиме;

- устройство (дымосос) для компенсации динамического газового сопротивления газового потока, проходящего через абсорбер.

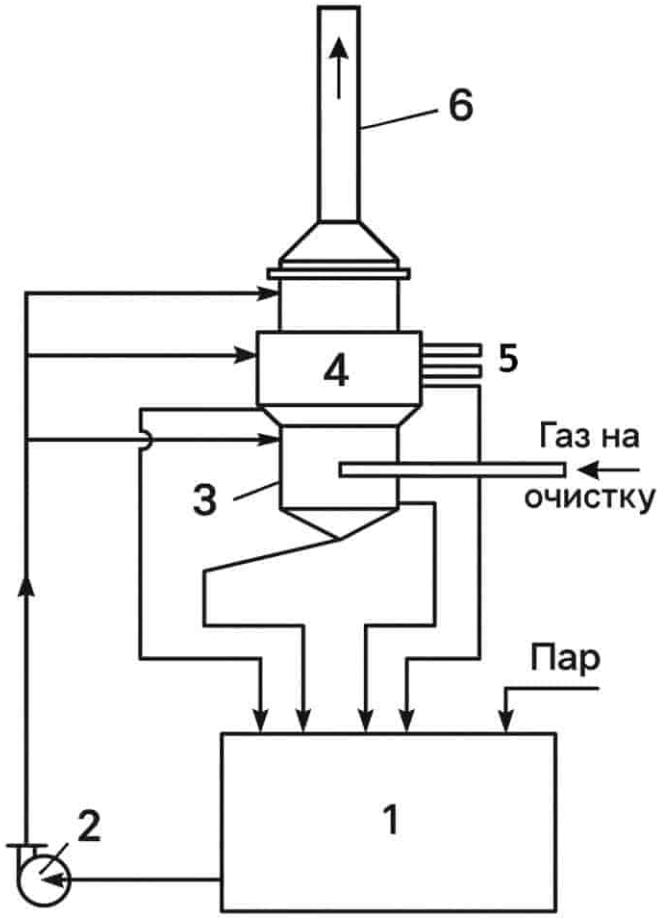
- эффективное реагентное удаление оксидов азота;

- наличие трёхсекционного абсорбера с двумя ступенями вихревого контакта и ступенью орошения с форсунками, установленными на выходе из абсорбера для улучшения взаимодействия дымовых газов с реагентом;

- наличие устройства нагревания или при необходимости охлаждения для обеспечения работы абсорбера в оптимальном температурном режиме;

- наличие устройства (дымососа) для компенсации динамического газового сопротивления газового потока, проходящего через абсорбер.

На рисунке 1.74 приведена принципиальная схема запатентованного [187] устройства для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы.



1 - емкость для раствора реагента (карбамида); 2 - насос;
3 - абсорбер трёхсекционный; 4 - устройство нагревания или при необходимости охлаждения; 5 - патрубки для ввода нагревательного или охлаждающего реагента; 6 - устройство (дымосос) для компенсации динамического газового сопротивления

Рисунок 1.74 – Принципиальная схема устройства для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы [167]

Описание принципиальной схемы устройства для очистки дымовых газов и назначение её элементов:

1 – ёмкость для раствора карбамида – предназначена для размещения и хранения реагента;

2 – насос – предназначен для нагнетания (подачи) раствора реагента в секции абсорбера;

3 – абсорбер трёхсекционный со ступенями вихревого контакта и ступенью орошения с форсунками на выходе из абсорбера (в адсорбере непосредственно происходит процесс очистки);

4 – устройство нагревания или при необходимости охлаждения, предназначено для обеспечения оптимального температурного режима функционирования абсорбера;

5 **–** патрубки для ввода нагревательного или охлаждающего реагента в устройство охлаждения или нагревания;

6 – устройство (дымосос), предназначенное для компенсации динамического газового сопротивления газового потока проходящего через абсорбер.

Список использованных источников

1 Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – Алма-Ата: Наука, 1991. – 176 с. – ISBN 5-7245-0486-3.

2 Heck R.M., Farrauto R.J., Gulati S.T. Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology. – 3rd ed. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2016. – 522 p. – ISBN 978-0470023696.

3 Субботин А.Н., Гудков Б.С., Воробьева М.П., Голосман Е.З., Якерсон В.И., Кустов Л.М. Платиновые катализаторы на теплопроводящей металлической подложке в реакции окисления CO // Катализ в промышленности. – 2005. – № 3. – С. 52-56.

4 Chen J., Arandiyan H., Gao X., Li J. Recent advances in catalysts for methane combustion // Catalysis Surveys from Asia. – 2015. – Vol. 19. – P. 140-171. DOI: 10.1007/s10563-015-9191-5.

5 Zhou S., Wang L., Gao S., Chen X., Zhang C., Yu D., Fan X., Yu X., Zhao Z. Research progress on preparation of metal oxide catalysts with porous structure and their catalytic purification of diesel engine exhausts gases // ACS Catalysis. – 2024. – Vol. 14, Is. 8. – P. 6062-6127. DOI: 10.1021/acscatal.4c00323.

6 Pauletto G., Vaccari A., Groppi G., Bricaud L., Benito P., Boffito D.C., Lercher J.A., Patience G.S. FeCrAl as a catalyst support // Chemical Reviews. – 2020. – Vol. 120, Is. 15. – P. 7516-7550. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00149.

7 Чжу Д.П., Цырульников П.Г., Кудря Е.Н., Смоликов М.Д., Борбат В.Ф., Бубнов А.В. Эффект термоактивации платиновых катализаторов глубокого окисления, нанесенных на Al_2O_3, CeO_2, La_2O_3, ZrO_2 // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43, № 3. – С. 410-414.

8 Бельская О.Б., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Исследование роли стадии нанесения комплекса металла на носитель в формировании свойств нанесенных платиновых катализаторов // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60, № 6. – С. 741-755. DOI: 10.1134/S0453881119060029.

9 Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С., Мороз Э.М., Мастихин В.М. Состав и свойства продуктов взаимодействия γ-Al_2O_3 с газообразным SO_3 // Кинетика и катализ. – 1991. – Т. 32, вып. 4. – С. 916-921.

10 Смирнов М.Ю., Калинкин А.В., Пашис А.В., Сорокин А.М., Носков А.С., Бухтияров В.И., Харас К.С., Родкин М.А. Сравнительное исследование методом РФЭС сульфатации Al_2O_3 и CeO_2 при взаимодействии с SO_2, SO_2 + O_2, SO_2 + H_2O и SO_2 + O_2 + H_2O // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 629-637.

11 Tsukahara H., Ishida T., Mayumi M. Gas-phase oxidation of nitric oxide: Chemical kinetics and rate constant // Nitric Oxide. – 1999. – Vol. 3, Is. 3. – P. 191-198. DOI: 10.1006/niox.1999.0232.

12 Khusain B.Kh. Brodskiy A.R., Sass A.S., Yaskevich V.I., Rahmetova K.S. Study of poisoning and regeneration of catalytic converters of toxic components of exhaust gases from industrial enterprises and vehicles // Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. – 2021. – Vol. 4, Is. 338. – P. 143-149. DOI: 10.32014/2021.2518-1483.71.

13 Pazderski L., Tousek J., Sitkowski J., Kozerski L., Szłyk E. Experimental and quantum-chemical studies of ^{1}H, ^{13}C, ^{15}N NMR coordination shifts in Pd(II) and Pt(II) chloride complexes with methyl and phenyl derivatives of 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline // Magnetic Resonance in Chemistry. – 2007. – Vol. 45, Is. 12. – P. 1045-1058. DOI: 10.1002/mrc.2104.

14 Гарифзянова Г.Г., Чачков Д.В., Шамов А.Г. Квантово-химическое исследование строения биметаллических нанокластеров платины и иридия // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 11-17.

15 Garbowski E., Guenin M., Marion M.-C., Primet M. Catalytic properties and surface states of cobalt-containing oxidation catalysts // Applied Catalysis. – 1990. – Vol. 64. – P. 209-224. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81562-6.

16 Ji L., Lin J., Zeng H. Metal-support interactions in Co/Al_2O_3 catalysts: a comparative study on reactivity of support // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104, Is. 8. – P. 1783-1790. DOI: 10.1021/jp993400l.

17 Thormählen P., Skoglundh M., Fridell E., Andersson B. Low-temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts // Journal of Catalysis. – 1999. – Vol. 188, Is. 2. – P. 300-310. DOI: 10.1006/jcat.1999.2665.

18 Avgouropoulos G., Ioannides T., Papadopoulou C., Batista J., Hocevar S., Matralis H.K. A comparative study of Pt/γ-Al_2O_3, Au/α-Fe_2O_3 and CuO–CeO_2 catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // Catalysis Today. – 2002. – Vol. 75, Iss. 1-4. – P. 157-167. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00058-5.

19 Jansson J. Low-temperature CO oxidation over Co_3O_4/Al_2O_3 // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 194, Is. 1. – P. 55-60. DOI: 10.1006/jcat.2000.2924.

20 Ma W., Jacobs G., Keogh R.A., Bukur D.B., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25% Co/Al_2O_3 catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2012. – Vol. 437. – P. 1-9. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.037.

21 Rattan G., Kumar M. Carbon monoxide oxidation using cobalt catalysts: A short review // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8, Is. 3. – P. 249-260. DOI: 10.23939/chcht08.03.249.

22 Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лунин В.В., Титков А.И., Салонов А.Н., Рыжова Н.Д., Цырульников П.Г. Окисление CO, глубокое окисление CH_4 и восстановление NO_x пропаном на катализаторах $CuCo_2O_4$ и $Pd–CeO_2$, нанесенных на ленточные носители // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45, № 4. – С. 281-286.

23 Завьялова У.Ф., Петров В.Ф., Бурдейная Т.Н., Цырульников Т.Н. Блочные катализаторы нейтрализации выхлопных газов, синтезированные методом горения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 6. – С. 751-755.

24 Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики: Аналитический обзор. – Новосибирск: ГПНТБ, 1996. – 155 с.

25 Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И. Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов // Доклады Академии наук. – 2008. – Т. 419, № 6. – С. 775-777.

26 Vaneman G.L. Comparison of metal foil and ceramic monolith automotive catalytic converters // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1991. – Vol. 71. – P. 537-545. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)63000-1.

27 Jansson J., Palmqvist A.E., Fridell E., Skoglundh M., Österlund L., Thormählen P., Langer V. On the catalytic activity of Co_3O_4 in low-temperature CO oxidation // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 211, Is. 2. – P. 387-397. DOI: 10.1006/jcat.2002.3738.

28 Wang H.-F., Kavanagh R., Guo Y.-L., Guo Y., Lu G., Hu P. Origin of extraordinarily high catalytic activity of Co_3O_4 and its morphological chemistry for CO oxidation at low temperature // Journal of Catalysis. – 2012. – Vol. 296. – P. 110-119. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.09.005.

29 Özkara Ş., Akin A.N., Misirli Z., Aksoylu A.E. The effect of metal loading on structural characteristics and low temperature CO oxidation activity of coprecipitated Co/Al_2O_3 // Turkish Journal of Chemistry. – 2005. – Vol. 29, Is. 3. – P. 219-224.

30 Oliveira H.A., Franceschini D.F., Passos F.B. Cobalt catalyst characterization for methane decomposition and carbon nanotube growth // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2014. – Vol. 25, Is. 12. – P. 53-65. DOI: 10.5935/0103-5053.20140243.

31 Vosoughi V., Dalai A.K., Abatzoglou N., Hu Y. Performance of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer–Tropsch

synthesis // Applied Catalysis A: General. – 2017. – V. 547. – P. 155-163. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.08.032.

32 Курзина И.А. Глубокое окисление метана на платиновых и палладиевых катализаторах, нанесённых на нитрид кремния // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 4. – С. 104-109.

33 Иванова Н.Д., Иванов С.В.., Болдырев Е.И., Сокольский Г.В., Макеева И.С. Высокоэффективные оксидномарганцевые катализаторы реакции окисления CO // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 9. – С. 1452-1455.

34 Olsson L., Fridell H., Skoglundh M., Andersson B. A kinetic study of NO oxidation and NO_x storage on Pt/Al_2O_3 and $Pt/BaO/Al_2O_3$ // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – Vol. 105, Is. 29. – P. 6895-6906. DOI: 10.1021/jp010324p.

35 Massenova A., Kalykberdiyev M., Ussenov A., Sass A., Kenzin N., Kanatbayev E., Baiken A. Catalytic technologies for the production of eco-friendly gasolines and reducing the toxicity of vehicle exhaust gases // Oriental Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 35, Is. 1. – P. 351-357. DOI: 10.13005/ojc/350143.

36 Khussain B., Brodskiy A., Sass A., Rakhmetova K., Yaskevich V., Grigor'eva V., Ishmukhamedov A., Shapovalov A., Shlygina I., Tungatarova S., Khussain, A. Synthesis of vanadium-containing catalytically active phases for exhaust gas neutralizers of motor vehicles and industrial enterprises // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, Is. 8. – 842. DOI: 10.3390/catal12080842.

37 Zhylkybek M., Khussain B., Sass A., Torlopov I., Baizhumanova T., Tungatarova S., Brodsky A., Xanthopoulou G., Rakhmetova K., Sarsenova R., Kassymkan K., Aubakirov Ye. Cobalt-magnesium oxide catalysts for deep oxidation of hydrocarbons // Catalysts. – 2024. – Vol. 14, Is. 2. – 136. DOI: 10.3390/catal14020136.

38 Khussain B., Sass A., Brodskiy A., Rakhmetova K., Torlopov I., Zhylkybek M., Baizhumanova T., Tungatarova S., Khussain A., Zhurinov M., Kenessary A., Tyulebayeva R., Logvinenko A., Narimanov Ye. Patterns of formation of binary cobalt-magnesium oxide combustion catalysts of various composition // Catalysts. – 2024. – Vol. 14, Is. 7. – 425. DOI: 10.3390/catal14070425.

39 Gruber M., Hermann K. Elementary steps of the catalytic NO_x reduction with NH_3: Cluster studies on reaction paths and energetics at vanadium oxide substrate // The Journal of Chemical Physics. – 2013. – Vol. 139, Is. 24. – 244701. DOI: 10.1063/1.4849556.

40 Inomata Y., Hata S., Mino M., Kiyonaga E., Morita K., Hikino K., Yoshida K., Kubota H., Toyao T., Shimizu K., Haruta M., Murayama T. Bulk vanadium oxide versus conventional V_2O_5/TiO_2: NH_3–SCR catalysts working at a low temperature below 150 °C // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9, Is. 10. – P. 9327-9331. DOI: 10.1021/acscatal.9b02695.

41 Wachs I.E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42, Is. 33. – P. 11762-11769. DOI: 10.1039/c3dt50692d.

42 Kalinkin P., Kovalenko O., Lapina O., Khabibulin D., Kundo N. Kinetic peculiarities in the low-temperature oxidation of H_2S over vanadium catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – Vol. 178, Iss. 1-2. – P. 173-180. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00292-8.

43 León M., Jiménez-Jiménez J., Jiménez-López A., Rodríguez-Castellón E. Soriano D., Nieto J.M.L. Vanadium oxide-porous phosphate heterostructure catalysts for the selective oxidation of H_2S to sulphur // Solid State Sciences. – 2010. – Vol. 12, Is. 6. – P. 996-1001. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.009.

44 Soriano M.D., Nieto J.M.L., Ivars F., Concepcion P., Rodriguez-Castellon E., Alkali-promoted V_2O_5 catalysts for the partial oxidation of H_2S to sulphur // Catalysis Today. – 2012. – Vol. 192, Is. 1. – P. 28-35. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.02.016.

45 Barba D., Palma V., Ciambelli P. Screening of catalysts for H_2S abatement from biogas to feed molten carbonate fuel cell // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, Is. 1. – P. 328-335. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.010.

46 Wu M., Ung K.C., Dai Q., Wang X. Catalytic combustion of chlorinated VOCs over VO_x/TiO_2 catalysts // Catalysis Communications. – 2012. – Vol. 18. – P. 72-75. DOI: 10.1016/j.catcom.2011.11.028.

47 Юрченко Э.Н., Стукан Л.В., Храмов Б.Л., Новиков Л.А. Восстановление окислов азота аммиаком в модельных и реальных выхлопных газах в присутствии сотовых блочных катализаторов // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, вып. 4. – С. 732-736.

48 Amiridis M.D.; Solar J.P. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over V_2O_5/TiO_2, $V_2O_5/TiO_2/SiO_2$, and $V_2O_5{-}WO_3/TiO_2$ catalysts: Effect of vanadia content on the activation energy // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1996. – Vol. 35, Is. 3. – P. 978-981. DOI: 10.1021/ie950452y.

49 Koebel M., Elsener M., Kleemann M. Urea-SCR: A promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines // Catalysis Today. – 2000. – Vol. 59, Iss. 3-4. – P. 335-345. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00299-6.

50 Forzatti P. Present status and perspectives in de-NO_x SCR catalysis // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 222, Iss. 1-2. – P. 221-236. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00832-8.

51 Боровков В.Ю., Михеева Э.П., Жидомиров Г.М., Лапина О.Б. Теоретическое и экспериментальное изучение природы каталитической активности систем VO_x/TiO_2 // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 774-782.

52 Marberger A., Elsener M., Ferri D., Kröcher O. VO_x surface coverage optimization of $V_2O_5/WO_3{-}TiO_2$ SCR catalysts by variation of the V loading and by aging // Catalysts. – 2015. – Vol. 5, Is. 4. – P. 1704-1720. DOI: 10.3390/catal5041704.

53 Massenova A., Kalykberdiyev M., Sass A., Kenzin N., Ussenov A., Baiken A., Rakhmetova K. Catalytic technologies for solving environmental problems in the production of fuels and motor transport in Kazakhstan // Catalysts. – 2020. – Vol. 10, Is. 10. – 1197. DOI: 10.3390/catal10101197.

54 Trypuć M., Białowicz K. Solubility of NH_4VO_3 in water + ammonia // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1997. – Vol. 42, Is. 2. – P. 318-320. DOI: 10.1021/je960259q.

55 Sushchenko E., Kharlamova T. Textural characteristics and structural peculiarities of supported vanadium oxide materials prepared by the NH_4VO_3 aqueous solution wetness impregnation // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 670. – P. 101-106. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.101.

56 Федорова А.В. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксида азота (II): дисс. … к.т.н. / Федорова Анна Васильевна. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2011. – 124 с.

57 Маршнева В.И., Боресков Г.К., Соколовский В.Д. Механизм окисления окиси углерода на окислах металлов. II. Исследование кинетики и механизма окисления окиси углерода на пятиокиси ванадия // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, вып. 5. – С. 1209-1214.

58 Brittan M. I., Bliss H., Walker C.A. Kinetics of the hopcalite-catalyzed oxidation of carbon monoxide // AIChE Journal. – 1970. – Vol. 16, Is. 2. – P. 305-314. DOI: 10.1002/aic.690160226.

59 Dey S., Dhal G.C., Mohan D., Prasad R. Application of hopcalite catalyst for controlling carbon monoxide emission at cold-start emission conditions // Journal of Traffic and Transportation Engineering. – 2019. – Vol. 6, Is. 5. – P. 419-440. DOI: 10.1016/j.jtte.2019.06.002.

60 Михайлова И.Л., Сазонова И.С., Кейер Н.П. Окисление окиси углерода на двуокиси титана и твердых растворах с окислами вольфрама и железа // Кинетика и катализ. – 1965. – Т. 6, вып. 4. – С. 704-709.

61 Чуб О.В., Мокринский В.В., Решетников С.И., Языков Н.А., Дубинин Ю.В., Симонов А.Д., Яковлев В.А. Кинетика окисления монооксида углерода на промышленном медьсодержащем катализаторе для кипящего слоя // Катализ в промышленности. – 2013. – № 5. – С. 54-58.

62 Marangozis J. Comparison and analysis of intrinsic kinetics and effectiveness factors for the catalytic reduction of NO with ammonia in the presence of oxygen // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1992. – Vol. 31, Is. 4. – P. 987-994. DOI: 10.1021/ie00004a001.

63 Таблицы спектральных линий. Справочник / сост. А.Н. Зейдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. – М.: Наука, 1977. – 800 с.

64 Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / отв. ред. В.А. Садыков. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2011. – 262 с. – ISBN 978-5-7692-1185-0.

65 Jiang Y., Li W., Chen K., Zhang X., Shen C., Yuan L. A rod-like Co_3O_4 with high efficiency and large specific surface area for lean methane catalytic

oxidation // Molecular Catalysis. – 2022. – Vol. 522. – 112229. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112229.

66 Wen W., Che J.W., Wu J.M., Kobayashi H., Pan Y., Wen W., Dai Y.H., Huang W., Fu C., Zhou Q., Lu G.L., Tian H., Liu J., Yang P., Chen X., Sun T.L., Fan J. Co^{3+}–O bond elongation unlocks Co_3O_4 for methane activation under ambient conditions // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12, Is. 12. – P. 7037-7045. DOI: 10.1021/acscatal.1c05744.

67 Liu Z., Cheng L., Zeng J., Hu X., Zhangxue S., Yuan S., Bo Q., Zhang B., Jiang, Y. Boosting catalytic oxidation of propane over mixed-phase CoO–Co_3O_4 nanoparticles: Effect of CoO // Chemical Physics. – 2021. – Vol. 540. – 110984. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110984.

68 Golodets G.I. Heterogenous catalytic reactions involving molecular oxygen // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1983. – Vol. 15. – P. 437-469. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)64840-5.

69 Tang Z., Zhang T., Luo D., Wang Y., Hu Z., Yang R.T. Catalytic combustion of methane: From mechanism and materials properties to catalytic performance // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12, Is. 21. – P. 13457-13474. DOI: 10.1021/acscatal.2c03321.

70 Wang Q., Peng Y., Fu J., Kyzas G.Z., Billah S.M.R., An S. Synthesis, characterization, and catalytic evaluation of Co_3O_4/γ-Al_2O_3 as methane combustion catalysts: Significance of Co species and the redox cycle // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 168. – P. 42-50. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.12.016.

71 Choya A., de Rivas B., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. Oxidation of residual methane from VNG vehicles over Co_3O_4-based catalysts: Comparison among bulk, Al_2O_3-supported and Ce-doped catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 237. – P. 844-854. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.06.050.

72 Choya A., de Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. Comparative study of strategies for enhancing the performance of Co_3O_4/Al_2O_3 catalysts for lean methane combustion // Catalysts. – 2020. – Vol. 10, Is. 7. – 757. DOI: 10.3390/catal10070757.

73 Wang H.Y., Ruckenstein E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over alkaline earth metal oxide supported cobalt catalysts // Journal of Catalysis. – 2001. – Vol. 199, Is. 2. – P. 309-317. DOI: 10.1006/jcat.2001.3190.

74 Choya A., de Rivas B., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. On the beneficial effect of MgO promoter on the performance of Co_3O_4/Al_2O_3 catalysts for combustion of dilute methane // Applied Catalysis A: General. – 2019. – Vol. 582. – 117099. DOI: 10.1016/j.apcata.2019.05.033.

75 Khassin A.A., Yurieva T.M., Parmon V.N. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-containing unsupported catalysts in slurry reactor. Effect of the metallic Co particle size on the catalyst selectivity // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1998. – Vol. 64. – P. 55-62. DOI: 10.1007/BF02475370.

76 Chen L., Tian X., Fu Y., Shen J. The effect of surface acidic and basic properties of highly loaded Co catalysts on the Fischer–Tropsch synthesis //

Catalysis Communications. – 2012. – Vol. 28. – P. 155-158. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.09.009.

77 Wang H.Y., Ruckenstein E. CO_2 reforming of CH_4 over Co/MgO solid solution catalysts — effect of calcination temperature and Co loading // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 209, Is. 1-2. – P. 207-215. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00753-5.

78 Mirzaei F., Rezaei M., Meshkani F., Fattah Z. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over Co–MgO mixed oxide nanocatalysts // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 21. – P. 662-667. DOI: 10.1016/j.jiec.2014.03.034.

79 Sukri M.F.F., Khavarian M., Mohamed A.R. Effect of cobalt loading on suppression of carbon formation in carbon dioxide reforming of methane over Co/MgO catalyst // Research on Chemical Intermediates. – 2018. – Vol. 44. – P. 2585-2605. DOI: 10.1007/s11164-017-3248-1.

80 Li J., Li J., Zhu Q., Peng W., Li H. Fabrication of hierarchical Co/MgO catalyst for enhanced CO_2 reforming of CH_4 in a fluidized-bed reactor // AIChE Journal. – 2019. – Vol. 65, Is. 1. – P. 120-131. DOI: 10.1002/aic.16393.

81 Bao X., Kong M., Lu W., Fei J., Zheng X. Performance of Co/MgO catalyst for CO_2 reforming of toluene as a model compound of tar derived from biomass gasification // Journal of Energy Chemistry. – 2014. – Vol. 23, Is. 6. – P. 795-800. DOI: 10.1016/S2095-4956(14)60214-X.

82 Llorca J., Homs N., Sales J., de la Piscina, P.R. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 209, Is. 2. – P. 306-317. DOI: 10.1006/jcat.2002.3643.

83 Batista M.S., Santos R.K., Assaf E.M., Assaf J.M., Ticianelli E.A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 124, Is. 1. – P. 99-103. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00599-8.

84 Tuti S., Pepe F. On the catalytic activity of cobalt oxide for the steam reforming of ethanol // Catalysis Letters. – 2008. – Vol. 122. – P. 196-203. DOI: 10.1007/s10562-007-9370-8.

85 Karim A.M., Su Y., Engelhard M.H., King D.L., Wang Y. Catalytic roles of Co^0 and Co^{2+} during steam reforming of ethanol on Co/MgO catalysts // ACS Catalysis. – 2011. – Vol. 1, Is. 4. – P. 279-286. DOI: 10.1021/cs200014j.

86 El-Salamony R.A., Morshedy A.S., El Naggar A.M.A. Elevated CO-free hydrogen productivity through ethanol steam reforming using cubic Co-nanoparticles based MgO catalyst // Environmental Technology. – 2022. – Vol. 43, Is. 12. – P. 1860-1869. DOI: 10.1080/09593330.2020.1856938.

87 Furusawa T., Tsutsumi A. Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 278, Is. 2. – P. 195-205. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.09.034.

88 Chang Y.F., Heinemann H. Partial oxidation of methane to syngas over Co/MgO catalysts. Is it low temperature? // Catalysis Letters. – 1993. – Vol. 21. – P. 215-224. DOI: 10.1007/BF00769473.

89 Moral A., Reyero I., Llorca J., Bimbela F., Gandía L.M. Partial oxidation of methane to syngas using Co/Mg and Co/Mg-Al oxide supported catalysts // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 333. – P. 259-267. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.04.003.

90 Anderson R.B., Stein K.C., Feenan J.J., Hofer L.J.E. Catalytic oxidation of methane // Industrial Engineering Chemistry. – 1961. – Vol. 53, No. 10. – P. 809-812. DOI: 10.1021/ie50622a024.

91 Ulla M.A., Spretz R., Lombardo E., Daniell W., Knözinger H. Catalytic combustion of methane on Co/MgO: characterization of active cobalt sites // Applied Catalysis B: Environmental. – 2001. – Vol. 29, Is. 3. – P. 217-229. DOI: 10.1016/S0926-3373(00)00204-6.

92 Ji S.-F., Xiao T.-C., Wang H.-T., Flahaut E., Coleman K.S., Green M.L.H. Catalytic combustion of methane over cobalt-magnesium oxide solid solution catalysts // Catalysis Letters. – 2001. – Vol. 75, No. 1-2. – P. 65-71. DOI: 10.1023/A:1016711207912.

93 Xiao T.-C., Ji S.-F., Wang H.-T., Coleman K.S., Green, M.L. Methane combustion over supported cobalt catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 175, Is. 1-2. – P. 111-123. DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00205-9.

94 Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica A. – 1976. – Vol. 32, Is. 5. – P. 751-767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.

95 Robin J. Recherches sur la constitution et la stabilité de quelques solutions solides a base d'oxyde de cobalt // Annales de Chimie, 12e série. – 1955. – Vol. 10. – P. 389-412.

96 Aukrust E., Muan A. Activities of components in oxide solid solutions: the systems CoO–MgO, CoO–MnO, and CoO–FeO at 1200°C // Transactions of the Metallurgical Society of AIME. – 1963. – Vol. 227. – P. 1378-1380.

97 Cimino A., Lo Jacono M., Porta P., Valigi M. Structural and magnetic investigations of oxide solid solutions. IV. Cobalt oxide in magnesium oxide // Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge. – Bd. 70. – S. 166-178. DOI: 10.1524/zpch.1970.70.3_6.166.

98 Cimino A., Pepe F. Activity of cobalt ions dispersed in magnesium oxide for the decomposition of nitrous oxide // Journal of Catalysis. – 1972. – Vol. 25, Is. 3. – P. 362-377. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90238-2.

99 Hagan A.P., Lofthouse M.G., Stone F.S., Trevethan M.A. High surface area oxide solid solution catalyst // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1979. – Vol. 3. – P. 417-438. DOI: 10.1016/S0167-2991(09)60228-7.

100 Dyrek K., Sojka Z. Coordination and dispersion of Co^{2+} ions in CoO–MgO solid solutions // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1982. – Vol. 78. – P. 3177-3185. DOI: 10.1039/F19827803177.

101 Gazzoli D., Occhiuzzi M., Cimino A., Cordischi D., Minelli G., Pinzari F. XPS and EPR study of high and low surface area CoO-MgO solid solutions: Surface composition and Co^{2+} ion dispersion // Journal of the Chemical Society,

Faraday Transactions. – 1996. – Vol. 92. – P. 4567-4574. DOI: 10.1039/FT9969204567.

102 Querini C.A., Ulla M.A., Requejo F., Soria J., Sedrán U.A., Miró E.E. Catalytic combustion of diesel soot particles. Activity and characterization of Co/MgO and Co, K/MgO catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – Vol. 15, Is. 1-2. – P. 5-19. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00032-5.

103 Wang H.Y., Ruckenstein E. Formation of filamentous carbon during methane decomposition over Co–MgO catalysts // Carbon. – 2002. – Vol. 40, Is. 11. – P. 1911-1917. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00032-5.

104 Zhao L., Ji S., Yin F., Lu Z., Liu H., Li C. Catalytic combustion of methane over $Co_{1-x}Mg_xO/Al_2O_3$/FeCrAl monolithic catalysts // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2006. – Vol. 15. – P. 287-296. DOI: 10.1016/S1003-9953(07)60008-5.

105 Klissurski D., Uzunova E., Ivanov K. Binary spinel cobaltites of nickel, copper and zinc as precursors of catalysts for carbon oxides methanation // Catalysis Letters. – 1992. – Vol. 15. – P. 385-391. DOI: 10.1007/BF00769162.

106 Guo X., Li Y., Shi R., Liu Q., Zhan E., Shen W. Co/MgO catalysts for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 371, Is. 1-2. – P. 108-113. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.09.037

107 Zamudio M.A., Bensaid S., Fino D., Russo N. Influence of the $MgCo_2O_4$ preparation method on N_2O catalytic decomposition // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol. 50, Is. 5. – P. 2622-2627. DOI: 10.1021/ie100658w.

108 Fattah Z., Rezaei M., Biabani-Ravandi A., Irankhah A. Preparation of Co–MgO mixed oxide nanocatalysts for low temperature CO oxidation: Optimization of preparation conditions // Process Safety and Environmental Protection. – 2014. – Vol. 92, Is. 6. – P. 948-956. DOI: 10.1016/j.psep.2013.12.003.

109 Zheng L., Wu C.C., Xu X.F. Catalytic decomposition of N_2O over Mg–Co and Mg–Mn–Co composite oxides // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2016. – Vol. 44, Is. 12. – P. 1494-1501. DOI: 10.1016/S1872-5813(17)30005-1.

110 Zhang Z., Ai H., Fu M.-L., Hu Y.-B., Liu J., Ji Y., Vasanthakumar V., Yuan B. A new insight into catalytic ozonation of ammonia by MgO/Co_3O_4 composite: The effects, reaction kinetics and mechanism // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 418. – 129461. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129461.

111 Fadlalla M.I., Nyathi T.M., Claeys M. Magnesium as a methanation suppressor for iron- and cobalt-based oxide catalysts during the preferential oxidation of carbon monoxide // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, Is. 2. – 118. DOI: 10.3390/catal12020118.

112 Zigla A.A., Kox T., Mevoa D., Assaouka H.T., Nsangou I.N., Daawe D.M., Kenmoe S., Kouotou P.M. Magnesium-modified Co_3O_4 catalyst with remarkable performance for toluene low temperature deep oxidation // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, Is. 4. – 411. DOI: 10.3390/catal12040411.

113 Liu J., Ji X., Wang L., Jian P., Liu B. Dual-site cooperation mediated by synergy in Mg–Co bimetallic oxide for high-performance styrene epoxidation reaction // Applied Surface Science. – 2023. – Vol. 637. – 157935. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.157935.

114 Veselov G.B., Stoyanovskii V.O., Cherepanova S.V., Vedyagin, A.A. Sol–gel prepared Co–Mg–O oxide systems: Redox behavior, thermal stability and catalytic performance in CO oxidation // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2023. – Vol. 136, Is. 1. – P. 233-250. DOI: 10.1007/s11144-022-02336-1.

115 Jadhav H.S., Roy A., Thorat G.M., Seo J.G. Facile and cost-effective growth of a highly efficient $MgCo_2O_4$ electrocatalyst for methanol oxidation // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2018. – Vol. 5, Is. 5. – P. 1115-1120. DOI: 10.1039/C7QI00736A.

116 Askari M.B., Salarizadeh P., Di Bartolomeo A., Beitollahi H., Tajik S. Hierarchical nanostructures of $MgCo_2O_4$ on reduced graphene oxide as a high-performance catalyst for methanol electro-oxidation // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, Is. 11. – P. 16079-16085. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.182.

117 Yu J., Qiu W., Xu H., Lu X., Ma J., Lu D. Highly-efficient and stable $MgCo_2O_4$ spinel for bisphenol A removal by activating peroxymonosulfate via radical and non-radical pathways // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 421. – 129498. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129498.

118 Zhang G., Yu X., Wang Z., Li S., Zhao Z., Zhu Y., Yan Z., Chen G., Xiao X. Double-modified C–$MgCo_2O_4$ as a highly active catalytic material for the thermal decomposition of AP and its application for CSPs // Carbon. – 2023. – Vol. 215. – 118484. DOI: 10.1016/j.carbon.2023.118484.

119 Gao X., Deng P., Han K., Cao Y. Facile synthesis of $MgCo_2O_4$ nanosheets and its catalysis effect on the decomposition of ammonium perchlorate // Canadian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 100, Is. 6. – P. 429-433. DOI: 10.1139/cjc-2021-0109.

120 Ya M., Wang J., Li G., Gao G., Zhao X., Cui J., Wu H., Li L. Surface engineering in $MgCo_2O_4$ spinel oxide for an improved oxygen evolution reaction // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2023. – Vol. 11, Is. 2. – P. 744-750. DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c06201.

121 Han X., Wang L., Ling H., Ge Z., Lin X., Dai X., Chen H. Critical review of thermochemical energy storage systems based on cobalt, manganese, and copper oxides // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2022. – Vol. 158. – 112076. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112076.

122 Sharma Y., Sharma N., Rao G.S., Chowdari B.V.R. Studies on spinel cobaltites, $FeCo_2O_4$ and $MgCo_2O_4$ as anodes for Li-ion batteries // Solid State Ionics. – 2008. – Vol. 179, Is. 15-16. – P. 587-597. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.04.007.

123 Krishnan S.G., Reddy M.V., Harilal M., Vidyadharan B., Misnon I.I., Ab Rahim M.H., Ismail J., Jose R. Characterization of $MgCo_2O_4$ as an electrode for high performance supercapacitors // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 161. – P. 312-321. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.081.

124 Kamioka N., Ichitsubo T., Uda T., Imashuku S., Taninouchi Y.K., Matsubara E. Synthesis of spinel-type magnesium cobalt oxide and its electrical conductivity // Materials Transactions. – 2008. – Vol. 49, Is. 4. – P. 824-828. DOI: 10.2320/matertrans.MBW200721.

125 Feng X., Jiang L., Li D., Tian S., Zhu X., Wang H., He C., Li K. Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane // Journal of Energy Chemistry. – 2022. – Vol. 75. – P. 173-215. DOI: 10.1016/j.jechem.2022.08.001.

126 De Jong A.M., Niemantsverdriet J.W. Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures // Surface Science. – 1990. – Vol. 233, Is. 3. – P. 355-365. DOI: 10.1016/0039-6028(90)90649-S.

127 Casas-Cabanas M., Binotto G., Larcher D., Lecup A., Giordani V., Tarascon J.-M. Defect chemistry and catalytic activity of nanosized Co_3O_4 // Chemistry of Materials. – 2009. – Vol. 21. – P. 1939-1947. DOI: 10.1021/cm900328g.

128 Sickafus K.E., Wills J.M., Grimes N.W. Structure of spinel // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 82, Is. 12. – P. 3279-3292. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.

129 McCormack S. J., Navrotsky A. Thermodynamics of high entropy oxides // Acta Materialia. – 2021. – Vol. 202. – P. 1-21. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.10.043.

130 Ichimura H., Komatsu W. Distribution of various dopants cations (Li^+, Al^{3+}, Ga^{3+}, and In^{3+}) in cobalt spinel // Journal of the Chemical Society of Japan. – 1972. – No. 4. – P. 690-695. DOI: 10.1246/nikkashi.1972.690.

131 Holgersson S., Karlsson A. Röntgenographische Untersuchungen einiger Mischkristallsysteme mit Monoxyden als Komponenten // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1929. – Vol. 182, Is. 1. – P. 255-271. DOI: 10.1002/zaac.19291820125.

132 Peshev P., Toshev A., Gyurov G. Preparation of high-dispersity MCo_2O_4 (M = Mg, Ni, Zn) spinels by thermal dissociation of coprecipitated oxalates // Materials Research Bulletin. – 1989. – Vol. 24, Is. 1. – P. 33-40. https://doi.org/10.1016/0025-5408(89)90005-6.

133 Krezhov K., Konstantinov P. On the cationic distribution in $Mg_xCo_{3-x}O_4$ spinels // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1992. – Vol. 4. – P. L543-L548. DOI: 10.1088/0953-8984/4/42/001.

134 Yagi S., Ichikawa Y., Yamada I., Doi T., Ichitsubo T., Matsubara E. Synthesis of binary magnesium-transition metal oxides via inverse co-precipitation // Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 52. – 025501. DOI: 10.7567/JJAP.52.025501.

135 Syeda A.F., Khan M.N. Spin state of cobalt and electrical transport in $MgCo_2O_4$ system // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2018. – Vol. 31. – P. 3545-3551. DOI: 10.1007/s10948-018-4598-7.

136 Tang C.-W., Wang C.-B., Chien S.-H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS // Thermochimica Acta. – 2008. – Vol. 473, Is. 1-2. – P. 68-73. DOI: 10.1016/j.tca.2008.04.015.

137 Nayak S., Dasari K., Joshi D.C. et al. Spectroscopic studies of Co_2TiO_4 and Co_3O_4 two-phase composites // Physica Status Solidi B. – 2016. – Vol. 253, Is. 11. – P. 2270-2282. DOI: 10.1002/pssb.201600295.

138 Low W. Paramagnetic and optical spectra of divalent cobalt in cubic crystalline fields // Physical Review. – 1958. – Vol. 109, No. 2. – P. 256-265. DOI: 10.1103/PhysRev.109.256.

139 Angelov S., Zhecheva E., Stoyanova R., Atanasov M. Bulk defects in Co_3O_4, pure and slightly doped with lithium, revealed by EPR of the tetrahedral Co^{2+} ions // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1990. – Vol. 51, No. 10. – P. 1157-1161. DOI: 10.1016/0022-3697(90)90095-W.

140 Dutta P., Seehra M.S., Thota S., Kumar J. A comparative study of the magnetic properties of bulk and nanocrystalline Co_3O_4 // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2008. – Vol. 20. – 015218. DOI: 10.1088/0953-8984/20/01/015218.

141 Kiselev V.F., Krylov O.V. Adsorption and Catalysis on Transition Metals and Their Oxides. – Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1989. – 445 p. – ISBN 978-3-642-73889-0.

142 Gardner T.J., Messing G.L. Magnesium salt decomposition and morphological development during evaporative decomposition of solutions // Thermochimica Acta. – 1984. – Vol. 78, Is. 1–3. – P. 17-27. DOI: 10.1016/0040-6031(84)87128-2.

143 Zheng Y., Liu Y., Zhou H., Huang W., Pu Z. Complete combustion of methane over Co_3O_4 catalysts: influence of pH values // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 734. – P. 112-120. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.11.008.

143 Busca G., Guidetti R., Lorenzelli V. Fourier-transform infrared study of the surface properties of cobalt oxides // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1990. – Vol. 86, Is. 6. – P. 989-994. DOI: 10.1039/FT9908600989.

144 Raveau B., Seikh M. Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics. – Weinheim: Wiley–VCH, 2012. – 333 p. – ISBN 978-3-527-64552-7.

145 Ketchik S.V., Plyasova L.M., Chigrina V.A., Minyukova T.P., Yurieva T.M. Phase transformation in the cupric magnesium oxide system // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1980. – Vol. 14. – P. 135-140. DOI: 10.1007/BF02061277.

146 Litvak G.S., Minyukova T.P., Demeshkina M.P., Plyasova L.M., Yurieva T.M. Physico-chemical studies of the temperature range for the formation of anion-modified oxides // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1986. – Vol. 31. – P. 403-408. DOI: 10.1007/BF02072978.

147 Плясова Л.М., Юрьева Т.М. Кристаллохимические особенности низкотемпературных оксидов // Сибирский химический журнал. – 1993. – Вып. 1. – С. 96-100.

148 Preudhomme J., Tarte P. Infrared studies of spinels. III: The normal II–III spinels // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1971. – Vol. 27, Is. 9. – P. 1817-1835. DOI: 10.1016/0584-8539(71)80235-0.

149 Li Y., Qiu W., Qin F., Fang H., Hadjiev V.G., Litvinov D., Bao J. Identification of cobalt oxides with Raman scattering and Fourier transform infrared spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120, Is. 8. – P. 4511-4516. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11185.

150 Gielisse P.J., Plendl J.N., Mansur L.C., Marshall R., Mitra S.S., Mykolajewycz R., Smakula A. Infrared properties of NiO and CoO and their mixed crystals // Journal of Applied Physics. – 1965. – Vol. 36, Is. 8. – P. 2446-2450. DOI: 10.1063/1.1714508.

151 Kant C., Rudolf T., Schrettle F., Mayr F., Deisenhofer J., Lunkenheimer P., Eremin M.V., Loidl A. Optical spectroscopy in CoO: Phononic, electric, and magnetic excitation spectrum within the charge-transfer gap // Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics. – 2008. – Vol. 78, Is. 24. – 245103. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.245103.

152 Zasada F., Janas J., Piskorz W., Gorczynska M., Sojka Z. Total oxidation of lean methane over cobalt spinel nanocubes controlled by the self-adjusted redox state of the catalyst: experimental and theoretical account for interplay between the Langmuir–Hinshelwood and Mars–van Krevelen mechanisms // ACS Catalysis. – 2017. – Vol. 7, Is. 4. – P. 2853-2867. DOI: 10.1021/acscatal.6b03139.

153 Mekhemer G.A., Rabee A.I., Gaid C.B., Zaki M.I. Cobalt oxide-catalyzed CO oxidation under steady-state conditions: influence of the metal oxidation state // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2023. – Vol. 663. – 130992. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.130992.

154 Rabee A.I., Gaid C.B., Mekhemer G.A., Zaki M.I. Combined TPR, XRD, and FTIR studies on the reduction behavior of Co_3O_4 // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – Vol. 289. – 126367. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126367.

155 Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Довлитова Л.С., Ищенко А.В., Цыбуля С.В. Дифракционные исследования процесса восстановления нанокристаллических образцов оксида кобальта в условиях *in situ* // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50, №. 2. – С. 205-211.

156 Atlas of Thermoanalytical Curves: Vol. 3 / ed. G. Liptay. – Budapest: Akadémiai Kiadó, 1974. – 160 p. – ISBN 963-05-0216-X.

157 Основные процессы и аппараты химической технологии / под ред. Ю.И. Дытнерского. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1991. – ISBN 5-7245-0133-3.

158 Калыгин В.Г. Промышленная экология: учебное пособие для вузов. – 4-е изд., перераб. – М.: Академия, 2010. – 432 с. ISBN 978-5-7695-5189-5.

159 Алиев Г.М. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов: Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

160 Зайцев В.А., Кучеров А.А., Пятина Т.Б., Коваленко А.П. Очистка дымовых газов тепловых электростанций // Химическая промышленность. – 1993. – № 3-4. – С. 39-47.

161 А.с. 186985 СССР, МПК B01D 53/14. Способ очистки газов от окислов азота: № 948208/23–26; заявл. 19.03.1965; опубл. 11.10.1966 / С.Н. Ганз, И.Е. Кузнецов. – 2 с.

162 Patent Application US 356557 A, Int. Cl. B01D 53/56. Removal of nitrogen oxides from a gas stream: Appl. No. 731155; filed 22.05.1968; publ. 23.02.1971 / Warshaw A.; assignee Chemical Construction Corp. – 3 p.

163 А.с. 1237243 СССР, МПК B01D 53/56; B01D 53/14; B01D 53/34; B01D 53/78. Способ очистки газов от оксидов азота: № 3771924/23–26; заявл. 31.07.1984; опубл. 15.06.1986 / А.А. Кучеров, Т.Л. Зубарева, Е.А. Зырянов [и др.]. – 3 с.

164 Патент 2085262 РФ, МПК B01D 53/54; B01D 53/60; B01D 53/80. Способ очистки отходящих дымовых газов от оксидов серы и азота: № 92000848/25; заявл. 15.10.1992; опубл. 27.07.1997 / В.А. Зайцев, А.А. Кучеров, А.П. Коваленко [и др.]. – 5 с.

165 Patent Application US 4212853 A, Int. Cl. B01D 53/54; B01D 53/56. Method for the treatment of exhaust gases containing nitrogen oxides: Appl. No. 973702; filed 27.12.1978; publ. 15.07.1980 / Fukui S.; assignee Chiyoda Corp. - 8 p.

166 Patent Application CN 115400567 A, Int. Cl. B01D 53/56; B01D 53/78. A method for treating nitrogen oxide tail gas in spent fuel reprocessing: Appl. No. 202211248785.5; filed 12.10.2022; publ. 29.11.2022 / Liu Xin, Xie Longjie, Zhou Mingqi [et al.]; assignee 404 Co Ltd China National Nuclear Corp. – 8 p.

167 Патент 2377053 РФ, МПК B01D 50/00. Способ очистки газовых выбросов при осуществлении плазменного розжига и стабилизации горения пылеугольного топлива: № 2007141247/15; заявл. 06.11.2007; опубл. 27.12.2009 / В.М. Попов, В.В. Юшин, А.В. Беседин, М.С. Бордунова; заявитель КурскГТУ. – 6 с.

168 Патент 10041 U KZ, МПК B01D 50/00. Устройство для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы: № 2024/0904.2; заявл. 18.07.2024; опубл. 10.01.2025 / Хусаин Б., Бродский А.Р., Сасс А.С. [и др.] ; заявитель АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». - 4 с.

Глава 2 Аэрогели – перспективный тип носителя для каталитических систем очистки дымовых газов

Аэрогель является одним из самых интересных существующих твердых материалов. Он представляет собой пористое тело, обладающее уникальным сочетанием таких свойств, как высокая пористость, низкая плотность и высокая удельная площадь поверхности. В зависимости от природы, аэрогель состоит из индивидуальных частиц или глобул, размером в несколько нанометров, которые соединены между собой и образуют сложную трехмерную структуру или же имеет сложную сетевую структуру, благодаря которой он обладает более низкими теплопроводностью, коэффициентом преломления, диэлектрической проницаемостью и скоростью распространения звука внутри него, по сравнению с другими материалами. Аэрогель интересен для применения в самых разнообразных сферах науки и техники.

По типу исходного вещества аэрогели можно разделить на органические, неорганические и гибридные. В большинстве случаев, органические аэрогели отличаются по своим свойствам от неорганических, например, от аэрогелей на основе диоксида кремния или на основе оксидов металлов.

Аэрогель – новый инновационный материал, который объединяет три характеристики в единое целое: крайне низкую плотность, высокую пористость и высокую удельную поверхность; макроскопический кластер, состоящий из микро- и наночастиц, как правило сферической формы, соединенных между собой химическими связями [1, 2].

Плотность аэрогелей на основе аморфного диоксида кремния может достигать значений 0,003–0,35 г/см^3 [3]. Несмотря на малую плотность, аэрогель на основе аморфного диоксида кремния может выдержать нагрузку, во много раз превышающую его вес, а также является уникальным теплоизолятором. Образец такого аэрогеля выдерживает температуру до 500 °C, а слоя толщиной 2,5 см достаточно, чтобы защитить от пламени [4].

Благодаря высокой пористости и нанометровым размерам пор аэрогель на основе диоксида кремния является высокоизоляционным материалом. Значение коэффициента теплопроводности в среднем составляет 0,015 Вт/м·K при комнатной температуре и давлении, что меньше коэффициента теплопроводности воздуха (0,025 Вт/м·K) при тех же условиях [5].

Акустические свойства аэрогелей тесно связаны с их теплоизоляционными свойствами. Скорость распространения звука в аэрогеле имеет одно из самых низких значений для твердого материала (100 м/сек для аэрогелей с плотностью 0,07 г/см^3) [6, 7], что является очень значимым при создании шумоизоляционных материалов.

Пленки аэрогеля на основе диоксида кремния благодаря своим уникальным свойствам, таким как сверхнизкая диэлектрическая проницаемость, высокая пористость и высокая термическая стабильность, могут использоваться для полупроводниковых элементов. В работах [8, 9]

были получены пленки с диэлектрической проницаемостью 1,9 и применены в качестве диэлектрических слоев. Пленки аэрогеля имели толщину 9500 Å, пористость 79,5% и были получены сушкой при атмосферном давлении с использованием в качестве растворителя *н*-гептана.

Уникальные оптические, тепловые, акустические и механические свойства аэрогеля связаны с сочетанием аморфной структуры и нанопор, заполненных воздухом. Выбор прекурсоров и оптимизация параметров золь-гель технологии определяют физические свойства конечного продукта аэрогеля. В зависимости от целей применения аэрогеля его сушка может проводится как при атмосферном давлении, так и в сверхкритических условиях. Обширные возможности химической модификации открывают новые направления изучения и применения этого материала.

Аэрогели являются чрезвычайно перспективными носителями для гетерогенных каталитических систем благодаря своему вышеуказанному уникальному комплексу свойств. Вот основные аспекты их использования и преимущества:

1. Аэрогели обладают одними из самых высоких величин удельных поверхностей среди известных материалов (часто > 500-1000 $м^2/г$, а в ряде случаев достигает 2500 $м^2/г$ и более). Это позволяет им адсорбировать и диспергировать на своей поверхности очень большое количество наночастиц каталитически активного компонента (металлов, оксидов металлов), предотвращая их агломерацию и спекание. Высокая дисперсность активной фазы напрямую увеличивает активность катализатора;
2. Контролируемая пористость и размер пор. Аэрогели обычно имеют развитую мезопористую структуру (размер пор 2–50 нм). Это ключевое преимущество перед микропористыми носителями (цеолиты, активированные угли с порами < 2 нм);
3. Доступность активных центров, поскольку крупные молекулы реагентов и продуктов легко диффундируют к активным центрам и от них, снижая диффузионные ограничения;
4. Легкость нанесения активной фазы, т.к. крупные поры облегчают пропитку растворами, содержащими прекурсоры активной фазы;
5. Технологии синтеза, позволяющие в определенных пределах регулировать размер пор и распределение по размерам, адаптируя носитель под конкретные процессы;
6. Аэрогели – одни из самых легких твердых материалов (плотность может быть всего в несколько раз выше плотности воздуха). Это обеспечивает высокую объемную концентрацию активных центров при малом весе материала, что важно для экономии дорогих активных компонентов (например, благородных металлов) и снижения массогабаритных показателей реакторов.
7. Неорганические аэрогели (на основе SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 и др., а также их смесей) обладают высокой термической стабильностью, что позволяет использовать их в условиях повышенных температур (окисление, крекинг, риформинг и т.д.), без разрушения структуры носителя.

8. Неорганические аэрогели (особенно кремнеземные) химически инертны во многих средах. Они не вступают в нежелательные побочные реакции. При этом их поверхность легко модифицировать с помощью силанов или других агентов, создавая специфические функциональные группы для прочного закрепления активных частиц или придания гидрофобных/гидрофильных свойств.

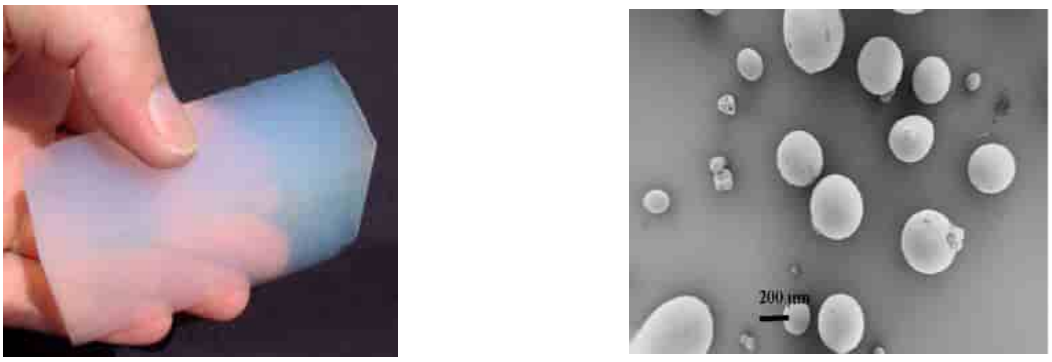
9. Возможность использования различных методов нанесения активной фазы:

- пропитка – самый распространенный метод: аэрогель пропитывают раствором соли металла-предшественника, затем сушат и подвергают термообработке или восстановлению;
- золь-гель – прекурсоры активной фазы вводятся на стадии синтеза геля. Это обеспечивает очень высокую дисперсность и прочное закрепление частиц в объеме матрицы аэрогеля;
- хемосорбция/закрепление комплексов – использование функционализированной поверхности для закрепления металлокомплексов (получение «гетерогенизированных» – «иммобилизованных» гомогенных катализаторов);
- плазменные методы, которые менее распространены, но позволяют наносить тонкие слои или наночастицы.

В настоящее время аэрогели получают на основе элементарного углерода [10, 11], индивидуальных оксидов (кремния, алюминия, титана, германия и др.) [12–17], их композиций, а также множества органических полимеров (альгинатов, фенолформальдегидных смол и пр.) [18].

Далее будут рассмотрены аэрогели на основе аморфного диоксида кремния как, на наш взгляд, наиболее перспективные для использования в качестве носителя гетерогенных каталитических систем.

Ряд параметров такого аэрогеля приведён в таблице 2.1 [19–22]. Разработаны методы получения как довольно крупных монолитов аэрогеля (рисунок 2.1 а), так и микрочастиц (рисунок 2.1 б) [1, 23].



а б

а – монолит; б – сферические микрочастицы

Рисунок 2.1 – Аэрогели на основе аморфного диоксида кремния [1, 23]

Таблица 2.1 – Свойства аэрогелей [19–22]

Свойство	Возможные значения	Комментарии
Кажущаяся плотность	0,003–0,35 г/см^3	Наиболее распространенная плотность ~ 0.1г/см^3.
Удельная поверхность	600–1000 м^2/г	Определяется ртутной порометрией и низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота (метод БЭТ).
Содержание сухого вещества	0,13–15%	Обычно 5% (95% приходится на поры).
Средний диаметр пор	~ 20 нм	Определяется ртутной порометрией и низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота (метод БЭТ); зависит от плотности аэрогеля.
Размер наночастиц в кластере	2–5 нм	Определяется методами электронной и просвечивающей микроскопии (СЭМ, ПЭМ).
Термоустойчивость	до 500 °С	Термическое уплотнение материала начинается медленно по достижении температуры 500 °С и растет с увеличением температуры; точка плавления > 1200 °С.
Коэффициент термического расширения	$(2,0\text{-}4,0)\cdot10^{-6}$ $(^oC)^{-1}$	Определяется с помощью метода ультразвукового сжатия. Методы ультразвуковых измерений позволяют быстро получить точные значения толщин без необходимости обеспечения доступа к обеим сторонам тестового материала. Коэффициент термического расширения определяется из сжатия, которое рассчитывается из формулы для скорости звука.
Коэффициент теплопроводности	0,015 Вт/м·К	Определяется при комнатной температуре и давлении.
Показатель преломления	1,0–1,05	Нехарактерно низкое значение для твердого вещества.
Диэлектрическая постоянная	~ 1,1	Для аэрогелей с плотностью 0,1 г/см^3. Нехарактерно низкое значение для твердого вещества
Модуль Юнга	10^6–10^7 Н/м^2	Низкое значение (для сравнения, модуль Юнга кремния равен $1,89\cdot10^{10}$ Н/м^2).
Коэффициент Пуассона	0,2	Не зависит от плотности, соответствует коэффициенту Пуассона для кремния. Коэффициент Пуассона – отношение абсолютных значений относительной поперечной деформации элемента тела к его относительной продольной деформации.
Скорость звука в материале	20–100 м/с	Определяется ультразвуковыми методами; исключительно низкая по сравнению с воздухом (~ 343 м/с) из-за сверхвысокой пористости.
Пропускание света при 550 нм (толщина 10 мм)	70–90%	Измеряется УФ-вид-спектрофотометром; падает с ростом плотности и средним размером частиц.
Предел прочности на сжатие	65–120 кПа	Измеряется сжатием при ~ 10% деформации, определялся для аэрогелей с плотностью 0,1 г/см^3.
Предел прочности на разрыв	16 кПа	Определялся для аэрогелей с плотностью 0,1 г/см^3.

2.1 Методы получения золей диоксида кремния

Процесс получение аэрогелей состоит из нескольких стадий, каждая из которых по-своему важна. Однако среди них можно выделить два основных этапа: получение геля и удаление растворителя из геля, или, иными словами, его сверхкритическую сушку.

Первый этап – «золь-гель» процесс [24, 25], включает в себя катализируемые реакции гидролиза и конденсации. В результате получается гидрогель, поры которого заполнены растворителем. На данной стадии закладываются основные свойства конечного материала, например, распределение пор по размерам. Установлено, что частицы, образующие каркас аэрогеля, приблизительно монодисперсны и могут иметь диаметр от 2 до 20 нм, что определяется условиями проведения золь-гель процесса [26].

В классическом способе [1] исходным веществом является силикат натрия Na_2SiO_3, к которому добавляется раствор соляной кислоты, что приводит к химической реакции:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow SiO_2 \cdot n\,H_2O + 2NaCl. \qquad (2.1)$$

Гидратированный оксид кремния выделяется в виде геля. Перед сушкой гель отмывают от хлорида натрия, многократно промывая его дистиллированной водой. Затем помещают в автоклав с некоторым количеством воды, повышают температуру и давление выше критических и ведут процесс сушки. Основные недостатки процесса – большая продолжительность и высокие температура ($T_{кр.H_2O}$ = 374 °С) и давление ($P_{кр.H_2O}$ = 221 бар). Кроме того, вода в критическом состоянии проявляет высокую коррозионную активность, что приводит к ряду технических проблем. Было предложено заменить воду в порах геля на метиловый спирт, что позволяет проводить процесс получения аэрогеля при более мягких условиях ($T_{кр}$ = 243ºС, $P_{кр}$ = 63,8 бар) [24].

Другой способ [26] получения геля двуокиси кремния основан на гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС), суммарная схема химического процесса имеет вид:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH. \qquad (2.2)$$

В основном для получения гелей используются различные тетразамещенные силикаалкоксиды [27, 28] общей формулы $Si(OR)_4$, где R – алкильная группа ($R = C_nH_{2n+1}$, n = 1, 2, 3, …).

При гидролизе алкоксидные группы OR замещаются на гидроксильные:

$$\equiv Si{-}OR + H_2O \rightarrow \equiv Si{-}OH + ROH. \qquad (2.3)$$

Минимальное количество воды для полного гидролиза эфира зависит от числа групп, которые должны быть подвергнуты гидролизу, поскольку гидролиз алкоксильных предшественников происходит за счет нуклеофильного замещения алкокси-группы водой. Так как большинство силикаалкоксидов не смешивается с водой, то вместо нее используют другие растворители, например, спирты, ацетон, диоксан и др. Для получения заданной плотности геля добавляется заранее рассчитанное количество растворителя. Также следует иметь в виду, что наличие в смеси протонных растворителей, таких как спирты, может снижать скорость гидролиза за счет того, что спирты способны участвовать в реакциях этерификации.

Одновременно с гидролизом (2.3) протекают реакции конденсации (2.4, 2.5) [26, 29–31]. Продукт гидролиза (≡Si−OH) конденсируется с образованием силоксановых связей (≡Si–O–Si≡).

$$\equiv Si{-}OR + HO{-}Si\equiv \rightarrow \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + ROH, \quad (2.4)$$

$$\equiv Si{-}OH + HO{-}Si\equiv \rightarrow \equiv Si{-}O{-}Si\equiv + H_2O. \quad (2.5)$$

В ходе конденсации [32] последовательно образуются промежуточные соединения в виде мономеров, димеров, линейных и циклических тримеров, циклических тетрамеров и других циклических структур. Одновременно протекают и реакции деполимеризации (например, раскрытие циклов), но важно отметить то, что скорость деполимеризации в водно-спиртовых растворах, которые обычно используются в золь-гель процессах, значительно ниже, чем в водной среде [26].

Одно из преимуществ метода с использованием алкоксисиликатов состоит в том, что в процессе не происходит образования солей и не требуется трудоемкого их отмывания. Кроме того, все процессы протекают в «одной колбе», в результате гидролиза образуется спирт, который уже присутствует в реакционной смеси. Сушка геля осуществляется в условиях, соответствующих критическим значениям температуры и давления растворителя (спирта). На получение аэрогеля уходит несколько дней, тогда как на проведение синтеза по методу Кистлера требуются недели [1, 33].

Гидролиз и поликонденсация обычно происходят одновременно, и скорость реакции зависит от типа прекурсора, pH среды, температуры и ионной силы. Этот вывод [34] послужил основой для создания двухступенчатой схемы образования геля.

На первой стадии ТЭОС смешивается с теоретически необходимым количеством воды, растворителя и кислоты. В этих условиях гидролиз протекает очень быстро, вода быстро расходуется, и суммарное уравнение процесса, основанное на данных хроматографического анализа, имеет следующий вид [35]:

$$n\,Si(OR)_4 + n\,H_2O \rightarrow n\,SiO(OR)_2 + 2n\,H_2O. \quad (2.6)$$

Здесь кислота выступает в роли катализатора.

Преимуществом двухстадийного метода является возможность сочетать кислотный и щелочной гидролиз и таким образом контролировать микроструктуру геля. После первой стадии (2.6) реакционная смесь содержит большое число олигомеров. Дальнейший гидролиз прекурсора проводится с средне-сильным основанием, где олигомеры конденсируется намного быстрее, чем мономеры $(RO)_2Si(OH)_2$. Многие из этих олигомерных молекул имеют возможность расти и дальше в различных направлениях с образованием трехмерной сетки.

2.1.1 Влияние катализаторов

Тот факт, что гидролиз и конденсацию алкоксисиликатов возможно ускорить с помощью как кислот, так и щелочей [26, 35–38], позволяет использовать различные катализаторы в этих процессах. Оба процесса – гидролиза и конденсации – во-многом зависят от величины pH реагирующей смеси. Следует отметить, что эффект катализатора должен рассматриваться отдельно для «одностадийного» и «двухстадийного» процессов из-за различной природы реакции в этих методах.

«Одностадийный» процесс: в этом методе процессы гидролиза и конденсации происходят одновременно. Эти процессы очень трудно разделить. Время гелеобразования в этом случае – результат обеих реакций. Гидролиз ускоряется кислотными катализаторами, а конденсация – основными катализаторами. В случае кислотного катализа реакция конденсации, как правило, начинается довольно поздно, в то время как с основными катализаторами конденсация начинается относительно рано. Механизм двух реакций меняется с изменением катализаторов. Например, гидролиз, катализируемый кислотой – электрофильная реакция (рисунок 2.2).

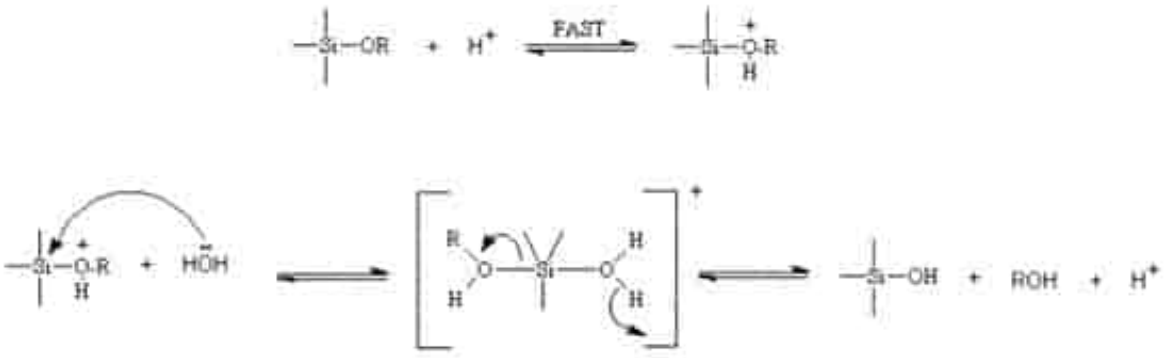


Рисунок 2.2 – Механизм кислотного гидролиза

В этом случае скорость реакции определяется концентрацией H^+ в растворе, причем чем ниже pH, тем быстрее реакция протекает [39]. Гидролиз первых OR-групп молекулы ТЭОС протекает быстро, в то время как последующие реакции гидролиза медленны и зависят от стерического эффекта. Как результат, мономеры гидролизуются быстрее, чем цепочки, которые, в свою очередь, быстрее гидролизуются, чем разветвленные

структуры. Этот тип гидролиза [36] благоприятствует формированию коротких линейных цепочек [32].

Катализируемый основаниями гидролиз алкоголятов кремния (рисунок 2.3) протекает гораздо медленнее, чем кислотно-катализируемый гидролиз при эквивалентной концентрации катализатора [39]. Кислороды основных алкоксидов имеют тенденцию отталкивать нуклеофильные ОН-группы. Однако, как только начальный гидролиз произошел, следующие реакции протекают ступенчато, причем каждая последующая алкоксидная группа удаляется из мономера легче, чем предыдущая [40]. Вследствие этого более высокогидролизованные кремнийсодержащие частицы более склонны к атаке. Кроме того, гидролиз формирующего полимера более пространственно затруднен, чем гидролиз мономера. Хотя гидролиз в щелочной среде идет медленно, он стремится быть полным и необратимым. Таким образом, по аналогии с кислотной реакцией, скорость гидролиза катализируемого основанием является функцией концентрации гидроксильных групп в растворе [39]. Реакции гидролиза происходят медленно и являются лимитирующими, в то время как конденсация происходит довольно быстро. Этот тип реакции благоприятствует формированию высокосетчатых полимеров и коллоидных частиц [32].

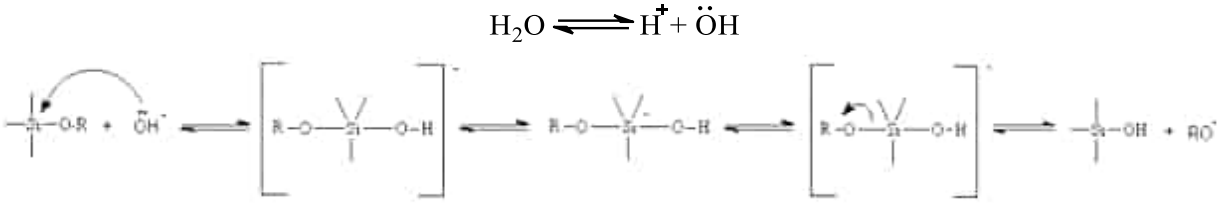


Рисунок 2.3 – Механизм основного гидролиза

Влияние pH среды на процесс гелеобразования изучалось в [35]. Общая зависимость относительной скорости реакции (v_{rel}) как для гидролиза, так и для конденсации представлены на рисунке 2.4.

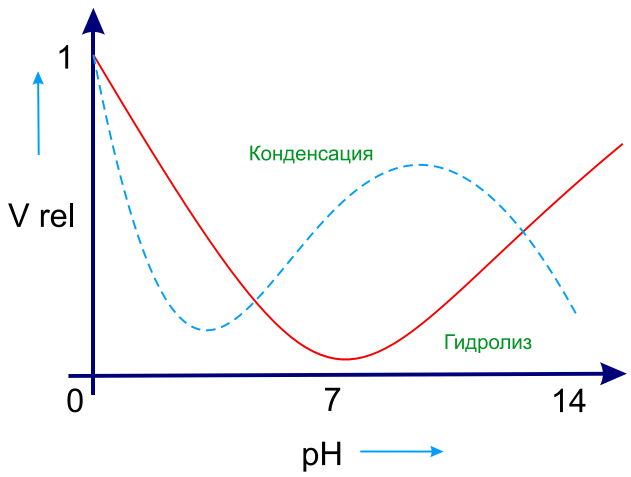


Рисунок 2.4 – Зависимость скорости гидролиза и конденсации от pH [35]

Тем не менее, было показано [41], что описанные выше механизмы применимы только тогда, когда реакция катализируется только HCl или NH_4OH. Установлено, что при основном катализе скорость конденсации выше, чем скорость гидролиза. Кроме того, отмечено [41], что pH является не единственным фактором, определяющим скорость гидролиза и гелеобразования, и, следовательно, свойства силикагелей.

Еще одним фактором является природа катализаторов. Были проведены систематические исследования 6 различных катализаторов, используемых в золь-гель процессе гидролиза ТЭОС в этаноле. Было установлено, что при постоянном соотношении других реагентов (1 моль ТЭОС : 4 моль воды) время гелеобразования увеличивалось в следующей последовательности кислот с одинаковой концентрацией:

$HF < CH_3COOH < HCl < HNO_3 < H_2SO_4$.

pH, в свою очередь, уменьшается следующим образом:

HCl, HNO_3, $H_2SO_4 > > HF > CH_3COOH$.

Таким образом, время гелеобразования [37] не зависит напрямую от pH и нужно принимать во внимание специфичность механизма реакции в каждом конкретном случае.

Позже были изучены 17 различных катализаторов, состоящих из кислот и щелочей (сильных и слабых) [41, 42]. Показано, что кратчайшее время гелеобразования может быть достигнуто за счет использования сильных оснований, как NaOH и KOH. Это может быть связано с тем, что они действуют как сильные акцепторы протона и, следовательно, чрезвычайно ускоряют конденсацию. Самое длительное время гелеобразования было получено для сильных кислот (например, HNO_3). Время гелеобразования при использовании слабых кислот, оснований и их смесей находится между временем гелеобразования сильных кислот и оснований. В более поздней работе [43] было определено, что лимонная кислота – наиболее подходящий катализатор для золь-гель процесса.

Природа катализатора влияет не только на время гелеобразования, но и на микроструктуру, а также прозрачность аэрогеля [42, 44]. Было показано, что с помощью сильных кислотных катализаторов можно получить прозрачные, но потрескавшиеся и слегка сжатые аэрогели. Гели, катализируемые кислотами, имеют меньшие поры и, следовательно, большие силы поверхностного натяжения, которые приводят к увеличению напряжения при сушке. С другой стороны, малый размер пор обеспечивает высокую прозрачность. С использованием сильных основных катализаторов возможно получение монолитных и менее прозрачных аэрогелей с более широкими порами и разветвленной пористой структурой, позволяющей выдержать напряжения при сушке. В случае слабых кислот были получены монолитные, но полупрозрачные и сжатые аэрогели. Что касается слабых оснований, при их использовании могут быть получены очень прозрачные и монолитные аэрогели. На рисунке 2.5 приведена фотография гелей, полученных на основе ТЭОС двумя разными способами [45].

«Двухстадийный» процесс: влияние pH на оба этапа двухстадийного процесса было изучено в работах [37, 38, 45]. Было показано, что степень гидролиза на первой стадии возрастает с уменьшением pH системы, как это происходит в одностадийном процессе. При очень низких pH (< 2), скорость гидролиза очень высока, и конденсация практически не происходит. В таких условиях большинство мономеров подвергаются конденсации на второй стадии. Если pH > 2,4, то конденсация имеет место уже на первой стадии. Как результат, образуется более разветвленная структура, характеризующаяся увеличенным объемом пор и более высокой удельной поверхностью пор. Оптимальный pH для первого шага оказался 2,4–3,0. Таким образом, установлено, что pH по отношению к структуре аэрогеля является наиболее важным параметром в процессе гелеобразования.

Преимуществом такого метода является возможность сочетать кислотный и щелочной гидролиз и, таким образом, контролировать микроструктуру геля [26]. После первой стадии частичного кислотно-катализируемого гидролиза ТЭОС, сконденсированный прекурсор диоксида кремния содержит большое число олигомеров и полимеров из. Дальнейший гидролиз прекурсора проводится со средне-сильным основанием, причем полимеры реагируют или конденсируется намного быстрее, чем кремниевые мономеры. Многие из этих полимеров имеют возможность расти и далее в различных направлениях, формируя подобные коллоидные частицы, которые перекрестно связываются в сетки. Как результат, гели, полученные двухстадийным методом, содержат смесь цепей линейных полимеров и коллоидных частиц, с микроструктурой, промежуточной между структурами, полученными кислотно-катализируемыми и основно-катализируемыми гелями.

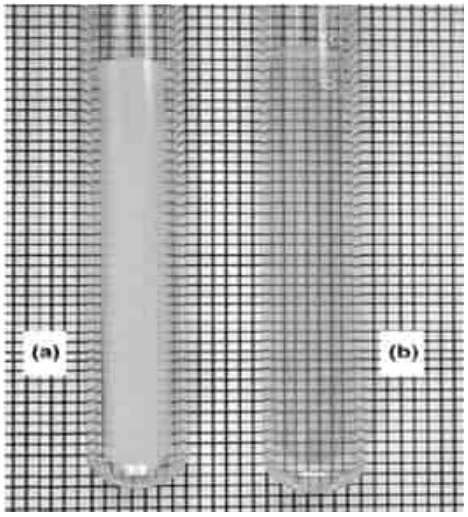


Рисунок 2.5 – Фотография гелей на основе диоксида кремния:
а) гель, полученный по «одностадийной» технологии с использованием в качестве катализатора кислоты; б) гель, полученный по «двухстадийной» технологии [45]

Как уже отмечалось, в случае одностадийного процесса скорость конденсации увеличивается с ростом pH. Та же тенденция верна для площади внутренней поверхности. Было установлено [45], что площадь поверхности возрастает при увеличении pH только до значения pH = 7,3. Дальнейшее увеличение pH гелеобразования имеет обратный эффект, а именно, площадь поверхности уменьшается. Максимальный суммарный объем пор наблюдается при pH гелеобразования 7,7.

2.1.2 Влияние выбора прекурсора

Для получения гелей могут быть использованы различные исходные соединения [28, 46]. Обычно это алкоксисиланы, особенно тетраметоксисилан (ТМОС) и тетраэтоксисилан (ТЭОС), которые используются как для одностадийного, так и для двухстадийного золь-гель процесса. Очевидно, что свойства исходного соединения имеют огромное влияние на свойства геля. Были изучены различные прекурсоры и их влияние на скорость гелеобразования и свойства силикагелей, среди них 3 алкоксисилана с различной длиной алкильной цепи, тетраацетат кремния и кремниевая кислота. В случае кислотно-катализируемого гидролиза для различных алкоксисиланов было показано [26], что гидролиз является реакцией 2 порядка по отношению к концентрации алкоксисилана и воды:

$$dx/dt = H \cdot (C_{0,\text{предш.}} - x/2) \cdot (2C_{0,\text{вода}} - x/2), \qquad (2.7)$$

где $C_{0,\text{предш.}}$ и $C_{0,\text{вода}}$ – начальные концентрации алкоксисилана и воды соответственно, x – уменьшение концентрации воды в момент времени t, H – постоянная скорости гидролиза при кислотном катализе.

Постоянная скорости гидролиза (H) рассчитывается:

$$\log H = \log C_{\text{HCl}} + \log k, \qquad (2.8)$$

где C_{HCl} – концентрация катализатора в растворе, М, k – константа скорости гидролиза алкоксисиланов.

Константа скорости – эмпирическая константа, определяемая исключительно характеристиками самого исходного соединения. Для гидролиза, катализируемого HCl, k уменьшается с увеличением длины цепи алкокси-групп. Уменьшение k с увеличением размера алкоксида связано, предположительно, со стерическим эффектом в механизме гидролиза.

Постоянная скорости гидролиза H может быть определена по уравнению (2.7). Было показано, что H уменьшается с увеличением размера алкоксида, как и k. Связь между временем застывания $t_{\text{гель}}$ и начальной концентрацией мономера C_0 может быть выражена в виде:

$$t_{\text{гель}} = K' \cdot (f^2 - 2f) / C_0, \qquad (2.9)$$

где K' – константа скорости полимеризации, f – функциональность мономера, которая является средним числом эффективных функциональных групп в молекуле мономера, участвующего в процессе полимеризации.

Природа прекурсоров и концентрация влияют не только на гидролиз и конденсацию, но также и на свойства геля. Концентрация прекурсоров непосредственно связана с требуемой плотностью геля, которая определяется:

$$\rho_{\text{треб}} = m_{SiO_2} / V_{\text{р-ра}}, \quad (2.10)$$

где m_{SiO_2} – масса SiO_2, которая может высвободиться из определенного количества прекурсора, $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора.

В настоящее время наиболее распространенными предшественниками являются ТЭОС и ТМОС. Влияние природы предшественника на свойства аэрогеля были изучены [26] для 3 различных мономеров: ТМОС, ТЭОС и полиэтоксидисилоксан (ПЭДС). Было установлено, что монолитность аэрогелей сильно зависит от катализаторов, используемых для каждого предшественника. ТЭОС и ПЭДС с кислотными катализаторами, а ТМОС с основным катализатором дают монолитные аэрогели. Распределение пор по размерам для аэрогелей на основе ТМОС и ПЭДС оказалось узким и равномерным. Частицы получались сферической формы и меньшего размера, чем у аэрогелей на основе ТЭОС. Такое строение обеспечивает лучшую прозрачность (93% для ТМОС и ПЭДС аэрогелей, и только 70% в случае ТЭОС-аэрогелей). Кроме того, распределение пор по размеру для аэрогелей на основе ТЭОС растянуто и смещается в сторону пор меньшего радиуса. Было также установлено, что ТМОС и ПЭДС-аэрогели имеют большую внутреннюю поверхность. Это связано с тем, что ТМОС и ПЭДС-аэрогели состоят из частиц меньшего размера. Следовательно, можно заключить, что ТМОС и ПЭДС лучше ТЭОС в качестве предшественников для аэрогелей на основе SiO_2. На практике используют, как правило, тетраметоксисилан и тетраэтоксисилан. Однако, ТМОС в пять раз дороже, чем ТЭОС, а также он высокотоксичен, его дымы могут привести к слепоте. Таким образом, ТЭОС оптимален как экономически эффективный и экологически безопасный предшественник для производства геля диоксида кремния.

Необходимо отметить, что на процесс золеобразования [45] существенно влияет температура среды. Так, при повышении температуры до ~ 60 °C скорость золеобразования увеличивается в 1,5–2 раза. Также, в зависимости от времени золеобразования, образуются частицы размером от 1 до 100 нм, которые будут определять размер и поверхность пор.

Одна из основополагающих стадий при получении аэрогеля – это превращение золя в гель [25] (рисунок 2.6). Данный процесс, представляющий собой объединение отдельных частиц в растворе, является более медленным по сравнению с процессом образования частиц, поскольку определяется диффузией частиц в растворе и скоростью их химического взаимодействия.

При этом может оказаться, что условия, при которых проходило образование частиц, не подходят для их объединения, т.к. этому мешает их заряд. В этом случае необходимо изменять параметры раствора. Весьма существенно, чтобы в результате образования кластера получился прочный каркас, тогда конечный продукт будет механически устойчив.

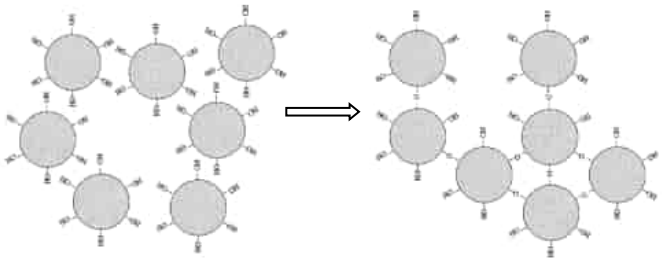


Рисунок 2.6 – Формирование каркаса в растворе [25]

На второй стадии завершается гидролиз при добавлении воды вместе с кислотой или с основанием. Получаемые на первой стадии мономеры и олигомеры, наряду с гидролизом, одновременно конденсируются в гель, причем в зависимости от условий может быстрее протекать или гидролиз, или конденсация.

В случае быстрого гидролиза (2.11) и медленной конденсации (2.12) будет образовываться много гидроксильных групп и тогда алкокси-группы начнут образовывать связи с кремнием [26]:

$$(RO)_3SiOH + OH^- \rightarrow (RO)_3SiO^- + H_2O, \quad (2.11)$$

$$(RO)_3SiO^- + (RO)_3SiOH \rightarrow (RO)_3SiOSi(RO)_3 + OH^-. \quad (2.12)$$

Образующиеся конденсированные полимеры имеют тенденцию реагировать со слабыми кислотными мономерами (рисунок 2.7) до образования больших полимеров, то есть, по существу, до образования чистого SiO_2 с большим числом поперечных связей.

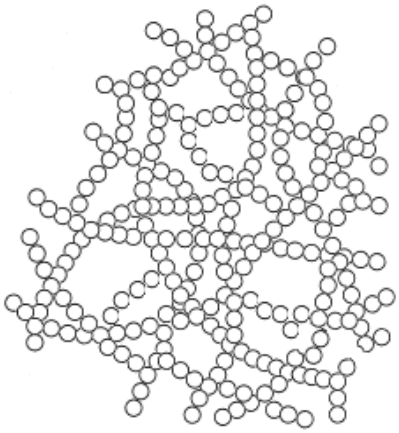


Рисунок 2.7 – Полимеризация мономеров [25]

При быстром течении процесса конденсации и медленном гидролизе образование полимера зависит от механизма реакции гидролиза. В случае кислотного катализа результирующий полимер получается относительно небольшой. При использовании на второй стадии основных катализаторов имеет место быстрый рост и более глубокое протекание процесса конденсации. Таким образом, при двухступенчатой схеме процесса целесообразно на первой стадии применять кислотный катализатор, а на второй – основный.

Одним из недостатков одно- и двухстадийного процессов является длительность образования геля, особенно при получении гелей низкой плотности (менее 0,1 г/см^3). Для достижения такой плотности следует применять большое разбавление растворителем исходных реагентов, однако в этом случае резко увеличивается продолжительность образования геля. Так, в двухстадийном процессе образования аэрогеля с плотностью 0,02 г/см^3 стадия образования геля продолжалась более 14 суток. Чтобы сократить срок процесса получения аэрогеля низкой плотности, предлагается [45]:

- на первой стадии применять минимальные количества спирта, достаточные для получения гомогенного раствора; спирт, вводимый на первой стадии и получаемый после окончания гидролиза, который продолжается около 16 часов, удаляется перегонкой;

- оставшиеся после первой стадии в зоне реакции продукты частичного гидролиза и конденсации разбавляются растворителем, не относящимся к классу спиртов – ацетоном, эфиром или ацетонитрилом, добавляется водный раствор аммиака для завершения гидролиза; в этом случае продолжительность получения кремниевого аэрогеля низкой плотности не превышает 72 часов.

Гелеобразование происходит до тех пор, пока раствор не перестанет быть текучим и начнет обладать свойствами упругого вещества [45]. Точка геля наступает тогда, когда образовалась последняя связь в связующем каркасе кластера. Такая структура удерживает жидкость в порах. После наступления точки геля происходит его старение. В этом процессе можно выделить два этапа: синерезис и созревание Оствальда.

Синерезис сопровождается усадкой геля вследствие конденсации, вызванной после гелеобразования. Конденсация в силикагелях продолжается еще долгий промежуток времени после гелеобразования из-за большого количества гидроксильных групп на поверхности пор. Если две соседние гидроксильные группы конденсируются, образуется новая связь ≡Si–O–Si≡, которая занимает меньше места, чем две Si–OH-группы. В результате вода удаляется из пор, что вызывает уменьшение их размера. Данный процесс схематично показан на рисунке 2.8.

Процесс созревания по Оствальду [25] сопровождается растворением и повторным осаждением вследствие различия размеров частиц. Чем меньше частица, тем больше ее растворимость. В результате мелкие частицы исчезают, поры малых размеров заполняются, что приводит к среднему увеличению размера пор.

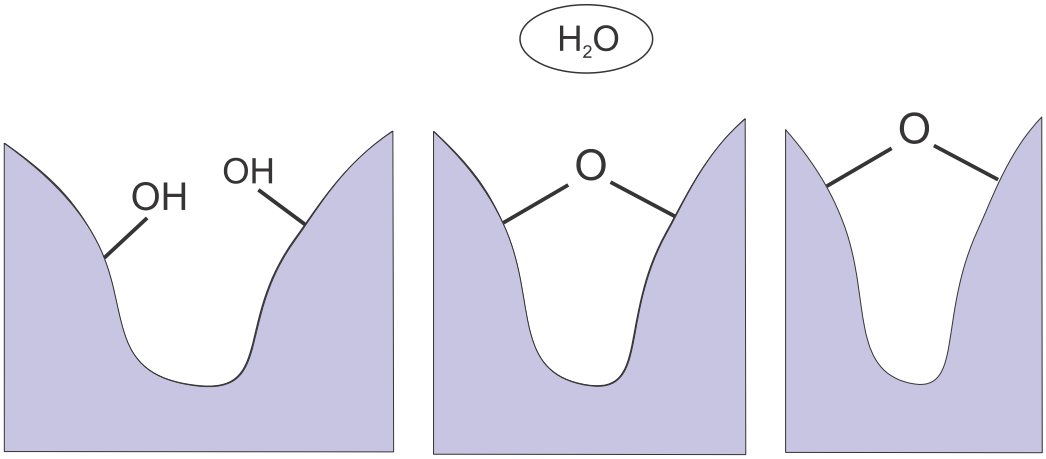


Рисунок 2.8 – Синерезис в силикагеле [25]

Структурные изменения, происходящие при старении геля, оказывают существенное влияние на процесс сушки [47]. Чем жестче получаемая структура геля, тем лучше она может выдерживать капиллярное давление. Таким образом, состарившиеся гели сжимаются и трескаются при сушке меньше, чем их не состарившиеся аналоги.

2.1.3 Методы модификации поверхности пор

Аэрогели на основе чистого ТЭОС или аэрогели, приготовленные из жидкого стекла, гидрофильны и быстро адсорбируют влагу из окружающего воздуха, а при помещении в воду сразу распадаются с очень быстрым разрушением структуры. На поверхности пор геля находятся полярные гидроксильные ОН-группы, которые могут участвовать в образовании водородных связей с молекулами воды. Заменив эти группы на неполярные, инертные по отношению к воде, можно получить гидрофобный аэрогель [26]. Для осуществления такой замены применяют специальные вещества-модификаторы, например, метилтриметоксисилан (МТМС), метилтриэтоксисилан (МТЭС), винилтриметоксисилан (ВТМС), фенилтриметоксисилан (ФТМС), гексаметилдисилазан (ГМДС) и многие другие [24–26].

Важно, на какой стадии применяется вещество-модификатор. Можно добавлять его как со-прекурсор, т.е. на стадии получения золя [26]. Тогда и основной прекурсор и со-прекурсор будут гидролизоваться параллельно и образовывать глобулы, имеющие на своей поверхности как гидроксильные полярные группы, так и неполярные группы от вещества-модификатора.

Эти неполярные группы не участвуют в реакциях гидролиза и конденсации – они останутся на внутренней поверхности готового гидрогеля. Добавлять модификатор как со-прекурсор очень удобно, т.к. это не требует замены растворителя и введения дополнительных стадий. Но такой метод имеет недостатки. Скорость гидролиза разных веществ различна, поэтому основной прекурсор или, напротив, со-прекурсор могут оказаться не

гидролизованными вообще или частично, что может привести к образованию гидрофильного геля с негидролизованным модификатором в порах.

Возможно добавление вещества-модификатора уже после формирования структуры геля, т.е. после стадии гелеобразования [35]. В таком случае поверхностные группы (≡Si–OH), из-за которых на стадии старения происходит усадка образца, взаимодействуют с модификатором с образованием групп ≡Si−O−R. Модифицирование поверхности гидрогеля или алкогеля осуществляется обычно различными алкоксисиланами или хлорсиланами в среде сухого органического растворителя, поскольку вода легко реагирует с модификатором в порах геля, гидролизуя его [35].

Часто растворитель в порах геля заменяют на гексан. Но гексан не смешивается с водой, поэтому непосредственно заменить воду им нельзя. В этом случае гидрогель многократно промывают спиртом (например, этиловым), а лишь затем – гексаном. Поскольку низшие спирты смешиваются как с водой, так и с гексаном, в результате такой обработки получится гель, поры которого заполнены гексаном.

Отличительной особенностью гидрофобных гелей является возможность их сушки при атмосферном давлении с получением аэрогелей с плотностью около 0,1 г/см^3, внутренней поверхностью от 500 до 1000 м^2/г [24]. При испарении влаги из пор влажного гидрофильного геля возникают очень значительные капиллярные силы, из-за которых обычно структура геля разрушается, а сам он сжимается. В гидрофобном геле органические радикальные группы, находящиеся на внутренней поверхности пор, препятствуют ее схлопыванию, образуя дополнительный каркас для структуры геля.

Многие органические радикальные группы могут быть деформированы под действием внешних сил, а после устранения их действия возвращаться в исходное состояние – возникает так называемый «spring-back» эффект, когда в процессе сушки образец аэрогеля ощутимо сжимается, а после удаления всей влаги восстанавливает исходный объем [35]. Радикальные группы при этом играют роль своего рода «пружин», предохраняющих структуру геля от разрушения. Следует отметить, что сушка без использования сверхкритических флюидов требует намного меньших затрат, а, следовательно, является предпочтительной.

2.1.4 Методы сушки геля

Следующая стадия после получения алкогеля – это его сушка. Процесс сушки заключается в удалении жидкости из геля, или, другими словами, жидкости из пористой структуры. В зависимости от выбранного типа сушки геля могут быть получены различные материалы. Высушиваемый гель содержит большое количество микроскопических пор, в которых находится жидкость, создающая высокие давления.

Для получения аэрогеля влажный гель необходимо высушивать в определенных условиях, чтобы достичь наименьших структурных

изменений, которые возникают из-за напряжений в ходе процесса. Их причина, как известно, – поверхностное натяжение на границе раздела фаз. В нанопорах молекулы растворителя достаточно малы, чтобы формировать мениски. Если предположить, что стенки поры абсолютно смачиваемы, то, исходя из уравнения (2.13), давление жидкой фазы меньше давления газовой примерно на 6 МПа [35]:

$$p_g - p_l = 4\,\sigma \cos\theta / d, \qquad (2.13)$$

где σ – поверхностное натяжение, Н/м; d – диаметр поры, м; θ – угол смачивания; p_g – давление газовой фазы, Па; p_l – давление жидкой фазы, Па.

Из-за низкой проницаемости геля данный перепад давления не может быть достаточно быстро устранен потоком жидкости, что и вызывает напряжения внутри материала и, следовательно, его структурные изменения: схлопывание пор и сжатие геля.

В работе [47] приведен анализ механизма деформации геля в ходе сушки. Распределение давления по толщине пластины (z, рисунок 2.9) рассчитывается следующим образом:

$$P = \langle P \rangle + \frac{H_G V_E}{L}\left[\frac{\alpha \cosh(\alpha z/L)}{\sinh(\alpha)} - 1\right], \qquad (2.14)$$

где P – давление в порах, Па; <P> – среднее напряжение в жидкости, Па; H_G – вязкость структуры геля, Па·с; V_E – объемная скорость испарения, м^3/с; z – локальное расстояние, м; L – толщина геля, м, $\alpha = (L^2 \cdot \eta_L / (D \cdot H_G))^{0,5}$, где η_L – вязкость жидкости, м^2/с; D – проницаемость геля по уравнению Дарси. Величина (P – <P>) – градиент давления на поверхности.

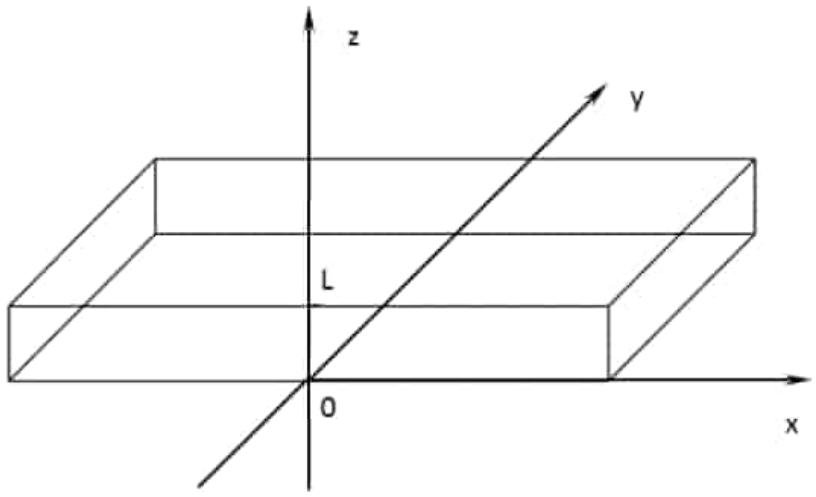


Рисунок 2.9 – Пластина геля

Если градиент давления таков, что прочности материала недостаточно, то произойдет разрушение структуры. Из приведенных уравнений видно, что

градиент увеличивается с уменьшением толщины образца, увеличением скорости испарения и уменьшением проницаемости.

Существует четыре пути уменьшения градиента давления [21]:

Увеличение размера пор. Осуществляется добавлением специальных химических веществ к влажному гелю, которые увеличивают поры, что снижает сжатие материала при тепловой сушке. Однако они низколетучи и остаются в порах [22], поэтому существует проблема с их последующим удалением.

Уменьшение размера образца. При сушке мелких гранул или пленок, как показывает большинство исследований, сжатие образцов и схлопывание пор проявляется в меньшей степени.

Усиление структуры. С повышением градиента давления нужно увеличивать прочность в несколько раз. Поэтому таким методом можно лишь уменьшить сжатие образца. Есть исследования, в которых выдержкой готового влажного геля в растворе с большой концентрацией прекурсора достигались приемлемые результаты [35]. Также для усиления структуры можно специальными веществами модифицировать (гидрофобизировать) внутреннюю поверхность пор. В основном для этого используются замещенные алкильными группами алкоксисиланы [24–26, 35]. Эти алкильные группы находятся на внутренней поверхности геля и не дают порам схлопываться, а образцу – сжиматься. Этот метод в определенном смысле может рассматриваться как уменьшение проницаемости, а следовательно, и плотности образца, что не всегда желательно.

Уменьшение или устранение поверхностных сил в процессе сверхкритической сушки. Единственный метод, позволяющий получить конечную структуру геля без изменений по сравнению с влажным образцом. Если при добавлении ПАВ или при замене растворителя уменьшается поверхностное натяжение и, соответственно, уменьшаются структурные изменения, то при сверхкритической сушке всякое поверхностное натяжение устраняется вовсе. Недостаток такой сушки – необходимость применения автоклавов высокого давления и связанное с этим сравнительно сложное техническое оформление процесса.

Большинство известных применяемых технологий сушки изменяют или полностью разрушают внутреннюю структуру геля – происходит сжатие и растрескивание геля. Для получения гелей с неповрежденной структурой требуется использовать способ сушки, исключающий влияние поверхностного натяжения [26, 33].

В настоящее время известны три типа сушки (рисунок 2.10): конвективная (тепловая) [47]; сублимационная (лиофильная, сушка вымораживанием) [48]; сверхкритическая [26].

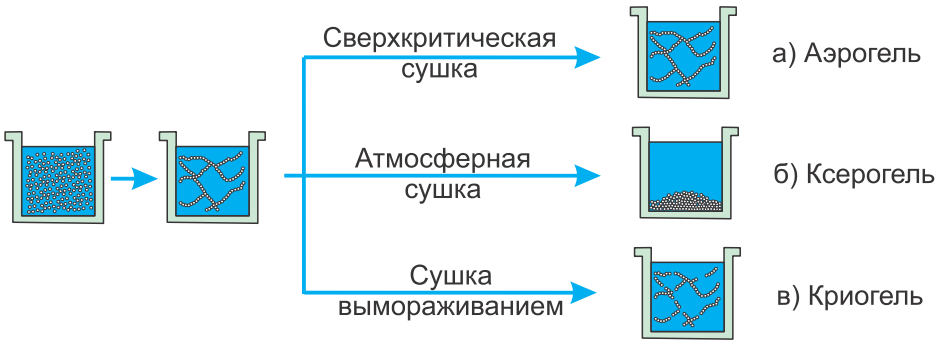


Рисунок 2.10 - Методы сушки влажного геля для получения:

а) аэрогеля; б) ксерогеля; в) криогеля [26]

Самый простой и дешевый метод – тепловая сушка. В процессе сушки влага нагревается до температуры мокрого термометра и затем постепенно превращается из жидкости в пар до тех пор, пока вся влага не будет удалена из материала. Однако, гель [49], высушенный таким образом, подвергается сильной усадке из-за образования границы раздела фаз газ-жидкость, которая разрушает структуру. Такой гель носит название ксерогель. После удаления растворителя поверхностное натяжение жидкости, находящейся в нанопорах геля, будет создавать давление 1000–2000 бар, которое способно разрушить поры. Возникают два процесса, способствующие схлопыванию пор. Первый – медленная усадка структуры геля вследствие возникновения градиента давления, которое способствует образованию трещин. Второй – большие поры высушиваются быстрее, чем маленькие, следовательно, стенки между ними также имеют разное расстояние. В результате возникают напряжения и поры подвергаются разрушению.

При сублимационной сушке жидкость в порах замораживается с последующей сублимацией в вакууме (переход из твердого состояния в парообразное, минуя жидкое). Гели, полученные таким методом, называют криогелями [64]. Усадка геля значительно меньше, чем при тепловой сушке, поскольку позволяет избежать возникновения границы раздела фаз жидкость-пар. Растворитель должен быть заменен на другой растворитель с низким коэффициентом расширения и высоким сублимационным давлением. В некоторых случаях структура может быть разрушена из-за кристаллизации раствора в порах.

Самый дорогой, но единственный полностью предотвращающий появление границы раздела фаз газ-жидкость и устраняющий поверхностное натяжение метод – сверхкритическая сушка [26]. При этом гель сохраняет структуру и подвергается усадке меньше, чем при двух других описанных выше методах. Для получения аэрогелей данный метод наиболее интересен и используется все более активно в настоящее время. Сверхкритическое состояние вещества наступает в области параметров (температуры, давления и объема), превышающих критические значения для данного вещества.

В сверхкритическом состоянии расстояние между частицами (молекулами) значительно больше, чем в жидкости при обычных условиях, но намного меньше, чем в обычных газах. Внутри кластеров молекулы располагаются хаотическим образом, что отличает такие кластеры от кластеров в жидкости. Энергия взаимодействия молекул в кластерах мала, хотя скорость, с которой молекулы входят и покидают кластер, очень высока. Отсюда вытекают два ключевых свойства такого состояния – низкая вязкость и высокая диффузионная способность. Обе эти характеристики лежат в основе практического применения веществ в сверхкритическом состоянии.

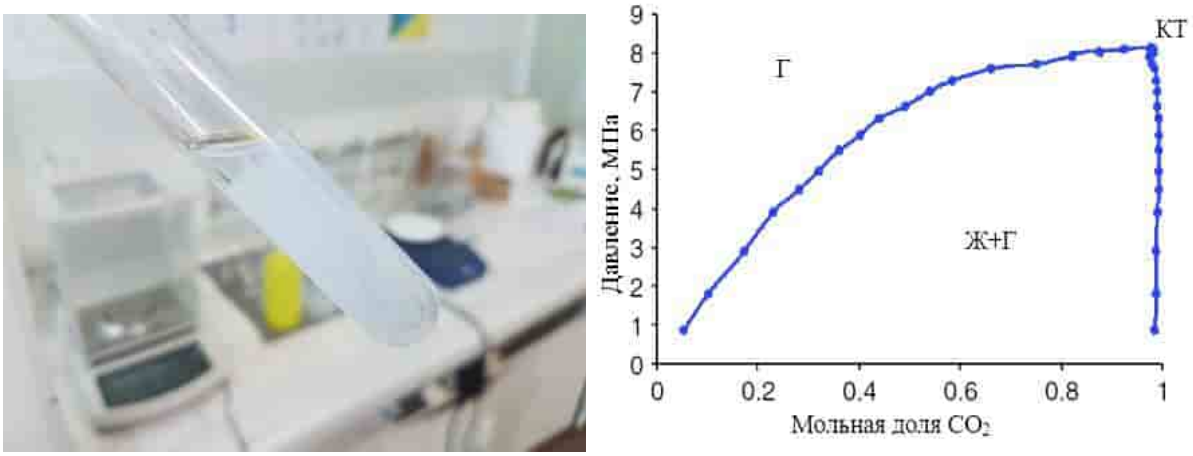
В первых работах по сверхкритической сушке в качестве растворителя использовалась вода, критические параметры для которой довольно высоки: критическая температура воды равна 374 °C, критическое давление составляет 22,1 МПа. Более того, такая высокая сверхкритическая температура приводит к термической деградации большинства материалов [50]. Однако существуют растворители с более приемлемыми критическими параметрами. Наиболее популярным из них является диоксид углерода CO_2 ($T_{кр}$ = 31 ºC, $P_{кр}$ = 7,4 МПа). Он отличается дешевизной, доступностью, инертностью к большинству материалов и нейтральным воздействием на окружающую среду. Как показано на рисунке 2.11, этанол полностью растворяется в сверхкритическом CO_2 при температуре 45 °C и давлении 11,0 МПа (мольная доля CO_2 близка к единице) [16].

Следуя работе [26], весь процесс сушки можно условно разделить на четыре основных стадии:

- перевод системы в сверхкритические условия: алкогель помещают в автоклав, полностью покрывают растворителем для защиты поверхности от конвективной сушки. Автоклав герметизируют и нагревают до температуры выше критической. На данной стадии также существует опасность потери качества продукта: если скорость нагревания будет слишком велика, термическое расширение жидкости в порах аэрогеля может привести к трещинообразованию;

- вытеснение растворителя: подаваемый CO_2 проходит через входной клапан и медленно замещает растворитель, который покидает аппарат через выходной клапан. Стадия вытеснения растворителя продолжается до тех пор, пока последние капли растворителя не покинут автоклав;

- диффузионное замещение: т.к. поры геля также заполнены растворителем, он должен медленно диффундировать наружу и замещаться на жидкий CO_2. В зависимости от размеров геля эта стадия может длиться от нескольких минут до нескольких часов. На данной стадии жидкий CO_2 в целях экономии пропускается через автоклав либо очень медленно, либо в периодическом режиме. Если на этой стадии CO_2 не проникнет достаточно глубоко в поры, то часть растворителя не вытеснится, в результате чего критическая температура смеси будет выше, чем критическая температура чистого CO_2. Такие поры будут содержать некоторое количество растворителя в жидкой фазе, что при последующей сушке приведет к образованию трещин;



а б

а – Образование эмульсионной фазы в системе $C_2H_5OH–CO_2$ в герметичной ампуле; б – фазовая диаграмма бинарной смеси $C_2H_5OH–CO_2$

Рисунок 2.11 – Визуальное наблюдение и фазовое поведение системы этанол–CO_2 при высоком давлении [16]

- изотермическое расширение: на последней стадии испаряют жидкость при температуре выше критической. Если скорость сброса давления на данной стадии будет слишком велика, гель также может растрескаться вследствие появления градиентов давления внутри геля.

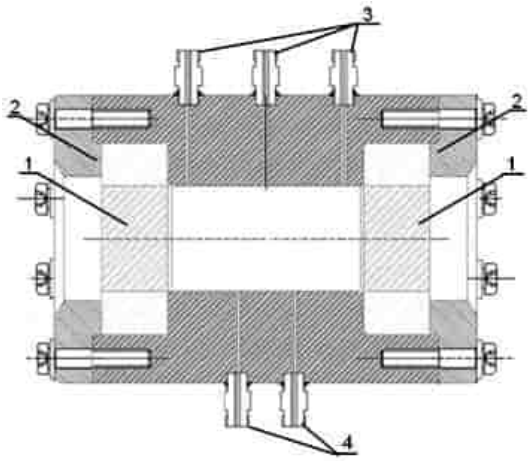
Таким образом, основной временной вклад в процесс сверхкритической сушки аэрогеля вносит стадия диффузионного замещения, которая достигает нескольких часов.

2.2 Получение неорганических аэрогелей

2.2.1 Оборудование для получения аэрогелей

Для осуществления процесса сверхкритической сушки был необходим специальный реактор, способный выдержать высокое давление. Эскиз реактора, находящегося в АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» [51], изображен на рисунке 2.12.

Корпус реактора выполнен из цельной цилиндрической стальной заготовки. Толщина стенок 50 мм, длина 184.5 мм. Боковые фланцы *2* изготовлены из стали V4A с цилиндрическими смотровыми окнами из боросиликатного стекла *1*, что обеспечивает удобство для наблюдения за процессом и для осуществления загрузки и выгрузки образцов. Герметичное соединение между корпусом и боковыми фланцами обеспечивается тефлоновыми прокладками и дополнительными прижимными фланцами *2* на шести болтах через широкие шайбы. Реактор имеет три входных патрубка *3* и два выходных патрубка *4* с внутренним диаметром 1 мм для введения (выведения) жидкого или газообразного диоксида углерода. Объем герметичной части составляет V_a = 249,5 мл.



1 – боросиликатное стекло для наблюдения, 2 – боковые фланцы, 3 – входные патрубки, 4 – выходные патрубки

Рисунок 2.12 – Эскиз сверхкритического реактора

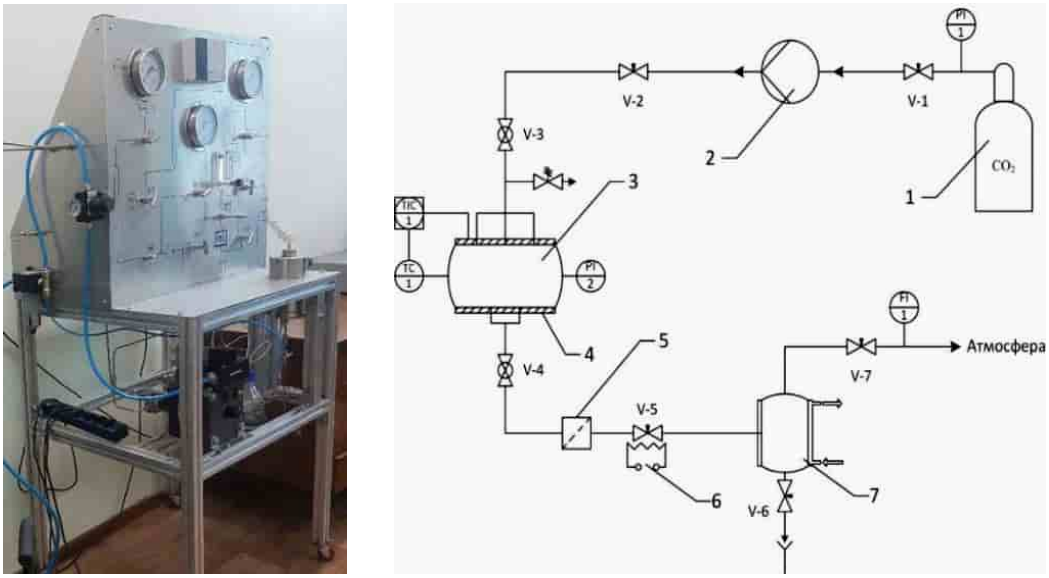
Максимальное рабочее давление в автоклаве такой конструкции составляет 18 МПа (180 атм), максимальная рабочая температура 70 °С. Нагрев автоклава осуществляется с помощью гибкой нагревательной ленты, размещенной поверх корпуса реактора. Контроль температуры осуществляется с помощью вмонтированной в корпус термопары. При необходимости перемешивание содержимого можно осуществлять встряхиванием корпуса автоклава. Три входных и два выходных отверстия в реакторе обеспечивают хорошую циркуляцию сверхкритического флюида, что минимизирует вероятность образования застойных зон. Высокая тепловая инертность аппарата обеспечивается за счет материала и толщины стенок. Это позволяет поддерживать изотермические условия при сбросе давления без заметного подогрева.

Технологическая схема установки приведена на рисунке 2.13 [51].

Из баллона *1* с жидким диоксидом углерода, находящимся под собственным давлением (~ 60 атм), жидкий CO_2 поступает в реактор высокого давления *3* с помощью жидкостного мембранного насоса *2* производства компании Lewa (рисунок 2.14) с параметрами: максимальное рабочее давление 250 атм, расход при максимальном давлении 0,75 л/ч.

Давление перед насосом контролируется манометром (PI–1). При открытых вентиле V–3 и закрытых вентилях V–4 и V–5 давление в автоклаве повышается выше критического значения. Температура и давление среды контролируется термопарой (TC–1) и манометром (PI–2). Скорость потока выходящего газа регулируется вентилями V–4 и V–5. Для измерения потока выходящего газа используется расходомер (FI–1). Сепаратор, представляющий собой барботер с охлаждающей рубашкой *7*, предназначен для конденсации и сбора жидких компонентов.

Загрузка и выгрузка образцов гелей, а также чистка реактора осуществляется за счет двух фланцев на торцах аппарата. Изображение внешнего вида реактора представлено на рисунке 2.15.



1 – баллон с жидким CO_2; 2 – жидкостной мембранный насос; 3 – реактор высокого давления; 4 – нагревательная рубашка; 5 – фильтр; 6 – нагревательный элемент; 7 – сепаратор с охлаждающей рубашкой; PI – манометр; TIC – терморегулятор; TC – термопара; FI – расходомер

Рисунок 2.13 – Схема установки



Рисунок 2.14 – Мембранный насос



Рисунок 2.15 – Внешний вид реактора

Таким образом, реактор сверхкритического диоксида углерода обеспечивает:

- проведение процесса сверхкритической сушки в сверхкритических условиях в атмосфере CO_2 при давлениях до 180 атм и температуры среды от +4 до +70 °С;
- проведение химических реакций без использования коррозионных веществ в среде жидкого и сверхкритического диоксида углерода при давлениях до 180 атм и температуры среды от +4 до +70 °С;
- измерение давления и температуры среды в реакторе с частотой запросов, точностью и чувствительностью, допустимой техническими характеристиками манометра и термопары.

2.2.2 Экспериментальные исследования «золь-гель» процесса

Процесс получения монолитов неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния состоит из нескольких стадий:

- золеобразование (преимущественный гидролиз);
- гелеобразование (преимущественная конденсация);
- старение алкогеля;
- сверхкритическая сушка.

Структура и физико-химические свойства аэрогелей напрямую зависят от условий проведения каждой стадии, выбранных прекурсоров, растворителей и катализаторов.

«Золь-гель» процесс, как отмечено выше, включает в себя катализируемые реакции гидролиза и конденсации. В результате процесса получается гидрогель, поры которого заполнены растворителем. На данной стадии закладываются основные свойства конечного материала. В данной работе способ получения неорганических гелей основан на гидролизе тетраэтоксисилана (ТЭОС), как наиболее экономически эффективного и экологически безопасного прекурсора для производства гелей.

Минимальное количество воды для полного гидролиза эфира зависит от числа групп, которые должны быть подвергнуты гидролизу, поскольку гидролиз алкокси-предшественников происходит за счет нуклеофильного замещения алкокси группы водой. Для получения заданной плотности геля добавляется заранее рассчитанное количество растворителя. Также следует иметь в виду, что наличие в смеси протонных растворителей, таких как спирты, может снижать скорость гидролиза за счет того, что спирты способны участвовать в реакциях этерификации.

Гидролиз и поликонденсация обычно происходят одновременно, и скорость реакции зависит от типа прекурсора, pH среды, температуры и ионной силы. Этот вывод послужил основой для создания двухступенчатой схемы образования геля, которая использовалась в ходе данной работы. Преимуществом двухстадийного метода является возможность сочетать кислотный и щелочной гидролиз и, таким образом, контролировать микроструктуру геля. После первой стадии, реакционная смесь содержит

большое число олигомеров. Дальнейший гидролиз прекурсора проводится с средне-сильным основанием, в случае чего олигомеры конденсируется намного быстрее, чем мономеры. Многие из этих олигомерных молекул имеют возможность расти и дальше в различных направлениях с образованием трехмерной сетки.

Были изучены различные катализаторы, состоящие из кислот и щелочей (сильных и слабых). Было определено, что лимонная кислота – наиболее подходящий катализатор для золь-гель процесса. Природа катализатора влияет не только на время гелеобразования, но также и на микроструктуру и прозрачность аэрогеля. При использовании сильных кислотных катализаторов образуются прозрачные, но растрескавшиеся и слегка сжатые аэрогели. Гели, катализируемые кислотами, имеют меньше поры и, следовательно, большее поверхностное натяжение, что ведет к увеличению напряжений при сушке.

Было изучено влияние pH на характеристики получаемых аэрогелей. Было показано, что степень гидролиза на первой стадии возрастает с уменьшением pH системы, как это происходит в одностадийном процессе. При очень низких pH (< 2), скорость гидролиза очень высока, но практически не происходит конденсация. В таких условиях, большинство мономеров подвергаются конденсации на второй стадии. Если pH больше 2,4, то конденсация имеет место уже на первой стадии. Как результат, образуется более разветвленная структура, характеризующаяся увеличенным объемом пор и более высокой удельной поверхностью пор. Оптимальный pH для первого шага оказался 2,4–3,0. Было установлено, что pH в процессе гелеобразования – наиболее важный параметр по отношению к структуре аэрогеля. Как уже отмечалось, в случае одностадийного процесса скорость конденсации увеличивается с увеличением pH. Та же тенденция верна для площади внутренней поверхности.

Для получения заданных свойств конечного материала варьировалась степень разбавления конечного золя. Разбавление проводится путем прибавления дополнительной массы растворителя. В работе проводилось разбавление золя в соответствии с таблицей 2.2.

Таблица 2.2 – Варьирование разбавления золя

Номер образца	m спирта
1	1 m золя
2	0,75 m золя
3	0,5 m золя
4	0,25 m золя
5	0 m золя

Характеристика полученных монолитов аэрогелей представлена в таблице 2.3.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о влиянии разбавления золя на этапе приготовления геля на основные

характеристики аэрогеля, а именно плотность и площадь внутренней поверхности: при повышении степени растворения золя плотность аэрогеля уменьшается, а удельная поверхность – увеличивается. Экспериментально получено, что разбавление золя в 2 раза ведет к уменьшению плотности полученного аэрогеля и увеличению его удельной поверхности. Результаты исследований показали, что необходимое значение величины площади удельной поверхности (не менее 500 $м^2/г$) достигается без разбавления золя.

Таблица 2.3 – Характеристика полученных монолитов аэрогелей

№	*m*, г	*h*, мм	*d*, мм	ρ, $г/см^3$	$S_{уд}$, $м^2/г$
1	0,2029	30,0	8,3	0,125	1515
2	0,1933	28,0	8,0	0,137	1336
3	0,2326	27,6	8,2	0,160	1219
4	0,2936	28,8	8,7	0,171	1206
5	0,3451	30,7	8,9	0,181	1179

Следующим этапом работ было изучение кинетики сверхкритической сушки неорганических аэрогелей.

2.2.3 Исследование кинетики сверхкритической сушки неорганических аэрогелей

Перед началом исследований были выбраны условия проведения процесса:

- первый этап сверхкритической сушки, на котором происходит сброс растворителя (соответствующий первым 60 мин процесса), должен проводиться при постоянных параметрах в реакторе: 100 атм, 40 °С и расходе сверхкритического CO_2, равном 100 нл/час;
- в качестве объекта сушки должны быть использованы 10 монолитов известного объема (радиус цилиндра 0,5 см, высота 5 см);
- должно обеспечиваться наибольшее растворение выходящего растворителя из объема реактора. Изопропанол (используется в качестве растворителя) является легколетучей жидкостью. Чтобы свести к минимуму процесс испарения изопропанола и увеличить конденсацию его паров, в охлаждающую рубашку барботера необходимо залить холодную воду. Получение кинетических кривых процесса сушки необходимо проводить методом измерения концентрации выходящего растворителя в пробе, взятой из барботера. При этом необходимо обеспечить наибольшее растворение выходящего растворителя из объема реактора в известном количестве дистиллированной воды. Барботаж необходимо проводить в 300 $см^3$ дистиллированной воды в течение всего процесса сушки;
- взятие проб и замену дистиллированной воды в барботере необходимо проводить после отбора проб (каждые 60 мин).

Экспериментальные исследования по определению кинетики сушки проводились в реакторе высокого давления, описанном ранее. Перед первым

экспериментом серии необходимо прочистить входные и выходные патрубки в реактор. За 30 мин до начала работы необходимо включить нагрев реактора (рисунок 2.16) и выставить необходимое значение температуры на термопаре на этапе сброса растворителя (40 °C).



Рисунок 2.16 – Термопара для нагрева реактора высокого давления

До тех пор, пока условия в реакторе не достигли значений, при которых диоксид углерода переходит в состояние сверхкритического флюида, он будет находиться в реакторе в жидком состоянии. Чтобы не допустить прямого контакта между образцами гелей и диоксидом углерода в жидком состоянии, вентили V–4 и V–5 (схема реактора, рисунок 2.13) плотно закрывают, после чего во внутренний объем реактора заливается 40 г изопропилового спирта. Образцы аэрогелей достаются из стакана и специальным шпателем переносят в реактор.

Затем следует открыть вентиль на баллоне с диоксидом углерода, повышение давления сразу же отразится на манометре PI–1 (рисунок 2.13). Затем необходимо медленно открыть вентиль перед реактором V–3 (рисунок 2.13). Частота хода мембранного насоса по умолчанию должна стоять на отметке ноль.

Когда давление в реакторе достигнет 60 бар, вентиль подачи сверхкритического флюида V–3 (рисунок 2.13) необходимо закрыть на несколько минут для стабилизации температуры внутри реактора. Вентиль V–3 (рисунок 2.13) необходимо снова закрыть, частота хода мембранного насоса выставляется на 10, затем постепенно повышается, пока давление не достигнет 150 бар.

Когда давление достигло этого значения, можно начинать процесс сброса растворителя, снова открыв вентили V–4 и V–5. С помощью вентилей V–4 и V–5, а также, при необходимости, изменением мощности насоса, регулируется давление в реакторе и значение расхода диоксида углерода, которое фиксируется поплавковым расходомером FI–1 (рисунок 2.17).



Рисунок 2.17 – Поплавковый расходомер

Процесс сверхкритической сушки идет в два этапа. В первую очередь происходит вытеснение растворителя из объема реактора до тех пор, пока в сепараторе не прекратится его поступление. После этого происходит преимущественно диффузионное замещение растворителя внутри геля на сверхкритический флюид, что и является основным этапом сверхкритической сушки.

По истечении первого часа сушки изопропанол полностью вытесняется из реактора и остается только внутри пор аэрогелей. Образование капель после вентиля V–6 (рисунок 2.13) прекратится, что будет свидетельствовать о завершении первой стадии сверхкритической сушки. На протяжении следующих 7 часов происходит диффузия изопропилового спирта из пор монолитов аэрогелей.

Для проведения исследований кинетики сверхкритической сушки было обеспечено выполнение условий, описанных выше. Кинетические кривые строились на основе данных об изменении количества выходящего растворителя в процессе сушки.

Измерение количества растворителя (изопропанола) в дистиллированной воде проводилось спектрофотометрическим методом – согласно изменению оптической плотности растворов на спектрофотометре фирмы «ЭКРОС» (рисунок 2.18). на длине волны 190 нм.

Было целесообразно рассматривать только локальную область калибровочной кривой, соответствующую концентрациям изопропанола меньше 12 г/л (рисунок 2.19).



Рисунок 2.18 – Спектрофотометр фирмы «ЭКРОС»

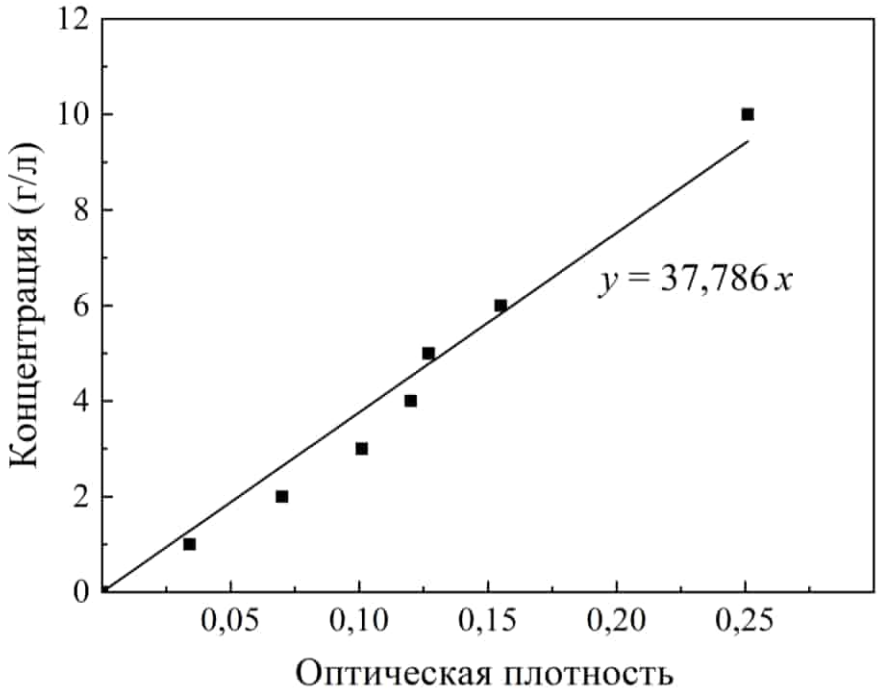


Рисунок 2.19 – Калибровочная кривая изопропанола, длина волны 190 нм

С помощью полученной калибровочной кривой определялась концентрация изопропилового спирта в водном растворе, которая затем пересчитывалась в массу вышедшего из реактора спирта. На основе полученных данных были построены кривые кинетики сверхкритической сушки алкогелей, отражающие изменение массы спирта в реакторе.

Первые четыре эксперимента проводились в центре факторного пространства. После измерений на спектрофотометре были получены

следующие значения оптической плотности (таблица 2.4). Давление, температура в реакторе, а также значение объемного расхода CO_2 составили: 150 атм, 55 °С и 56 нл/час соответственно.

Таблица 2.4 – Значения оптической плотности

Время сушки, ч	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Оптическая плотность	0	0,709	0,255	0,176	0,125	0,069	0,044	0,004	0,002
	0	0,733	0,269	0,200	0,098	0,073	0,051	0,010	0,009
	0	0,822	0,202	0,171	0,152	0,088	0,039	0,024	0,022
	0	0,685	0,230	0,237	0,088	0,056	0,039	0,000	0,000

Затем оптическая плотность пересчитывается в количество вышедшего из реактора изопропанола. После этого для пересчета полученных значений на 300 мл барботируемой воды, значения в каждой точке умножались на 0,3 (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Значения массы вышедшего спирта

Время сушки, ч	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Масса вышедшего спирта, г	0	8,015	2,886	2,000	1,423	0,790	0,498	0,048	0,040
	0	8,292	3,044	2,265	1,110	0,821	0,580	0,117	0,114
	0	9,300	2,290	1,940	1,723	1,005	0,450	0,277	0,272
	0	7,750	2,605	2,680	0,995	0,635	0,441	0,000	0,000

Из соображений наглядности кинетические кривые строились таким образом, чтобы показать, какая суммарная масса изопропилового спирта вышла после *n*-го часа сушки.

Значения в таблице 2.6 представлены нарастающим итогом. Сначала были поставлены четыре эксперимента в центре факторного пространства для последующей проверки уравнения регрессии на адекватность по критерию Фишера.

Таблица 2.6 – Суммарная масса вышедшего спирта

Время сушки, ч	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Масса вышедшего спирта, г	0	8,015	10,901	12,901	14,324	15,114	15,612	15,660	15,700
	0	8,292	11,336	13,601	14,711	15,532	16,112	16,229	16,343
	0	9,300	11,590	13,530	15,253	16,258	16,708	16,985	17,257
	0	7,750	10,355	13,035	14,030	14,665	16,106	16,106	16,106

После четырех опытов с постоянными параметрами был проведен эксперимент с изменяющимися параметрами процесса в реакторе. Матрица планирования эксперимента приведена в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Матрица планирования эксперимента

Номер опыта	$x1$	$x2$	$x3$	y
1	–1	–1	+1	$y1$
2	–1	+1	–1	$y2$
3	+1	–1	–1	$y3$
4	+1	+1	+1	$y4$
5	–1	–1	–1	$y5$
6	–1	+1	+1	$y6$
7	+1	–1	+1	$y7$
8	+1	+1	–1	$y8$

В матрице планирования эксперимента знаком «+» обозначен верхний уровень фактора, знаком «-» нижний.

Значения оптической плотности, пересчитанные в количество вышедшего за каждый час спирта, представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Результаты 8 экспериментов с варьированием параметров

№	P, бар	T, °С	F, нл/ч	m_1, г	m_2, г	m_3, г	m_4, г	m_5, г	m_6, г	m_7, г	m_8, г
1	180	70	72	0	10,863	4,051	3,209	2,030	1,020	0,750	0,016
2	120	70	72	0	11,430	4,390	2,509	1,843	1,280	0,829	0,518
3	180	70	36	0	3,359	2,550	1,564	1,334	0,681	0,723	0,758
4	120	70	36	0	4,726	2,6123	1,530	1,010	0,850	0,678	0,118
5	180	40	72	0	10,003	4,410	3,000	1,465	0,611	0,500	0,300
6	120	40	72	0	9,619	3,955	2,686	1,525	0,740	0,791	0,389
7	180	40	36	0	3,850	2,926	1,613	1,310	0,735	0,654	0
8	120	40	36	0	4,176	2,950	1,503	1,201	0,552	0,556	0

Суммарное количество изопропилового спирта, диффундировавшее из гелей, за определенное количество часов представлено в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Количество растворителя, суммарно вышедшее к n-му часу сушки

№	P, бар	T, °С	F, нл/ч	1, ч	2, ч	3, ч	4, ч	5, ч	6, ч	7, ч	8, ч
1	180	70	72	0	10,003	14,413	17,413	18,878	19,489	19,989	20,290
2	120	70	72	0	9,619	13,574	16,260	17,785	18,525	19,316	19,706
3	180	70	36	0	3,359	5,909	7,473	8,807	9,488	10,211	10,970
4	120	70	36	0	4,726	7,338	8,868	9,878	10,728	11,406	11,525
5	180	40	72	0	10,863	14,914	18,123	20,153	21,173	21,923	21,940
6	120	40	72	0	11,430	15,821	18,330	20,173	21,453	22,291	22,810
7	180	40	36	0	3,850	6,778	8,391	9,701	10,437	11,091	11,091
8	120	40	36	0	4,176	7,127	8,630	9,831	10,383	10,940	10,940

График, отражающий кинетику сушки при варьировании трех переменных, изображен на рисунке 2.20.

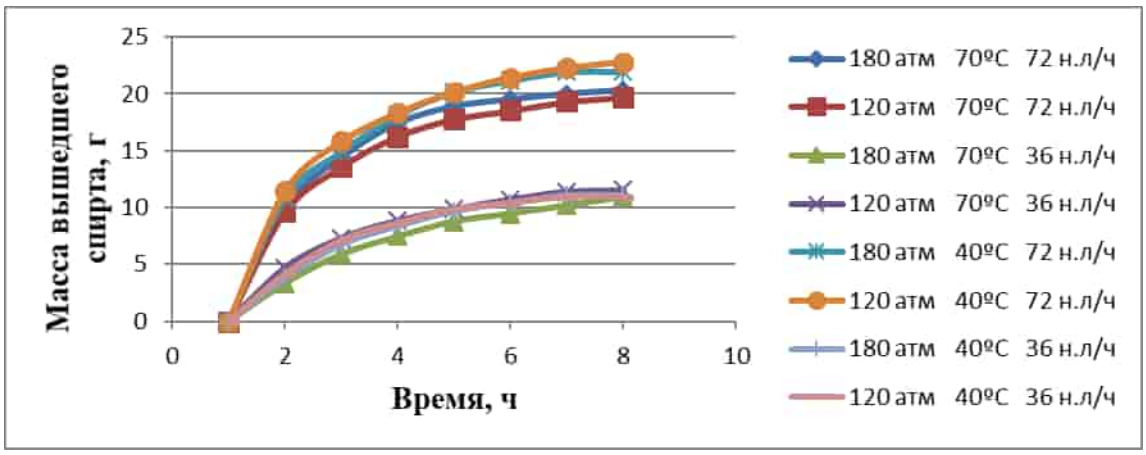


Рисунок 2.20 – Кинетические кривые при варьировании трех параметров

Изучение кинетики сверхкритической сушки показало, что процесс, проводимый при давлении 120 атм, температуре 40 °С и расходе 1,2 л/мин, соответствует наибольшей массе растворителя, вышедшей из аэрогеля.

Для полученных образцов аэрогеля были измерены значения площади удельной поверхности, пористости и плотности. Результаты приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Влияние температуры и давления сверхкритической сушки на характеристики конечных аэрогелей

№	*P*, бар	*T*, °С	*F*, нл/ч	$S_{уд}$, $м^2/г$	Пористость, %	Плотность, $г/см^3$
1	180	70	72	1065,18	71	0,056
2	120	70	72	1198,03	74	0,049
3	180	70	36	884,03	87	0,044
4	120	70	36	987,90	81	0,048
5	180	40	72	1211,04	83	0,047
6	120	40	72	1179,25	91	0,040
7	180	40	36	897,08	83	0,047
8	120	40	36	984,03	68	0,065

Исходя из полученных данных, был сделан вывод, что при проведении процесса сушки при 120 атм, 40 °С и расходе 72 нл/ч получаемые характеристики аэрогелей соответствуют необходимым значениям. Таким образом, для проведения дальнейших исследований были выбраны именно эти значения температуры, давления и расхода.

2.2.4 Методика получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния

На основании проведенных исследований была разработана методика получения образцов неорганических аэрогелей с заданными свойствами.

Мольное соотношение, используемое для получения аэрогелей на основе SiO_2: 1,0 моль ТЭОС : 2,4 моль изопропилового спирта : 4,0 моль воды : $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль лимонной кислоты : $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль гидроксида аммония.

Золеобразование.

ТЭОС смешивается со спиртом (одноатомные спирты, в данном случае – изопропиловый спирт), добавляется кислотный катализатор – лимонная кислота в виде 0,1-молярного водного раствора. Полученный раствор оставляется при перемешивании на 10–15 минут, затем на 24 часа при комнатной температуре.

Гелеобразование.

В полученный золь добавляется необходимое количество 0,5-молярного водного раствора гидроксида аммония, соответствующее мольному соотношению. После его прибавления смесь перемешивается 1–2 минуты без нагревания и переносится в необходимые формы. Образование геля происходит в течение 10–15 минут.

Старение алкогеля.

Полученный гель оставляют в формах на 24 часа, затем помещают в используемый растворитель (изопропиловый спирт) где продолжается старение геля и он отмывается от не вступивших в реакцию соединений. По истечению 24 часов гель готов к проведению процесса сверхкритической сушки.

Сверхкритическая сушка.

Сверхкритическая сушка проводится на специальной установке при температуре 40 °С, расходе 60 нл/ч и давлении 120 атм. Время сушки 8 часов.

В таблице 2.11 приведены характеристики аэрогелей, полученных по вышеприведенной методике.

Таблица 2.11 – Характеристики полученных монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния

$S_{уд}$, $м^2/г$	Пористость, %	Плотность, $г/см^3$
1179	91	0,040

Величина площади удельной поверхности монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния (1179 $м^2/г$) соответствует заданным требованиям (не менее 500 $м^2/г$). Пористость полученных монолитов (91%) также соответствует заявленным требованиям (не менее 60%).

Структуру и поверхность аэрогеля можно оценить по микрофотографиям (рисунок 2.21), полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии.

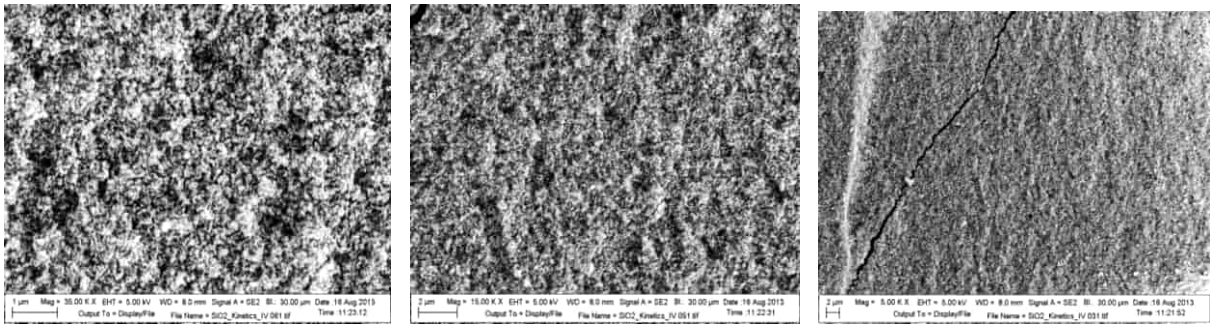


Рисунок 2.21 – Микрофотографии поверхности монолита аэрогеля диоксида кремния

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о целесообразности использования диоксида кремния как материала для создания аэрогелей в качестве наноструктурных сорбентов.

2.3 Физико-химические исследования аэрогелей

Для выявления особенностей (химизма) процесса синтеза были предприняты комплексные исследования образцов аэрогелей широким набором физико-химических методов. Использовались инфракрасная (ИК) спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, мессбауэровская спектроскопия, метод БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. На основе экспериментальных результатов проведены квантово-химические расчёты и моделирование гидроксизамещённых тетраэтокси- и тетраметоксисиланов, процессов конденсации и циклизации силоксановых цепей для исследования формирования наноразмерных частиц в аэрогелях.

2.3.1 Элементный состав

В таблице 2.12 приведен усредненный элементный состав аэрогелей. Для сравнения в таблице 2.13 показан элементный состав, полученный в разных точках (рисунок 2.22) образца.

Таблица 2.12 – Средний элементный состав аэрогелей

№	Образец	Содержание элементов, % мас.									
		C	O	Si	Fe	Al	Ca	S	Co	Mo	Итого
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Аэрогель на основе ТЭОС. Растворитель – изопропиловый спирт	16,21	37,78	45,20	–	0,62	–	0,19	–	–	100,00
2	Аэрогель (монолиты) на основе ТЭОС. Растворитель – изопропиловый спирт	14,01	58,38	27,53	–	–	–	0,08	–	–	100,00
3	Аэрогель (монолиты) на основе ТЭОС. Растворитель – этанол	15,22	57,68	27,01	–	–	–	0,09	–	–	100,00
4	Аэрогель на основе ТЭОС, полученный масляно-эмульсионным методом	17,02	51,81	31,08	–	–	–	0,09	–	–	100,00
5	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана и метилтриметоксисилана, со старением в смеси силанов	17,38	48,76	33,79	–	–	–	0,07	–	–	100,00
6	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана и октилтриэтоксисилана, со старением в смеси силанов	14,69	56,52	28,67	–	0,05	–	0,07	–	–	100,00

Продолжение таблицы 2.12

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – углеродными нанотрубками и соединениями Co и Mo	19,30	49,17	26,22	–	–	–	0,26	2,68	2,37	100,00
8	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – углеродными нанотрубками, соединениями Co и Mo, прокалкой при 600 °C, выращиванием углеродных нанотрубок методом газофазного синтеза	30,07	38,04	22,07	–	0,11	–	0,19	7,26	2,26	100,00
9	Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедренными УНТ 65% мас.	37,34	39,43	20,60	2,46	–	–	0,17	–	–	100,00
10	Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ 65% мас. и проведением структуризации в магнитном поле	45,51	33,12	15,60	5,57	–	–	0,20	–	–	100,00
11	Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (20% мас.) после магнитного поля	23,00	43,43	31,63	1,94	–	–	–	–	–	100,00
12	Аэрогель на основе альгината кальция с внедрёнными УНТ (0,08% мас.)	33,49	55,35	0,10	0,91	0,17	9,98	–	–	–	100,00

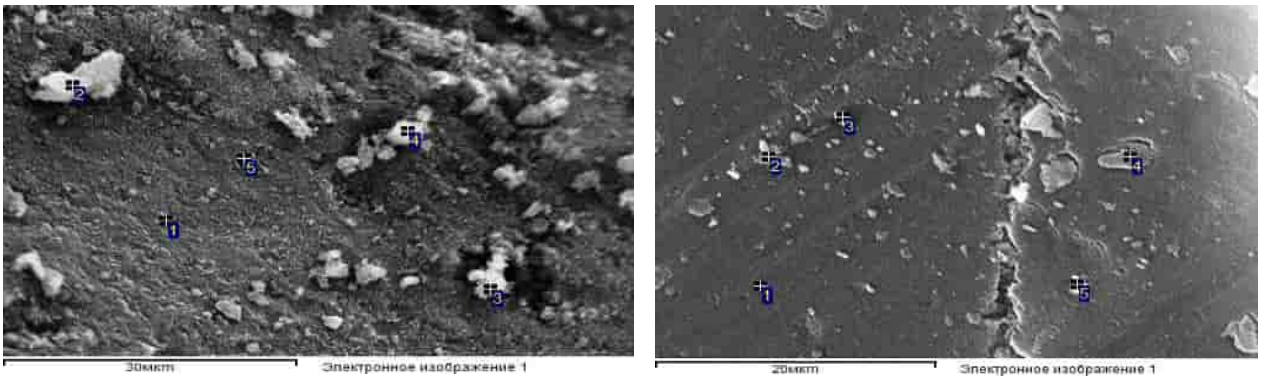
Таблица 2.13 – Элементный состав аэрогелей в выбранных точках

Образец	Точка	Содержание элементов, вес. %									
		C	O	Si	Fe	Al	S	Cu	Mn	Ce	Итог
11. Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (20% мас.) после магнитного поля	1	22,25	31,29	45,58	0,63	–	0,25	–	–	–	100
	2	31,64	49,53	18,01	0,61	–	0,21	–	–	–	100
	3	69,61	22,31	5,46	2,51	–	0,11	–	–	–	100
	4	35,79	43,52	19,21	1,22	–	0,26	–	–	–	100
	5	21,99	31,61	45,59	0,52	–	0,29	–	–	–	100
3. Аэрогель (монолиты) на основе ТЭОС. Растворитель – этанол	1	11,94	55,95	32,00	–	–	0,11	–	–	–	100
	2	15,31	57,60	27,00	–	–	0,09	–	–	–	100
	3	27,56	51,23	16,99	0,65	2,97	–	0,17	0,14	0,29	100
	4	14,45	57,64	27,80	–	–	0,11	–	–	–	100
	5	20,80	54,40	23,84	0,14	0,70	0,12	–	–	–	100

Из полученных результатов (таблица 2.12) следует, что образцы 2, 3 аэрогелей, независимо от используемого растворителя, близки по составу. В тоже время, в образце 1 и в меньшей степени в образце 4, синтезированных по другой методике, соотношение O/Si по сравнению с образцами 2, 3

существенно меньше. Именно соотношение O/Si, а также C/Si являются наиболее чувствительными параметрами к изменению методики синтеза аэрогелей, добавлением новых компонентов, введением нанотрубок и т.д.

Элементный анализ в различных точках образцов 11, 3 (таблица 2.13) показывает, что эти образцы аэрогеля не являются гомогенными по своему составу. Этот вывод, видимо, можно распространить и на другие образцы, поскольку их микрофотографии (см. раздел 2.3.4) всегда показывают присутствие набора агрегатов с различной структурой.



а б

а - образец 11, б – образец 3

Рисунок 2.22 – Микрофотография аэрогелей с обозначенными точками, в которых проводился элементный анализ

2.3.2 Исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии

На рисунках 2.23 – 2.26 показаны мессбауэровские спектры образцов аэрогелей. Результаты обработки спектров методом наименьших квадратов приведены в таблице 2.12.

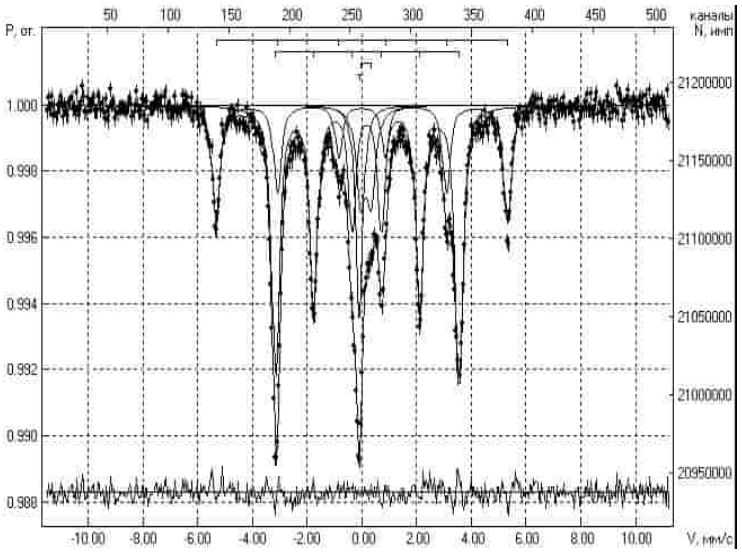


Рисунок 2.23 – Мессбауэровский спектр кремниевого аэрогеля на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (20% мас.) после магнитного поля

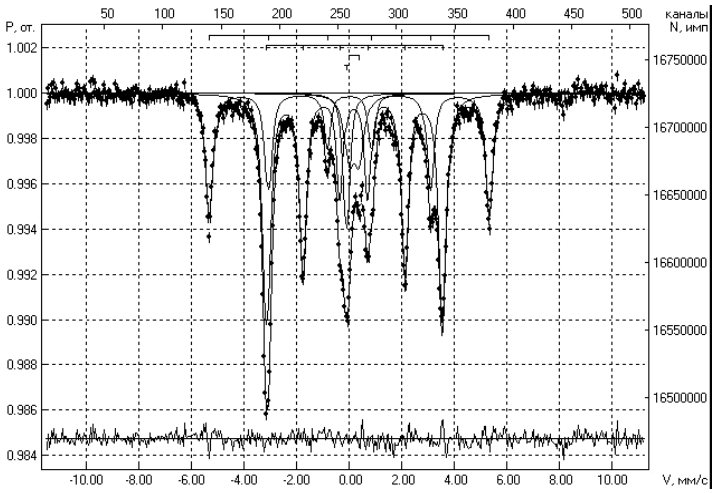


Рисунок 2.24 - Мессбауэровский спектр аэрогеля на основе AlgCa с внедрёнными УНТ (0,08% мас.)

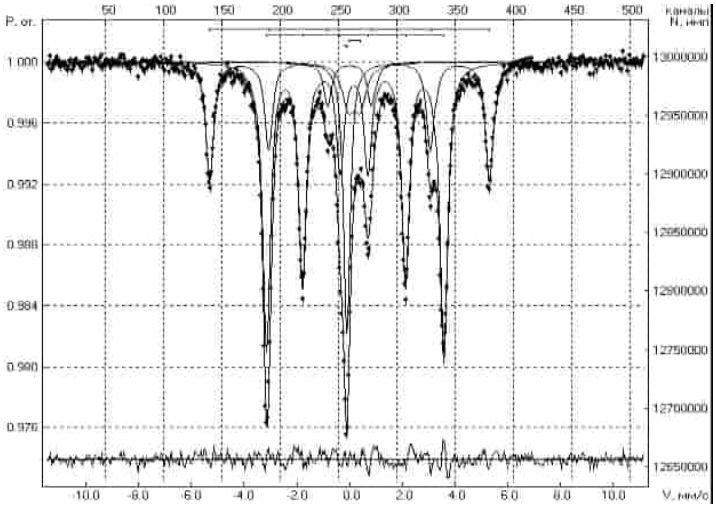


Рис. 2.25 – Мессбауэровский спектр кремниевого аэрогеля на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными углеродными нанотрубками (65% мас.)

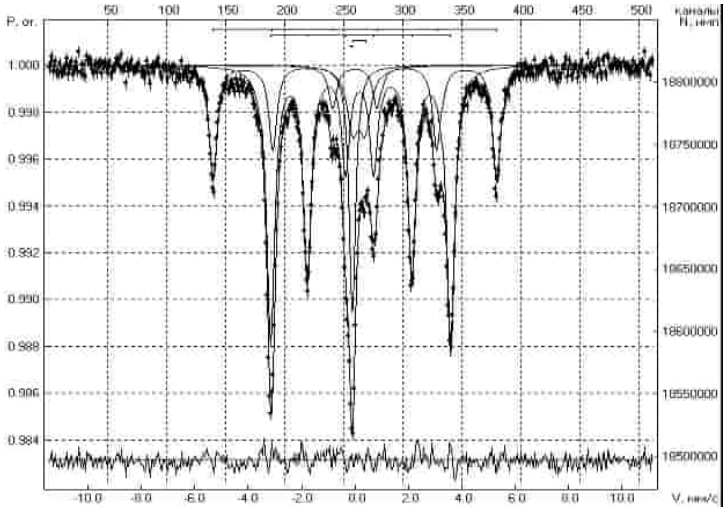


Рис. 2.26 – Мессбауэровский спектр кремниевого аэрогеля на основе ТЭОС с внедрёнными углеродными нанотрубками (65% мас.) и структуризацией в магнитном поле соленоида

Таблица 2.14 – Мессбауэровские параметры и относительное содержание железосодержащих фаз, обнаруженных в образцах аэрогелей

Образец	Is, мм/с	Qs, мм/с	$H_{эфф.}$, кЭ	S, %	Отнесение фаз
1	2	3	4	5	6
Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (20% мас.) после магнитного поля	0,00	–0,01	331	24	α-Fe
	0,19	0,02	208	57	Смесь фаз Fe-C, Fe-Si
	0,15	0,38	–	10	Мелкодисперсная смесь Fe-C, Fe-Si
	–0,10	–	–	9	Мелкодисперсное α-Fe (1–2 нм)
Аэрогель на основе альгината кальция с внедрёнными УНТ (0,08% мас.)	0,01	–0,00	330	30	α-Fe
	0,19	0,02	208	55	Смесь фаз Fe-C, Fe-Si
	0,19	0,38	–	9	Мелкодисперсная смесь Fe-C, Fe-Si
	–0,11	–	–	6	Мелкодисперсное α-Fe (1–2 нм)
Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (65% мас.) и структуризацией в МП	–0,00	0,00	331	24	α-Fe
	0,19	0,02	209	58	Смесь фаз Fe-C, Fe-Si
	0,15	0,47	–	8	Мелкодисперсная смесь Fe-C, Fe-Si
	–0,10	–	–	10	Мелкодисперсное α-Fe (1–1,5 нм)
Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (65% мас.)	00,0	0,00	330	24	α-Fe
	0,19	0,02	209	59	Смесь фаз Fe-C, Fe-Si
	0,18	0,46	–	6	Мелкодисперсная смесь Fe-C, Fe-Si
	–0,10	–	–	11	Мелкодисперсное α-Fe (1–1,5 нм)

Образцы содержат близкий набор железосодержащих фаз, в то же время каждый образец является неоднородным по составу и включает как парамагнитные, так и магнитоупорядоченные фазы разной дисперсности.

2.3.3 Исследования с помощью ИК-спектроскопии

ИК-спектры аэрогелей, приготовленных по разным технологиям и в разных растворителях, показаны на рисунках 2.27 – 2.32, с внедрёнными нанотрубками – на рисунках 2.33 – 2.38. Отнесение полос поглощения для этих аэрогелей приведено в таблицах 2.15 и 2.16, соответственно.

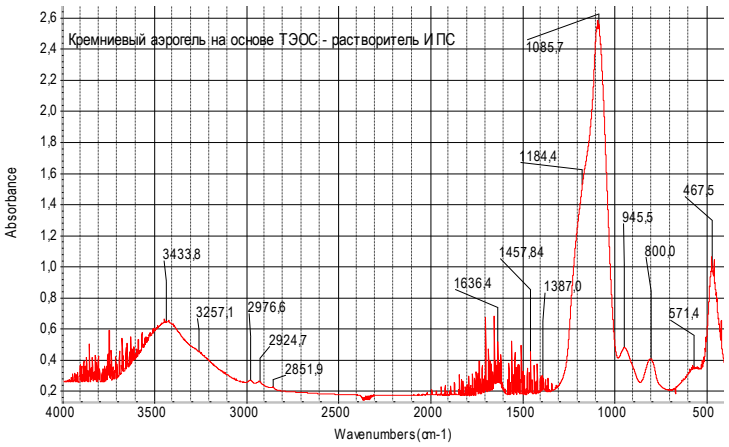


Рисунок 2.27 – ИК-спектр аэрогеля на основе тетраэтоксисилана. Растворитель – изопропиловый спирт

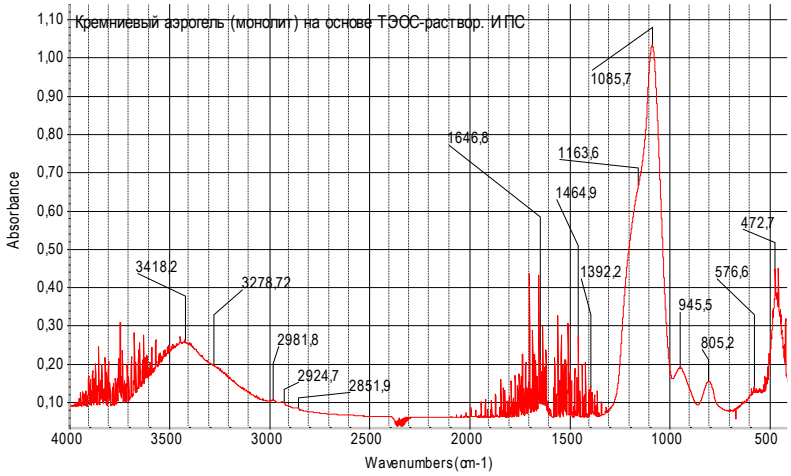


Рисунок 2.28 – ИК-спектр аэрогеля (монолиты) на основе тетраэтоксисилана. Растворитель – изопропиловый спирт

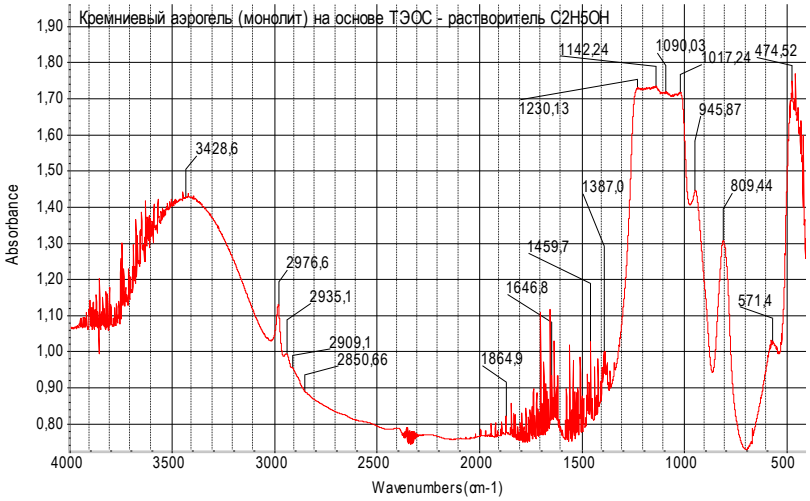


Рисунок 2.29 – ИК-спектр аэрогеля (монолиты) на основе тетраэтоксисилана. Растворитель – этанол



Рисунок 2.30 – ИК-спектр аэрогеля на основе тетраэтоксисилана. Масляно-эмульсионный метод

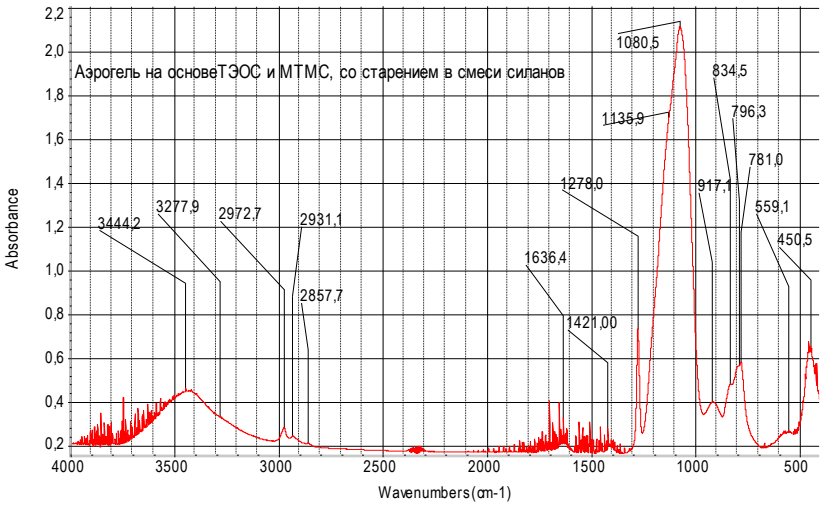


Рисунок 2.31 – ИК-спектр аэрогеля на основе ТЭОС и МТМС (метилтриметоксисилан) со старением в смеси силанов

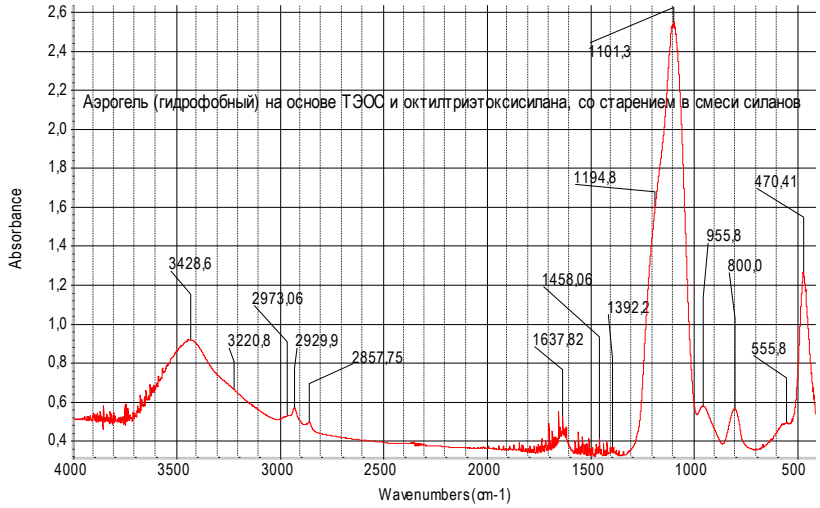


Рисунок 2.32 – ИК-спектр аэрогеля на основе ТЭОС и октилтриэтоксисилана, со старением в смеси силанов

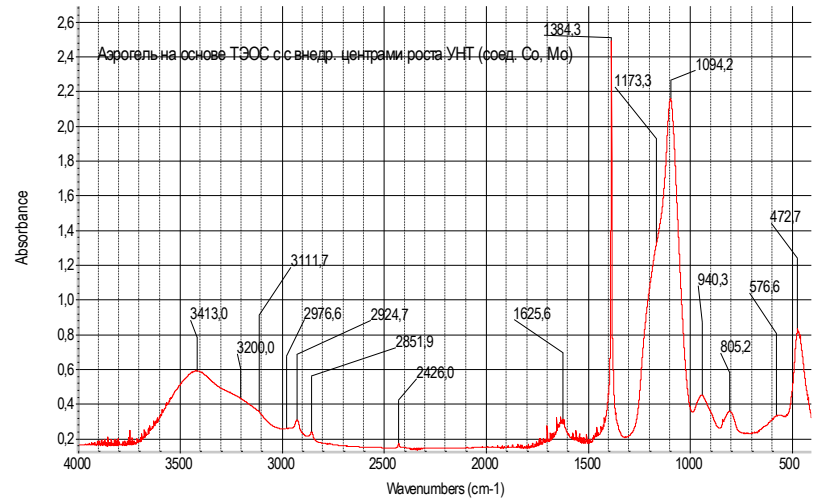


Рисунок 2.33 – Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными центрами роста – углеродными нанотрубками и соединениями Co и Mo

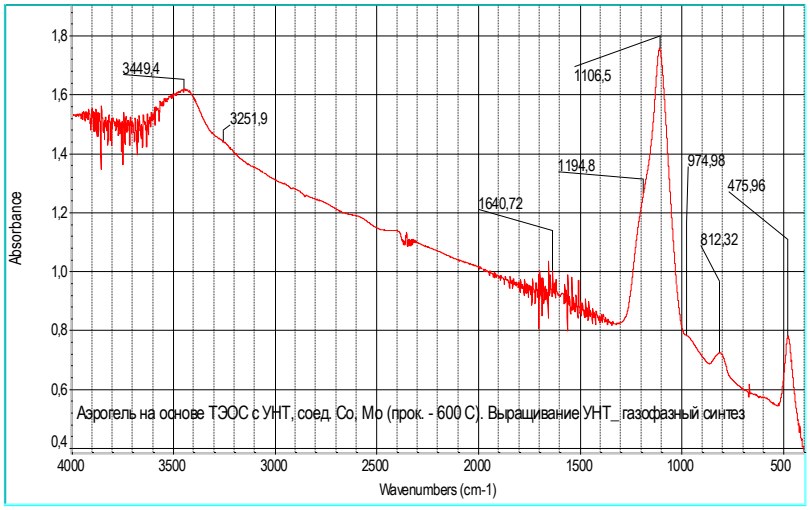


Рисунок 2.34 – Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными центрами роста – УНТ, соединениями Co и Mo, прокалкой при 600 °C. Выращивание УНТ с помощью газофазного синтеза

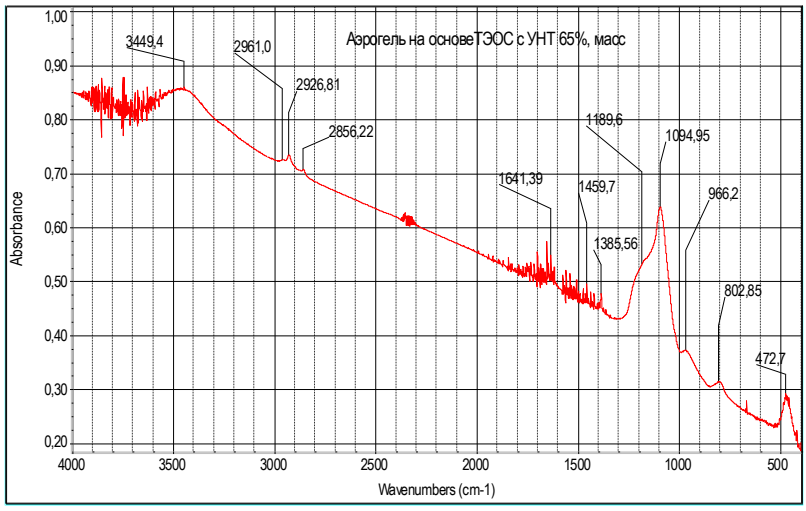


Рисунок 2.35 – Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (65% мас.)

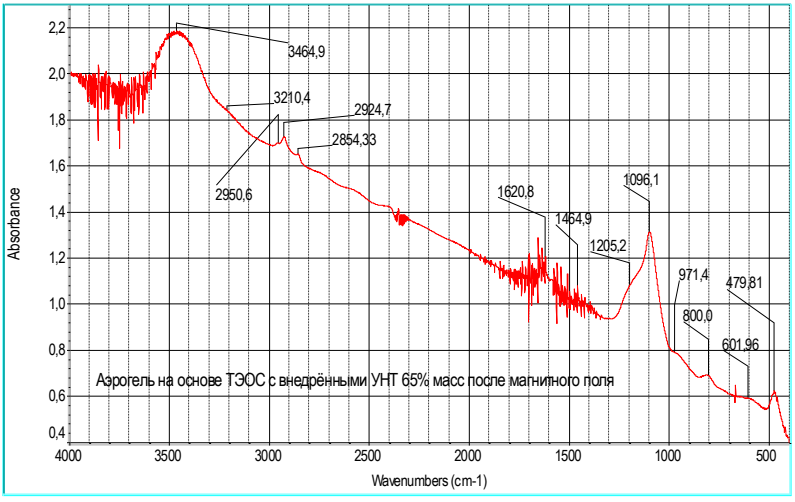


Рисунок 2.36 – Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (65% мас.) и структуризацией в магнитном поле соленоида

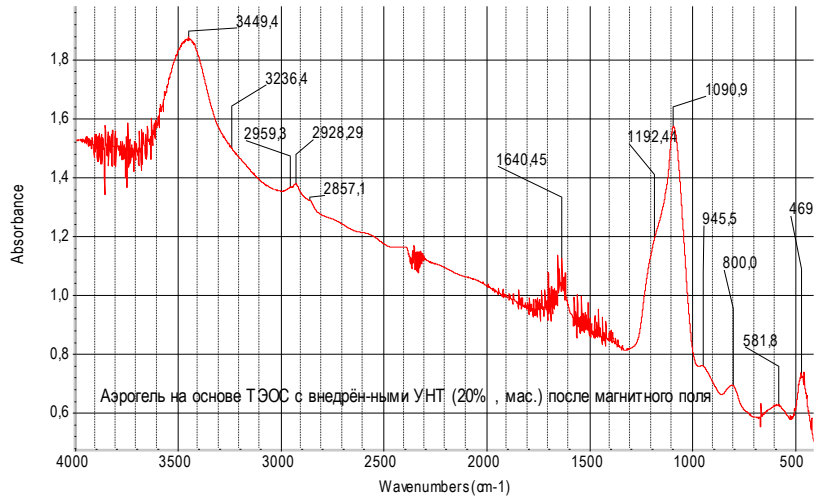


Рисунок 2.37 – ИК-спектр аэрогеля на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (20% мас.) и структуризацией в магнитном поле соленоида

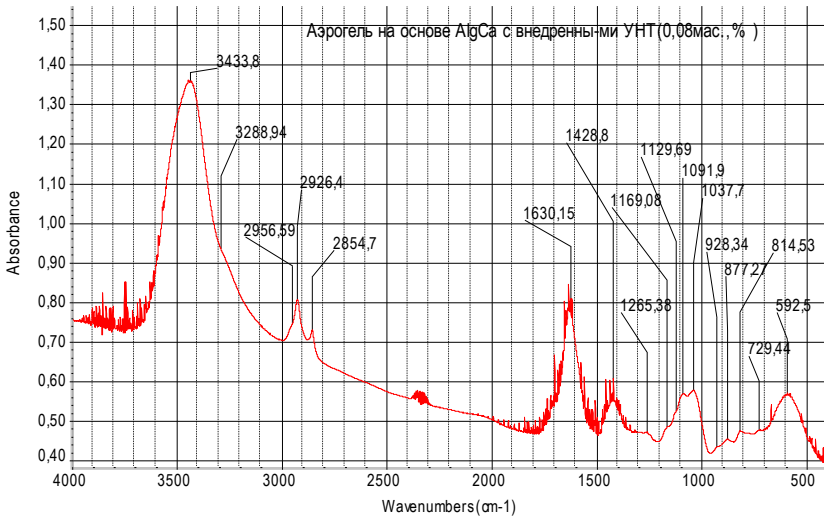


Рисунок 2.38 – ИК-спектр аэрогеля на основе альгината кальция с внедренными УНТ (0,08% мас.)

Таблица 2.15 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов аэрогелей, приготовленных по различным технологиям

Полосы поглощения, $см^{-1}$						Отнесение полос поглощения
Образцы						
1. Аэрогель на основе ТЭОС, раств-ль ИПС	2. Аэрогель (монолиты) на основе ТЭОС, раств-ль ИПС	3. Аэрогель (монолиты) на основе ТЭОС, раств-ль этанол	4. Аэрогель на основе ТЭОС. Масляно-эмульсион-ный метод	5. Аэрогель на основе ТЭОС и МТМС	6. Аэрогель на основе ТЭОС и октил триэтокси-силана	
1	2	3	4	5	6	7
3434	3418	3429	3429	3444	3429	Валентные колебания групп –ОН, связанных водородной связью

Продолжение таблицы 2.15

1	2	3	4	5	6	7
1636	1647	1647	1626	1636	1638	Деформационные колебания групп –OH
3257	3279	–	3216	3278	3221	Валентные колебания, групп –Si–OH
2977, 2925, 2852	2982, 2925, 2852	2977, 2935, 2851	2930, 2925, 2855	2973, 2931, 2858	2973, 2930, 2858	Валентные колебания C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$
1458, 1387	1465, 1392	1460, 1387	1401	1421, 1278	1458, 1392	Деформационные колебания C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$
–	–	2909	–	–	–	Валентные колебания C–H в группах $–CH_2$ цепочки $–CH_2–CH_2–CH_2–$
–	–	1865	–	–	–	Валентные колебания связей C=O в альдегидах или C=C в непредельных соединениях
–	–	1230	–	–	–	Валентные колебания, связи Si–O в группах –Si–O–R
1184, 1086	1164, 1086	1142, 1090, 1017	1176, 1096	1136, 1081	1195, 1101	Валентные колебания, связи Si–O в группах –Si–O–Si–
946, 800	946, 805	946, 809	950, 803	917, 834, 796, 781	955, 800	Деформационные колебания, связи Si–O в группах –Si–O–Si–O–
571, 468	577, 473	571, 475	556, 473	560, 450	556, 470	Деформационные колебания групп –Si–OH

Таблица 2.16 – Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах образцов аэрогелей с внедрёнными углеводородными нанотрубками

Полосы поглощения ($см^{-1}$) образцов кремниевых аэрогелей		Отнесение полос поглощения
1		2
7. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – УНТ и соединениями Co и Mo	8. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – УНТ, соединениями Co и Mo, прокалкой при 600 °C и выращиванием нанотрубок с помощью газофазного синтеза	
3413, 3200	3440, 3252	Валентные колебания групп –OH
1626, 576	1640	Деформационные колебания групп –OH
2977, 2925, 2852	–	Валентные колебания связей –C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи
1384	–	Наложение полос деформационных колебаний связей –C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи и валентных колебаний связей –N–O– в группах NO_3^-
2426	–	Природа полосы не определена
1173, 1094	1195, 1106	Валентные колебания, связи –Si–O– и –Si–O–Si–
940, 805	977, 821	Деформационные колебания связей связи –Si–O– и –Si–O–Si–
473	467	Деформационные колебания групп –Si–OH
9. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными углеродными нанотрубками (65% мас.)	10. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными углеродными нанотрубками (65% мас.) с проведением процесса их структуризации в магнитном поле соленоида	
3449	3465, 3210	Валентные колебания групп –OH
1641	1621	Деформационные колебания групп –OH

Продолжение таблицы 2.16

1		2
2961, 2927, 2856	2951, 2925, 2854	Валентные колебания связей –C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи в предельных углеводородах
1460, 1386	1465	Деформационные колебания связей –C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи в предельных углеводородах
1190, 1095	1205, 1096	Валентные колебания, связи –Si–O– и –Si–O–Si–
966, 802	971, 800	Деформационные колебания связей связи –Si–O– и –Si–O–Si–
473	602, 480	Деформационные колебания групп –Si–OH
11. Аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными углеводородными нанотрубками (20% мас.) после магнитного поля	12. Аэрогель на основе альгината кальция с внедренными углеводородными нанотрубками (0,08% мас.)	
3449, 3236	3434, 3289	Валентные колебания групп –OH
1640	1630	Деформационные колебания групп –OH
2959, 2928, 2857	2956, 2926, 2855	Валентные колебания связей –C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи
–	729	Деформационные колебания связей –C–H в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи
–	1429	Валентные колебания $–CO_3^{2–}$ в карбонатах кальция
1182, 1091	1169, 1130	Валентные колебания, относящиеся к связям –Si–O–
945, 800	928, 877, 815	Деформационные колебания, относящиеся к связям –Si–O– (и Al–O для образца с AlgCa)
–	1092, 1038	Валентные колебания Al–O
582	592	Деформационные колебания групп –Si–OH
470	–	Возможно, валентные колебания связи Fe–C, Fe–Si
–	1265	Природа полосы поглощения не определена. Возможно, она относится к группе –Si–O

Образцы аэрогелей, приготовленных по разной технологии (рисунки 2.27 – 2.32) демонстрируют близкие ИК-спектры. Отсутствие полосы поглощения в области 3250–3280 $см^{-1}$, присутствие дополнительных полос поглощения 2909, 1865, 1230 $см^{-1}$ (образец 3) и отличия полос поглощения для образцов 1–6 в области 1000–1200 $см^{-1}$ можно связать с различной степенью гидролиза и конденсации.

ИК-спектроскопия показала, что в образцах 1–7, 9–12, (рисунки 2.27 – 2.38, таблицы 2.15, 2.16) в процессе гидролиза не все этокси-группы замещаются в тетраэтоксисилане, на что указывает присутствие в спектрах полос поглощения отвечающих валентным и деформационным колебаниям связей –С–Н в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи в предельных углеводородах. Исходя из интенсивности полос, можно полагать, что речь может идти, скорее всего, только об одной-двух этокси-группах.

В тоже время, в случае образца 8, отсутствие полос поглощения, связанных с валентными и деформационными колебаниями связей –С–Н в группах $–CH_2$, $–CH_3$ углеводородной цепи, напротив, свидетельствует о полноте протекания гидролиза тетраэтоксисилана.

2.3.4 Исследования с помощью электронной микроскопии

С помощью электронной микроскопии в режимах «пропускание» и «отражение» проведено исследование образцов аэрогелей. В режиме «отражение» (сканирующая электронная микроскопия) были получены изображения с различных точек поверхности образцов аэрогелей, а также их срезов.

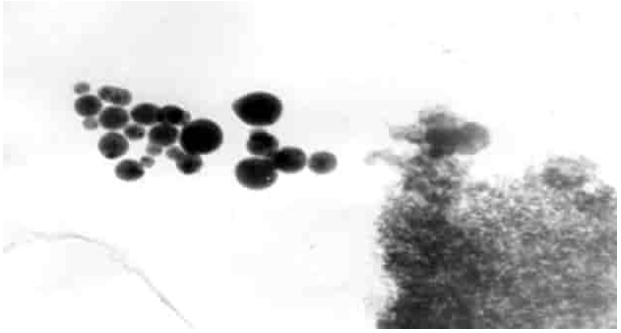
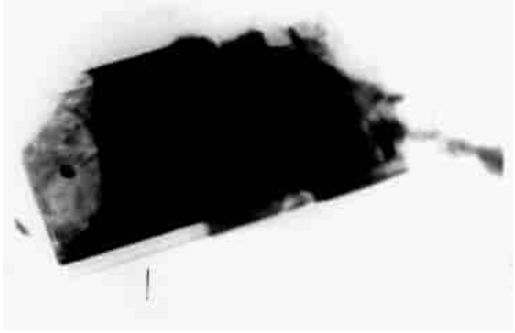
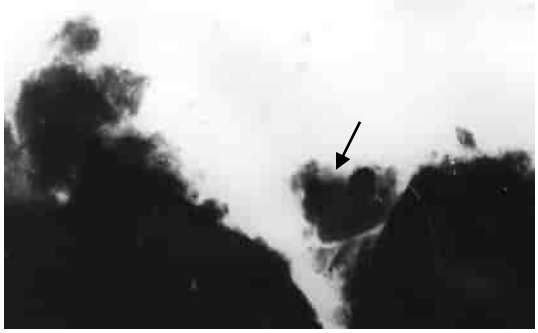
2.3.4.1 Просвечивающая электронная микроскопия

В таблице 2.17 приведены данные для аэрогелей, синтезированных по различным методикам.

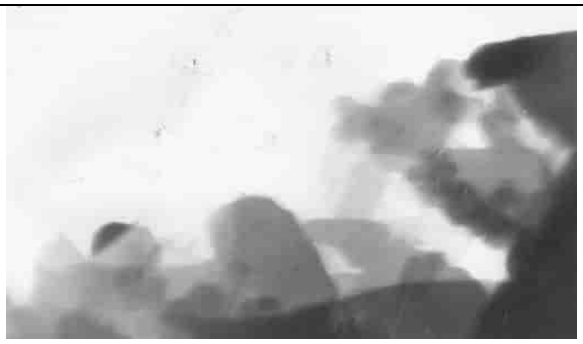
Таблица 2.17 – Микрофотографии образцов 1–6 аэрогелей, приготовленных по различной технологии и их описание

Микрофотография образца и описание	
1. Аэрогель на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт	
 Агрегат из мелких плотных частиц размером 3–4 нм. Увеличение 24000 раз	 Агрегаты из частиц пластинчатого типа с минимальными размерами 20–50 нм. Увеличение 24000 раз

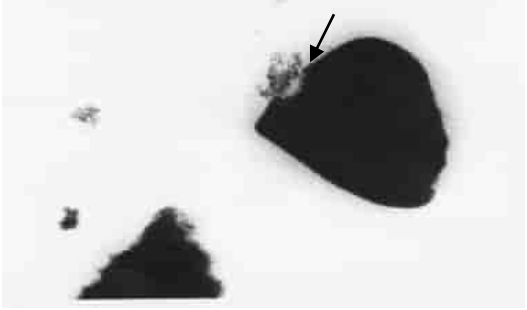
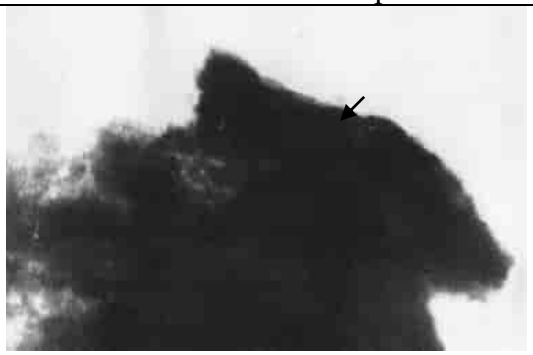
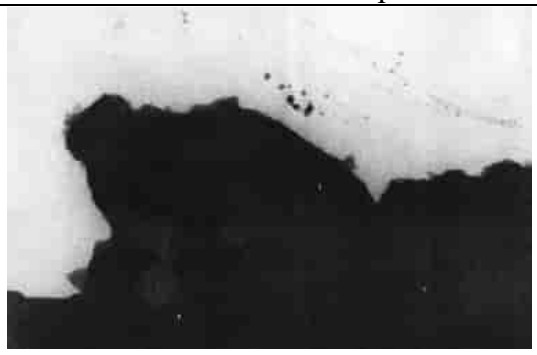
Продолжение таблицы 2.17

 Скопление частиц округлой формы диаметром 40–120 нм. Увеличение 24000 раз	 Многослойный агрегат, состоящий из плёнок свернутых в цилиндр диаметром ~ 3000 нм. Увеличение 4400 раз
2. Аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт	
 Агрегаты, состоящие из частиц размером 4–10 нм. Увеличение 24000 раз	 Плотная частица, дающая электронную дифракцию. Увеличение 12000 раз
 Полупрозрачные плоские частицы, возможно с загибом по краям. Увеличение 12000 раз	 Агрегаты из полупрозрачных плёнок, возможно, с загибом по краям и цилиндрической формой. Увеличение 12000 раз
3. Аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана, растворитель этанол	
 Плотные агрегаты, составленные из частиц с размерами 4–10 нм. Увеличение 12000 раз	 Агрегаты из пленок с загнутыми краями. Увеличение 8200 раз

Продолжение таблицы 2.17

 Как минимум две фазы. Одна – полупрозрачные крупные частицы, другая – мелкие плотные частицы, находится на поверхности первой. Увеличение 12000 раз	 Скопление крупных пластинчатых полупрозрачных частиц. Размеры частиц в интервале 100–500 нм. Увеличение 12000 раз
4. Аэрогель на основе ТЭОС, полученный масляно-эмульсионным методом	
 Обширные плотные агрегаты, по краям которых видны плотные частицы размером 4–10 нм. Увеличение 12000 раз	 Небольшие скопления частиц округлой формы размером от 10–30 до 60 нм. Увеличение 12000 раз
 Частицы 80–90 нм. Микродифракция даёт два слабых диффузионных кольца. Увеличение 12000 раз	
5. Аэрогель на основе ТЭОС и метилтриметоксисилана, со старением в смеси силанов	
 Агрегаты, состоящие из крупных (плотных) ~ до 15 нм частиц. По краям присутствуют мелкие частицы до 8 нм. Увеличение 24000 раза	 Скопление небольших агрегатов, состоящих из частиц размером 1–20 нм. Увеличение 24000 раза

Продолжение таблицы 2.17

 Плотный агрегат микронных размеров. По левому краю наблюдается скопление частиц размером ~ 10 нм. Увеличение 24000 раз	
6. Аэрогель на основе тетраэтоксисилана и октилтриэтоксисилана, со старением в смеси силанов	
 Агрегаты, состоящие из частиц размером 8–20 нм. Верхний агрегат содержит частицы 8–10 нм, нижний – 15–20 нм. Увеличение 24000 раз	 Агрегаты состоящие из частиц размером 6–8, 15–40 нм, полупрозрачные частицы (пленки) микронных размеров. Увеличение 24000 раз
 Плотный агрегат, по краям присутствуют частицы ~ 8 нм, полупрозрачные пленки (возможно, загнутые). Увеличение 24000 раз	 Крупный плотный агрегат микронных размеров и небольшое скопление плотных сферических частиц размером 20–50 нм. Увеличение 24000 раз

Образец 1 (таблица 2.17) включает агрегаты, составленные из мелких плотных частиц размером 3–4 нм. Для некоторых агрегатов характерно «блочное» строение. Кроме того, в образце присутствуют полупрозрачные частицы пластинчатого типа с минимальными размерами от 20–50 нм до микронов. Обнаружены аморфные шарики диаметром 40–120 нм и плотная пластина с муаром, свернутая в (трубку) цилиндр диаметром около 3 мкм, верхний слой трубки тонкий, почти прозрачный.

Образец 2 (таблица 2.17) представлен «блочными» агрегатами, составленными из частиц размером 3–10 нм. В образце присутствуют плотные частицы пластинчатого типа, микродифракционная картина от которых представлена рядами рефлексов, а также эластичные тонкие пленки с загибами, чья микродифракционная картина показывает рефлексы, располагающиеся по гексагональному мотиву. Обнаружен агрегат из пленок с загнутыми краями, сворачивающимися в трубки (цилиндры).

Образцы 3, 5, 6 (таблица 2.17) включают «блочные» агрегаты, составленные из мелких плотных частиц, размером от 3–4 нм до 10 нм (образец 5) и до 15–20 нм (образцы 5, 6). В образцах присутствуют частицы различного типа, от которых можно получить микродифракционную картину. Обнаружены агрегаты из частиц пластинчатого типа с загнутыми краями (образцы 3, 5). В образце 3 имеются агрегаты из полупрозрачных частиц пластинчатого типа с минимальными размерами от 100–200 нм и более. Микродифракционная картина от этого участка показывает рефлексы, располагающиеся по искаженному гексагональному мотиву. В образце 6 наблюдаются плотные агрегаты микронных размеров и плёнки. Микродифракционная картина от плёнок образца 3 представлена рядами рефлексов. В образце 3 обнаруживаются и полупрозрачные частицы, на которых находятся более плотные мелкие. Микродифракционная картина от этого участка показывает рефлексы, располагающиеся по кольцам. В образцах 3, 6 имеют место агрегаты, по краю которых наблюдаются тонкие эластичные пленки. Микродифракция также показывает сплошные кольца.

В образце 4 (таблица 2.17) присутствуют обширные плотные агрегаты, по краям которых видны плотные частицы размером от 4 до 10 нм. Кроме того, в образце встречаются небольшие скопления частиц округлой формы размером от 10 до 60 нм и более крупные до 80–90 нм. Микродифракция от таких частиц показывает два слабых диффузионных кольца.

В таблице 2.18 приведены данные по аэрогелям с внедренными УНТ.

Таблица 2.18 – Микрофотографии образцов аэрогелей с внедренными углеводородными нанотрубками

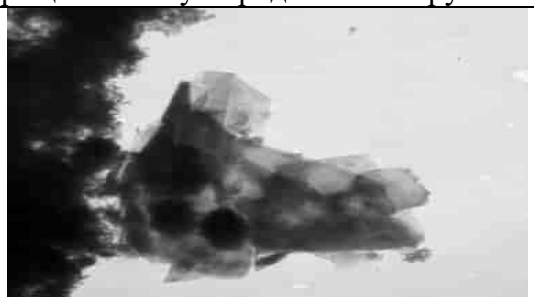
Микрофотография образца	
7. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста углеродными нанотрубками и соединениями Co и Mo	
 Обширные плотные агрегаты, составленные из мелких частиц. Увеличение 24000 раз	 Агрегат, по краям которого наблюдаются частицы от 10 нм. Микродифракция отвечает смеси $Mo_3O_8 \cdot H_2O$ (ASTM 21-574), $CoMoO_6 \cdot 0{,}9H_2O$ (ASTM 14-86), CoSi (ASTM 8-362), Co_2Si (ASTM 4-847), $Mo_{0,42}C_{0,58}$ (ASTM, 36-863). Увеличение 24000 раз

Продолжение таблицы 2.18

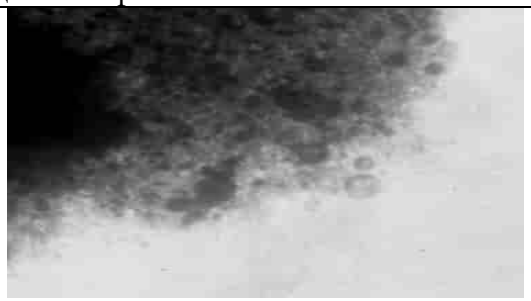


Агрегат из полупрозрачных пленок с загнутыми краями. Увеличение 12000 раз

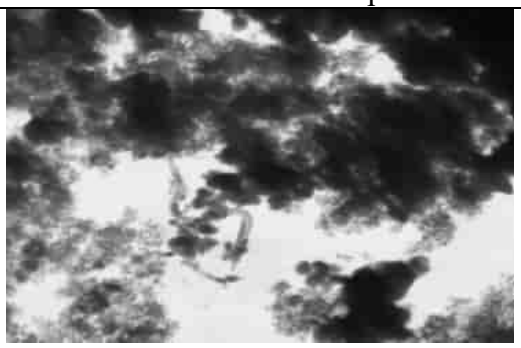
8. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста углеродными нанотрубками, соединениями Co и Mo, термообработкой при 600 °C и выращиванием углеродных нанотрубок с помощью газофазного синтеза



Полупрозрачные пленки, микродифракция отвечает фазам Mo_3Si (ASTM 4-814) и $MoSi_2$ (ASTM 17-917). Увеличение 12000 раз



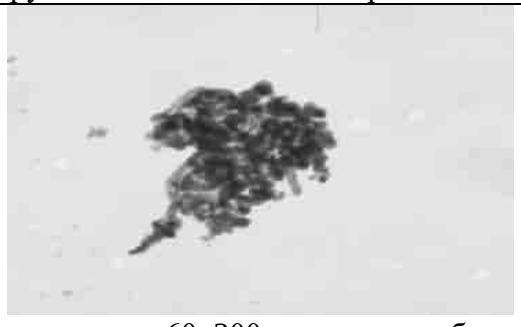
На агрегатах из мелких частиц наблюдаются полупрозрачные сферы. Увеличение 24000 раз





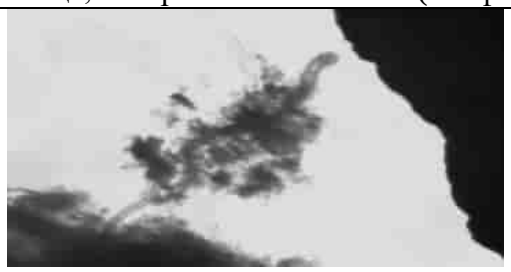
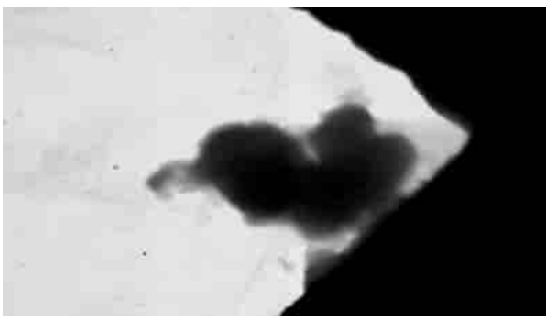
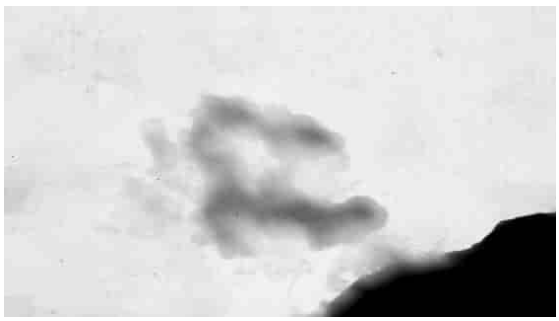
Агрегаты из частиц размером ~ 10 нм; плотные агрегаты из частиц округлой формы размером до 100 нм и свёрнутые нанотрубки. Увеличение 24000 раз



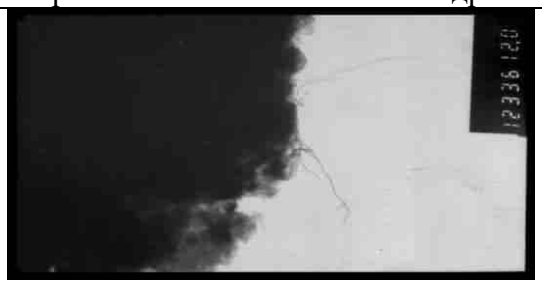
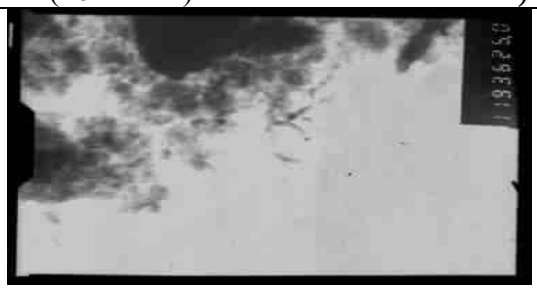
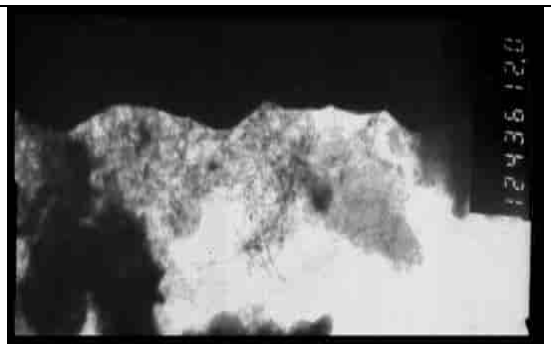
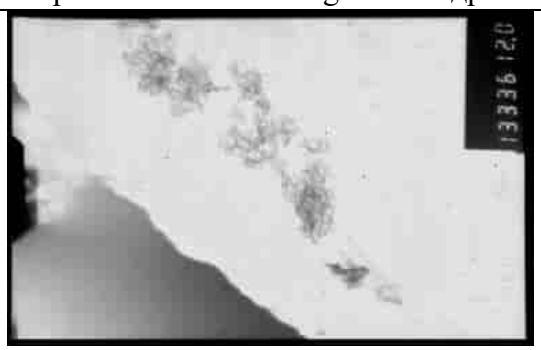
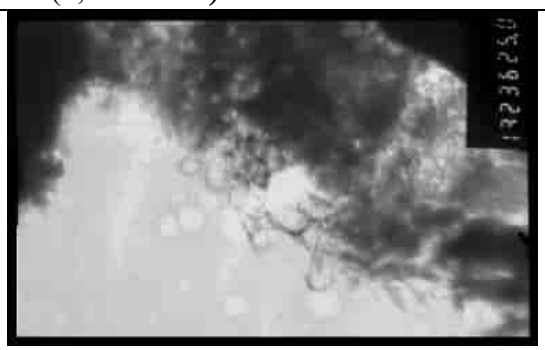
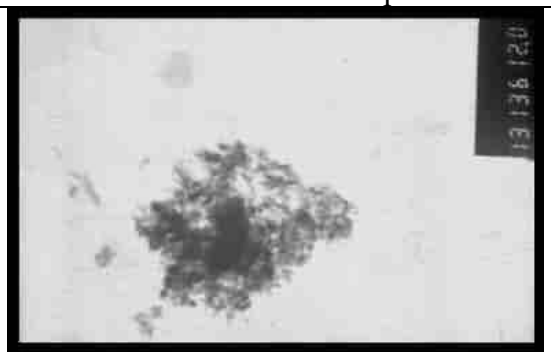
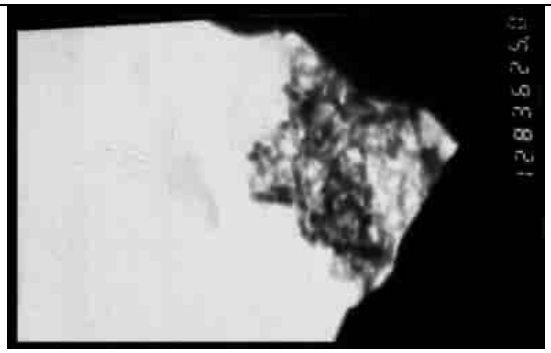


Агрегаты из плотных частиц округлой формы размером 60–300 нм и нанотрубок ~ 100 нм. Микродифракция отвечает смеси фаз C (ASTM 26-1080), CoOOH (ASTM 26-480), MoO_2 (ASTM 32-671). Увеличение 24000 раз

Продолжение таблицы 2.18

9. Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (65% мас.)
 а  б Тонкие эластичные трубки (возможно, кремниевые) диаметром 10-50 нм (а); нанотрубки больших (до 150 нм) размеров (б). Микродифракция даёт диффузные кольца, которые относятся к С (клифтонит) (ASTM, 34-567). Увеличение 24000 раз
 а  б Трубки диаметром 20–200 нм и крупные плотные частицы размером до 200 нм (а); агрегат из полупрозрачных эластичных пленок, микродифракция даёт рефлексы, расположенные по гексагональному мотиву, что соответствует С (ASTM 26-1080) (б). Увеличение 24000 раз
10. Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ 65% мас. и проведением процесса структуризации в магнитном поле
  Агрегаты, составленные из мелких плотных частиц размером около 10 нм и трубочек диаметра 25–40 нм. Увеличение 24000 раз
  Полупрозрачные частицы пластинчатого типа. Увеличение 12000 раз

Продолжение таблицы 2.18

11. Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (20% мас.) после магнитного поля)	
 Длинные тонкие трубки диаметром 20–30 нм. Увеличение 12000 раз	 Длинные «эластичные» трубочки диаметром 20–40 нм. Увеличение 25000 раз
 Трубочки диаметром 20–50 нм вместе с фоновыми частицами. Увеличение 12000 раз	 Мелкие трубочки диаметром 40–80 нм, крупная диаметром 170 нм. Увеличение 12000 раз
12. Аэрогель на основе AlgCa с внедренными УНТ (0,08% мас.)	
 Длинные «эластичные» трубки, свернутые в «клубки-скопления». Увеличение 12000 раз	 Длинные «эластичные» трубки диаметром 20 нм. Увеличение 24000 раз
 Агрегат, по краям которого располагаются трубочки. Увеличение 12000 раз	 «Эластичные», свернутые в клубки образования, возможно нанотрубки. Увеличение 24000 раз

Продолжение таблицы 2.18

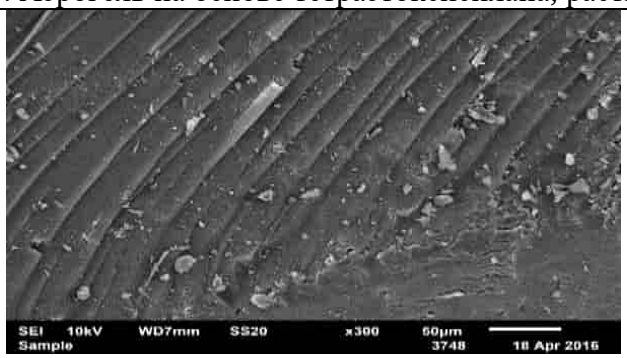
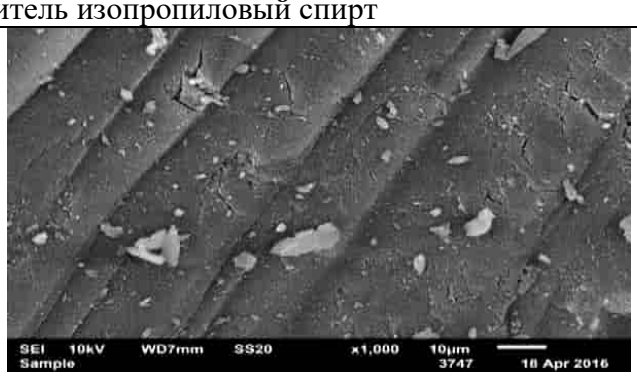
 Крупные полупрозрачные и плотные образования из пластинок, пленок и нанотрубок. Увеличение 24000 раз

В образцах 7–12 (таблица 2.18) присутствуют агрегаты различной формы и размеров. Они могут быть крупными (образцы 7–9), полупрозрачными (образец 10), сферическими (образцы 7, 8). В образцах присутствуют нанотрубки различных форм и размеров. В образцах 11 и 12 в виде фона присутствуют обширные скопления, составленные из полупрозрачных и плотных частиц округлой формы размером 5–10 нм. Для образца 11 характерно присутствие тонких длинных нанотрубок с диаметром преимущественно от 10–50 нм и реже – 100 нм. В образце 12, также присутствуют плотные широкие образования диаметром до 150 нм, составляющие отдельные «клубки-скопления» и крупные «трубки» – спрессованные пленки-пластинки.

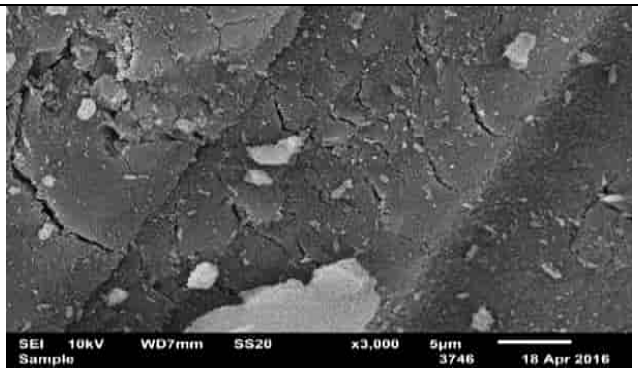
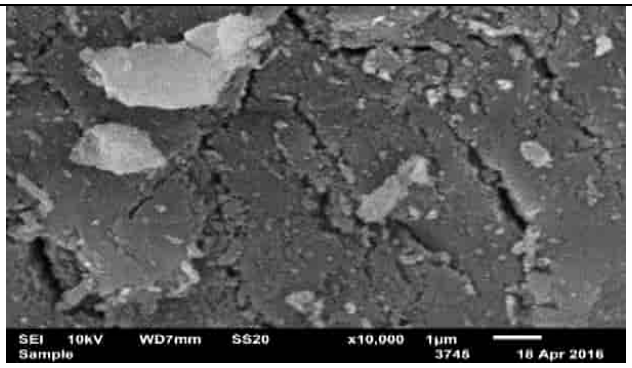
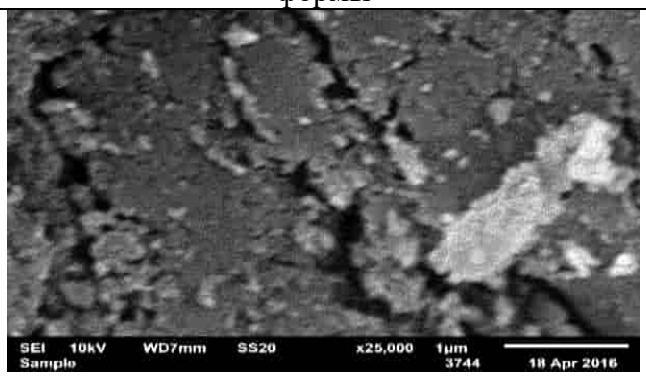
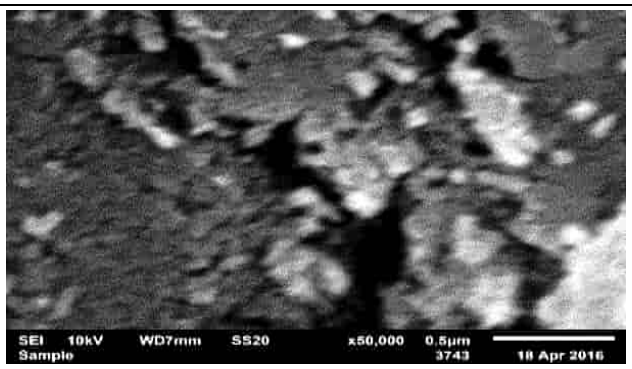
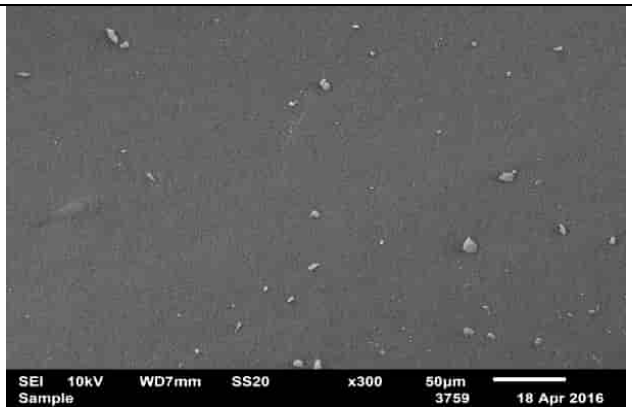
2.3.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

В таблицах 2.19, 2.20 приведены микрофотографии образцов аэрогелей, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, и их описание.

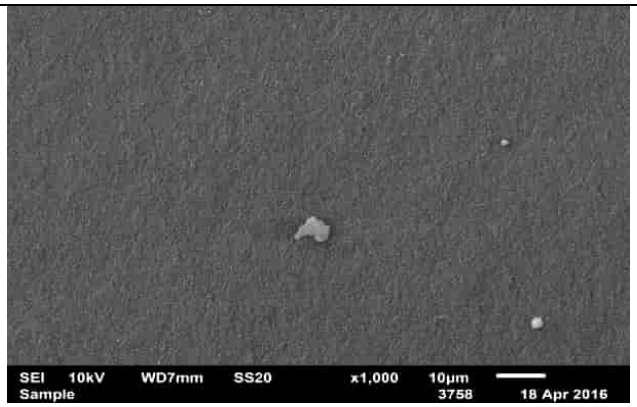
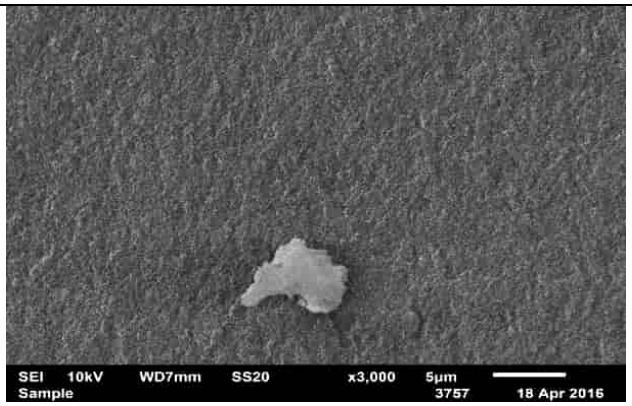
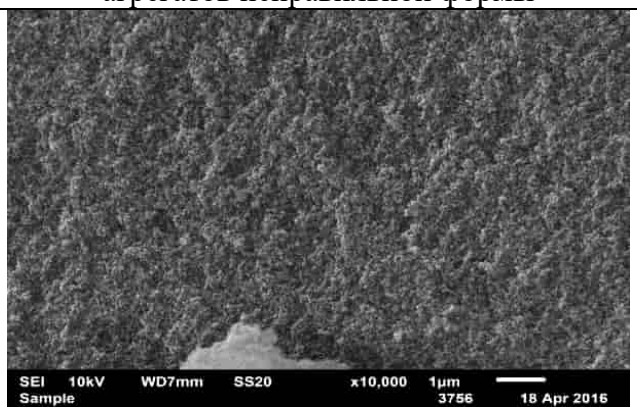
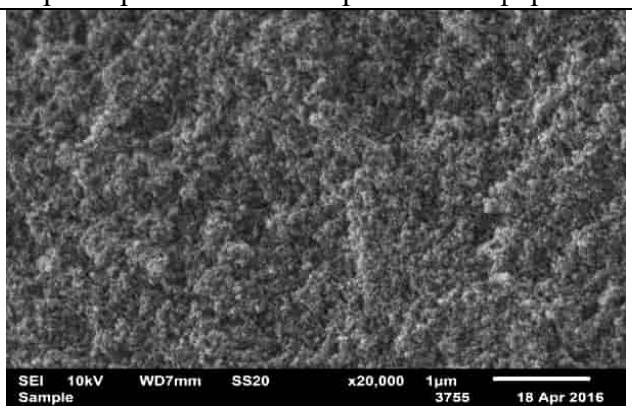
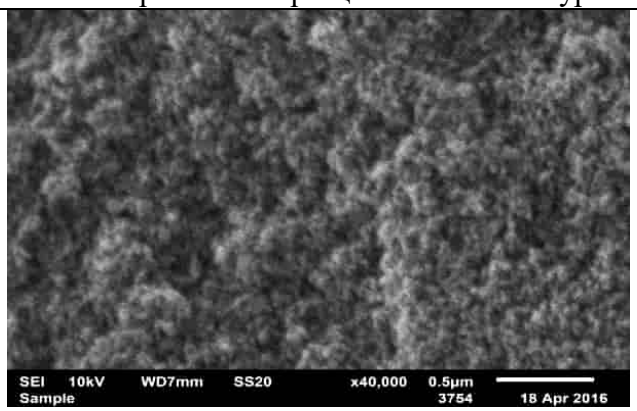
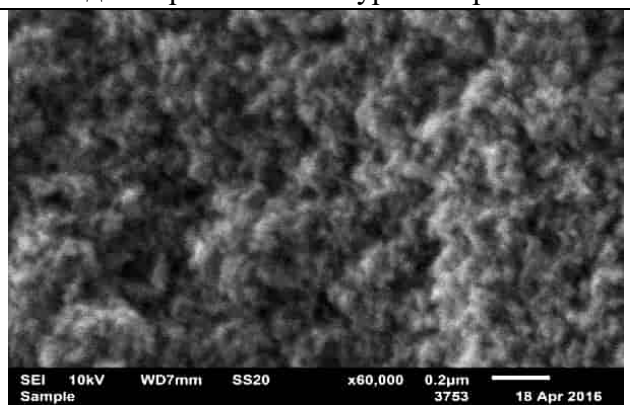
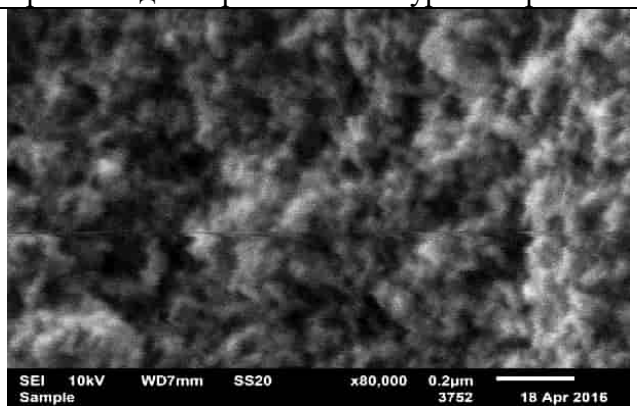
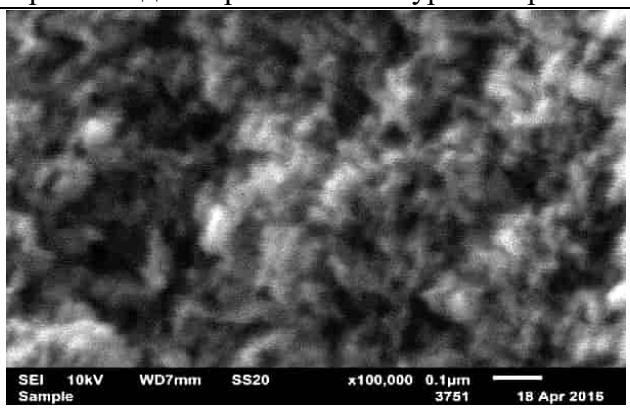
Таблица 2.19 – Микрофотографии образцов 1–6 аэрогелей, приготовленных по различной технологии, и их описание

Микрофотография образца	
1. Аэрогель на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт	
 Видна текстура поверхности в виде борозд. Возможно, это плоскости заходящие друг на друга. На поверхности образца также присутствуют мелкие агрегаты	 Видна текстура поверхности в виде борозд. Возможно, это плоскости, заходящие друг на друга. На поверхности образца также присутствуют мелкие агрегаты

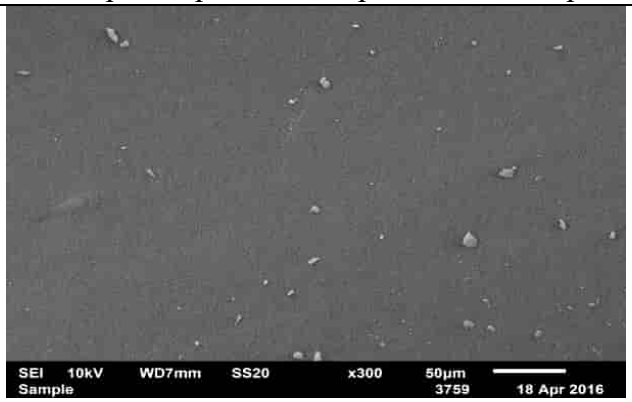
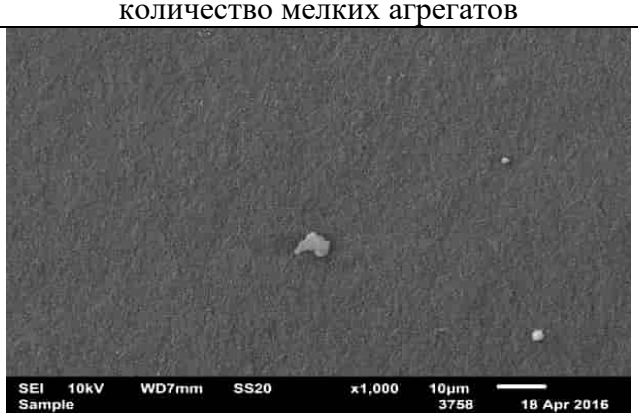
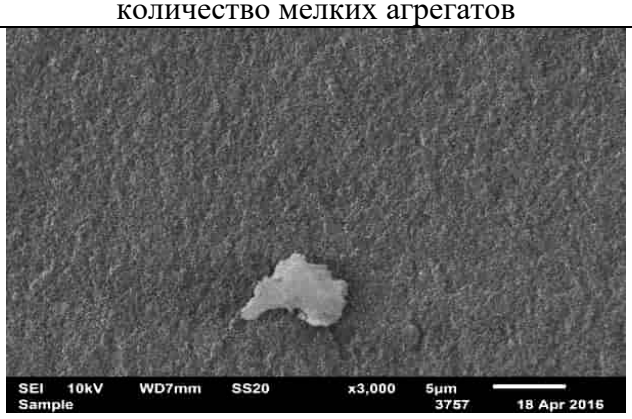
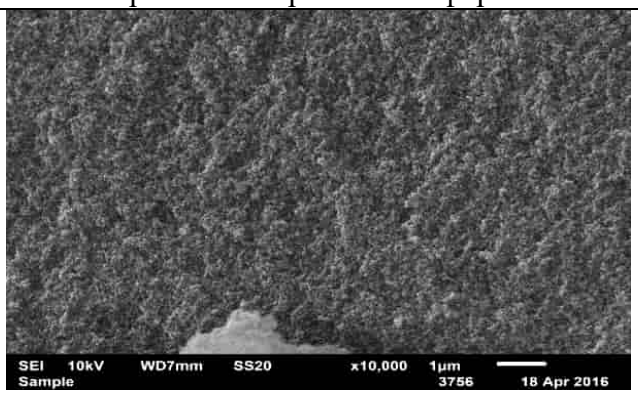
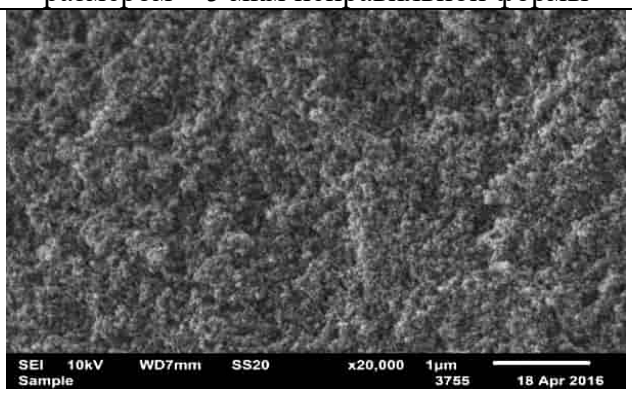
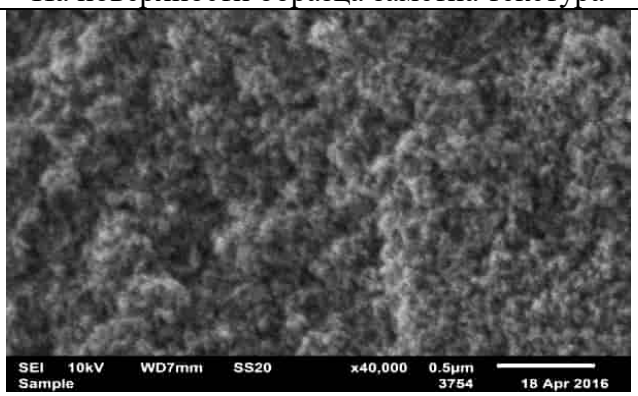
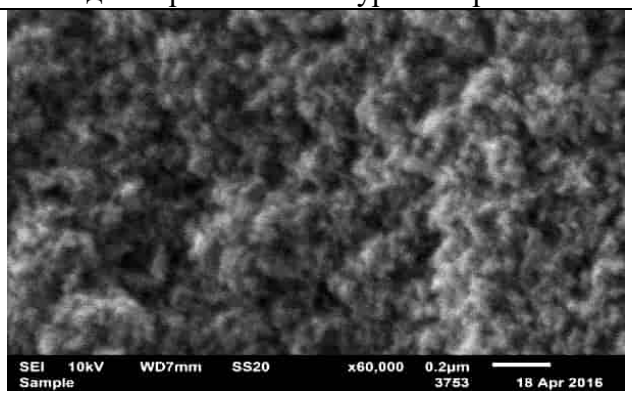
Продолжение таблицы 2.19

 Видна текстура поверхности в виде борозд. Возможно, это плоскости, заходящие друг на друга. Кроме того, на поверхности образца присутствуют мелкие агрегаты неправильной формы	 Заметен пористый характер поверхности образца. На поверхности присутствуют агрегаты неправильной формы размером от долей до нескольких мкм с неразрешённой текстурой.
 Поверхность образца имеет пористый характер. На поверхности присутствуют мелкие агрегаты неправильной формы размером от долей до нескольких мкм с неразрешённой текстурой	 Поверхность образца носит пористый характер. На поверхности присутствуют мелкие агрегаты неправильной формы размером от долей до нескольких мкм с неразрешённой текстурой
2. Аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана, растворитель изопропиловый спирт	
 Поверхность образца без заметной текстуры. На поверхности присутствует небольшое количество мелких агрегатов неправильной формы	 Поверхность образца без заметной текстуры. На поверхности присутствует небольшое количество мелких агрегатов неправильной формы

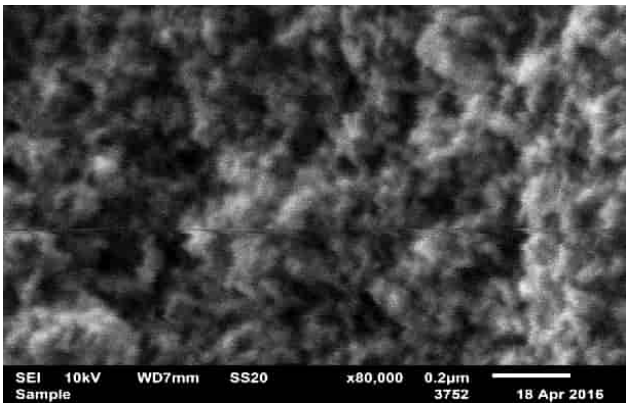
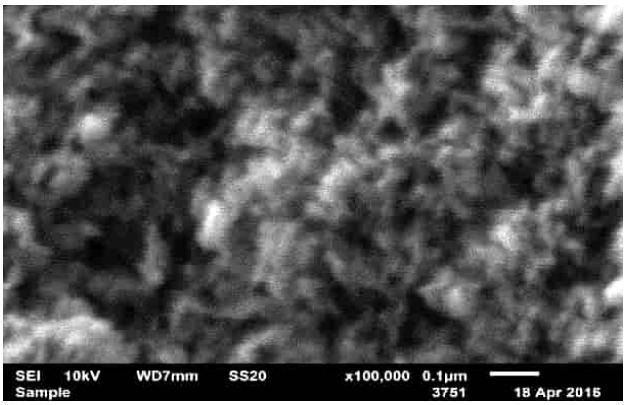
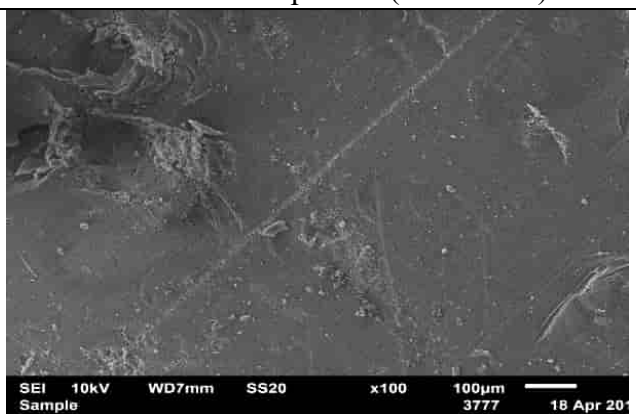
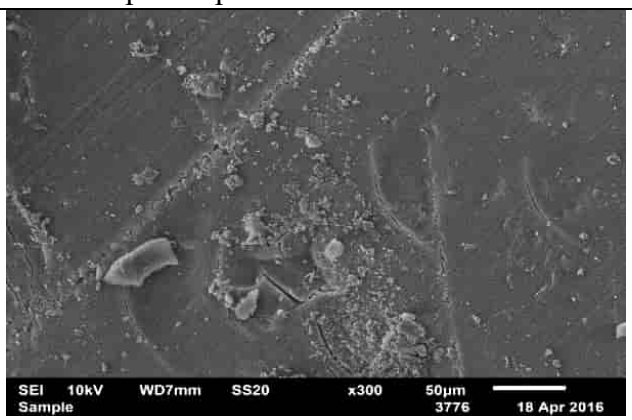
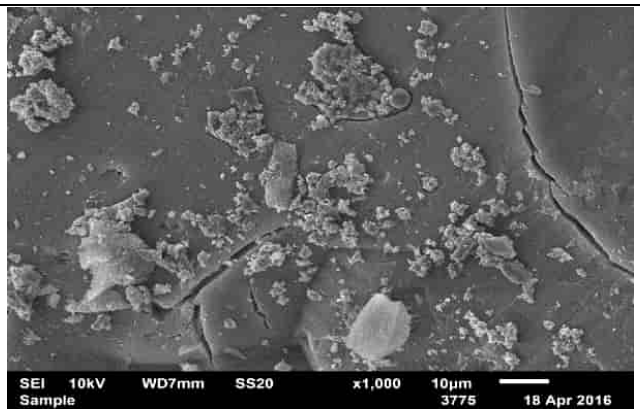
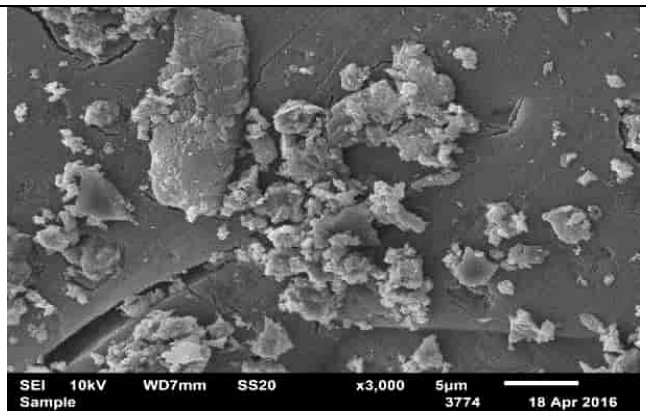
Продолжение таблицы 2.19

 Поверхность образца без заметной текстуры. Присутствует небольшое количество мелких агрегатов неправильной формы	 На поверхности образца стала проявляться зернистая текстура. Присутствует агрегат размером ~ 5 мкм неправильной формы
 На поверхности образца заметна текстура	 Видна зернистая текстура поверхности
 Хорошо видна зернистая текстура поверхности	 Хорошо видна зернистая текстура поверхности
 Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца.	 Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца. Размер зерен – сотые доли мкм

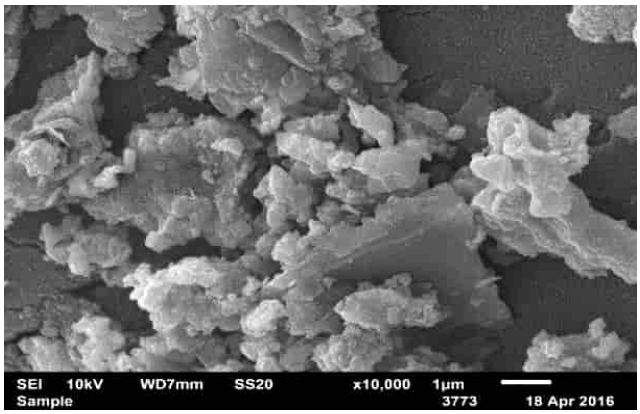
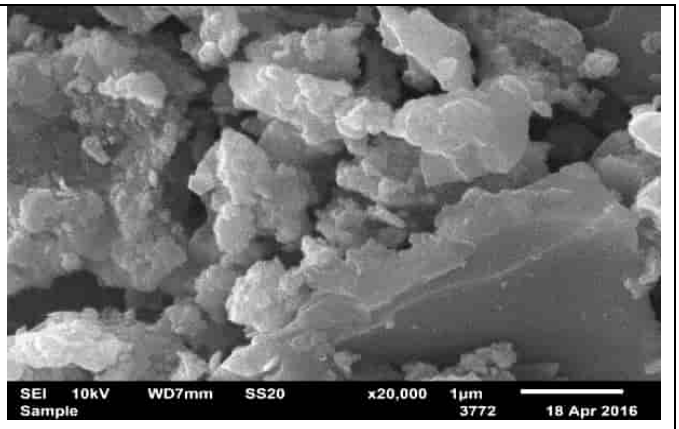
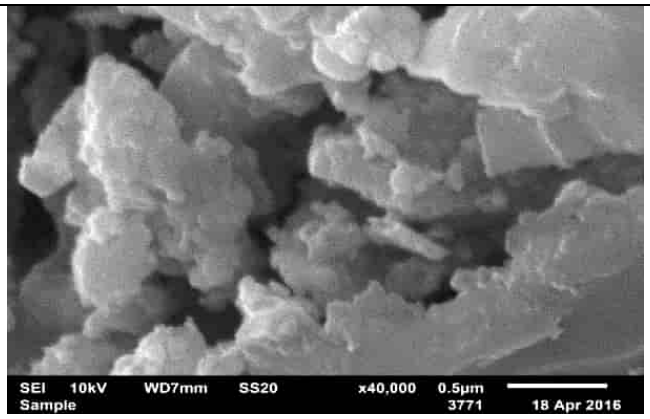
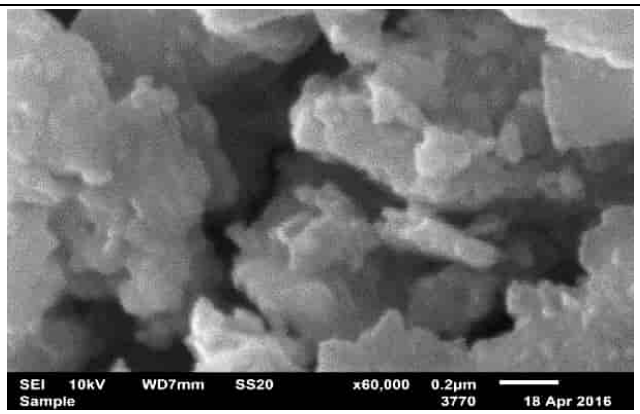
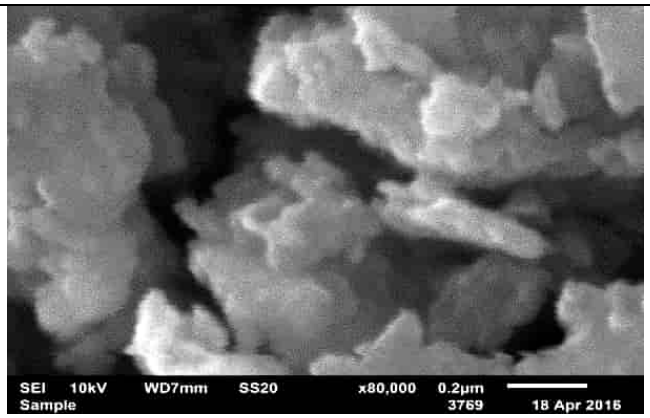
Продолжение таблицы 2.179

2. Аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана – растворитель изопропиловый спирт	
 Поверхность образца без заметной текстуры. На поверхности присутствует небольшое количество мелких агрегатов	 Поверхность образца без заметной текстуры. На поверхности присутствует небольшое количество мелких агрегатов
 Поверхность образца без заметной текстуры. Присутствует небольшое количество мелких агрегатов неправильной формы	 На поверхности образца стала проявляться зернистая текстура. Присутствует агрегат размером ~ 5 мкм неправильной формы
 На поверхности образца заметна текстура	 Видна зернистая текстура поверхности
 Хорошо видна зернистая текстура поверхности	 Хорошо видна зернистая текстура поверхности

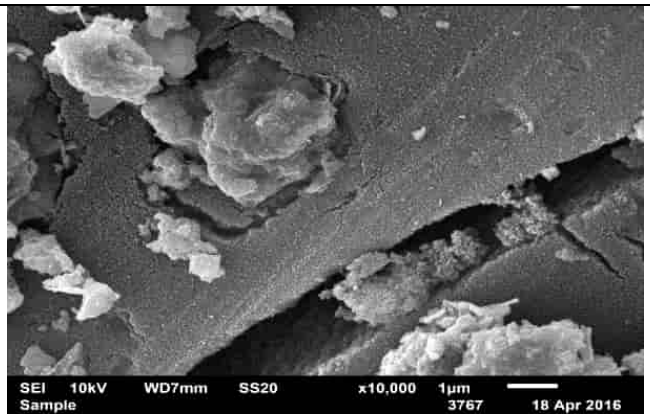
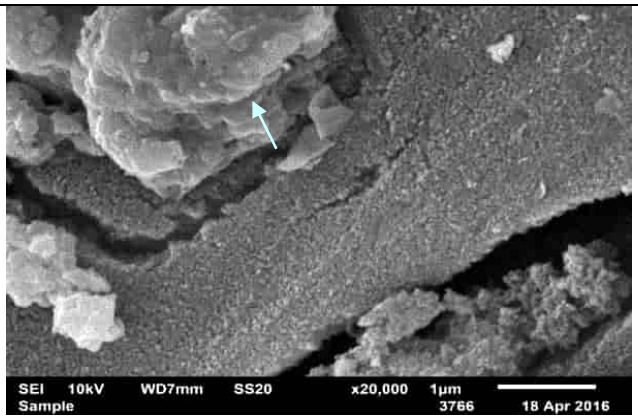
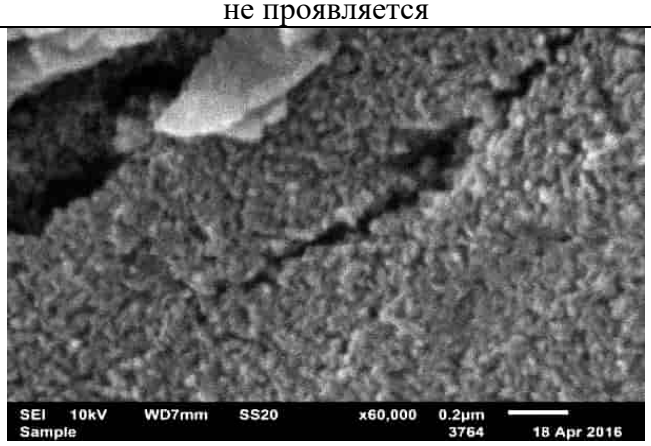
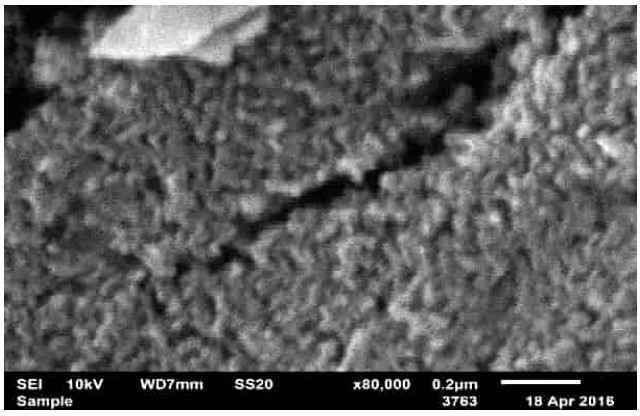
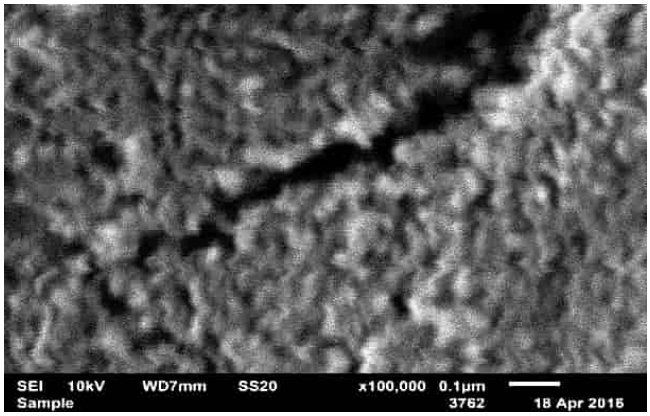
Продолжение таблицы 2.19

	
Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца	Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца. Размер зерен – сотые доли мкм
3. Аэрогель (монолиты) на основе ТЭОС – растворитель этанол	
	
Область 1. Поверхность образца обладает заметным рельефом. На поверхности присутствуют мелкие агрегаты неправильной формы	Область 1. Поверхность образца обладает заметным рельефом. На поверхности присутствует значительное количество мелких агрегатов неправильной формы
	
Область 1. Поверхность образца гладкая, но обладает заметным рельефом. На поверхности присутствует значительное количество мелких агрегатов неправильной формы	Область 1. Поверхность образца гладкая, но обладает заметным рельефом. На поверхности присутствует значительное количество мелких агрегатов неправильной формы

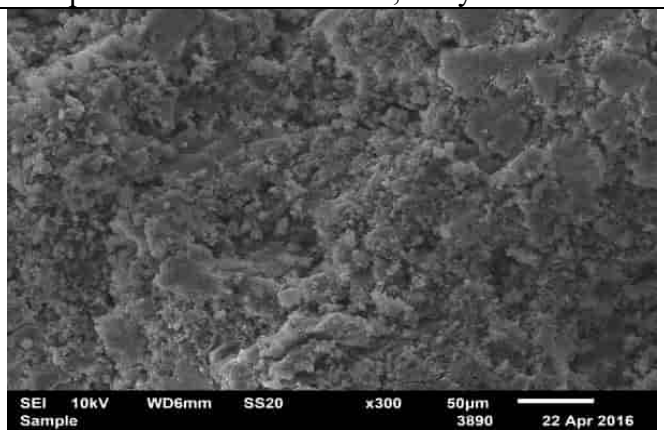
Продолжение таблицы 2.19

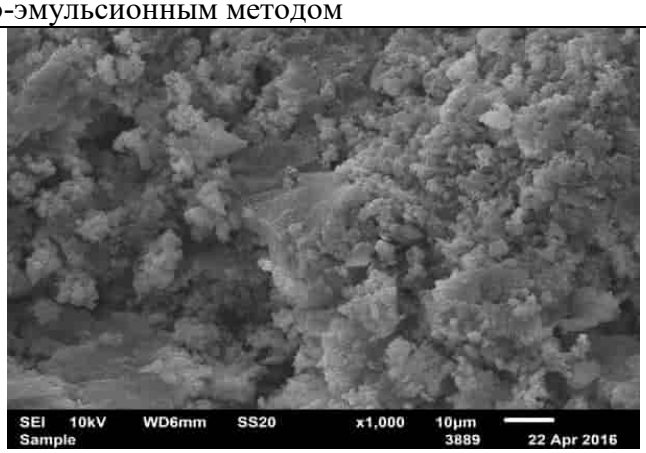
 Область 1. Становится заметной зернистая текстура поверхности образца. Есть признаки того, что агрегаты на поверхности образца имеют слоистую структуру, однако текстура поверхности слоёв не проявляется	 Область 1. Текстура поверхности агрегатов, расположенных на поверхности образца не проявляется
 Область 1. Текстура поверхности агрегатов не проявляется	 Область 1. Текстура поверхности агрегатов не проявляется
 Область 1. Текстура поверхности агрегатов не проявляется	

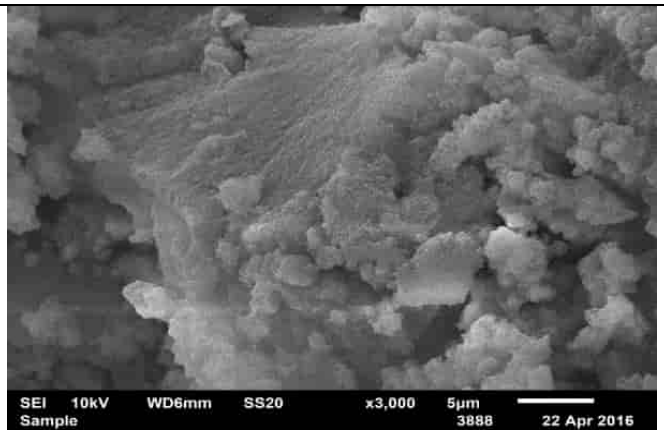
Продолжение таблицы 2.19

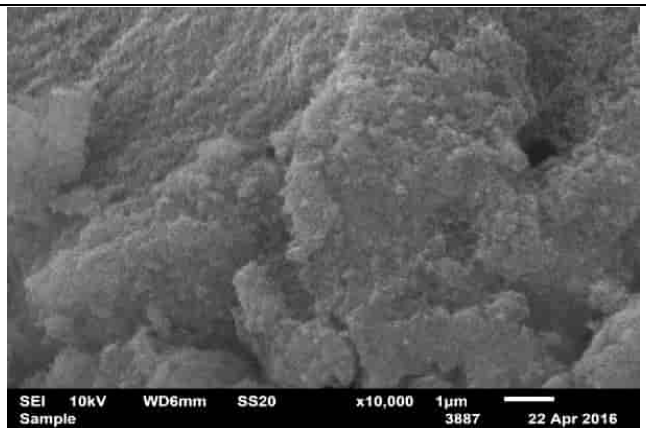
 Область 2. Заметна зернистая текстура поверхности образца. Есть признаки того, что агрегаты на поверхности имеют слоистую структуру, однако, текстура поверхности слоёв не проявляется	 Область 2. Заметна зернистая текстура поверхности образца. Есть признаки того, что агрегаты на поверхности имеют слоистую структуру, однако, текстура поверхности слоёв не проявляется
 Область 2. Заметна зернистая текстура поверхности образца. Есть признаки того, что агрегаты на поверхности образца имеют слоистую структуру, однако, текстура поверхности слоёв не проявляется.	 Область 2. Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца
 Область 2. Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца	 Область 2. Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца. Размер зерен – порядка нескольких сотых долей мкм

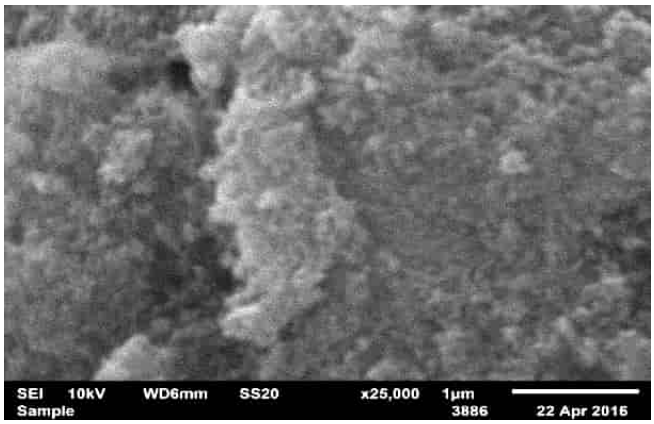
Продолжение таблицы 2.19

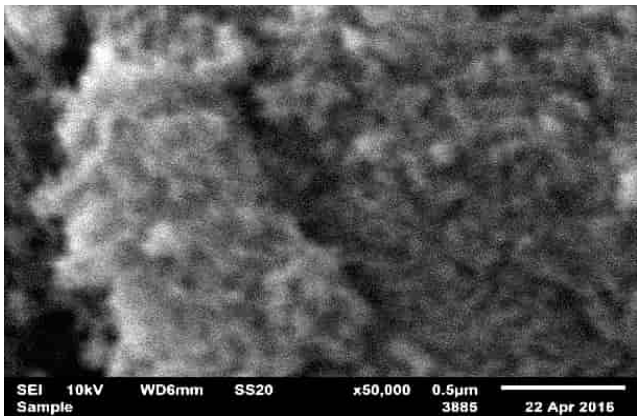
<table>
<tr><td colspan="2">4. Аэрогель на основе ТЭОС, полученный масляно-эмульсионным методом</td></tr>
<tr><td>

Поверхность образца обладает заметным рельефом</td><td>

На поверхности присутствуют агрегаты неправильной формы</td></tr>
<tr><td>

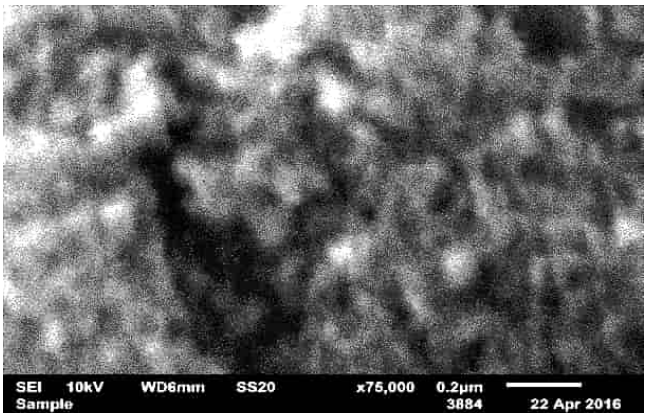
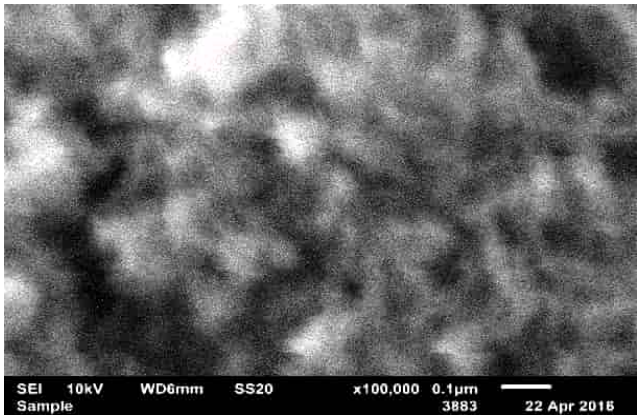
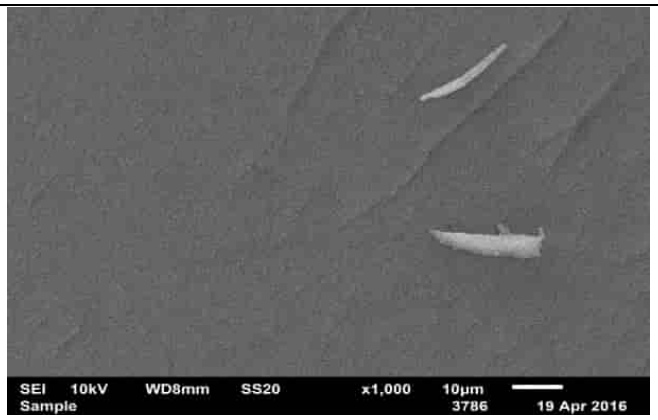
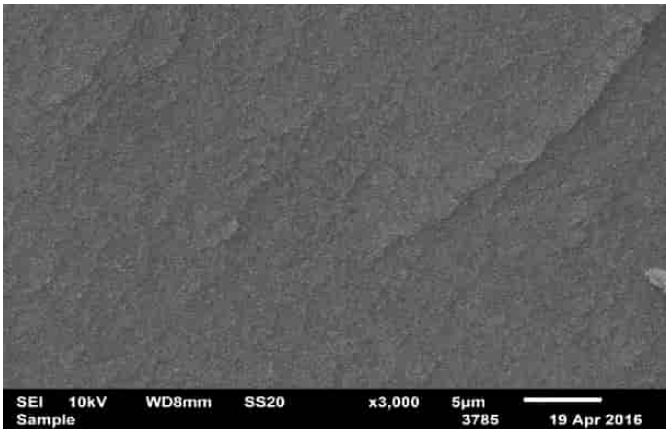
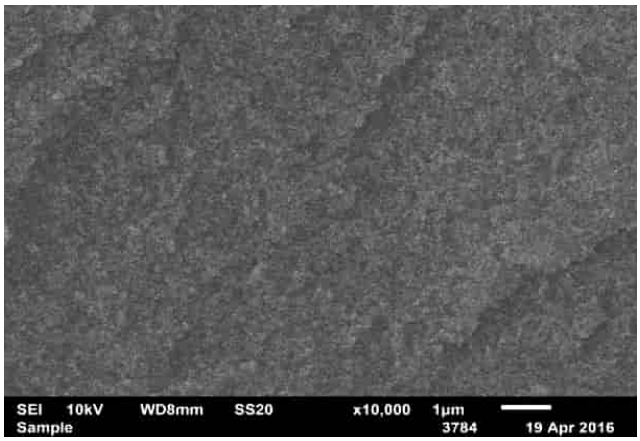
На поверхности присутствуют агрегаты неправильной формы</td><td>

Заметна зернистая текстура поверхности</td></tr>
<tr><td>

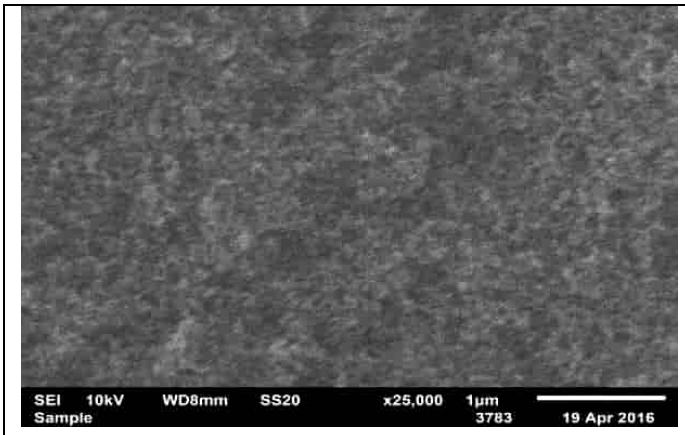
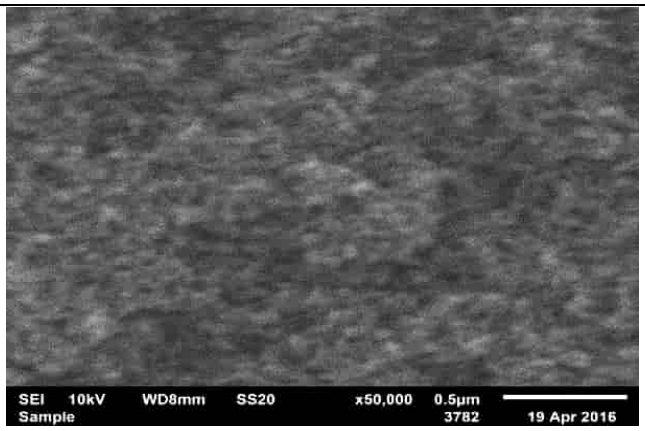
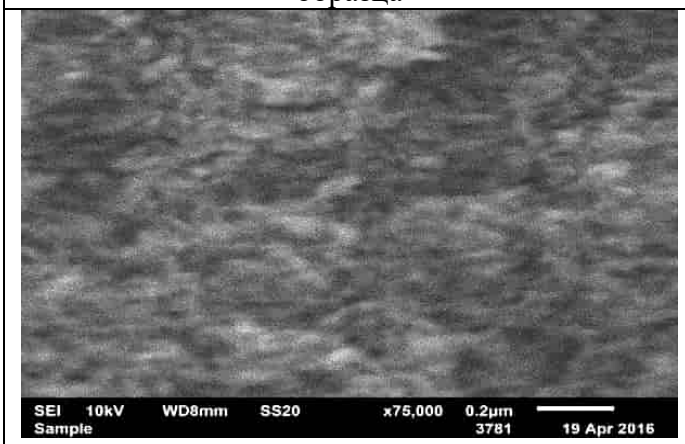
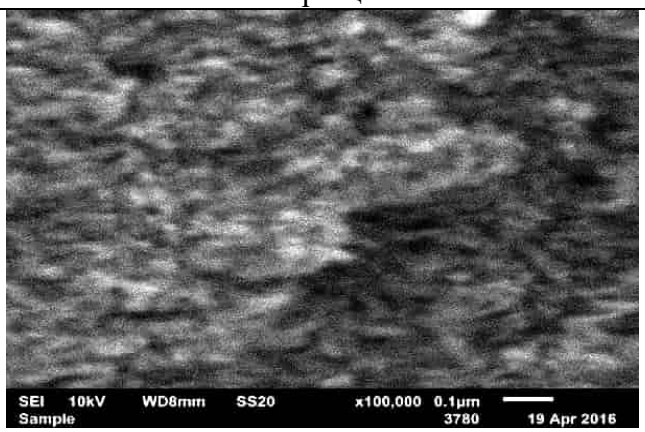
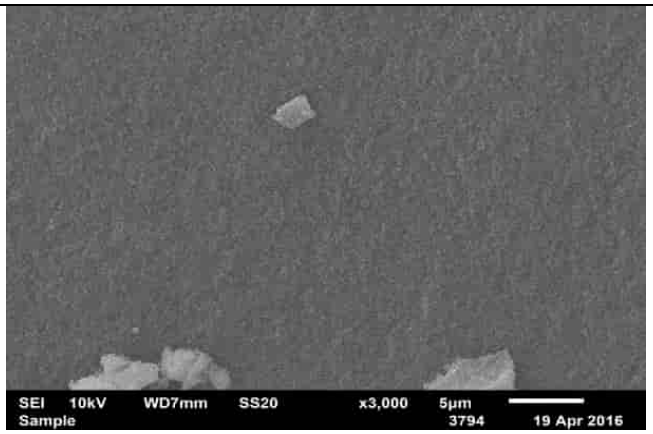
Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца</td><td>

Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца</td></tr>
</table>

Продолжение таблицы 2.19

 Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца, зерна имеют вытянутую форму	 Хорошо видна зернистая текстура поверхности образца, зерна имеют вытянутую форму. Размер зерен – порядка нескольких долей мкм
5. Аэрогель на основе тетра- и метилтриметоксисилана, со старением в смеси силанов	
 Образец имеет однородную поверхность. На поверхности присутствует небольшое количество агрегатов неправильной формы	 Образец имеет однородную поверхность. На поверхности присутствует небольшое количество агрегатов неправильной формы
 Образец имеет однородную поверхность	 Образец имеет однородную поверхность. Заметна зернистая текстура поверхности образца

Продолжение таблицы 2.19

	
Образец имеет однородную поверхность. Заметна зернистая текстура поверхности образца	Образец имеет однородную поверхность. Заметна зернистая текстура поверхности образца
	
Образец имеет однородную поверхность. Заметна зернистая текстура поверхности образца. Зерна имеют вытянутую форму	Образец имеет однородную поверхность. Заметна зернистая текстура поверхности образца. Зерна имеют вытянутую форму. Размер зерен –порядка нескольких долей мкм
6. Аэрогель на основе тетра и октилтриэтоксисилана, со старением в смеси силанов	
	
На однородной поверхности присутствуют мелкие агрегаты неправильной формы	На однородной поверхности присутствуют мелкие агрегаты неправильной формы

Продолжение таблицы 2.19

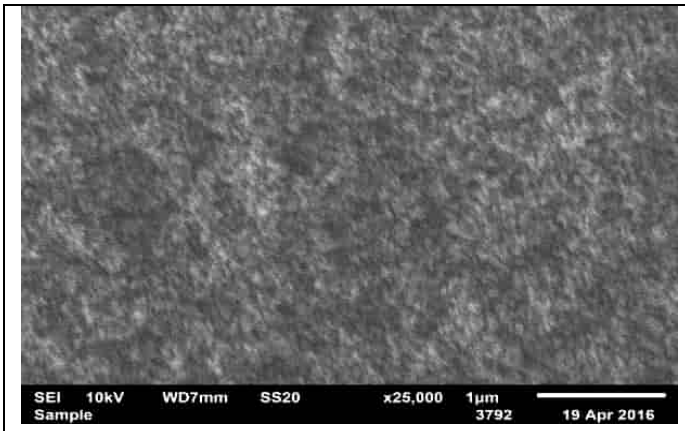
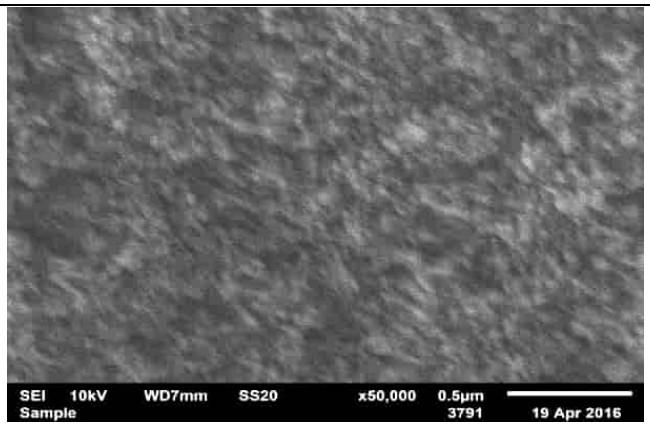
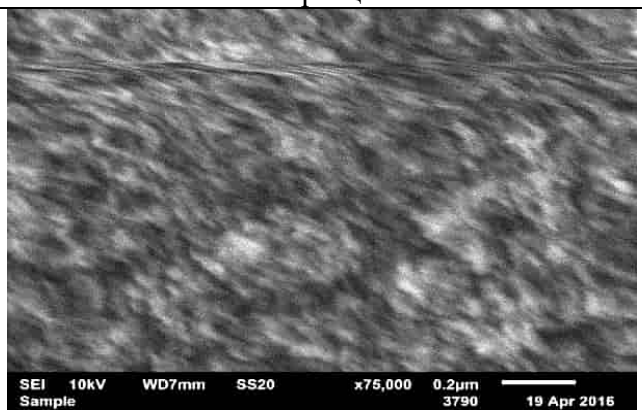
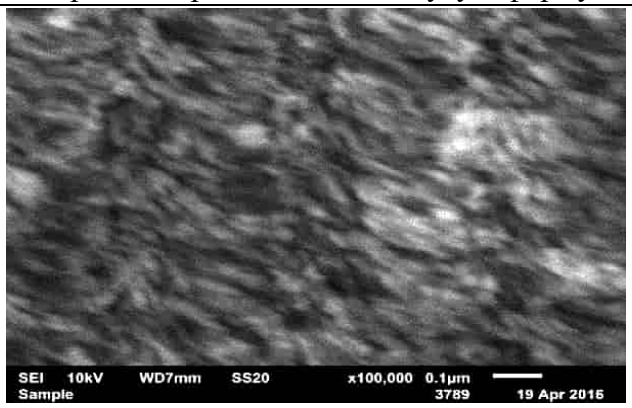
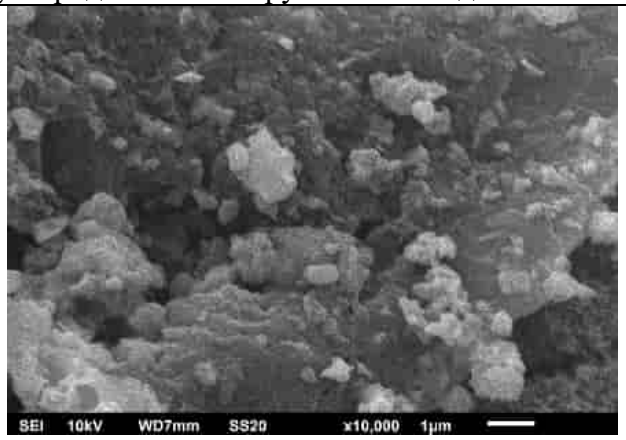
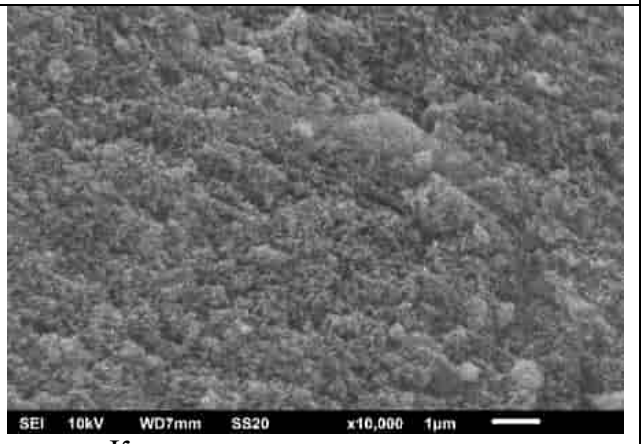
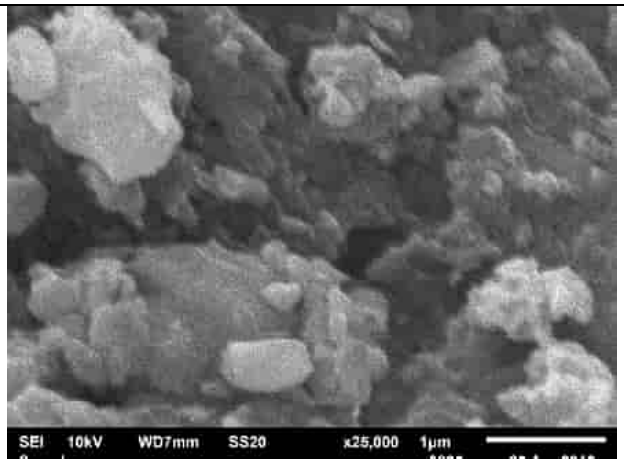
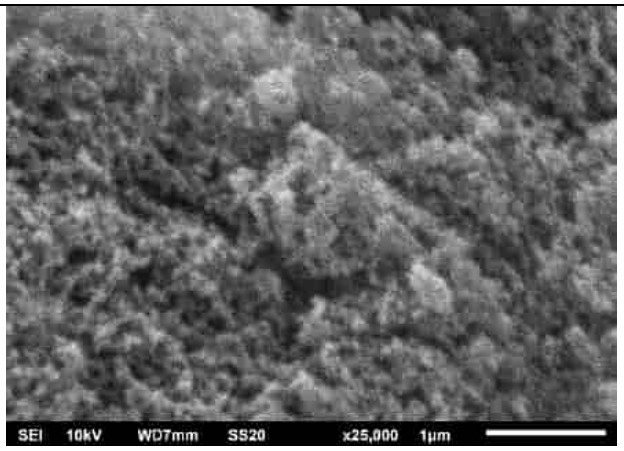
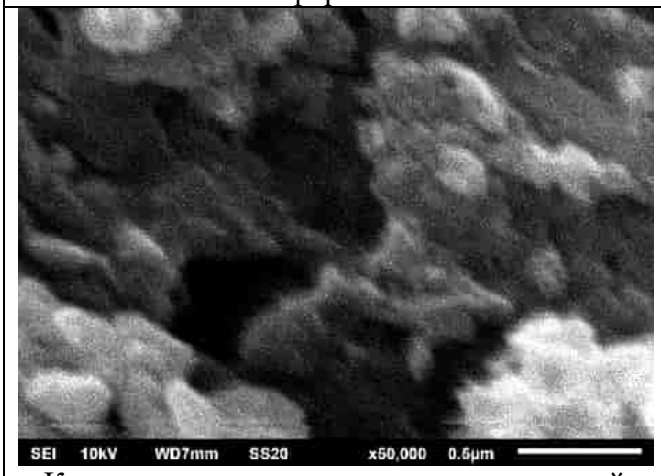
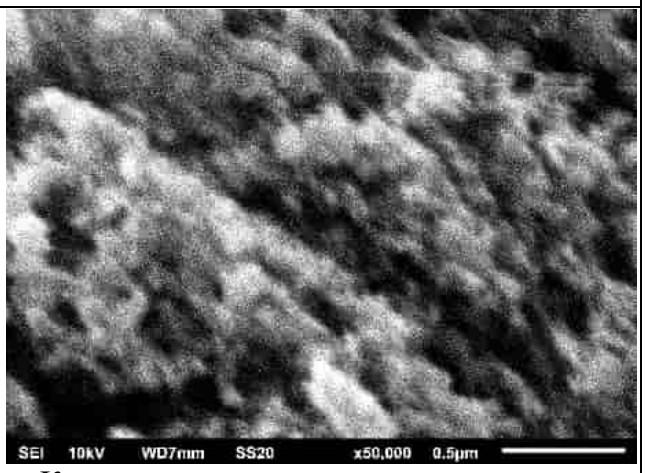
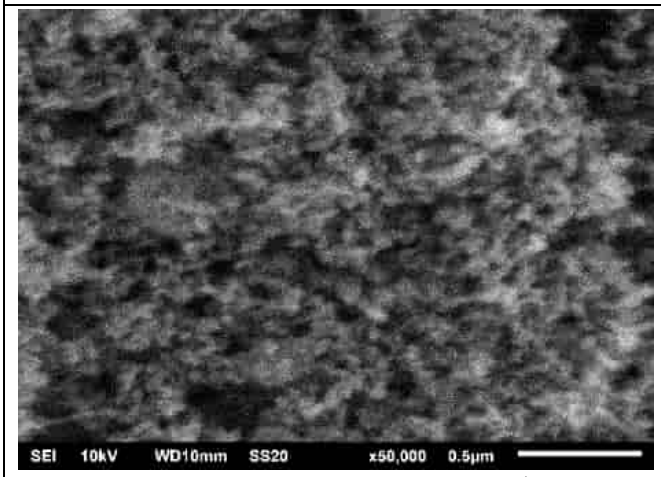
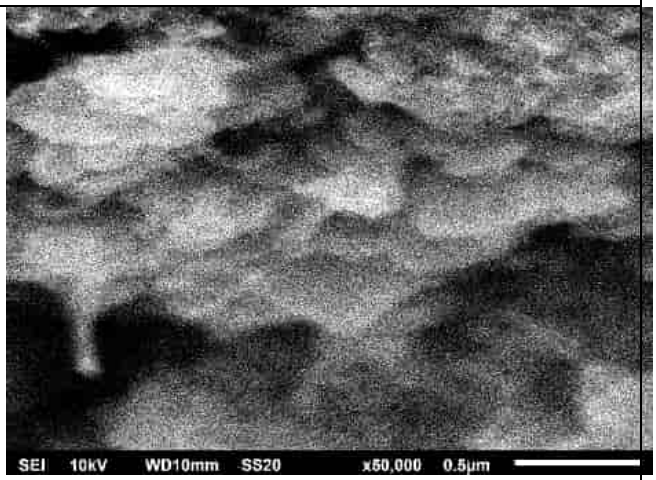
 Заметна зернистая текстура поверхности образца	 Заметна зернистая текстура поверхности образца. Зерна имеют вытянутую форму
 Заметна зернистая текстура поверхности. Зерна имеют сильно вытянутую форму и походят на волокна (полимерные цепочки)	 Заметна зернистая текстура поверхности. Зерна имеют сильно вытянутую форму и походят на волокна (полимерные цепочки)

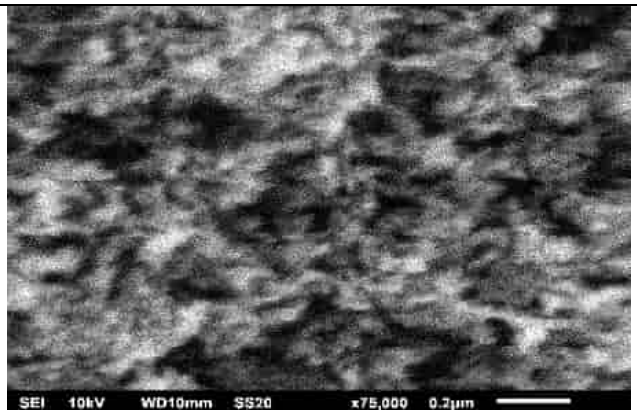
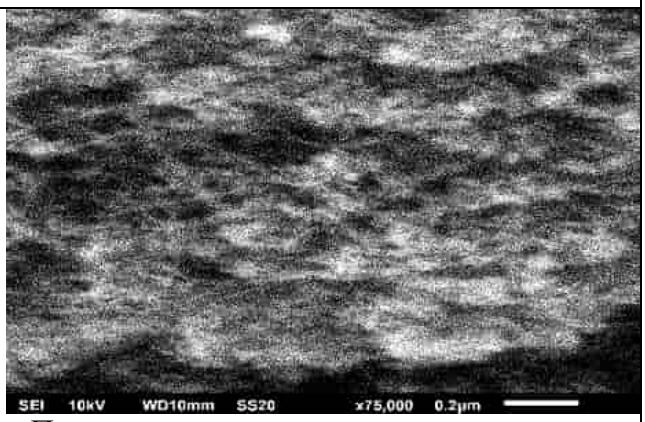
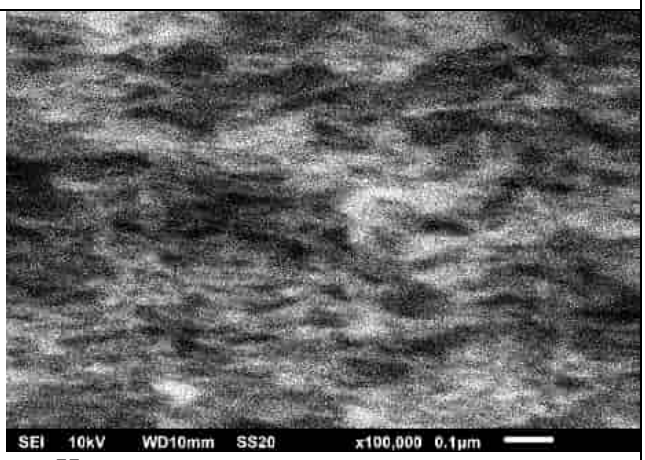
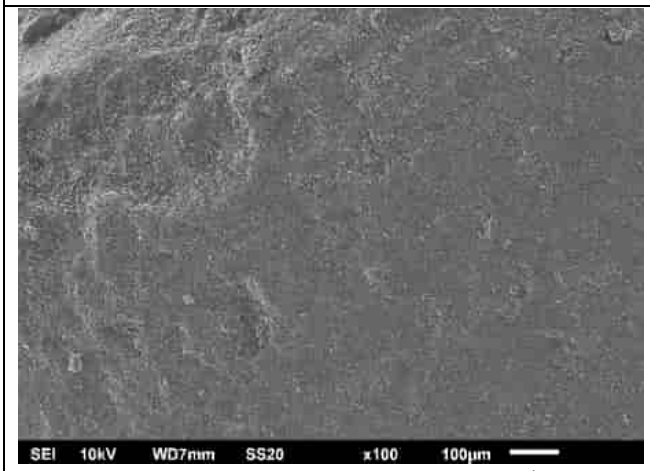
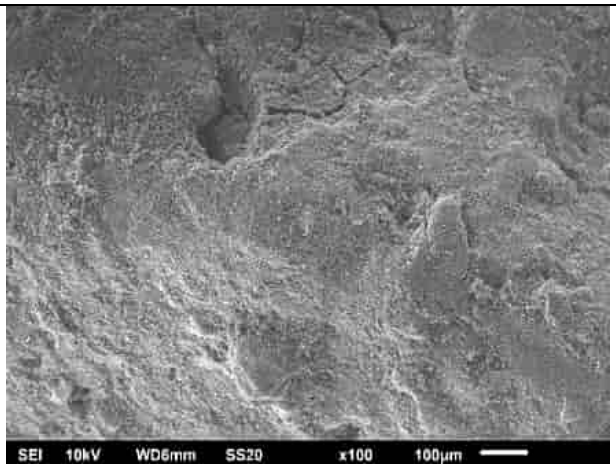
Таблица 2.20 – Микрофотографии образцов аэрогелей с внедрёнными углеводородными нанотрубками, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии при разном увеличении, и их описание

Область 1	Область 2
7. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – углеродными нанотрубками и соединениями Co и Mo	
 Крупные и мелкие агрегаты неправильной формы	 Крупные и мелкие агрегаты, с преобладанием мелких, в том числе сферических

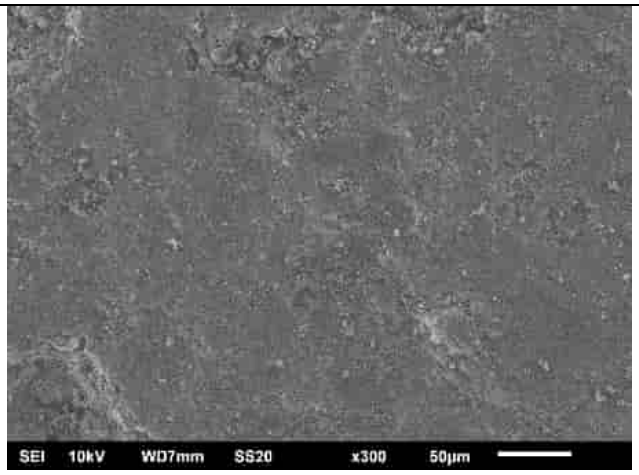
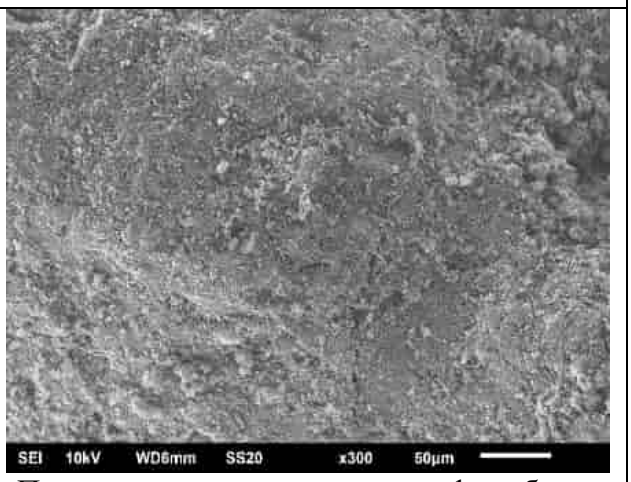
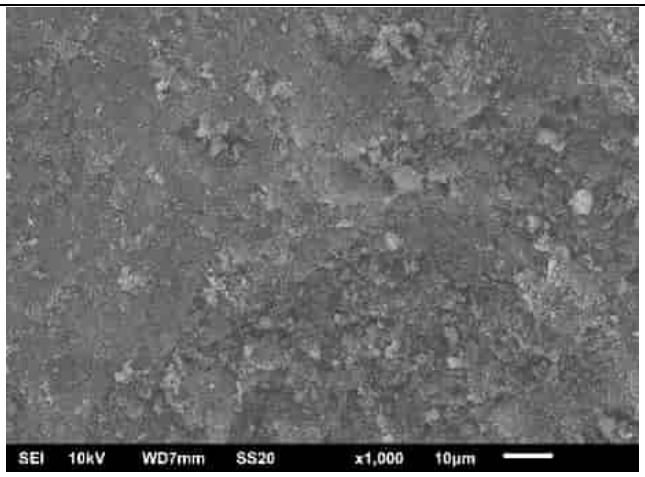
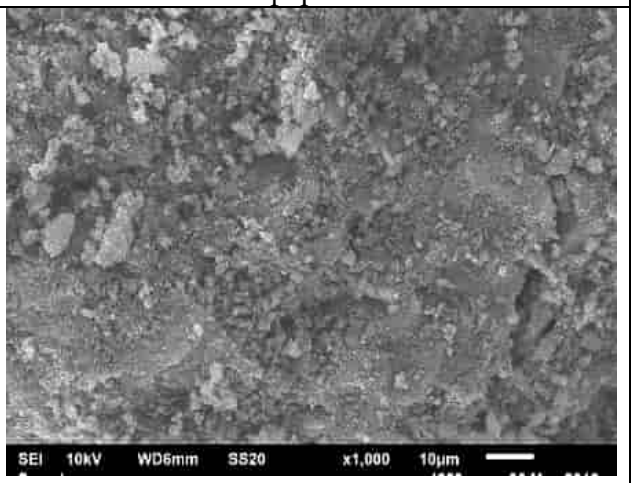
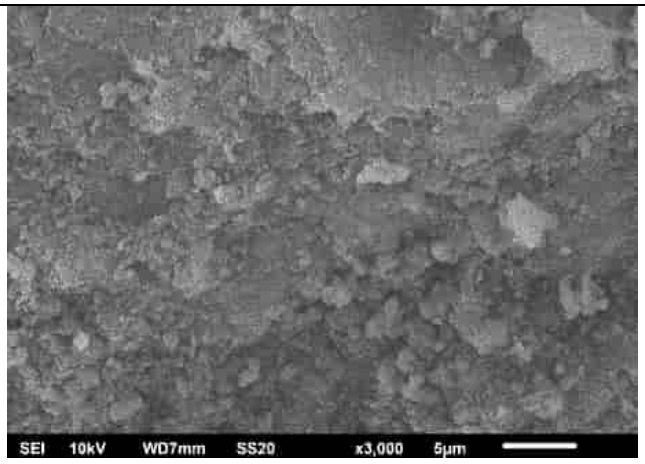
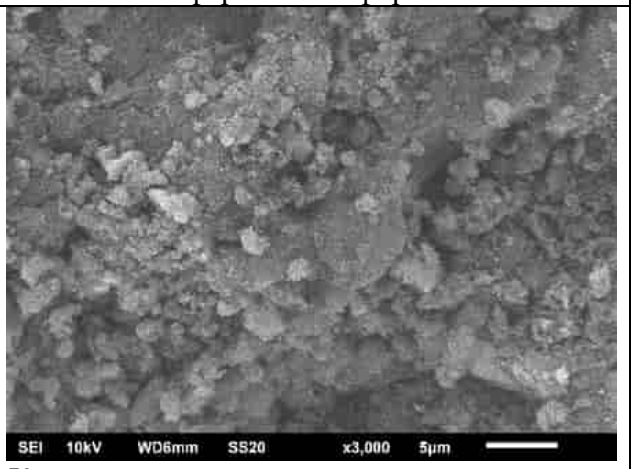
Продолжение таблицы 2.20

Область 1	Область 2
 Крупные и мелкие агрегаты неправильной формы	 Крупные и мелкие агрегаты, в основном мелкие, в том числе сферической формы
 Крупные и мелкие агрегаты неправильной формы	 Крупные и мелкие агрегаты, в основном мелкие, в том числе сферической формы
8. Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – углеродными нанотрубками, соединениями Co и Mo, прокалкой при 600 °C, выращиванием углеродных нанотрубок с помощью газофазного синтеза	
Область 1	Область 2
 Крупные и мелкие агрегаты, с преобладанием мелких-, в том числе сферической формы, а также протяжённых структур	 Пластинчатые и протяженные структуры

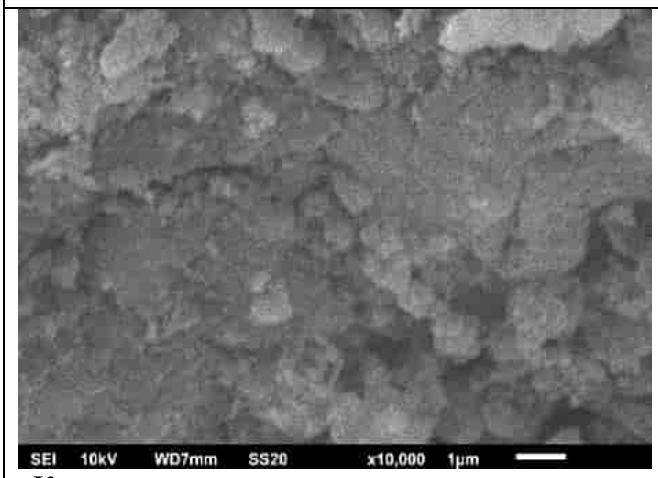
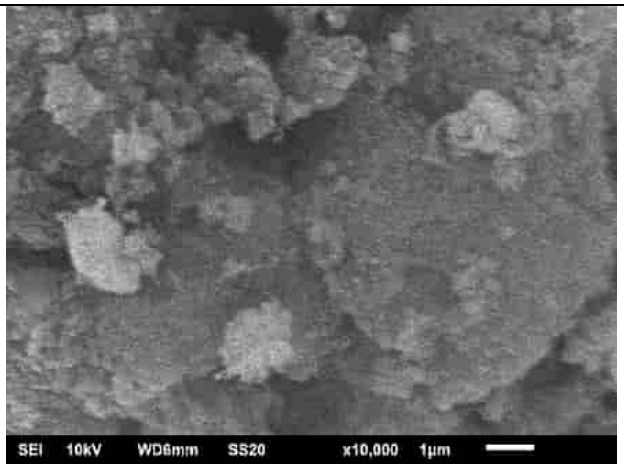
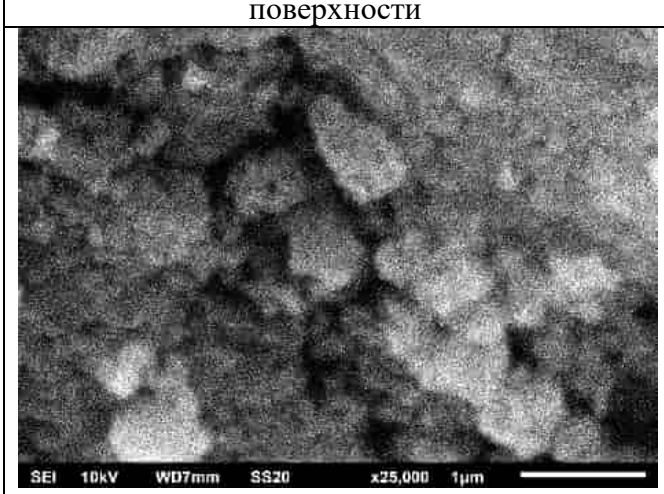
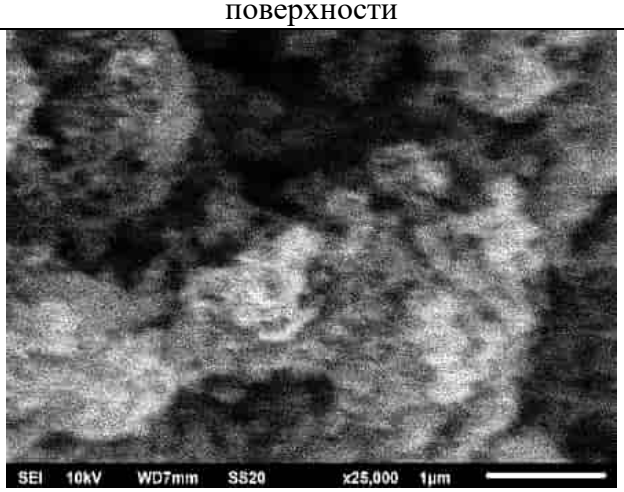
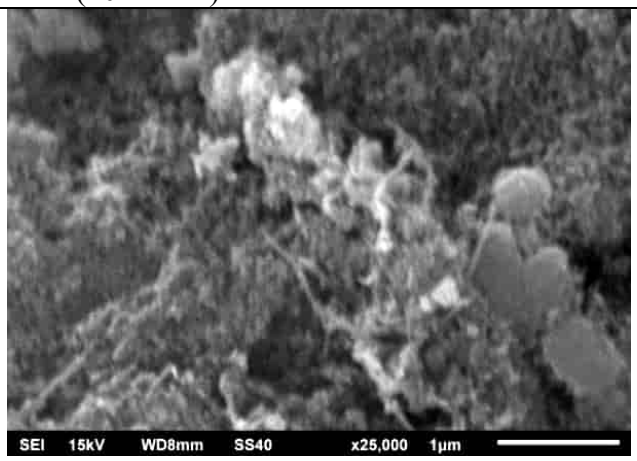
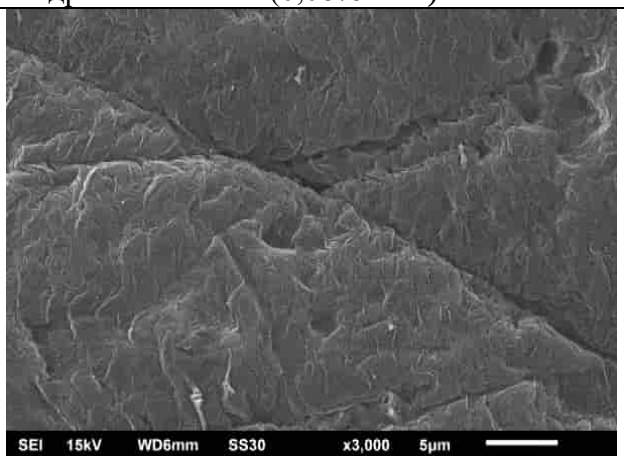
Продолжение таблицы 2.20

Область 1	Область 2
 Крупные и мелкие агрегаты, с преобладанием мелких, в том числе сферической формы, а также протяжённых структур	 Пластинчатые и протяженные структуры. Видна сетка нанотрубок
 Крупные и мелкие агрегаты, с преобладанием мелких, в том числе сферической формы, также протяжённых структур	 Нитевидные протяжённые структуры, возможно, с нанотрубками
9. Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ 65% мас.	10. Кремниевый аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ 65% мас. и проведением процесса структуризации в магнитном поле
1	2
 Поверхность со сложным рельефом	 Поверхность со сложным рельефом, более шероховатым, чем в образце 9

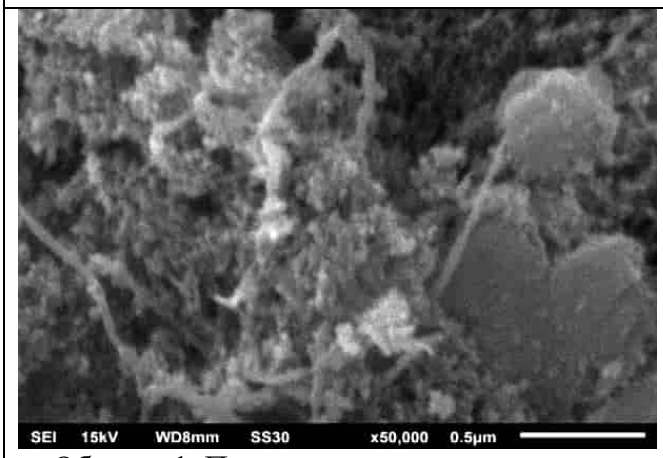
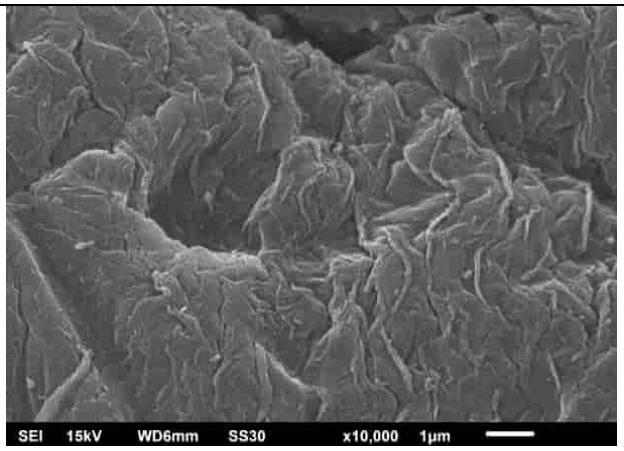
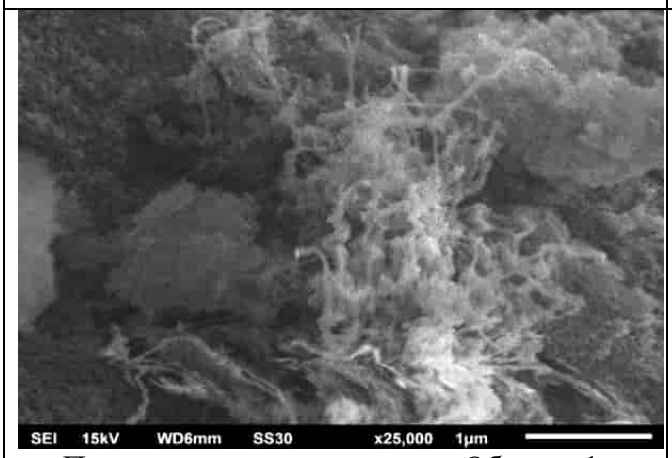
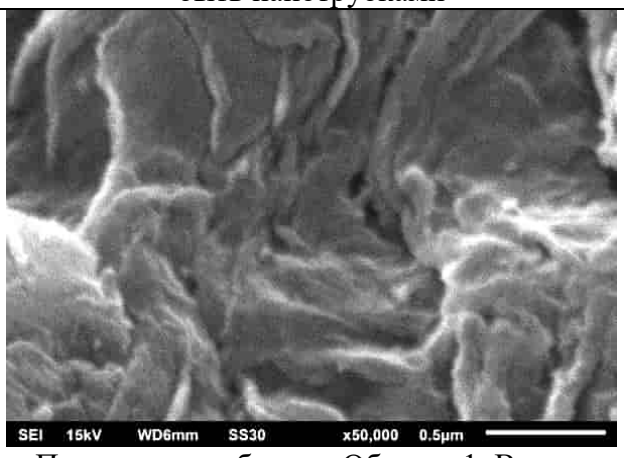
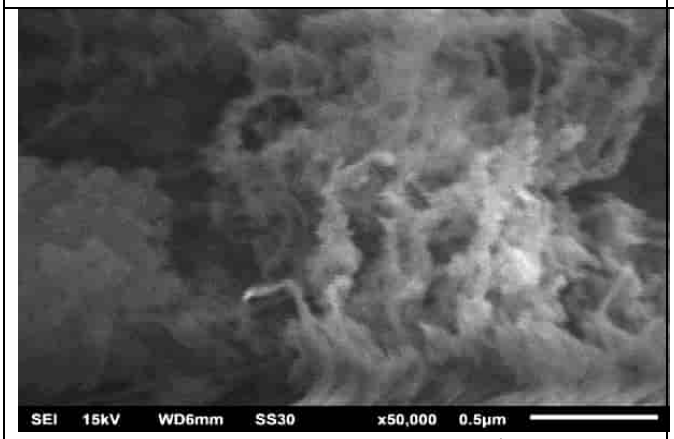
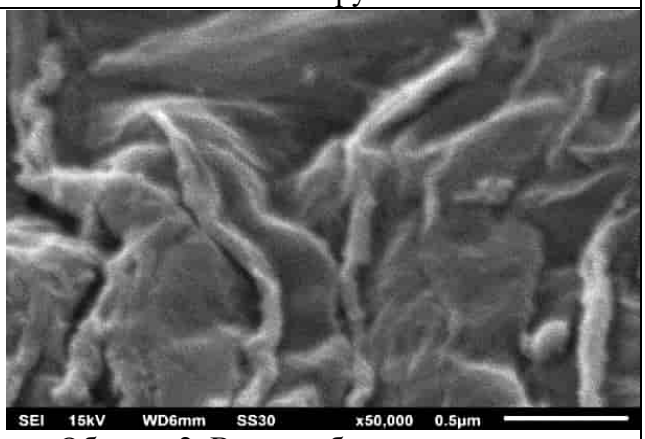
Продолжение таблицы 2.20

1	2
 Поверхность со сложным рельефом. Видны крупные и мелкие агрегаты неправильной формы	 Поверхность со сложным рельефом, более шероховатым, чем в образце 9. Видны крупные и мелкие агрегаты неправильной формы
 Крупные и мелкие агрегаты неправильной формы	 Крупные и мелкие агрегаты, с преобладанием мелких, в том числе сферической формы
 Крупные и мелкие агрегаты, видна текстура поверхности	 Крупные и мелкие агрегаты, видна текстура поверхности

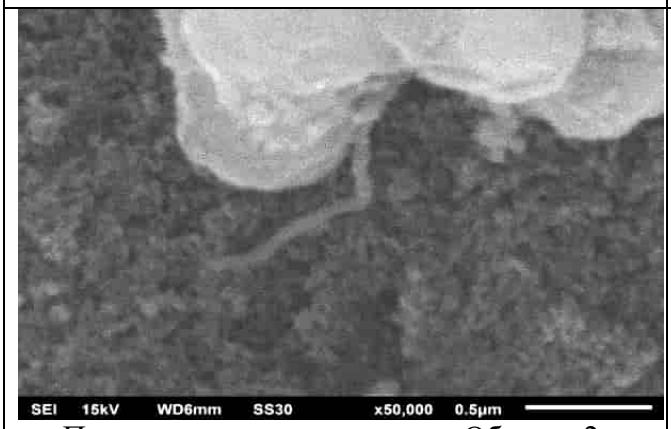
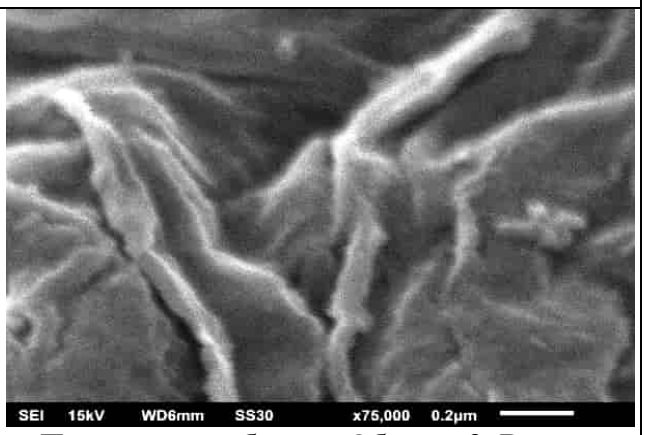
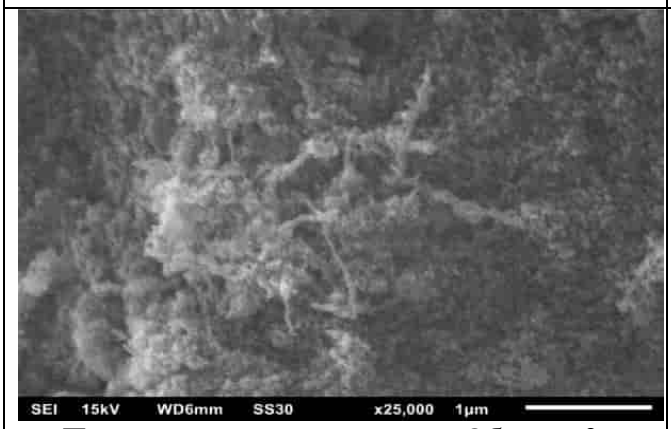
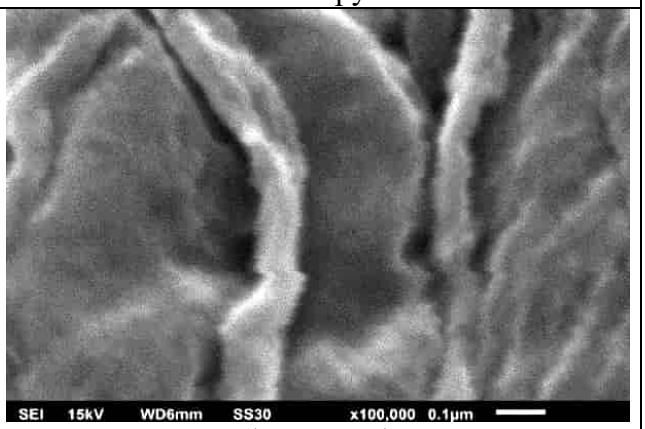
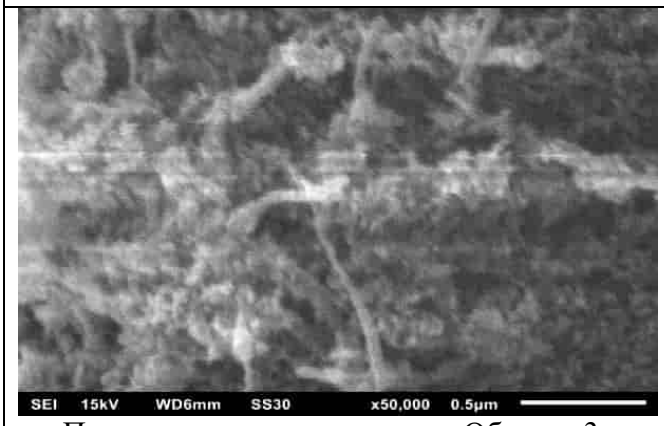
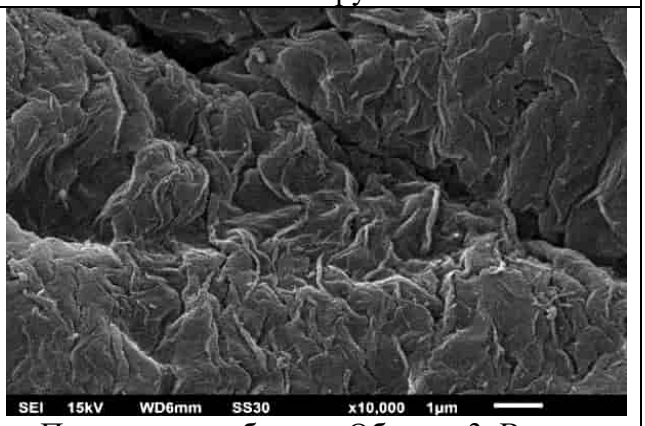
Продолжение таблицы 2.20

1	2
 Крупные и мелкие агрегаты, видна текстура поверхности	 Крупные и мелкие агрегаты, видна текстура поверхности
 Крупные и мелкие агрегаты, видна ячеистая текстура поверхности	 Крупные и мелкие агрегаты, видна ячеистая текстура поверхности
11. Аэрогель на основе ТЭОС с внедрёнными УНТ (20% мас.) после магнитного поля	12. Аэрогель на основе AlgCa с внедрёнными УНТ (0,08% мас.)
 Область 1. Поверхность крупных частиц На поверхности видны внедрённые нанотрубки	 Поверхность образца. Область 1. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур

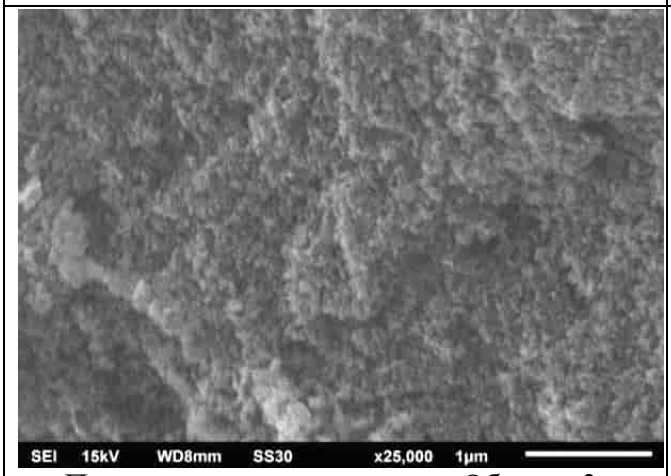
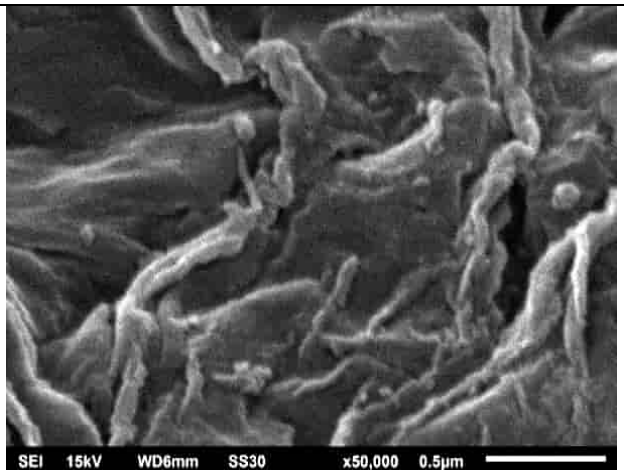
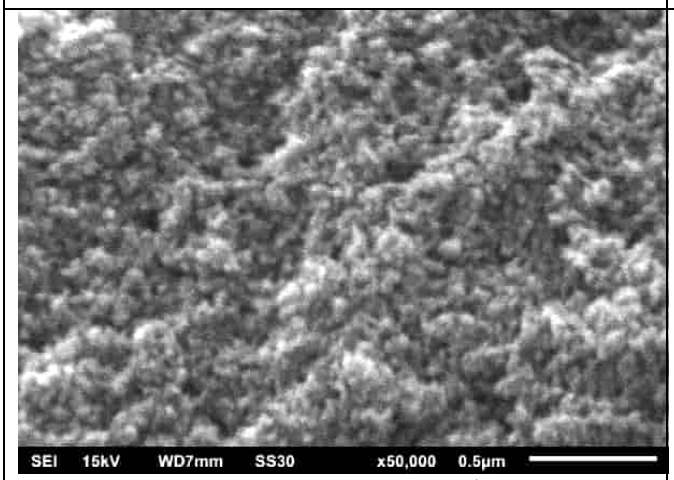
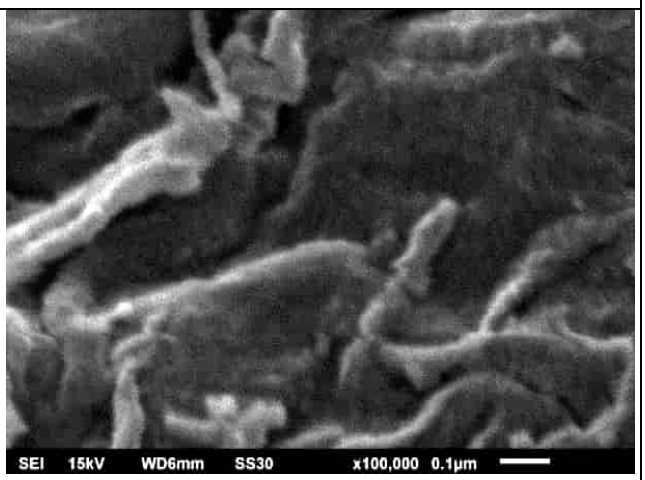
Продолжение таблицы 2.20

1	2
 Область 1. Поверхность крупных частиц. На поверхности видны внедрённые нанотрубки	 Поверхность образца. Область 1. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками
 Поверхность мелких частиц. Область 1. На поверхности видны внедрённые нанотрубки	 Поверхность образца. Область 1. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками
 Поверхность мелких частиц. Область 1. На поверхности видны внедрённые нанотрубки	 Область 2. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из них может быть нанотрубками

Продолжение таблицы 2.20

1	2
 Поверхность мелких частиц. Область 2. На поверхности видна нанотрубка	 Поверхность образца. Область 2. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками
 Поверхность мелких частиц. Область 3. На поверхности видны внедрённые нанотрубки	 Поверхность образца. Область 2. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками
 Поверхность мелких частиц. Область 3. На поверхности видны внедрённые нанотрубки	 Поверхность образца. Область 3. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками

Продолжение таблицы 2.20

1	2
 Поверхность по срезу зерна. Область 3. На поверхности среза зерна нанотрубки не наблюдаются	 Поверхность образца. Область 3. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками
 Поверхность по срезу зерна. Область 3. На поверхности среза зерна нанотрубки не наблюдаются	 Поверхность образца. Область 3. Видны образования в виде хаотично расположенных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками

Сканирующая электронная микроскопия (таблица 2.20) показывает существенное различие между образцами аэрогеля.

Образцы 1–6 отличаются строением поверхности и количеством агрегатов неправильной формы, которые присутствуют на поверхности образцов. Так, образцы 1, 4 имеют более пористую поверхность, по сравнению с образцами 2, 3, 5, 6. Наиболее «гладкую» поверхность имеют образцы 2, 5, 6. Поверхность образцов 3, 4 имеет заметный рельеф.

Зернистая текстура поверхности образцов различается формой. В образце 2 зерна преимущественно сферические, в образце 5 имеют вытянутую форму, а в образце 6 зерна настолько вытянуты, что походят на волокна (полимерные цепочки).

Текстурные элементы поверхности образцов имеют размеры от нескольких десятков до нескольких сотен нм. Можно полагать, что агрегаты на поверхности образцов имеют слоистую структуру, однако текстура поверхности слоёв этих агрегатов не проявляется.

В образце 7 присутствуют крупные и мелкие агрегаты, в том числе сферической формы. Нанотрубки не видны.

В образце 8 присутствуют крупные и мелкие агрегаты, в том числе сферической формы. Кроме того присутствуют пластинчатые структуры. Хорошо видна сетка нанотрубок.

На поверхности образцов 9, 10 присутствуют крупные и мелкие агрегаты неправильной формы. «Шероховатость» поверхности образца 10 выше, чем образца 9. При большом увеличении видна ячеистая структура поверхности.

В образце 11 аэрогель имеет структуру, состоящую из отдельных зерен размером порядка нескольких десятков нм, а внедрённые нанотрубки находятся на поверхности, не проникая во внутрь образца.

В образце 12, где использовался альгинат кальция, на поверхности образца видны образования в виде хаотично расположенных различных, возможно, полимерных структур. Часть из этих структур может быть нанотрубками.

2.3.5 Исследование текстуры аэрогелей

Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота проведено исследование текстуры аэрогелей синтезированных в разных условиях. Результаты приведены на рисунке 2.39 (распределение пор по размерам) и в таблице 2.21.

Таблица 2.21 – Параметры текстуры синтезированных образцов аэрогелей

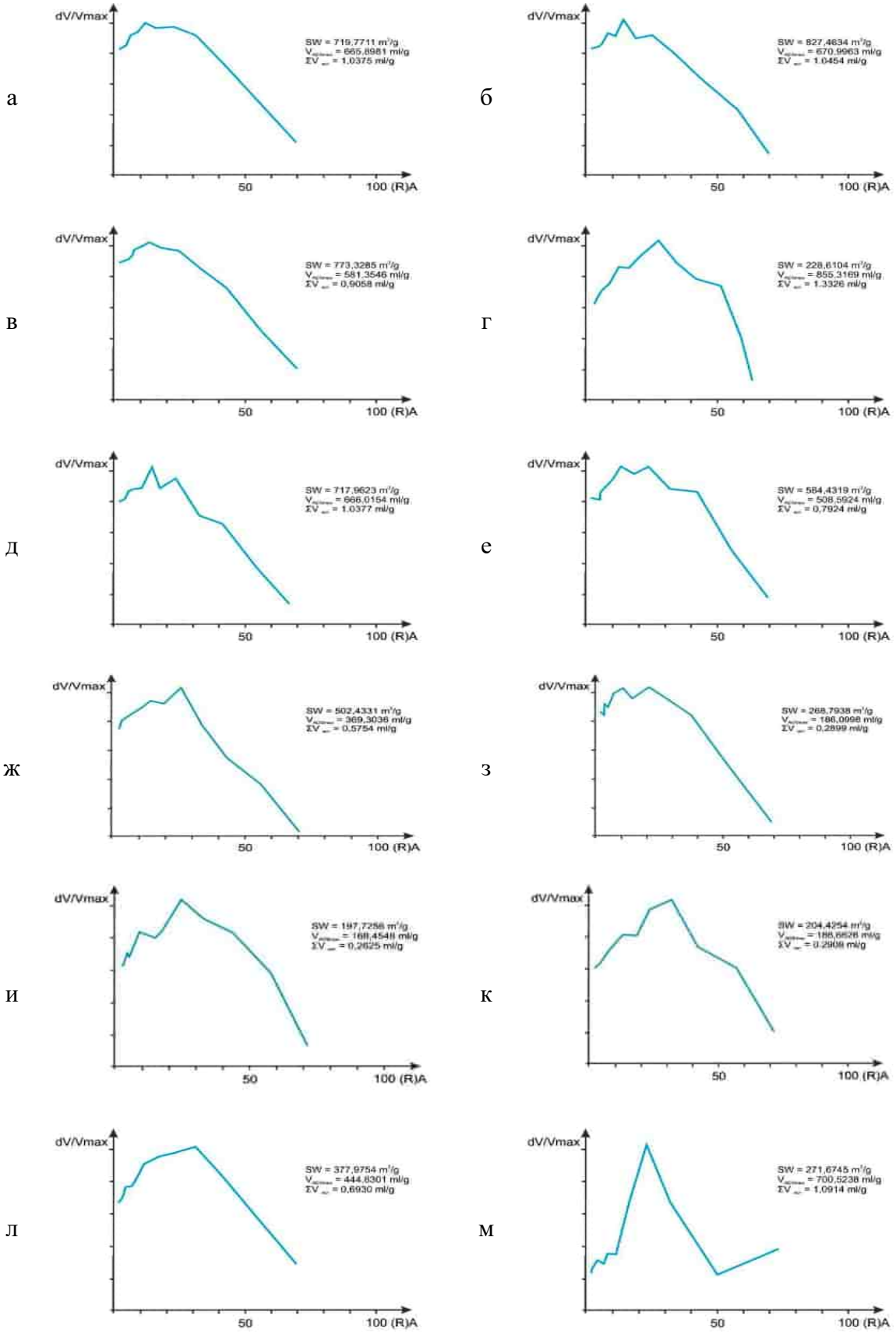
№	Образец	Параметр		
		$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{адс.макс.}$, $см^3/г$	$V_{ист.}$, $см^3/г$
1	2	3	4	5
1	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана. Растворитель – изопропиловый спирт	720	665,90	1,04
2	Кремниевый аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана. Растворитель – изопропиловый спирт	827	671,00	1,05
3	Кремниевый аэрогель (монолиты) на основе тетраэтоксисилана. Растворитель – этанол	773	581,35	0,91

Продолжение таблицы 2.21

4	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана, полученный масляно-эмульсионным методом	229	855,32	1,33
5	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана и метилтриметоксисилана, со старением в смеси силанов	718	666,02	1,04
6	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана и октилтриэтоксисилана, со старением в смеси силанов	584	508,59	0,79
7	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – углеродными нанотрубками и соединениями Co и Mo	502	369,30	0,58
8	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными центрами роста – углеродными нанотрубками, соединениями Co и Mo. Прокалка при 600 °C, выращивание углеродных нанотрубок с помощью газофазного синтеза	269	186,10	0,29
9	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными углеродными нанотрубками (65% мас.)	198	168,45	0,26
10	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными углеродными нанотрубками (65% мас.) с проведением процесса их структуризации в магнитном поле соленоида	204	186,66	0,29
11	Кремниевый аэрогель на основе тетраэтоксисилана с внедрёнными углеродными нанотрубками (20% мас.) и проведением процесса их структуризации в магнитном поле	378	444,83	0,69
12	Аэрогель на основе альгината кальция с внедрёнными углеродными нанотрубками (0,08% мас.).	272	700,52	1,09

Размеры пор образцов (рисунок 2.39) находятся в интервале до 70–80 Å. Из данных, приведенных в таблице 2.21, следует, что величины $S_{уд}$, $V_{адс.макс}$, $V_{ист.}$ заметно меняются от образца к образцу, аналогичным образом ведет себя и распределение пор по размерам.

Следовательно, текстура образцов существенным образом зависят от условий их синтеза. Можно полагать, что эти отличия связаны с разной степенью гидролиза и конденсации, а также различиями в составе и структуре образцов. Последнее хорошо согласуется с данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии (разделы 2.3.1, 2.3.3, 2.3.4.1, 2.3.4.2).



а – образец 1; б – образец 2; в – образец 3; г – образец 4; д – образец 5; е – образец 6; ж – образец 7; з – образец 8; и – образец 9; к – образец 10; л – образец 11; м – образец 12. Нумерация соответствует таблице 2.10

Рисунок 2.39 – Распределение пор по размерам в образцах аэрогелей

Подводя итоги результатов исследований, изложенных в разделе 2.3, можно заключить:

- силикатные аэрогели значительно отличаются по своим свойствам в зависимости от условий синтеза, в первую очередь, по объему пор и площади поверхности;

- в формировании структуры аэрогеля существенным является каждый этап его генезиса – образование ортокремневой кислоты в последовательных стадиях реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС), структурирование коллоидного раствора (золя) с полимерными силикатами (с цепочками поликремневых кислот различной длины), срастание частиц золя, образование каркаса геля нанодисперсного кремнезема и т.д.

Изученные свойства силикатного аэрогеля свидетельствуют о перспективности использования его как носителя активных фаз в окислительно-восстановительных каталитических процессах. Так, характеристики аэрогеля дают предпосылки для его применения в процессе очистки дымовых газов, в частности, каталитическом окислении метана, летучих органических соединений и монооксида углерода. В этом случае, активными фазами, наносимыми на аэрогель, могут служить катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd), оксиды 3*d*-металлов (Co_3O_4, MnO_x, V_2O_5), в том числе с различными добавками.

Другое потенциальное применение аэрогелей – в процессах восстановления/гидрирования – в частности, в селективном гидрировании органических соединений, восстановлении оксидов азота и серы (каталитические фазы на основе Ni, V_2O_5, Pd, Pt), или в синтезе Фишера – Тропша – превращении синтез-газа в жидкие углеводороды с целью получения товарных продуктов в ходе очистки дымовых газов (каталитические фазы на основе Co, Fe).

Список использованных источников

1 Смирнов Б.М. Аэрогели // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 152, вып. 1. – С. 133-157. DOI: 10.3367/UFNr.0152.198705e.0133.

2 Pierre A.C., Pajonk G.M. Chemistry of aerogels and their applications // Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 102, Is. 11. – P. 4243-4266. DOI: 10.1021/cr0101306.

3 Kocon L., Despetis F., Phalippou J. Ultralow density silica aerogels by alcohol supercritical drying // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1993. – Vol. 225. – P. 96-100. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00322-6.

4 Колнооченко А.В., Ершова А.Н., Гуриков П.А., Меньшутина Н.В. Аэрогели – новые перспективные материалы // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 11. – С. 31-36.

5 Yoldas B.E., Annen M.J., Bostaph J. Chemical engineering of aerogel morphology formed under nonsupercritical conditions for thermal insulation // Chemistry of Materials. – 2000. – Vol. 12. – P. 2475-2484. DOI: 10.1021/cm9903428.

6 Burger T., Fricke J. Aerogels: Production, modification and applications // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1998. – Vol. 102, Is. 11. – P. 1523-1528. DOI: 10.1002/bbpc.19981021102.

7 Gross J., Fricke J. Ultrasonic velocity measurements in silica, carbon and organic aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1992. – Vol. 145. – P. 217-222. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80459-4.

8 Kim G.S., Hyun S.H., Park H.H. Synthesis of low-dielectric silica aerogel films by ambient drying // Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – Vol. 84, Is. 2. – P. 453-455. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00677.x.

9 Jung S.-B., Park S.-W., Yang J.-K., Park H.-H., Kim H. Application of SiO_2 aerogel film for interlayer dielectric on GaAs with a barrier of Si_3N_4 // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 447. – P. 580-585. DOI: 10.1016/j.tsf.2003.07.020.

10 Hanzawa Y., Kaneko K, Pekala R.W., Dresselhaus M.S. Activated carbon aerogels // Langmuir. – 1996. – Vol. 12. – P. 6167-6169. DOI: 10.1021/la960481t.

11 Hajime T., Hajime I., Yamamoto T., Suzuki T. Freeze drying for preparation of aerogel-like carbon // Drying Technology. – 2001. – Vol. 19. – P. 313-324. DOI: 10.1081/DRT-100102906.

12 Liu M., Gan L., Pang Y., Xu Z., Hao Z., Chen L. Synthesis of titania–silica aerogel-like microspheres by a water-in-oil emulsion method via ambient pressure drying and their photocatalytic properties // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol. 317. – P. 490-495. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.11.024.

13 Mejri I., Younes M.K., Ghorbel A. Comparative study of the textural and structural properties of the aerogel and xerogel sulphated zirconia // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2006. – Vol. 40. – P. 3-8. 10.1007/s10971-006-9114-z.

14 Gao Y.P., Sisk C.N., Hope-Weeks L.J. A sol-gel route to synthesize monolithic zinc oxide aerogels // Chemistry of Materials. – 2007. – Vol. 19, Is. 24. – P. 6007-6011. DOI: 10.1021/cm0718419.

15 Baumann T.F., Kucheyev S.O., Gash A.E., Satcher J.H. Jr. Facile synthesis of a crystalline, high-surface area SnO_2 aerogel // Advanced Materials. – 2005. – Vol. 17, Is. 12. – P. 1546-1543. DOI: 10.1002/adma.200500074.

16 Chervin C.N., Clapsaddle B.J., Chiu H.W., Gash A.E., Satcher J.H. Jr., Kauzlarich S.M. Aerogel synthesis of yttria-stabilized zirconia by a non-alkoxide sol-gel route // Chemistry of Materials. – 2005. – Vol. 17, Is. 13. – P. 3345-3351. DOI: 10.1021/cm0503679.

17 Hirashima H., Kojima C., Imai H. Application of alumina aerogels as catalysts // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1997. – Vol. 8. – P. 843-846. DOI: 10.1023/A:1018310829773.

18 Pérez-Caballero F., Peikolainen A.-L., Uibu M., Kuusik R., Volobujeva O., Koel M. Preparation of carbon aerogels from 5-methylresorcinol-formaldehyde gels // Microporous and Mesoporous Materials. – 2003. – Vol. 108. – P. 230-236. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.04.006.

19 Hrubesh L.W. Aerogels: the world's lightest solids // Chemistry and Industry. – 1990. – № 24. – P. 824-827.

20 Bond G.C., Flamerz S. Structure and reactivity of titania-supported oxides. Part 3: Reaction of isopropanol over vanadia-titania catalysts // Applied Catalysis. – 1987. – Vol. 33, Is. 1. – P. 219-230. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)80594-1.

21 Fricke J., Emmerling A. Aerogels – Preparation, properties, applications // Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses // ed. R. Reisfeld, C.K. Jørgensen. – 1992. – P. 37-87. DOI: 10.1007/BFb0036965.

22 Mulder C.A.M., Van Lierop J.G. Preparation, densification and characterization of autoclave dried SiO_2 gels // Aerogels: Proceedings of the First International Symposium, Würzburg. – Berlin: Springer, 1986. – P. 68-75. DOI: 10.1007/978-3-642-93313-4_8.

23 Alnaief M., Smirnova I. In situ production of spherical aerogel microparticles // The Journal of Supercritical Fluids. – 2011. – Vol. 55, Is. 3. – P. 1118-1123. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.10.006.

24 Kozuka H. Sol-Gel Processing: Characterization and Applications // Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Vol. 1: Sol-Gel Processing / ed. H. Kozuka. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 19-80. – ISBN 978-1402079696.

25 Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с. – ISBN 5-94628-168-2.

26 Smirnova I. Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system: PhD Thesis / Irina Smirnova. – Berlin: Technischen Universität Berlin, 2002. – 133 p.

27 Nakanishi K., Minakuchi H., Soga N., Tanaka N. Structure design of double-pore silica and its application to HPLC // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 1993. – Vol. 13. – P. 163-169. DOI: 10.1023/A:1008644514849.

28 Wagh P.B., Begag R., Pajonk G.M., Rao A.V., Haranath D. Comparison of some physical properties of silica aerogel monoliths synthesized by different precursors // Materials Chemistry and Physics. – 1999. – Vol. 57, Is. 3. – P. 214-218. DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00217-X.

29 Chen K.C., Tsuchiya T., Mackenzie J.D. Sol-gel processing of silica: I. The role of the starting compounds // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Vol. 81, Iss. 1-2. – P. 227-237. DOI: 10.1016/0022-3093(86)90272-3.

30 Nogani M., Moriya Y. Glass formation through hydrolysis of $Si(OC_2H_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1980. – Vol. 37, Is. 2. – P. 191-201. DOI: 10.1016/0022-3093(80)90150-7.

31 Blum J.B., Ryan J.W. Gas chromatography study of the acid catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate [$Si(OC_2H_5)_4$] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Vol. 81, Iss. 1-2. – P. 221-226. DOI: 10.1016/0022-3093(86)90271-1.

32 Cao W., Hunt A.J. Improving the visible transparency of silica aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1994. - Vol. 176, Is. 1. – P. 18-25. DOI: 10.1016/0022-3093(94)90206-2.

33 Kistler S.S. Coherent expanded aerogels and jellies // Nature. – 1931. – Vol. 127. – P. 741. DOI: 10.1038/127741a0.

34 Caputo G., Scognamiglio M., De Marco I. Nimesulide adsorbed on silica aerogel using supercritical carbon dioxide // Chemical Engineering Research and Design. – 2012. – Vol. 90, Is. 8. – P. 1082-1089. DOI: 10.1016/j.cherd.2011.11.011.

35 Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – Saint Louis: Elsevier Science, 2014. – 925 p. – ISBN 978-0-08-057103-4.

36 Vinogradova E., Estrada M., Moreno A. Colloidal aggregation phenomena: Spatial structuring of TEOS-derived silica aerogels // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – Vol. 298, Is. 1. – P. 209-212. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.11.064.

37 Gurav J.L., Nadargi D.Y., Rao A.V. Effect of mixed catalysts system on TEOS-based silica aerogels dried at ambient pressure // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 255, Is. 5. – P. 3019-3027. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.08.059.

38 Madras G., McCoy B.J. Kinetics and dynamics of gelation reactions // Chemical Engineering Science. – 2007. – Vol. 62, Iss. 18-20. – P. 5257-5263. DOI: 10.1016/j.ces.2006.12.030.

39 Aelion R., Loebel A., Eirich F. Hydrolysis of ethyl silicate // Journal of the American Chemical Society. – 1950. – Vol. 72, Is. 12. – P. 5705-5712. DOI: 10.1021/ja01168a090.

40 Kelts L.W., Effinger N.J., Melpolder S.M. Sol-gel chemistry studied by ^{1}H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Vol. 83, Is. 3. – P. 353-374. DOI: 10.1016/0022-3093(86)90248-6.

41 Pope E.J.A., Mackenzie J.D. Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1986. – Vol. 87, Is. 1-2. – P. 185-198. DOI: 10.1016/S0022-3093(86)80078-3.

42 Rao A.V., Pajonk G.M., Parvathy N.N. Effect of solvents and catalysts on monolithicity and physical properties of silica aerogels // Journal of Materials Science. – 1994. – Vol. 29. – P. 1807-1817. DOI: 10.1007/BF00351300.

43 Wagh P.B., Pajonk G.M., Haranath D., Rao A.V. Influence of temperature on the physical properties of citric acid-catalyzed TEOS silica aerogels // Materials Chemistry and Physics. – 1997. – Vol. 50, Is. 1. – P. 76-81. DOI: 10.1016/S0254-0584(97)80187-3.

44 Brinker C.J., Keefer K.D., Schaefer D.W., Ashley C.S. Sol-gel transition in simple silicates // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1982. – Vol. 48, Is. 1. – P. 47-64. DOI: 10.1016/0022-3093(82)90245-9.

45 Stolarski M., Walendziewski J., Steininger M., Pniak B. Synthesis and characteristic of silica aerogels // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 177, Is. 2. – P. 139-143. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00296-8.

46 Bhagat S.D., Hirashima H., Rao A.V. Low-density TEOS-based silica aerogels using methanol solvent // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 3207-3214. DOI: 10.1007/s10853-006-1366-z.

47 Gorle S., Smirnova I., McHugh M. Adsorption and thermal release of highly volatile compounds in silica aerogels // The Journal of Supercritical Fluids. – 2009. – Vol. 48, Is. 1. – P. 85-92. DOI: 10.1016/j.supflu.2008.09.010.

48 Айлер Р. Химия кремнезема: в 2-х частях / пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 416 с.; 712 с.

49 Gaweł B., Gaweł K., Øye G. Sol-gel synthesis of non-silica monolithic // Materials. – 2010. – Vol. 3, Is. 4. – P. 2815-2833. DOI: 10.3390/ma3042815.

50 Галкин А.А., Лунин В.В. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях – универсальная среда для осуществления химических реакций // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 24-40. DOI: 10.1070/RC2005v074n01ABEH001167.

51 Хусаин Б., Жұрынов М., Иванов С., Бродский А.Р., Шлыгина И.А., Болд А. Численное моделирование структуры и свойств функциональных и композитных наноматериалов. – Алматы: «ОНОН», 2017. – 204 с. – ISBN 978-601-06-4611-7.

Глава 3 Построение комплексной мультимодульной системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий

3.1 Модуль удаления твёрдых частиц и сажи

Были проведены испытания устройств на основе электрических фильтров и жидкостных скрубберов с целью создания модуля для удаления твёрдых дымовых частиц и сажи. Использовался электрофильтр марки DGRH–K–3500 (Dongguan Ruizhaone EPE Co., КНР) и 2 скруббера собственного изготовления.

В таблице 3.1 приведены данные по пылеулавливанию с использованием электрофильтра и скрубберов. Напряжение между пластинами в электрофильтре 17 кВ. Измерительный прибор – дымомер Мета–01МП 0.1 (Мета, РФ).

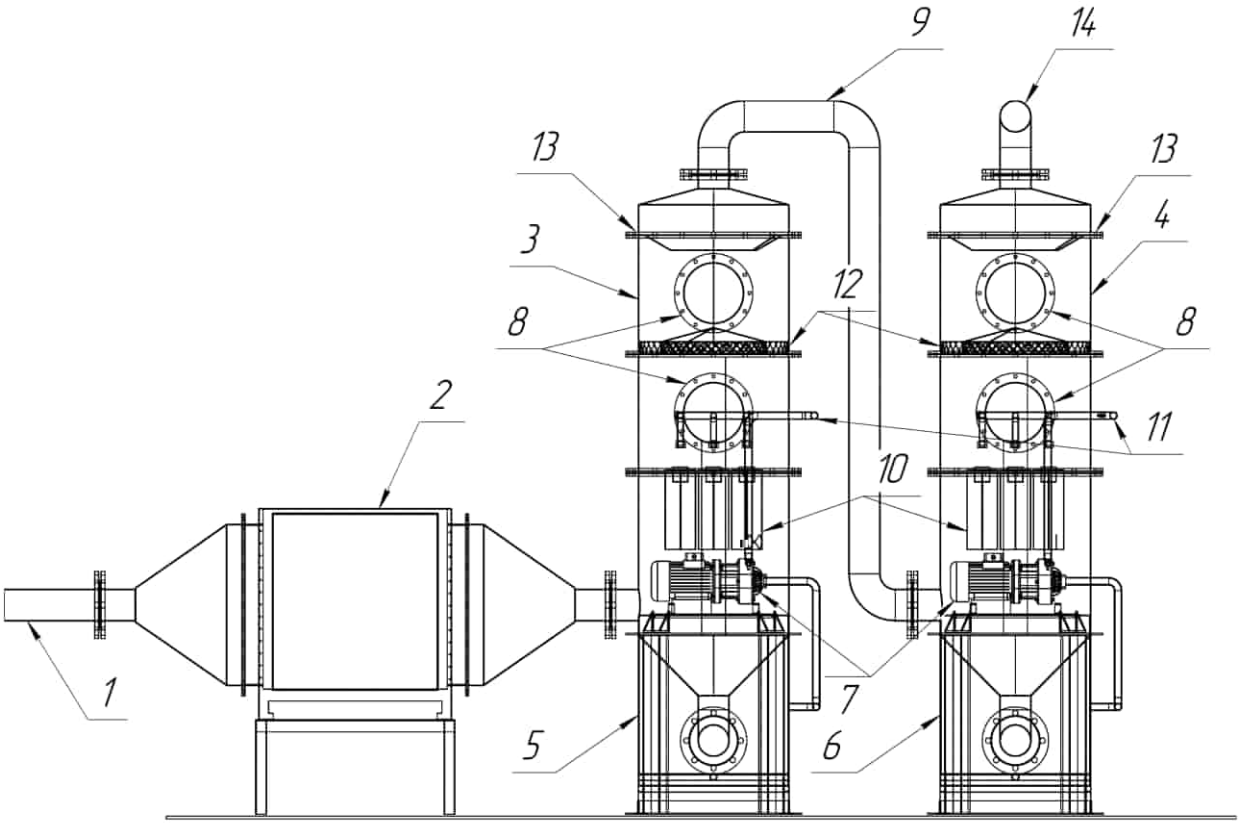
Таблица 3.1 – Результаты измерений в процессе работы электрофильтра

№	Замеры	Результаты измерений		
		Коэффициент поглощения K, $м^{-1}$	Коэффициент ослабления N, %	Концентрация твердых частиц, $мг/м^3$
1	До электрофильтра	1,67	51,3	265,4
2	После электрофильтра	1,08	36,5	171,5
3	При выключенном электрофильтре и включенном одном скруббере	0,56	21,4	88,3
4	При выключенном электрофильтре и включенных двух скрубберах	0,36	14,2	52,5
5	При включенных электрофильтре и двух скрубберах	0,13	5,3	16,7

Исходя из данных (таблица 3.1), степень очистки при использовании электрофильтра составляет ~ 35%. При использовании одного скруббера (без электрофильтра) степень очистки возрастает до ~ 67%. При использовании двух скрубберов степень очистки может достигать ~ 80%. При полностью включенной системе пылеулавливания (включён электрофильтр и два скруббера) степень очистки составляет ~ 94%.

Таким образом, система удаления (очистки) от твёрдых минеральных дымовых частиц и сажи показывает наибольшую эффективность в случае одновременного использования электрофильтра и двух скрубберов, т.е. при комплексной очистке с использованием нескольких методов. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [1, 2], По этой причине именно на этой основе и была создана система удаления твёрдых минеральных дымовых частиц и сажи (рисунок 3.1).

На рисунке 3.1 приведена принципиальная схема модуля удаления твёрдых минеральных дымовых частиц и сажи.



1 – вход дымовых газов; 2 – электрофильтр; 3 – скруббер с водой;
4 – скруббер с реагентом; 5 – ёмкость для воды; 6 – ёмкость для реагента;
7 – жидкостные насосы; 8 – смотровые окна; 9 – соединительная труба;
10 – системы завихрения; 11 – орошающие устройства; 12 – пеногасители;
13 – брызгоуловители; 14 – выход газов после очистки

Рисунок 3.1 – Модуль улавливания твёрдых частиц и сажи

3.2 Модуль для удаления кислых газов на основе жидкостных скрубберов

Для очистки дымовых газов от SO_2 и NO_x предложено множество различных сорбционных методов, большинство из которых описано в [1]. В настоящее время большую популярность в этом отношении приобрели аппараты типа эмульгаторов Панарина [3–5].

В отличие от типовых пенных абсорберов и пылеуловителей [6], где поток дымовых газов контактирует со слоем пены, образуемой при разбрызгивании реагента (воды или содощелочных растворов), в эмульгаторах захват пыли осуществляется за счет вихревого эмульсионного слоя, образуемого при впрыскивании жидкости в вихревой поток газа, и состоящего из капель размером в десятки мкм [3]. Это обеспечивает постоянное и быстрое (10^{-2}–10^{-1} с) обновление поверхности контакта газа с жидкостью и сложный характер режимов массопереноса в разных частях аппарата.

Особенностью проектных расчетов по процессам и аппаратам гетерофазного массопереноса (абсорбция и адсорбция, экстракция, ректификация и т.п.) является то, что все они, по существу, они опираются на эмпирические данные. Хотя в последнее время развиваются методики математического описания аппаратов [7], основанные на численном моделировании, последнее все равно исходит не из первичных принципов, а из некоторых эмпирических предпосылок.

В рамках созданной нами системы комплексной очистки разработана схема, согласно которой очистка дымовых газов от пылевых частиц, оксидов серы и азота проводится с помощью двух последовательно соединенных эмульгаторов по схеме, аналогичной изображённой на рисунке 3.1. В первом протекает очистка от пыли и малой части SO_2 с использованием в качестве реагента воды; во втором — от остатков SO_2 с использованием в качестве реагента соды или иного реагента (едкого натра, поташа, известняка или магнезита, аммиака) [1].

Так как в литературе не описаны схемы расчета эмульгаторов и уравнения, описывающие кинетику массообмена при протекании очистки от конкретных газов, то далее нами предлагается и приводится приближенная схема расчета, исходящая из рассмотрения аппарата как полого скруббера [8]. Дальнейшие уточнения схемы можно будет проводить, опираясь на экспериментальные данные маломасштабных установок пилотного типа и на результаты численного моделирования аппаратов в сравнении с пенными аппаратами разного типа.

3.2.1 Схема расчета водного эмульгатора

Хотя в аппарате-эмульгаторе происходит одновременная очистка от пыли, оксидов азота и серы, в рабочих областях объемных скоростей и плотностей орошения степень очистки от пыли практически всегда превышает 99,5%, поэтому этот выходной параметр нежелательно использовать как критерий для проектного расчета.

В экспериментальных данных по эффективности эмульгатора I поколения приводится эмпирическая зависимость степени очистки от SO_2 (рисунок 3.2) [3], которая в свою очередь изменяется в широких пределах, в связи с чем эта зависимость и использовалась нами совместно с данными абсорбционного равновесия для ориентировочного определения требуемой плотности орошения. Необходимо иметь в виду, что данный расчёт носит сугубо оценочный характер.

При рассмотрении процесса абсорбции необходимо предварительно ввести вспомогательные величины, характеризующие дымовой газ состоящий преимущественно из CO_2, O_2 и N_2, и воду: их плотность, вязкость, теплоемкость и коэффициент диффузии. Плотность и вязкость дымовых газов рассчитываются по уравнениям (3.1) и (3.2) [10, 11].

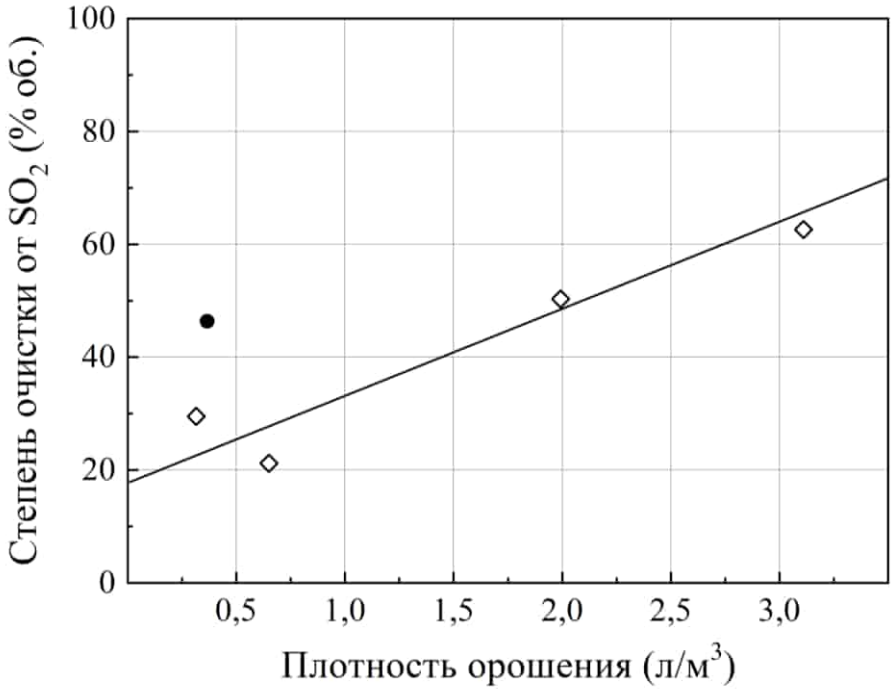


Рисунок 3.2 – Зависимость степени очистки от SO_2 от плотности орошения в эмульгаторе с водой [3]

$$\rho = \frac{T_0}{22{,}4T}\left(44p^0_{CO_2} + 32p^0_{O_2} + 28p^0_{N_2}\right), \tag{3.1}$$

$$\mu = \frac{44p^0_{CO_2} + 32p^0_{O_2} + 28p^0_{N_2}}{\frac{44p^0_{CO_2}}{\mu_{CO_2}} + \frac{32p^0_{O_2}}{\mu_{O_2}} + \frac{28p^0_{N_2}}{\mu_{N_2}}}. \tag{3.2}$$

Для расчета теплоемкости дымового газа C_p, кДж/(кг·К), состоящего преимущественно из CO_2, O_2 и N_2, используется закон аддитивности [9]:

$$C_p = p^0_{CO_2} C_{p,CO_2} + p^0_{O_2} C_{p,O_2} + p^0_{N_2} C_{p,N_2}, \tag{3.3}$$

где p_i^0 – парциальное давление i-го компонента на входе в реактор, атм;

$C_{p,CO_2} = 1{,}003 + 2{,}05\cdot10^{-4}\cdot T - 1{,}94\cdot10^{4}\cdot T^{-2}$ – теплоемкость CO_2, кДж/(кг·К);

$C_{p,O_2} = 0{,}983 + 1{,}06\cdot10^{-4}\cdot T - 1{,}18\cdot10^{4}\cdot T^{-2}$ – теплоемкость O_2, кДж/(кг·К);

$C_{p,N_2} = 0{,}996 + 1{,}53\cdot10^{-4}\cdot T$ – теплоемкость N_2, кДж/(кг·К).

Коэффициент диффузии SO_2 в газе D_g, м^2/с, вычисляется по формуле:

$$D_g = \frac{4{,}3\cdot10^{-7}\cdot T^{1{,}5}}{P\left(\sqrt[3]{v_{SO_2}} + \sqrt[3]{v_{ДГ}}\right)}\sqrt{\frac{1}{M_{SO_2}} + \frac{1}{M_{ДГ}}}, \tag{3.4}$$

где v_i – мольный объем газа, см^3/моль (44,8 для SO_2 и 29,9 для дымовых газов);

M_i – молярная масса газа, г/моль (64 для SO_2 и 30 для дымовых газов).

Плотность (кг/м^3), вязкость (Па·с) и теплоемкость (кДж/кг/К) воды рассчитываются по аппроксимационным формулам [11]:

$$\rho_w = 1000 - 0{,}062\,(T - T_0) - 0{,}0055\,(T - T_0)^2, \quad (3.5)$$

$$\mu_w = 0{,}5985 \cdot (T - 229{,}9)^{-1{,}5423}, \quad (3.6)$$

$$C_p^w = 2{,}168 + 4{,}258 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}664 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}. \quad (3.7)$$

Коэффициент диффузии SO_2 в воде рассчитывается по полуэмпирической формуле, отчасти аналогичной (3.4) [12]:

$$D_w = \frac{1 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{1}{M_{SO_2}} + \frac{1}{M_{H_2O}}}}{4{,}7 \cdot \left(\sqrt[3]{v_{SO_2}} + \sqrt[3]{v_{H_2O}}\right)} \left[1 + \frac{\sqrt{\mu_w}}{5\sqrt[3]{\rho_w}}(T - 293)\right], \quad (3.8)$$

В ходе процесса абсорбции изменяются концентрации SO_2 в газе и в воде: газы обедняются SO_2, а реагент им обогащается. Обозначим за $x_н$ и $x_к$, моль/моль, начальную и конечную мольные доли SO_2 в газе, $X_н$ и $X_к$ – относительные начальную и конечную мольные доли SO_2 в газе. Аналогично для воды мольные доли обозначим за $y_н$ и $y_к$, моль/моль, а относительные — $Y_н$ и $Y_к$. На входе в реактор $x_н = X_н = 0$, т.е. считаем, что изначально реагент SO_2 не содержит.

Формулы для $y_н$, $y_к$, $Y_н$ и $Y_к$ имеют вид:

$$y_н = \frac{p^0_{SO_2}}{P}; \quad y_к = \frac{p_{SO_2}}{P}; \quad Y_н = \frac{y_н}{1 - y_н}; \quad Y_к = \frac{y_к}{1 - y_к}. \quad (3.9)$$

Функции, описывающие взаимосвязь равновесных содержаний SO_2 в газе и воде, имеют вид [13]:

$$X_{eq}(Y) = \frac{Y}{H} + \sqrt{K_p \cdot \frac{Y}{H}}, \quad (3.10)$$

$$Y_{eq}(X) = 0{,}5H\left[K_p + 2X - \sqrt{K_p^2 + 4K_pX}\right], \quad (3.11)$$

где $H = 10^{5{,}65} \exp(-31000/RT)$ – постоянная Генри;

$K_p = 10^{-6{,}831 + 628{,}5\,/\,T}$ – константа сульфитно-бисульфитного равновесия.

Материальный баланс абсорбции позволяет определить расходы газа-инерта G и поглощаемого компонента M [9, 10]:

$$G = V_0 \cdot (1 - Y_н) / 22{,}4, \quad (3.12)$$

$$M = G \cdot (Y_н - Y_к). \quad (3.13)$$

Путем решения теплового баланса с учетом неизотермичности абсорбции, т.е. изменения температуры воды от начального значения $\theta_н$ до конечного θ, выведем уравнение рабочей линии абсорбции [9, 10]:

$$\frac{C_p^g(T_к, Y) \cdot T_к - C_p^g(T_н, Y_н) \cdot T_н}{Y_к - Y} = \frac{C_p^w(\theta) \cdot \theta - C_p^w(\theta_н) \cdot \theta_н}{X - X_н}, \quad (3.14)$$

и, решая трансцендентное уравнение (3.14), при известном абсорбционном равновесии получим предельное содержание SO_2 в воде X_{max}:

$$Y_{eq}(\theta(X_{max}, Y_н), X_{max}) = Y_н. \quad (3.15)$$

Отсюда выведем величину расхода поглотителя L, кмоль/ч:

$$L = \frac{M \cdot K_{изб}}{X_{max} - X_н}, \quad (3.16)$$

где $K_{изб}$ – коэффициент запаса.

Тогда концентрация SO_2 в газе на выходе из аппарата равна:

$$X_к = X_н + \frac{M}{L}; \quad x_к = \frac{X_к}{1 + X_к}. \quad (3.17)$$

Численно решая тепловой баланс (3.14) при известном содержании SO_2 на выходе, определим температуру воды на выходе из аппарата $\theta_к$:

$$\frac{C_p^g(T_к, Y_н) \cdot T_к - C_p^g(T_н, Y_н) \cdot T_н}{Y_к - Y_н} = \frac{C_p^w(\theta_к) \cdot \theta_к - C_p^w(\theta_н) \cdot \theta_н}{X_к - X_н}. \quad (3.18)$$

Рабочая линия абсорбции будет иметь следующий вид:

$$Y_{раб}(X) = Y_к + \frac{L}{G}(X - X_н). \quad (3.19)$$

Т.к. температура газа изменяется в большей степени, чем температура поглотителя, то считаем, что средняя температура воды равна среднему арифметическому начальной и конечной температур:

$$\theta_{ср} = (\theta_н + \theta_к) / 2. \quad (3.20)$$

Среднюю температуру газа рассчитываем из известного соотношения для противотока [9, 10]:

$$T_{ср} = \theta_{ср} + \frac{(T_н - \theta_к) - (T_к - \theta_н)}{\ln\left(\frac{T_н - \theta_к}{T_к - \theta_н}\right)}. \quad (3.21)$$

Наконец, плотность орошения Г, кг воды/м^3 газа, равна:

$$\Г = 18\,L\,/\,(22{,}4\,G). \qquad (3.22)$$

Таким образом, была составлена модель, позволяющая выразить степень очистки от SO_2 водой как функцию плотности орошения: $\Г = f(\eta_{SO_2})$. Эта зависимость является приближенно линейной, и ее коэффициенты будут зависеть от температуры и концентраций компонентов в газе. Будем считать величину η_{SO_2} в соответствии с [3] равной 0,15–0,20.

По [3] вычисляется линейная скорость газа в аппарате, соответствующая заданному аэродинамическому сопротивлению:

$$v = \frac{T}{2T_0}\sqrt{\frac{\Delta P}{170}} \cdot (11 - \Г), \qquad (3.23)$$

где ΔP – аэродинамическое сопротивление, в пределах 80–240 мм вод. ст.

По известной линейной скорости рассчитывается диаметр эмульгатора $D_{\text{пр}}$ м, и снова уточняется линейная скорость:

$$D_{\text{пр}} = \operatorname{ceil}\left(\sqrt{\frac{4V_0}{3600\pi v}}\,;\,0{,}05\right), \qquad (3.24)$$

где $\operatorname{ceil}(x; y)$ – функция округления сверху величины x с точностью до y (здесь 50 мм),

$$v_{\text{пр}} = \frac{4V_0}{3600\pi D_{\text{пр}}^2}. \qquad (3.25)$$

Далее на основе данных [5] вычисляется высота слоя пены в аппарате. Для этого вычисляются диффузионные критерии Рейнольдса Re_g и Шмидта Sc_g, характеризующие поток воздуха при его контакте с брызгами воды, и критерий Фресслинга $\mathrm{Fo}(\tau)$:

$$\mathrm{Re}_g = \frac{v_{\text{кап}} d_{\text{кап}}\,\rho_g}{\mu_g}\,; \quad \mathrm{Sc}_g = \frac{\mu_g}{\rho_g D_g}, \qquad (3.26)$$

$$\mathrm{Fo}(\tau) = 5{,}32 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{4\pi^2 n^2 D_w \tau}{d_{\text{кап}}^2}\right). \qquad (3.27)$$

где $v_{\text{кап}}$ = 25 м/с – ориентировочная линейная скорость капель воды в аппарате;

$d_{\text{кап}} = 1 \cdot 10^{-4}$ м – ориентировочный диаметр капель воды в аппарате.

Из этих величин определяется сумма функций сопротивлений газовой и жидкой фаз массопереносу [58], которая имеет вид:

$$J = \int_0^1 \frac{d\tau}{\frac{1}{D_g \cdot \mathrm{Re}_g^{0,5} \mathrm{Sc}_g^{0,33}} + \frac{M_w H(\theta_{ср})}{\rho_w R \theta_{ср} D_w \cdot \mathrm{Fo}(\tau)}}. \quad (3.28)$$

Тогда теоретическая высота газожидкостного слоя $H_{сл}$ будет равна [8]:

$$H_{сл} = \frac{\eta_{SO_2}}{J} \left(\frac{d_{кап}}{D_{пр}}\right)^2 \frac{G^2}{L}. \quad (3.29)$$

Высота пенного скруббера складывается из соответствующих высот каплеуловителя, каплеотбойника и бункера [6]:

$$H = H_1 + H_2 + H_3, \quad (3.30)$$

где H_1 – высота каплеуловителя, м (в диапазоне 0,25–1,00 м) [6];

H_2 и H_3 – высоты каплеотбойника и бункера, м.

Каплеотбойник состоит из кассеты эмульгатора со слоем пены и пространством под ней для распределения газа по сечению аппарата после диффузора. Высоту каплеотбойника можно вычислить по формуле:

$$H_2 = \mathrm{ceil}(H_{сл}; 0{,}05) + K_{распр}\, d_{патр}, \quad (3.31)$$

где $d_{патр}$ – диаметр входного патрубка, м;

$K_{распр}$ = 2 – коэффициент, учитывающий необходимость распределения газа по сечению аппарата перед попаданием в слой эмульсии.

Наконец, высота бункера рассчитывается по формуле [6]:

$$H_3 = \mathrm{ceil}[0{,}5\,(D_{пр} - d_{патр}) \cdot \mathrm{tg}\,\alpha; 0{,}05] + K_{распр}\, d_{патр}, \quad (3.32)$$

где α – угол наклона стока, м.

3.2.2 Схема расчета реагентного эмульгатора

Конструкция второго эмульгатора, в котором вместо воды используется специальный реагент, предназначенный для очистки от оксидов серы и углерода, аналогична первому, водному эмульгатору. Поэтому, по существу, аналогичен и сам расчет, за исключением ряда формул. К таковым, в частности, относятся формулы для плотности, вязкости и теплоемкости раствора реагента в зависимости от концентрации реагента.

Нами производились расчеты систем с применением в качестве реагента соды. В связи с этим для описания характеристик растворов соды использовали корреляционные уравнения Л.Л. Эзрохи [11]:

$$\lg \rho_r(X) = \lg \rho_w + \left[4221{,}3 \cdot 10^{-4} + 424{,}6 \cdot 10^{-6}(T - T_0) - 387{,}1 \cdot 10^{-8}(T - T_0)^2\right] X, \quad (3.33)$$

$$\lg \mu_r(X) = \lg \mu_w + \left[310{,}9 \cdot 10^{-2} - 134{,}8 \cdot 10^{-4}(T - T_0) - 291{,}4 \cdot 10^{-8}(T - T_0)^2\right] X, \quad (3.34)$$

$$C_p^r(X) = C_p^w + \left[4{,}76X - 4{,}1874 + 6{,}66 \cdot 10^{-3}(T - T_0) - 8{,}25 \cdot 10^{-6}(T - T_0)^2\right] X. \quad (3.35)$$

Коэффициент диффузии SO_2 в соде рассчитывают из коэффициента диффузии SO_2 в воде с введением функциональной поправки, учитывающей взаимную диффузию SO_2 в различных компонентах системы [13]:

$$D_r = D_w [1 - 6{,}45 \cdot 10^{-5} \cdot F(X)], \quad (3.36)$$

где $F(X)$ – функция температуры и концентрации соды, описанная в [9].

Обозначим за $x_н$ и $x_к$, моль/моль, $X_н$ и $X_к$, отн. ед., начальную и конечную мольные доли SO_2 в газе; аналогично для воды $y_н$ и $y_к$, моль/моль, относительные – $Y_н$ и $Y_к$. На входе в реактор $x_н = X_н = 0$.

Ввиду того, что рассматриваемая система отличается химической природой, равновесные линии будем определять простой изотермой Генри:

$$Y_{eq}(X) = H \cdot X. \quad (3.37)$$

Материальный и тепловой балансы решаются по уравнениям (3.12) – (3.18), откуда по (3.19) выводится рабочая линия процесса, по (3.20) и (3.21) средние температуры газа и абсорбента, по (3.22) — плотность орошения.

Таким образом, модель, связывающая плотность орошения со степенью очистки, в целом аналогична исходной, за исключением того, что, строго говоря, степень очистки в реагентной очистке выше и определяется по формуле:

$$\eta_{SO_2}^r = 1 - \frac{\eta_{SO_2}}{(1 - x_{SO_2})(1 - \eta_{SO_2}^w)}, \quad (3.38)$$

где x_{SO_2} – степень превращения SO_2 на катализаторе;

$\eta^w_{SO_2}$ – степень очистки от SO_2 на водном эмульгаторе;

η_{SO_2} – полная требуемая степень очистки.

Линейная скорость газа в аппарате и диаметр аппарата вычисляются по (3.24), (3.25), после чего по (3.26) – (3.29) рассчитывается высота слоя пены с замещением уравнений для характеристик воды — плотности, вязкости, теплоемкости, коэффициента диффузии SO_2 и молярной массы — на соответствующие характеристики раствора реагента данной концентрации. Высота элементов реагентного эмульгатора рассчитывается по уравнениям (3.30) – (3.32).

3.2.3 Расчет типового эмульгатора для очистки газового потока объемом 500 м^3/ч

В качестве примера применимости схемы расчёта (раздел 3.2.2) приводится типовой расчет водного и реагентного пенных эмульгаторов для очистки газового потока расходом V_0 = 500 м^3/ч при ниспадающем температурном режиме от 150 до 25°С. Концентрации компонентов газа равны (в мольных долях): SO_2 – $239\cdot10^{-6}$, NO – $126\cdot10^{-6}$, CO_2 – 0,09; NO_2 – $14\cdot10^{-6}$, O_2 – 0,11, остальное – азот.

Величины плотности, вязкости, теплоемкости и коэффициентов диффузии SO_2 в газе и поглотителях зависят от температуры, а в случае реагентной очистки – от концентрации соды в растворе поглотителя [11]. Детальные расчеты этих величин здесь не приводятся.

Вначале рассмотрим первую ступень очистки – эмульгатор с водой. Начальная температура процесса 150 °С, температура воды на входе в аппарат равна 15 °С, ориентировочная степень очистки составляет 0,2. Температура газа на выходе из эмульгатора 50 °С.

По (3.9) получим с требуемой точностью:

$$y_н = Y_н = 2{,}39\cdot10^{-4};\ y_к = Y_к = 1{,}92\cdot10^{-4}. \qquad (3.39)$$

Расчеты материального баланса дают:

$$G = 22{,}32 \text{ кмоль/ч},\ M = 1{,}07\cdot10^{-3} \text{ кмоль/ч}. \qquad (3.40)$$

Решение теплового баланса (3.14) и (3.15) позволяет вычислить предельное содержание SO_2 в воде:

$$X_{max} = 6{,}96\cdot10^{-5}. \qquad (3.41)$$

Тогда расход поглотителя будет равен:

$$L = 16{,}88 \text{ кмоль/ч} = 0{,}084 \text{ кг/с}. \qquad (3.42)$$

Концентрация SO_2 в воде на выходе равна:

$$X_к = x_к = 6{,}32\cdot10^{-5}. \qquad (3.43)$$

В соответствии с (3.18) вычислим температуру воды на выходе:

$$\theta_к = 51{,}8 \text{ °С}. \qquad (3.44)$$

Рабочая линия абсорбции будет иметь следующий вид:

$$Y_{раб}(X) = 1{,}91\cdot10^{-5} + 0{,}75\,X. \qquad (3.45)$$

Равновесная и рабочая линии процесса приведены на рисунке 3.3.

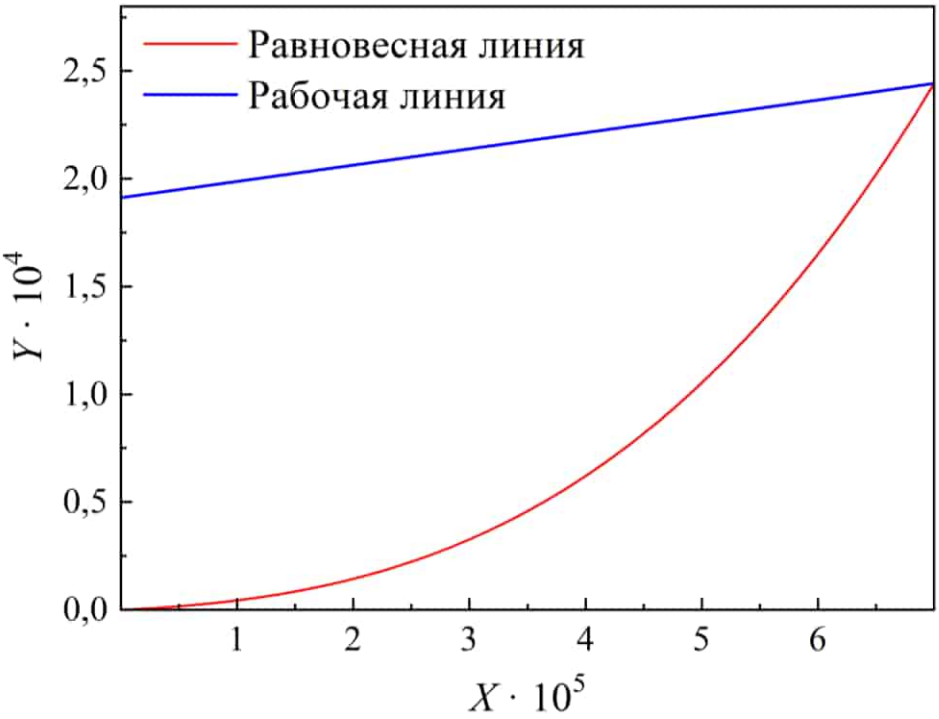


Рисунок 3.3 – Равновесная и рабочая линии 1-ой стадии

Из (3.20) и (3.21) вычислим средние температуры воды и газа:

$\theta_{ср} = 33{,}4$ °C, $T_{ср} = 94{,}7$ °C. (3.46)

Плотность орошения Γ, кг воды/м^3 газа, по (3.22) равна:

$\Gamma = 0{,}608$. (3.47)

Вычислим линейную скорость газа в аппарате и диаметр аппарата при $\Delta P = 170$ мм вод ст.:

$v = 7{,}0$ м/с $\rightarrow$ $D_{пр} = 0{,}15$ $\rightarrow$ $v_{пр} = 3{,}9$ м/с. (3.48)

Далее вычислим критерии Рейнольдса и Шмидта:

$\mathrm{Re}_g = 116{,}45$, $\mathrm{Sc}_g = 1{,}40$. (3.49)

Сумма функций сопротивлений газовой и жидкой фаз массопереносу примет вид:

$J = 4{,}25 \cdot 10^{-5}$. (3.50)

Теоретическая высота газожидкостного слоя $H_{сл}$ по (3.29) равна:

$H_{сл} = 0{,}253$ м. (3.51)

Высоту каплеуловителя H_1 примем равной 0,25 м [6]. Высоту каплеотбойника и бункера рассчитаем по (3.31) и (3.32):

$$H_2 = 0{,}55 \text{ м}, H_3 = 0{,}10 \text{ м}. \quad (3.52)$$

Тогда полная высота эмульгатора составит 0,90 м.

По аналогии рассмотрим вторую ступень очистки — эмульгатор с раствором соды концентрацией 20% масс. Начальная температура процесса 50 °С, температура раствора на входе в аппарат равна 15 °С, степень очистки равна 0,95. Температура газа на выходе из эмульгатора 25 °С.

По (3.9) получим с требуемой точностью:

$$y_н = Y_н = 1{,}91 \cdot 10^{-4}; y_к = Y_к = 4{,}28 \cdot 10^{-5}. \quad (3.53)$$

Материальный баланс примет вид:

$$G = 22{,}32 \text{ кмоль/ч}, M = 3{,}31 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль/ч}. \quad (3.54)$$

Решение теплового баланса (3.14) и (3.15) дает возможность вычислить предельное содержание SO_2 в растворе:

$$X_{max} = 1{,}36 \cdot 10^{-4}. \quad (3.55)$$

Тогда расход поглотителя будет равен:

$$L = 26{,}88 \text{ кмоль/ч} = 0{,}266 \text{ кг/с}. \quad (3.56)$$

Концентрация SO_2 в растворе на выходе из аппарата равна:

$$X_к = x_к = 1{,}23 \cdot 10^{-4}. \quad (3.57)$$

В соответствии с (3.18) вычислим температуру раствора на выходе:

$$\theta_к = 20{,}9 \text{ °С}. \quad (3.58)$$

Рабочая линия абсорбции будет иметь следующий вид:

$$Y_{раб}(X) = 0{,}98 \cdot 10^{-5} + 1{,}21\,X. \quad (3.59)$$

Равновесная и рабочая линии процесса представлены на рисунке 3.4.
Из (3.20) и (3.21) вычислим средние температуры раствора и газа:

$$\theta_{ср} = 18{,}0 \text{ °С}, T_{ср} = 35{,}8 \text{ °С}. \quad (3.60)$$

Плотность орошения Г, кг раствора/м^3 газа, по (3.22) равна:

$$Г = 0{,}589. \quad (3.61)$$

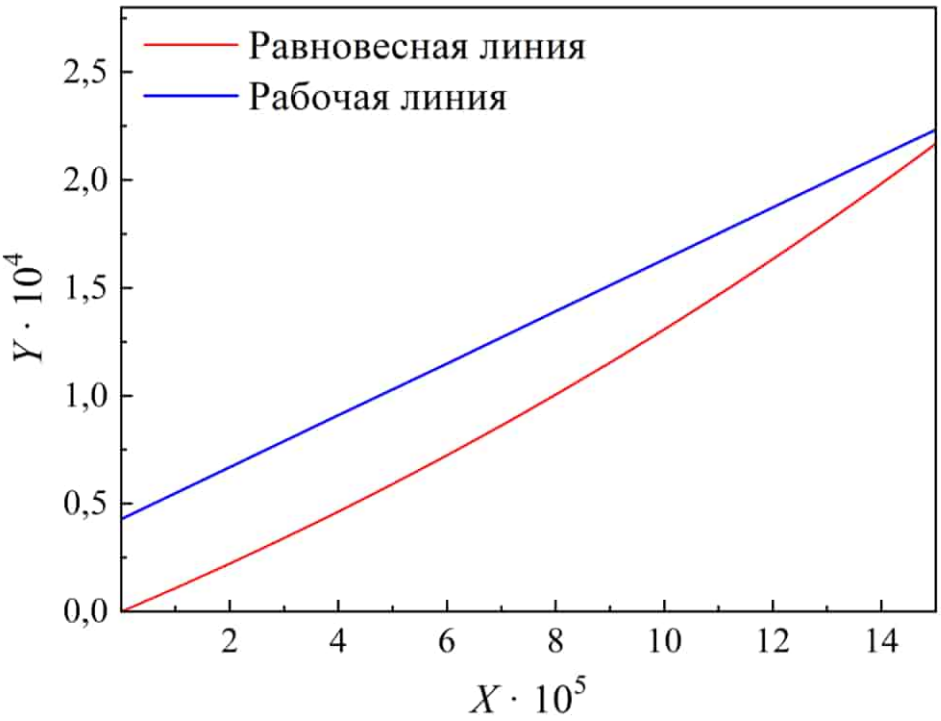


Рисунок 3.4 – Равновесная и рабочая линии 2-ой стадии

Вычислим линейную скорость газа в аппарате и диаметр аппарата при ΔP = 170 мм вод ст.:

$$v = 5{,}8 \text{ м/с} \rightarrow D_{\text{пр}} = 0{,}20 \rightarrow v_{\text{пр}} = 4{,}4 \text{ м/с}. \quad (3.62)$$

Далее вычислим критерии Рейнольдса и Шмидта:

$$\text{Re}_g = 158{,}89, \ \text{Sc}_g = 1{,}33. \quad (3.63)$$

Сумма функций сопротивлений газовой и жидкой фаз массопереносу примет вид:

$$J = 2{,}04 \cdot 10^{-5}. \quad (3.64)$$

Теоретическая высота газожидкостного слоя $H_{\text{сл}}$ по (3.29) равна:

$$H_{\text{сл}} = 0{,}176 \text{ м}. \quad (3.65)$$

Высоту каплеуловителя H_1 ввиду большей линейной скорости газа примем равной 0,30 м. Высота каплеотбойника и бункера составят:

$$H_2 = 0{,}45 \text{ м}, \ H_3 = 0{,}10 \text{ м}. \quad (3.66)$$

Тогда полная высота эмульгатора 2-ой ступени составит 0,85 м.

Следовательно, размеры обоих аппаратов (первая и вторая ступень очистки) мало отличаются диаметром сечения и высотами элементов, соответственно, в данном случае можно принять геометрические параметры этих аппаратов одинаковыми.

На основе составленного алгоритма расчета в дальнейшем проводились вычисления геометрических характеристик эмульгаторов для различных расходов газа и параметров растворов.

3.2.4 Исследование кинетики абсорбции диоксида серы в скруббере-эмульгаторе

Как отмечалось ранее, для удаления кислых газов используются скрубберы, по схеме аналогичные используемым для пылеудаления (см. рисунок 3.1), за исключением того, что вода в них заменяется на щелочной реагент. Перечень легкодоступных щелочных реагентов включает:

- соду кальцинированную Na_2CO_3;
- соду каустическую NaOH;
- бикарбонат натрия $NaHCO_3$;
- известковое молоко $Ca(OH)_2$.

При подборе реагентов выбор был сделан в пользу кальцинированной соды, поскольку она является самой технологичной для использования жидкостных скрубберах. Кальцинированная сода имеет хорошую растворимость в воде, не вызывает ожогов при попадании на открытые участки тела, оптимальна по цене и не слёживается при хранении.

Используемый в настоящее время на ТЭЦ Казахстана скруббер-эмульгатор [3–5], как описано выше, характеризуется наличием насадки с завихрителями, обеспечивающей высокую поверхность контакта газа с реагентом. Для уточнения проведенных ранее в соответствии с [8, 14] расчетов нами были получены опытные данные для типового скруббера-эмульгатора (диаметр 0,5 м, высота рабочей части 1,25 м), при разных температурах и расходах газа (таблицы 3.2, 3.3). Использовались два варианта компоновки. Вариант 1 – скруббер до каталитического блока, вариант 2 – скруббер после каталитического блока.

Как следует из таблиц 3.2, 3.3, в случае компоновки 1 (скруббер без катализатора) средняя температура в скруббере ниже. В компоновке 2 (скруббер после катализатора) средняя температура в аппарате выше, а концентрации SO_2 в газе уменьшаются с уменьшением расхода газа (увеличением времени контакта на катализаторе перед скруббером, частично обеспечивающим очистку от SO_2).

Приведённые в таблицах 3.2, 3.3 данные дают возможность оценить кинетические характеристики скруббера, т.е. зависимость его производительности (степени очистки) от температуры и расхода газа.

Таблица 3.2 – Результаты испытаний работы скруббера (1 компоновка)

Объемная скорость, $ч^{-1}$	Расход газа, $м^3/ч$	Точка замера	Температура, °С		Концентрация SO_2		Степень очистки, % об.
			замера	средняя	$мг/м^3$	ppm	
150000	225	до	140,7	87,7	124	58	65,3
		после	46,8		43	20	
120000	180	до	133,0	83,5	129	60	69,0
		после	46,3		40	19	
100000	150	до	133,3	82,2	118	55	71,2
		после	45,1		34	16	
80000	120	до	132,1	78,9	123	57	74,8
		после	42,1		31	14	
50000	75	до	127,6	77,7	119	55	81,5
		после	43,6		22	10	
20000	30	до	126,4	70,8	124	56	85,5
		после	37,0		18	8	
12000	18	до	124,7	67,7	127	57	93,7
		после	34,5		8	4	

Таблица 3.3 – Результаты испытаний работы скруббера (2 компоновка)

Объемная скорость, $ч^{-1}$	Расход газа, $м^3/ч$	Точка замера	Температура, °С		Концентрация SO_2		Степень очистки, % об.
			замера	средняя	$мг/м^3$	ppm	
150000	225	до	245,2	154,0	86	51	66,3
		после	84,7		29	17	
120000	180	до	248,4	153,4	72	43	69,4
		после	83,5		22	13	
100000	150	до	244,9	151,8	47	28	70,2
		после	83,9		14	8	
80000	120	до	248,5	150,6	39	23	74,4
		после	81,3		10	6	
50000	75	до	247,1	147,6	35	21	77,1
		после	79,4		8	5	
20000	30	до	243,5	142,2	24	14	83,3
		после	75,6		4	2	
12000	18	до	241,8	136,8	17	10	88,2
		после	70,1		2	1	

В общем случае количество массы, переносимое при хемосорбции жидкостью, определяется из скорости лимитирующей стадии, т.е. наиболее медленной. Так, в случае поглощения SO_2 жидкостью протекает мгновенная и необратимая реакция, лимитируемая диффузией SO_2 через газовую пленку. В этом случае скорость абсорбции, отнесенная к единице объема абсорбера, кмоль/($м^3$·с), определяется выражением [15, 16]:

$$w = \frac{dM_{SO_2}}{dV_{abs}} = k \cdot p_{SO_2,g}, \tag{3.67}$$

где M_{SO_2} – количество абсорбируемого вещества в единицу времени, кмоль/с; V_{abs} – объем абсорбера, м^3; k – объемный коэффициент массопереноса; кмоль/(м^3·атм·с); $p_{SO2,g}$ – парциальное давление SO_2 на границе раздела, атм.

Интегрируя, получим [15–17]:

$$M_{SO_2} = k \int_0^{V_{abs}} p_{SO_2,g}\, dV_{abs} \approx k \cdot \frac{p^{in}_{SO_2,g} - p^{out}_{SO_2,g}}{\ln\left(\frac{p^{in}_{SO_2,g}}{p^{out}_{SO_2,g}}\right)} \cdot V_{abs}, \quad (3.68)$$

где $p_{SO2,g}{}^{in}$ – парциальное давление SO_2 на входе в абсорбер, атм, $p_{SO2,g}{}^{in}$ – парциальное давление SO_2 на выходе из абсорбера, атм.

Отсюда выражение для объемного коэффициента массопереноса принимает вид:

$$k = \frac{M_{SO_2} \ln\left(\frac{p^{in}_{SO_2,g}}{p^{out}_{SO_2,g}}\right)}{V_{abs} \cdot \left(p^{in}_{SO_2,g} - p^{out}_{SO_2,g}\right)}, \quad (3.69)$$

Из полученных данных (таблицы 3.2 и 3.3) вычислялись величины объемного коэффициента $k_g \cdot a$. Результаты расчетов приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Расчет коэффициента массопереноса в разных условиях

Расход газа, м^3/ч	Температура, °С	Концентрации SO_2, ppm	$M \cdot 10^8$, кмоль/с	$k \cdot 10^2$, кмоль/(м^3·с)
225	87,7	124/43	7,910	1,204
225	154,0	86/29	5,566	1,236
180	83,5	129/40	6,953	1,065
180	153,4	72/22	3,906	1,078
150	82,2	118/34	5,469	0,943
150	151,8	47/14	2,148	0,918
120	78,9	123/31	4,792	0,836
120	150,6	39/10	1,510	0,825
75	77,7	119/22	3,158	0,640
75	147,6	35/8	0,879	0,559
30	70,8	124/18	1,380	0,293
30	142,2	24/4	0,260	0,272
18	67,7	127/8	0,930	0,251
18	136,8	17/2	0,117	0,195

Можно видеть (таблица 3.4), что величина k в большой степени зависит от расхода газа, и в незначительной – от температуры в аппарате.

Для получения количественной зависимости объемного коэффициента массопереноса от расхода газа и температуры использовали прикладной пакет Mathematica (Wolfram Inc.), функцию NonLinearModelFit.

Полученный набор данных аппроксимировали полуэмпирической функцией [15, 16, 18, 19]:

$$k(V_g, t) = A \cdot V_g^{n_1} \cdot t^{n_2}, \tag{3.70}$$

где V_g – расход газа, м^3/ч, t – средняя температура в аппарате, °С, A – постоянная, n_1 и n_2 – порядки по расходу газа и температуре.

По итогам корреляции получили следующие величины (R^2 = 0,9986):

$A = (3{,}41 \pm 0{,}62) \cdot 10^{-4}$; $n_1 = 0{,}68 \pm 0{,}02$; $n_2 = -0{,}020 \pm 0{,}033$.

С учетом того, что отличие величины n_2 от нуля не превышает погрешности корреляции, можно достоверно предполагать, что в диапазоне изученных условий скорость абсорбции не зависит от температуры, и тогда:

$$k(V_g) = A' \cdot V_g^n. \tag{3.71}$$

В последнем случае поиск коэффициентов A' и n можно осуществить напрямую путем спрямления в координатах $\lg(k)$ – $\lg(V_g)$. Результаты корреляции представлены на рисунке 3.5.

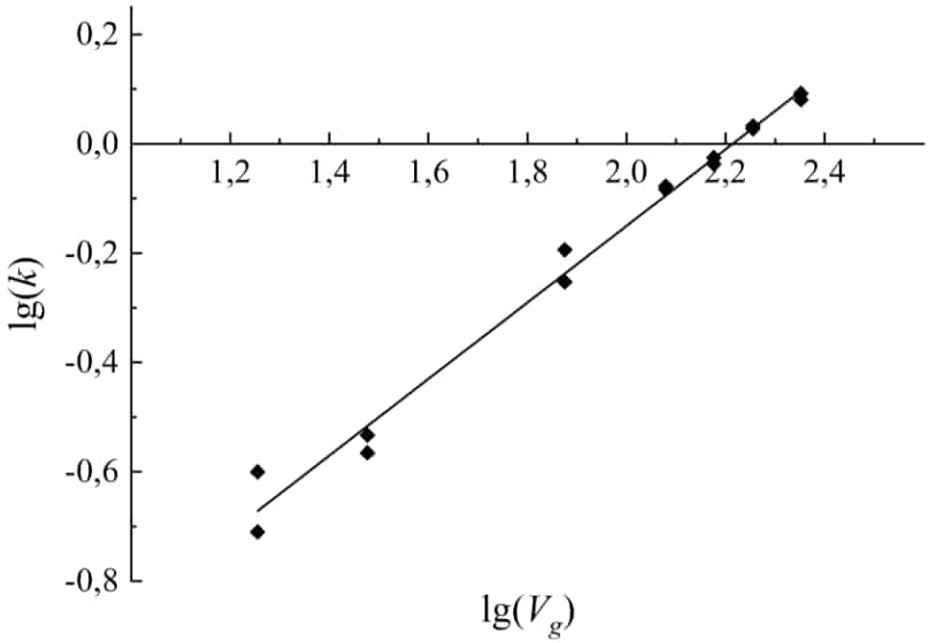


Рисунок 3.5 – Корреляция экспериментальных данных

По итогам корреляции было получено (R^2 = 0,9881):

$A' = 2{,}68 \cdot 10^{-4}$; $n = 0{,}70$.

В этом случае уравнение для расчета коэффициента массопереноса принимает вид:

$$k = 2{,}68 \cdot 10^{-4} \cdot V_g^{0{,}7}. \tag{3.72}$$

С уменьшением линейной скорости наблюдается расхождение между постоянными k для разных температур, что указывает на то, что, вероятно, в этих условиях изменяется лимитирующая стадия процесса.

Результаты испытаний хорошо согласуются с данными работ [15, 17], где приводится схожее степенное уравнение, однако показатели степени при величине объемного расхода газа в них несколько отличаются (0,91 и 0,64 соответственно), что обусловлено разницей в конструкции абсорбера и принципом его работы. В [18] приведено уравнение, связывающее коэффициент массопереноса в насадочном скруббере с критерием Рейнольдса Re_g, пропорциональным линейной скорости (см. раздел 3.2.1), и, как следствие, объемному расходу газа, при этом показатель степени при Re_g составляет 0,8. Таким образом, показатель степени n, полученный нами, имеет значения, близкие с представленными в литературе для скрубберов других типов.

Для расчета объема абсорбера можно использовать формулу, выводимую из (3.69):

$$V_{\text{abs}} = \frac{M_{\text{SO}_2} \ln\left(\dfrac{p^{\text{in}}_{\text{SO}_2,g}}{p^{\text{out}}_{\text{SO}_2,g}}\right)}{k\left(p^{\text{in}}_{\text{SO}_2,g} - p^{\text{out}}_{\text{SO}_2,g}\right)} = \frac{V_g}{22{,}4 \cdot 3600 \cdot k} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{SO}_2}}\right), \tag{3.73}$$

где $M_{\text{SO}_2} = V_g \cdot (p_{\text{SO}_2}{}^{\text{in}} - p_{\text{SO}_2}{}^{\text{out}}) / (22{,}4 \cdot 3600)$ в соответствии с (3.13);

$X_{\text{SO}_2} = (p_{\text{SO}_2}{}^{\text{in}} - p_{\text{SO}_2}{}^{\text{out}}) / p_{\text{SO}_2}{}^{\text{in}}$ – степень очистки газа от SO_2.

Тогда при известном проектном диаметре абсорбера (рассчитываемом из оптимальной линейной скорости газа на входе в аппарат, которая для скрубберов-эмульгаторов находится в диапазоне 2,7–3,0 м/с) [5], получаем следующую формулу для высоты рабочей части абсорбера:

$$H_{\text{abs}} = \frac{4V_g}{22{,}4 \cdot 3600 \cdot \pi D^2_{\text{abs}} \cdot k} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{SO}_2}}\right). \tag{3.74}$$

В классической терминологии [8–10, 17, 19] величина перед логарифмом представляет собой высоту единицы переноса HTU, логарифм – число единиц переноса NTU или критерий равновесности Pa в соответствии с терминологией [6].

Подставляя выражение (3.72) в уравнение (3.74), получаем:

$$H_{\text{abs}} = 9{,}29 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{V_g^{0,3}}{D^2} \ln\left(\frac{1}{1 - X_{\text{SO}_2}}\right). \tag{3.75}$$

Резюмируя, можно заключить, что полученное выражение может быть использовано для расчета рабочего объема скрубберов-эмульгаторов при заданных условиях в целях проектирования масштабных аппаратов.

3.3 Расчет каталитического нейтрализатора

Каталитический нейтрализатор является ключевым элементом разрабатываемой системы комплексной очистки дымовых газов. Это связано с тем, что, если в составе газов присутствует монооксид углерода, то его каталитическое окисление является практически единственным методом его удаления [20, 21]. То же отчасти касается и окисления NO, которое также позволяет отчасти очистить дымовые газы от этого несолеобразующего оксида [21–24].

В рамках предлагаемой системы очистки предложено компоновать узел каталитической очистки двумя каталитическими нейтрализаторами (рисунок 3.6): на одном из них протекает селективное восстановление оксидов азота вводимой в поток мочевиной, а на другом – окисление оксидов в высшие формы [20]. Предложена схема расчета каталитического нейтрализатора, обработаны опытные данные по активности платинового катализатора и представлен типовой расчет нейтрализатора с блочным платиновым катализатором, легший в основу разработки каталитического узла опытно-промышленной установки.



Рисунок 3.6 – Внешний вид каталитических нейтрализаторов (металлическая основа из жаростойкого сплава с нанесенными подложкой и активной фазой)

3.3.1 Общая схема расчета

С точки зрения химической технологии каталитический нейтрализатор представляет собой проточный газофазный химический реактор, процессы в котором при условии стационарности протекают в соответствии с моделью идеального вытеснения. Основное проектировочное уравнение для реактора идеального вытеснения имеет вид [25]:

$$\tau = p_i^0 \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{w_i(x_i, T)}, \tag{3.76}$$

где τ – фиктивное время контакта, с;

p_i^0 – парциальное давление i-го компонента на входе в реактор, атм;

x_i – текущая степень превращения в реакторе, об. доли;

$w_i(x_i, T)$ – скорость реакции в соответствии с кинетическим законом, $с^{-1}$.

Для пересчета времени контакта τ, с, из объемной скорости газового потока W_0, $ч^{-1}$, равной отношению объема катализатора $V_{кат}$, $м^3$, к объемному расходу газовой смеси V_0, $м^3/ч$, используется формула [25]:

$$\tau = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{3600}{W_0} = 3600 \cdot \frac{T_0}{T} \cdot \frac{V_{кат}}{V_0}, \tag{3.77}$$

где T и T_0 – соответственно текущая температура и температура в н.у., K.

Из (3.76) и (3.77) получаем следующее уравнение для расчета объема катализатора:

$$V_{кат} = \frac{T}{T_0} \cdot \frac{V_0 \cdot p_i^0}{3600} \int_0^{x_i} \frac{dx_i}{w_i(x_i, T)}. \tag{3.78}$$

Блочные катализаторы на основе скрученной фехралевой фольги имеют цилиндрическую форму, высота блока $h_{кат}$ постоянна и равна 0,09 м. В качестве исходных данных при расчете задается температура, объемный расход V_0 и состав газа, т.е. концентрации компонентов: $CO \rightarrow CO_2$, $SO_2 \rightarrow SO_3$, $NO \rightarrow NO_2$. Соответственно, входной поток характеризуется парциальными давлениями CO, SO_2, NO, CO_2.

Расчет реактора ведут в два этапа: проектный и уточняющий расчет. В рамках проектного расчета задаются некоторой требуемой степенью превращения CO, очистка от которого на катализаторе является основной задачей. По уравнению (3.78) рассчитывают требуемый объем реактора как суммы каталитических блоков.

Далее рассчитывают диаметр блока $D_{кат}$, м, в первом предположении полагая диаметр соразмерным высоте, и оттуда число блоков $n_{кат}$:

$$D_{\text{кат}} = \operatorname{ceil}\left(\sqrt[3]{\frac{4V_{\text{кат}}}{\pi}};\,0{,}01\right), \tag{3.79}$$

$$n_{\text{кат}} = \operatorname{ceil}\left(\left|\frac{4V_{\text{кат}}}{\pi D_{\text{кат}}^2 h_{\text{кат}}} - 0{,}5\right|;\,1\right). \tag{3.80}$$

Таким образом, если величина общего требуемого объема блоков $V_{\text{кат}}$ составляет 0,5–1,5 от объема одного блока диаметром $D_{\text{кат}}$, то в соответствии с (3.80) получим $n_{\text{кат}} = 1$; если $V_{\text{кат}}$ составляет более 1,5 объема одного блока, то и $n_{\text{кат}} > 1$. На основании вычисленного числа блоков уточняют проектный диаметр блока $D_{\text{кат}}$, м:

$$D_{\text{кат}} = \operatorname{ceil}\left(\sqrt{\frac{4V_{\text{кат}}}{\pi h_{\text{кат}} n_{\text{кат}}}};0{,}01\right). \tag{3.81}$$

Полученное значение диаметра далее необходимо дополнительно уточнить с учетом ограничения по аэродинамическому сопротивлению ΔP, возникающему при прохождении газа через нейтрализатор. Последнее для металлических блоков можно оценить по полуэмпирической формуле [26]:

$$\Delta P = 42{,}9\,\frac{\mu v \cdot h_{\text{кат}} n_{\text{кат}}}{\delta^2} + 0{,}5\,\frac{\rho v^2}{2}, \tag{3.82}$$

где μ – вязкость газовой смеси, Па·с;

ρ – плотность газовой смеси, кг/м^3;

v – линейная скорость газового потока, м/с;

$\delta = 1{,}6\cdot10^{-3}$ м – ориентировочная величина приведенной толщины каналов блока.

Плотность и вязкость газовой смеси, состоящей преимущественно из CO_2, O_2 и N_2, рассчитываются по формулам (3.1) и (3.2). Линейная скорость газа рассчитывается по уравнению [9, 10]:

$$v = \frac{T}{T_0}\cdot\frac{4V_0}{3600\pi D_{\text{кат}}^2}. \tag{3.83}$$

Если аэродинамическое сопротивление превышает предельно допустимое, то диаметр блока необходимо увеличивать; если диаметр блока превышает некоторый критический диаметр, то его необходимо уменьшать. Пересчет диаметра блока ведется по формуле:

$$D'_{\text{кат}} = \operatorname{ceil}\left(\sqrt[3]{\frac{4V_{\text{кат}}\,\varphi}{\pi}};\,0{,}01\right), \tag{3.84}$$

где $\varphi = 1 \pm 0{,}05\,k$ – постоянная, увеличивающаяся с итерациями уточняющего расчета (k – счетчик). Если диаметр блока при этом больше допустимого, необходимо изменять условия проведения процесса.

В ходе каждой итерации после вычисления диаметра блока по (3.79) вычисляется число блоков по (3.80), на его основе уточняется диаметр блоков по (3.81), после чего вычисляется аэродинамическое сопротивление на основе уравнений (3.82) и проверяется выполнение условий. Если условия выполняются, то величины проектного диаметра блоков и их числа используются для уточняющего расчета. В частности, вычисляются проектные объем пространства катализатора и время контакта:

$$V_{\text{кат}}^{\text{пр}} = \frac{\pi D_{\text{кат}}^2 h_{\text{кат}} n_{\text{кат}}}{4}, \quad \tau_{\text{пр}} = 3600\,\frac{T_0}{T} \cdot \frac{V_{\text{кат}}^{\text{пр}}}{V_0}. \tag{3.85}$$

Из уравнения (3.76) можно вычислить значения действительных степеней превращения CO, SO_2 и NO как корни соответствующих трансцендентных уравнений:

$$\int_0^{x_{\text{CO}}} \frac{p_{\text{CO}}^0\,dx_{\text{CO}}}{w_1(x_{\text{CO}}, T)} - \tau_{\text{пр}} = 0, \tag{3.86}$$

$$\int_0^{x_{\text{SO}_2}} \frac{p_{\text{SO}_2}^0\,dx_{\text{SO}_2}}{w_2(x_{\text{SO}_2}, T)} - \tau_{\text{пр}} = 0, \tag{3.87}$$

$$\int_0^{x_{\text{NO}}} \frac{p_{\text{NO}}^0\,dx_{\text{NO}}}{w_3(x_{\text{NO}}, T)} - \tau_{\text{пр}} = 0. \tag{3.88}$$

Из известных степеней превращения можно рассчитать по формулам материального баланса состав газа на выходе из нейтрализатора. Ввиду очень низких количеств превращающегося вещества общая теплота химической реакции очень мала, и реактор следует считать изотермическим.

3.3.2 Исследование кинетики каталитического окисления CO, SO_2 и NO на блочном каталитическом нейтрализаторе

Известно, что моделирование каталитического реактора требует наличия эмпирических кинетических данных, характеризующих катализатор данных состава, текстуры и генезиса [21, 25]. Для блочного платинового катализатора были получены опытные данные (таблица 1.16), характеризующие его активность в условиях, близких к промышленным, в отношении окисления монооксида углерода, диоксида серы и оксида азота:

$$CO + 0{,}5O_2 \rightarrow CO_2, \tag{3.89}$$

$$SO_2 + 0{,}5O_2 \leftrightarrow SO_3, \tag{3.90}$$

$$NO + 0{,}5O_2 \leftrightarrow NO_2. \tag{3.91}$$

Для применения в моделировании исходные опытные данные подлежат обработке путем вычисления из них средних величин констант скорости в соответствии с принятыми кинетическими уравнениями для каждого из данных процессов.

Реакция каталитического окисления CO – необратимая, и в условиях процесса описывается формально-кинетическим законом I порядка [27, 28]:

$$w_1 = k_1 p_{CO}, \tag{3.92}$$

где k_1 – константа скорости реакции окисления CO, $с^{-1}$.

В свою очередь, реакции окисления SO_2 и NO – обратимые. Это в совокупности с их экзотермичностью обуславливает сдвиг равновесия с ростом температуры в направлении обратной реакции. Таким образом, вне зависимости от формы уравнения скорости реакций проходят через максимум от температуры [25].

В целях поиска оптимального кинетического уравнения для реакции окисления SO_2 в условиях процесса проверялись формально-кинетическое уравнение I порядка и уравнение Г.К. Борескова, выведенное для платиновых катализаторов в предположении неоднородной поверхности [29]:

$$w_2 = k_2 \cdot p_{SO_2} p_{O_2}^{0.5} \left(1 - \frac{1}{K_{p,2}} \cdot \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} p_{O_2}^{0.5}}\right), \tag{3.93}$$

$$w_2' = k_2' \cdot \frac{p_{SO_2} p_{O_2}^{0.25}}{p_{SO_3}^{0.5}} \left(1 - \frac{1}{K_{p,2}} \cdot \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} p_{O_2}^{0.5}}\right). \tag{3.94}$$

где k_2, k_2' – константы скорости реакции окисления SO_2, $с^{-1}$;

$K_{p,2} = 10^{-4,65+4905/T}$ – константа равновесия окисления SO_2.

В случае окисления NO проверялись формально-кинетическое уравнение III порядка гомогенного окисления NO [30], и уравнение Н.К. Иконникова, предложенное для окисления NO на катализаторах на основе благородных металлов [31]:

$$w_3 = k_3 \cdot p_{NO}^2 p_{O_2} \left(1 - \frac{1}{K_{p,3}} \cdot \frac{p_{NO_2}^2}{p_{NO}^2 p_{O_2}}\right), \tag{3.95}$$

$$w_3' = k_3' \cdot \frac{p_{NO}^2 p_{O_2}}{p_{NO_2}} \left(1 - \frac{1}{K_{p,3}} \cdot \frac{p_{NO_2}^2}{p_{NO}^2 p_{O_2}}\right). \tag{3.96}$$

где k_3, k_3' – константы скорости реакции окисления NO, $с^{-1}$;

$K_{p,3} = 10^{-7,76+5970/T}$ – константа равновесия окисления NO.

Опытные данные по очистке реальных дымовых газов, загрязненных CO, SO_2 и NO_x, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Экспериментальные данные по активности катализатора

T, °C	W_0, ч$^{-1}$	τ, с	C_{CO}^0, ppm	C_{SO2}^0, ppm	C_{NO}^0, ppm	x_{CO}, % об.	x_{SO2}, % об.	x_{NO}, % об.
200	150000	0,014	39	данные не учитывались	данные не учитывались	46,2	данные не учитывались	данные не учитывались
	120000	0,017	43			67,4		
	100000	0,021	56			73,2		
	80000	0,026	33			84,8		
	50000	0,042	67			89,6		
	20000	0,104	62			87,1		
250	150000	0,013	67	97		82,1	27,8	
	120000	0,016	81	94		95,1	22,3	
	100000	0,019	62	97		98,4	29,9	
	80000	0,023	74	94		90,5	25,5	
	50000	0,038	41	101		100	38,9	
	20000	0,094	81	96		100	27,1	
300	150000	0,011	данные не учитывались	97	37	данные не учитывались	32,3	5,4
	120000	0,014		101	37		26,7	5,4
	100000	0,017		93	36		23,7	2,8
	80000	0,021		92	36		26,1	2,8
	50000	0,034		95	35		30,0	5,7
	20000	0,086		91	36		26,4	2,8
350	150000	0,011		93	32		34,4	12,5
	120000	0,013		92	35		29,3	2,8
	100000	0,016		89	35		30,3	14,3
	80000	0,020		94	36		34,5	8,3
	50000	0,032		92	35		41,9	8,6
	20000	0,079		93	36		34,4	16,7
400	150000	0,010		92	35		42,3	17,1
	120000	0,012		89	36		37,1	19,4
	100000	0,015		94	36		46,8	11,1
	80000	0,018		92	36		41,3	11,1
	50000	0,029		93	35		54,8	11,4
	20000	0,073		89	36		46,1	13,9
450	150000	0,009		100	36		61,0	19,4
	120000	0,011		82	35		47,6	17,1
	100000	0,014		84	36		64,3	11,1
	80000	0,017		82	36		59,8	8,3
	50000	0,027		79	37		65,8	13,5
	20000	0,068		76	36		68,4	19,4

Уравнение (3.92), описывающее кинетику окисления CO, имеет аналитическое решение, что позволяет напрямую определить константу скорости из опытных данных интегральным методом [25–29]. Решение уравнения имеет вид:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln\left(\frac{1}{1 - x_{CO}}\right), \tag{3.97}$$

Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса [25]:

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Leftrightarrow \ln k(T) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}. \quad (3.98)$$

Путем построения графика в аррениусовых координатах $\ln k$ – $1/T$ можно в соответствии с методом наименьших квадратов вычислить величины предэкспоненты $\ln k_0$ и энергии активации E_a, характеризующих активность катализатора в отношении данной реакции [25, 29]. Соответствующий график в аррениусовых координатах, описывающий активность катализатора в окислении CO, представлен на рисунке 3.7.

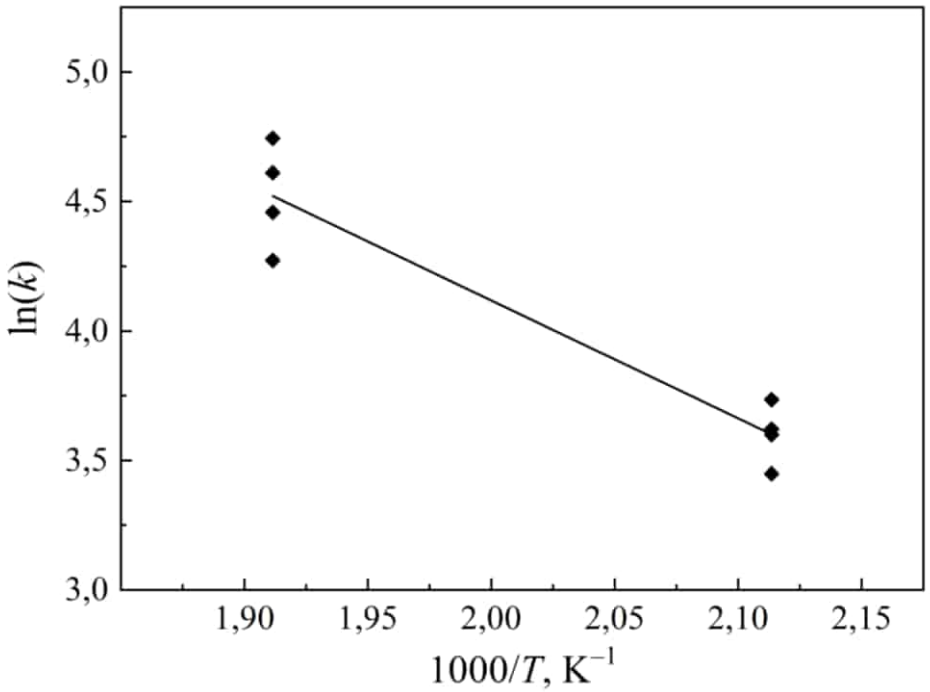


Рисунок 3.7 – Константа скорости окисления CO в аррениусовых координатах

Из рисунка 3.7 следует, что с ростом температуры константы скорости растут; сходимость величин констант скорости невелика, однако приемлема с учетом погрешности эксперимента. Из расчетов получаем, что константа скорости реакции окисления CO на блочном катализаторе описывается уравнением:

$$k_1 = 10^{6,48} \exp\left(-\frac{39700}{RT}\right). \quad (3.99)$$

Прямой кинетический анализ окисления SO_2 и NO интегральным методом затруднен в связи со сложностью решений уравнений (3.93) – (3.96), носящих трансцендентный характер. В связи с этим для поиска величин констант применялся дифференциальный метод, заключающийся в определении величин скоростей реакций как производных от степени превращения по времени контакта:

$$w_i = -\frac{dp_i}{d\tau} = p_i^0 \frac{dx_i}{d\tau}, \tag{3.100}$$

где p_i^0 – начальное парциальное давление i-го компонента смеси.

Величины констант скоростей определяли дифференцированием, используя тот факт, что в рабочей области зависимость $x_i = f(\tau)$ достаточно точно описывается экспоненциальным законом:

$$x_i(\tau) = a \cdot \tau^b \;\Leftrightarrow\; w_i(\tau) = \frac{dx_i(\tau)}{d\tau} = a \cdot b \cdot \tau^{b-1}, \tag{3.101}$$

где a, b – постоянные, зависящие от температуры и типа реакции.

Полученные по (3.100) зависимости на примере $x_{SO_2} = f(\tau)$ представлены на рисунке 3.8.

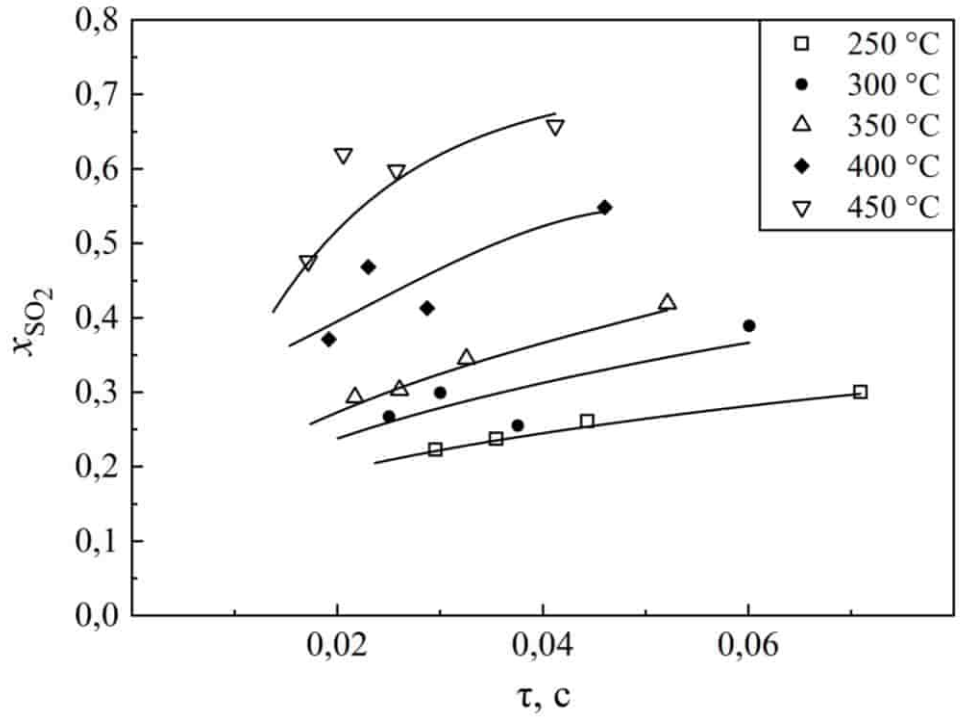


Рисунок 3.8 – Степень превращения SO_2 при различных температурах и временах контакта

Из полученных дифференцированием величин скорости вычисляли константы скорости напрямую по уравнениям (3.93) – (3.96). Получили, что значительно лучшая корреляция достигается при применении для окисления SO_2 уравнения (3.94), для окисления NO – (3.96).

Можно видеть, что с ростом температуры константы скорости растут; сходимость величин приемлема с учетом погрешности эксперимента. Было показано (рисунки 3.9, 3.10), что константы реакций окисления SO_2 и NO на блочном катализаторе описываются уравнениями:

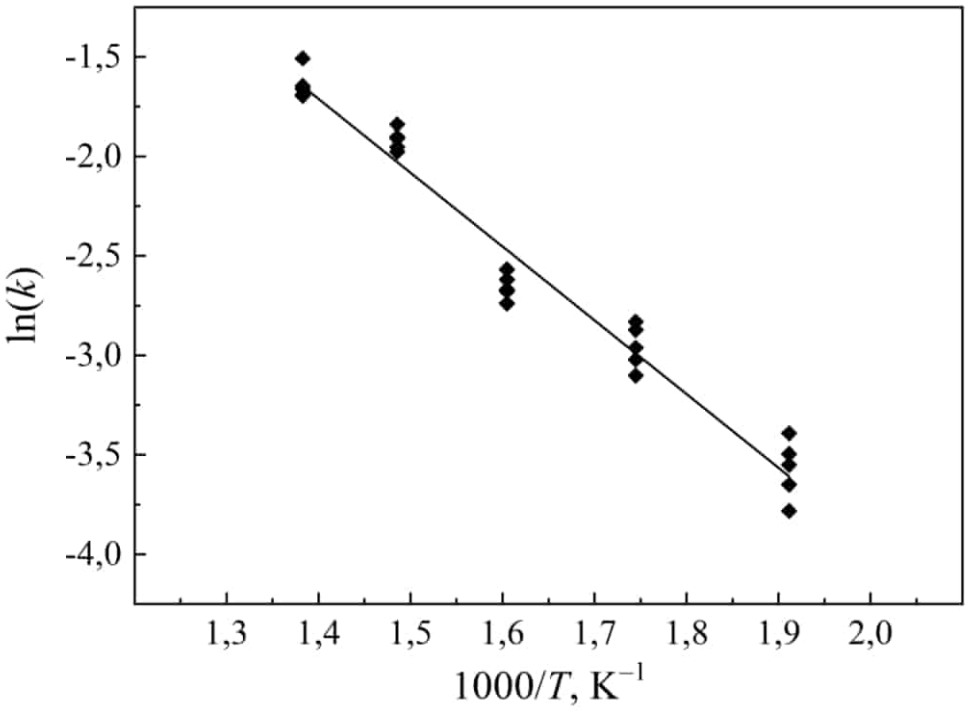


Рисунок 3.9 – Константы скорости окисления SO_2 по (3.94) в аррениусовых координатах

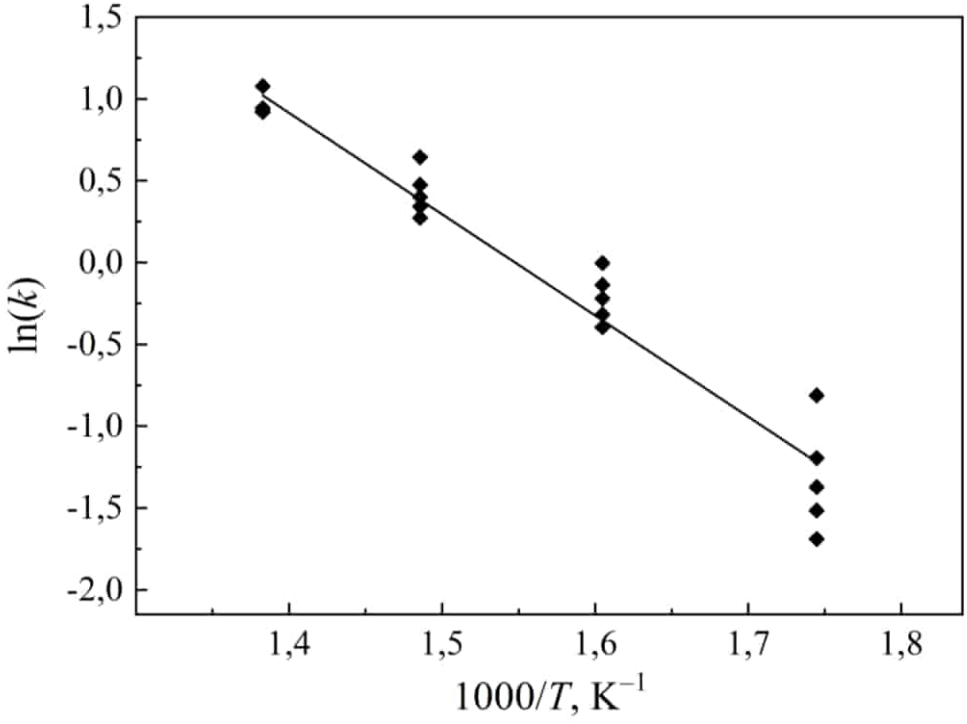


Рисунок 3.10 – Константы скорости окисления NO по (3.96) в аррениусовых координатах

$$k_2 = 10^{1.51} \exp\left(-\frac{30800}{RT}\right), \quad k_3 = 10^{4.75} \exp\left(-\frac{51500}{RT}\right). \tag{3.102}$$

Таким образом, кинетика процессов окисления на блочном катализаторе описывается следующими уравнениями:

$$w_1 = 10^{6.48} \cdot \exp\left(-\frac{39700}{RT}\right) p_{\mathrm{CO}}, \tag{3.103}$$

$$w_2 = 10^{1.51} \cdot \exp\left(-\frac{30800}{RT}\right) \cdot \frac{p_{\mathrm{SO_2}}\, p_{\mathrm{O_2}}^{0.25}}{p_{\mathrm{SO_3}}^{0.5}} \left(1 - \frac{1}{K_{\mathrm{p},2}} \cdot \frac{p_{\mathrm{SO_3}}}{p_{\mathrm{SO_2}}\, p_{\mathrm{O_2}}^{0.5}}\right), \tag{3.104}$$

$$w_3 = 10^{4.75} \cdot \exp\left(-\frac{51500}{RT}\right) \cdot \frac{p_{\mathrm{NO}}^2\, p_{\mathrm{O_2}}}{p_{\mathrm{NO_2}}} \left(1 - \frac{1}{K_{\mathrm{p},3}} \cdot \frac{p_{\mathrm{NO_2}}^2}{p_{\mathrm{NO}}^2\, p_{\mathrm{O_2}}}\right). \tag{3.105}$$

Полученные величины могут использоваться в проектном расчете каталитических нейтрализаторов с платиновыми катализаторами на основании описанной выше методики расчета.

3.3.3 Расчет типового каталитического нейтрализатора для очистки газового потока объемом 500 м³/ч

В качестве примера приведён типовой расчет блоков катализатора для очистки газового потока расходом V_0 = 500 м³/ч при температуре 350 °C. Концентрации компонентов газа равны (в мольных долях): CO – $25 \cdot 10^{-6}$; SO_2 – $370 \cdot 10^{-6}$; NO – $140 \cdot 10^{-6}$; CO_2 – 0,09; O_2 – 0,11; N_2 – остальное. Требуемая степень превращения CO составляет 99,8% об.

В соответствии с (3.103) константа скорости окисления CO при 350 °C равна 1419 $с^{-1}$. Тогда время контакта при 350 °C составляет $5{,}36 \cdot 10^{-3}$ с. С учетом этого объем реактора по (3.78) составил $6{,}25 \cdot 10^{-3}$ м³.

Итерационный расчет позволяет вычислить диаметр и число блоков:

$$D_{\text{кат}} = 0{,}200 \text{ м} \;\rightarrow\; n_{\text{кат}} = 2 \;\rightarrow\; D_{\text{кат}}' = 0{,}220 \text{ м}. \tag{3.106}$$

Таким образом, в первом приближении оптимальная конфигурация — 2 блока катализатора с диаметром 220 мм.

Тогда аэродинамическое сопротивление слоя по (3.82) равно:

$$\Delta P = 792 \text{ Па}. \tag{3.107}$$

Установим предельно допустимое гидравлическое сопротивление слоя $\Delta P_{\text{пр}}$ = 500 Па. Тогда, т.к. текущее гидравлическое сопротивление превышает предельное, будем последовательно увеличивать диаметр блоков с каждой итерацией, введя по (3.84) поправочный коэффициент φ. При φ = 1,75 получим следующие величины диаметра и числа блоков:

$$D_{\text{кат}} = 0{,}245 \text{ м} \;\rightarrow\; n_{\text{кат}} = 1 \;\rightarrow\; D_{\text{кат}}' = 0{,}300 \text{ м}. \tag{3.108}$$

Аэродинамическое сопротивление блока составляет:

$$\Delta P = 213 \text{ Па}. \quad (3.109)$$

Таким образом, в зависимости от принимаемых ограничений получаем либо 1 блок диаметром 300 мм, либо 2 блока диаметром 220 мм.

Выберем 1 блок 300 мм. При этом с учетом запаса $\tau_{пр} = 20 \cdot 10^{-3}$ с.

Тогда степени превращения CO, SO_2 и NO вычисляются по формулам (3.86) – (3.88). По итогу расчета получили:

$$x_{CO} = 0{,}999,\ x_{SO2} = 0{,}353,\ x_{NO} = 0{,}049, \quad (3.110)$$

т.е. при прохождении через каталитический нейтрализатор в данных условиях превращается 99,8% CO, 35,3% SO_2 и 10,2% NO.

Состав смеси на выходе из реактора: следы CO, 239 ppm SO_2, 126 ppm NO, 9% CO_2, 131 ppm SO_3, 14 ppm NO_2, 11% O_2, остальное – азот.

3.4 Расчет адсорбера

В литературе описаны самые разнообразные способы поглощения CO_2 из дымовых газов с целью дальнейшей утилизации. К таковым относятся абсорбция содой или этаноламинами, а также адсорбция теми или иными сорбентами, в первую очередь цеолитами [33]. В рамках описываемой системы комплексной очистки в качестве дополнительной стадии описано поглощение CO_2 из газов посредством одного из этих методов. Для типового расчета за основу взят адсорбционный метод — циклическое поглощение CO_2 с дальнейшей десорбцией под действием высоких температур.

В отличие от расчетов эмульгаторов, циклическая изотермическая адсорбция многократно описана в технической литературе [9, 10, 33]. В связи с этим ее типовой расчет достаточно прост и точен.

3.4.1 Схема расчета адсорбера

Для проектировочного расчета адсорбера с цеолитом необходимы данные по свойствам газа (уравнения (3.1) – (3.4) с той разницей, что содержание CO_2 в них — величина переменная). Также необходимы характеристики самого сорбента — его геометрические и текстурные характеристики, а также адсорбционно-кинетические параметры [33, 34].

В данном расчете используются ориентировочные данные по сорбции CO_2 на цеолите NaX [34]. Этот сорбент характеризуется истинной плотностью $\rho = 2{,}85$ г/см^3, кажущейся плотностью $\delta = 0{,}95$ г/см^3, насыпной плотностью $\Delta = 0{,}60$ г/см^3, эквивалентным диаметром гранул $d_{экв} = 1{,}8$ мм, удельной поверхностью $S_{уд} = 670$ м^2/м^3, порозностью слоя $\varepsilon_{сл} = 0{,}368$ см^3/см^3, предельным объёмом адсорбционного пространства $W_S = 0{,}258$ см^3/г.

Коэффициент диффузии CO_2 в порах $D_{пор}$ можно вычислить по уравнению [10, 33]:

$$D_{пор} = \frac{\varepsilon_{сл} D_g}{2}\left[1 - \exp\left(-\frac{2{,}9 \cdot 10^{-10}}{3D_g}\sqrt{\frac{8000RT}{M_{CO_2}}}\right)\right]. \quad (3.111)$$

Кинетика адсорбции CO_2 на цеолите NaX описывается уравнением Дубинина – Радушкевича, связывающим величину равновесной концентрации адсорбата в сорбенте a с концентрацией CO_2 в газе Y [33, 34]:

$$a(Y) = \frac{\Delta \cdot RT}{101{,}325} \cdot \frac{W_S}{v_0} \exp\left[-\left(\frac{RT}{1{,}87E}\right)^2 \ln^2\left(\frac{P_S}{P \cdot Y}\right)\right], \quad (3.112)$$

где E = 10280 Дж/моль – энергия активации адсорбции [34];

P_S – равновесная концентрация адсорбата по уравнению Антуана [6]:

$$P_S(T) = \exp\left(15{,}856 - \frac{3103{,}9}{T - 0{,}16}\right). \quad (3.113)$$

По полуэмпирической корреляции [10] вычисляется линейная скорость газа в адсорбере:

$$v = 0{,}85\sqrt{\frac{16{,}7\,\Delta \cdot d_{экв} \cdot 9{,}81}{\rho_g}}. \quad (3.114)$$

По известной линейной скорости рассчитывается диаметр $D_{пр}$, м, и линейная скорость уточняется:

$$D_{пр} = \operatorname{ceil}\left(\sqrt{\frac{4V_0}{3600\pi v}} - 0{,}025\,;\, 0{,}05\right), \quad (3.115)$$

$$v_{пр} = \frac{4V_0}{3600\pi D_{пр}^2}. \quad (3.116)$$

Далее необходимо вычислить коэффициент массопередачи. Для этого вычисляются критерии Рейнольдса Re_g и Шмидта Sc_g по (3.26), откуда определяется критерий Шервуда Sh_g:

$$Sh_g = \frac{0{,}355}{\varepsilon_{сл}} Re_g^{0.41} Sc_g^{0.33}. \quad (3.117)$$

На основе этого вычисляются коэффициенты массоотдачи от газа β_y, в том числе с учетом продольного перемешивания $\beta_{прод}$, и от сорбента β_x, м/с [10]:

$$\beta_y = \mathrm{Sh}_g \frac{D_g}{d_{экв}}\ ; \quad \beta_{прод} = \frac{0{,}0567\, v_{пр}}{1-\varepsilon_{сл}}\,\mathrm{Re}_g^{0.22}\ ; \quad \beta_x = \frac{10 D_{пор}}{d_{экв}}. \tag{3.118}$$

Из этих величин по гармоническому закону складывается общий коэффициент массопередачи K_y, с$^{-1}$ [9, 10]:

$$K_y = \frac{S_{уд}}{\dfrac{1}{\beta_y} + \dfrac{1}{\beta_{прод}} + \dfrac{1}{\beta_x}}. \tag{3.119}$$

Тогда, задавшись некоторой высотой слоя цеолита $H_{сл}$, можно в первом приближении вычислить защитное время слоя $\tau_{защ}$, мин, по формуле [33]:

$$\tau_{защ} = \frac{1}{60}\left[\sqrt{\frac{a(Y_н)}{v_{пр}\cdot Y_н}}H - \chi(\eta_{CO_2})\sqrt{\frac{a(Y_н)}{Y_н}K_y}\right]^2, \tag{3.120}$$

где $\chi(\eta_{CO_2}) = 0{,}656 - 0{,}223 \cdot \ln \eta_{CO_2}$ – поправка на степень поглощения CO_2.

Отсюда объем и масса слоя адсорбента равны:

$$V_{сл} = \frac{V_0 \tau_{защ}}{60}\left[\frac{Y_н - Y_к}{a(Y_к) - a(Y_н)}\right]\ ; \quad G_{сл} = \Delta \cdot V_{сл}. \tag{3.121}$$

Для ориентировочного расчета десорбции зададимся некоторой линейной скоростью пара-десорбента $v_{дес}$ (примерно 0,03–0,05 м/мин), и тогда вычислим время $\tau_{дес}$, мин, требуемое на десорбцию [33]:

$$\tau_{дес} = 1150 \cdot \frac{\Delta(1-\varepsilon_{сл})\ln\left[\dfrac{a(Y_н)}{a(Y_к)}\right]}{748{,}2\, v_{дес} - 2020\, v_{дес}^2 - 9{,}58}. \tag{3.122}$$

Если защитное время слоя удовлетворяет требованиям, а время десорбции меньше этого периода, то расчет адсорбера можно считать выполненным. Дополнительно вычисляются расход пара-десорбента $Q_{дес}$, м^3/ч, и сопротивление аппарата $\Delta P_{адс}$ по уравнению Эргуна [9, 10, 33]:

$$Q_{дес} = v_{дес} \cdot \frac{V_0}{v_{пр}}\ ; \quad \Delta P_{газ} = \frac{2H v_{пр}^2 \rho_g (1-\varepsilon_{сл})^3}{d_{экв}}\left[\frac{1900}{\mathrm{Re}_g(1-\varepsilon_{сл})} + 52\right]. \tag{3.123}$$

3.4.2 Расчет типового адсорбера CO_2 со слоем цеолита NaX для очистки газового потока объемом 500 м^3/ч

В качестве примера проведён типовой расчет адсорбера для поглощения CO_2 из предварительно очищенного газового потока расходом V_0 = 500 м^3/ч при температуре 25 °С. Остаточные концентрации CO, SO_2, NO_x в потоке незначительны, CO_2 – 0,09; O_2 – 0,11, остальное – азот. Расчеты величин плотности, вязкости, теплоемкости и коэффициента диффузии CO_2 в газе отдельно не приводятся.

Заложим степень поглощения CO_2 в адсорбере 80%: $\eta_{CO_2} = 0{,}8$.

Рассчитаем равновесное содержание CO_2 в газе (3.113):

$$P_S(298{,}15) = 254{,}6 \text{ Па}. \qquad (3.124)$$

Пользуясь уравнением Дубинина – Радушкевича (3.112), имеем:

$$a(0{,}09) = 38{,}97\% \text{ об}. \qquad (3.125)$$

Линейная скорость газа и диаметр адсорбера равны:

$$\upsilon_{кат} = 0{,}323 \text{ м/с} \rightarrow D_{кат} = 0{,}75 \text{ м} \rightarrow \upsilon_{кат}' = 0{,}314 \text{ м/с}. \qquad (3.126)$$

Далее вычисляем критерии Рейнольдса, Шмидта и Шервуда:

$$Re_g = 38{,}4,\ Sc_g = 1{,}12 \rightarrow Sh_g = 10{,}37. \qquad (3.127)$$

На основе этого вычисляются коэффициенты массоотдачи, м/с, из них – общий коэффициент массопередачи, с$^{-1}$:

$$\beta_y = 0{,}076,\ \beta_x = 0{,}00041,\ \beta_{прод} = 0{,}063 \text{ м/с} \rightarrow K_y = 0{,}269 \text{ с}^{-1}. \qquad (3.128)$$

Зададимся высотой слоя цеолита 2 м. Вычислим защитное время, мин:

$$\tau_{защ} = 33{,}6 \text{ мин}. \qquad (3.129)$$

Объем и масса слоя адсорбента равны:

$$V_{сл} = 5{,}53 \text{ м}^3,\ G_{сл} = 3{,}32 \text{ т}. \qquad (3.130)$$

Пусть линейная скорость десорбента равна 0,03 м/мин. Время, требуемое на десорбцию, мин, равно:

$$\tau_{дес} = 518{,}5 \text{ мин} = 8{,}6 \text{ ч}. \qquad (3.131)$$

Установим период адсорбции 30 мин, что меньше расчетного защитного времени слоя. Аналогично период, требуемый на десорбцию, меньше 30 мин, и тогда можно установить период десорбции 30 мин.

Рассчитаем расход десорбента, м^3/ч, и гидравлическое сопротивление:

$$Q_{дес} = 191 \text{ м}^3/\text{ч}, \Delta P_{адс} = 8821 \text{ Па} = 900 \text{ мм вод.ст.} \quad (3.132)$$

3.5 Сопоставительный анализ геометрии аппаратов

По итогам сопоставительных расчетов для разных объемных расходов аппаратов получили различные размеры аппаратов, составляющих комплексную систему очистки. Результаты расчетов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Сравнение размеров аппаратов системы очистки

V_0, м^3/ч	50	100	200	500	1000	2000	5000
$n_{бл}$ / $D_{бл}$, мм	1 / 100	1 / 140	1 / 190	1 / 300	1 / 430	1 / 600	2 / 670
v, м/с	4,03	4,12	4,47	4,48	4,36	4,48	8,99
ΔP, мм вод.ст.	19,5	19,9	21,7	21,7	21,1	21,7	87,1
L_1, кг/ч	30	60	120	300	600	1200	3000
$D_{эм}$ / $H_{эм}$, м	0,15 / 0,80	0,15 / 0,80	0,15 / 0,80	0,20 / 1,00	0,25 / 1,20	0,35 / 1,60	0,50 / 2,20
v, м/с	0,79	1,57	3,14	4,42	5,66	5,77	7,07
L_2, кг/ч	110	220	440	1100	2200	4400	11000
$D_{эм}$ / $H_{эм}$, м	0,15 / 0,80	0,15 / 0,80	0,15 / 0,80	0,20 / 1,00	0,25 / 1,20	0,35 / 1,60	0,60 / 2,55
v, м/с	0,79	1,57	3,14	4,42	5,66	5,77	4,91
$G_{адс}$, т	0,095	0,185	0,335	0,83	1,62	3,31	8,11
$D_{адс}$ / $H_{адс}$, м	0,25 / 1,75	0,35 / 1,75	0,45 / 2,15	0,75 / 2,00	1,05 / 2,00	1,50 / 2,00	2,35 / 2,00
v, м/с	0,283	0,289	0,349	0,314	0,321	0,314	0,320
$\tau_{защ}$ / $\tau_{цикл}$, мин	32,5 / 30	31,7 / 30	32,3 / 30	33,6 / 30	32,8 / 30	33,6 / 30	32,8 / 30
ΔP, мм вод.ст.	680	700	1120	900	925	900	925

Примечание:
V_0 – объемный расход, м^3/ч;
$n_{бл}$ – число блоков;
$D_{бл}$ – диаметр блока катализатора, мм;
v – линейная скорость в сечении аппарата, м/с;
ΔP – гидравлическое сопротивление аппарата, мм вод.ст.;
L_1 – расход воды в I эмульгаторе, кг/ч;
L_2 – расход реагента во II эмульгаторе, кг/ч;
$D_{эм}$ – диаметр эмульгатора, м;
$H_{эм}$ – высота эмульгатора, м;
$G_{адс}$ – масса слоя сорбента в адсорбере, т;
$D_{адс}$ – диаметр адсорбера, м;
$H_{адс}$ – высота адсорбера, м;
$\tau_{защ}$ – защитное время слоя, мин;
$\tau_{защ}$ – время цикла «адсорбция-десорбция», мин.

В итоге, по результатам, приведенным в разделах 3.1–3.5:

- была подобрана оптимальная конфигурация взаимного расположения и увязки компонентов комплексной системы очистки от пыли и вредных компонентов дымовых газов ТЭЦ;
- составлены методики балансовых и проектных расчетов основных аппаратов, образующих систему очистки: каталитического нейтрализатора с блочным катализатором, батарейного эмульгатора с водой и щелочным реагентом, адсорбера для поглощения CO_2;
- проведены типовые балансовые и проектные расчеты описанных аппаратов для очистки дымовых газов расходом 500 $м^3$/ч, подобраны конструкционные параметры для потенциального составления технического задания.

Полученные результаты позволили оценить ориентировочные размеры аппаратов системы очистки для различных расходов газа.

3.6 Установка каталитических блоков нейтрализации вредных компонентов отходящих дымовых газов в системы дымоотводов промышленных предприятий

Установка систем газоочистки, в том числе с использованием каталитических модулей в дымоотводы (трубы) промышленных предприятий, сопряжена с определёнными трудностями, связанными с изменением прочностных характеристик дымоотводов и возрастания внутри них газодинамического сопротивления потоку отходящих газов [35–37]. В этой связи был проработаны различные решения на пути использования универсального узла крепежа для установки модулей каталитической нейтрализации в дымоотводы промышленных предприятий.

Универсальный узел крепежа для установки модулей каталитической нейтрализации в дымоотводы тепловых устройств промышленных предприятий.

Обзор известных способов установки систем очистки непосредственно в дымоотводы промышленных предприятий показал, что этим методам присущ целый набор недостатков, затрудняющих их применение.

В частности, известно устройство для осуществления высокотемпературной каталитической обработки отработавших газов сгорания промышленных установок, которое содержит корпус, включающий в себя неподвижную часть и элемент крышки, установленный на неподвижной части для перемещения из рабочего положения, закрывающего отверстие, в открытое положение, обеспечивающее доступ во внутреннее пространство внутри неподвижной части через отверстие, а также монтажный узел для стабильной установки каталитических нейтрализаторов как в осевом, так и периферическом направлении внутри корпуса, так, что во время работы выхлопные газы проходят только через каналы в каталитических блоках. Монтажный узел позволяет извлекать

каталитические блоки из внутреннего пространства неподвижной части корпуса, когда закрывающий элемент перемещается в открытое положение для обслуживания, в то время как неподвижная часть остается закрепленной в пределах пути потока газа для приема другого блока нейтрализатора [38].

Недостатком устройства являются значительные нагрузки, возникающие при его креплении на вертикальную дымовую трубу и связанные с тем, что в месте вставки устройства труба разрезается как минимум на половину профиля. Возникающие нагрузки в реальных условиях эксплуатации обуславливают неустойчивость всей конструкции.

Известно устройство, представляющее собой промышленный каталитический нейтрализатор со съёмным каталитическим блоком и выступающим наружу объемом для вставки и извлечения съемного каталитического блока, причем на блоке закреплена твердая насадка таким образом, что, когда блок расположен в корпусе нейтрализатора, твердая насадка выступает в канал для вставки блока и, по крайней мере, частично блокирует поток выхлопных газов вокруг каталитического элемента [39].

К недостаткам устройства относится то, что в ходе эксплуатации корпус каталитического нейтрализатора характеризуется пустотой («карманом») между катализатором и дверцей. Этот «карман» может служить источником утечек проходящих вредных газов и подводимого к корпусу тепла. Кроме того, наличие такого «кармана» обуславливает дополнительные механические нагрузки, связанные с перепадами давления в корпусе, и увеличение газодинамического сопротивления.

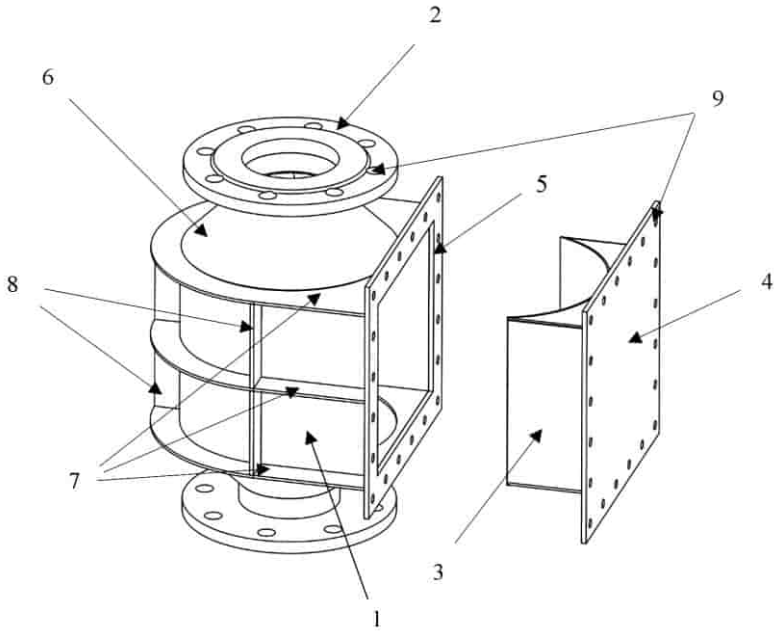
Известно устройство каталитического нейтрализатора, которое включает в себя корпус со впускным и выпускным отверстиями, камеру со съемным каталитическим блоком, отверстие с дверцей для доступа к блоку и внутреннюю уплотняющую поверхность, охватывающую периферию впускного или выпускного отверстий в камере. Каталитический блок вставляется в камеру и извлекается из нее через отверстие с дверцей. Механизм фиксации блока обеспечивает съемную опору блока внутри камеры, так, что перемещение каталитического блока в поперечном направлении одновременно перемещает узел каталитического блока в осевом направлении. Механизм фиксации обеспечивает герметичное сцепление с впускным или выпускным отверстием, тем самым обеспечивая движение потока через каталитический блок между ними [40].

Недостатком является форма корпуса каталитического нейтрализатора, которая в связи с универсальностью его конструкции необязательно соответствует форме каталитического блока, вставляемого в него, и, хотя в описываемом изобретении каталитический блок в ходе эксплуатации жестко закреплен внутри аппарата с помощью специального механизма фиксации, свободное пространство между стенками каталитического блока и стенками корпуса нейтрализатора образует «карман», который может служить источником утечек проходящих вредных газов, тепла, а также источником дополнительных механических нагрузок, связанных с перепадами давления в корпусе, и дополнительного газодинамического сопротивления.

Известно устройство, представляющее собой корпус модульного каталитического нейтрализатора, который включает в себя различные функции для обслуживания и крепления каталитических блоков, прокладок и фильтрующих элементов. Корпус содержит впускное и выпускное отверстия для выхлопных газов, съемный каталитический блок, дверцу, обеспечивающую доступ к каталитическому блоку, прикрепленную к корпусу с возможностью перемещения между закрытым герметичным и открытым негерметичным положениями [41].

Недостатком является отсутствие ребра жесткости в конструкции дверцы для вставки и извлечения каталитического блока. В связи с этим описываемая конструкция нейтрализатора характеризуется недостаточной прочностью и жёсткостью, ввиду того, что возникающие напряжения из-за отсутствия ребра жесткости будут концентрироваться в локальных областях (местах) конструкции. Отсутствуют специальные приспособления для предотвращения или уменьшения турбулентных завихрений, снижения газодинамического сопротивления.

В разработанных и запатентованых [42, 43] нами универсальных узлах крепежа для установки каталитических нейтрализаторов дымовых газов блочного типа в системы дымоотвода печей на естественной тяге учтены и устранены все вышеперечисленные недостатки. Первоначальный вариант универсального узла крепежа [42] приведён на рисунке 3.11.



1 – корпус универсального узла крепежа; 2 – фланец для крепления к трубе универсального узла крепежа; 3 – сегментная заглушка; 4 – крышка сегментной заглушки; 5 – фланец для крепления сегментной заглушки; 6 – конусность крепежного узла; 7 – «козырьки» – горизонтальные ребра жесткости; 8 – вертикальные ребра жесткости; 9 – отверстия для крепежных болтов

Рисунок 3.11 – Схема универсального узла крепежа для установки каталитического нейтрализатора

Универсальный узел крепежа имел следующие отличительные особенности:

- крепежный узел блока нейтрализатора, в целях сохранения прочностных характеристик дымовых труб и упрощения процедуры монтажа, выполнен с боковым вырезом на половину профиля дымовой трубы, снабжен «козырьком», усиленным ребрами жесткости в виде уголков, кроме того, имеет сегментную заглушку для герметизации корпуса и устранения «мертвого» объема;
- конусность крепёжного узла по месту стыковки с дымовой трубой должна быть не менее 50° для предотвращения возникновения турбулентных завихрений;
- блок каталитического нейтрализатора любого назначения (очистка дымовых газов от различных вредных компонентов) может быть выполнен на металлической или керамической основе, иметь любые геометрические размеры с сохранением цилиндрической формы, иметь любое количество каналов, с любой геометрией сечения, в том числе и хаотичного.

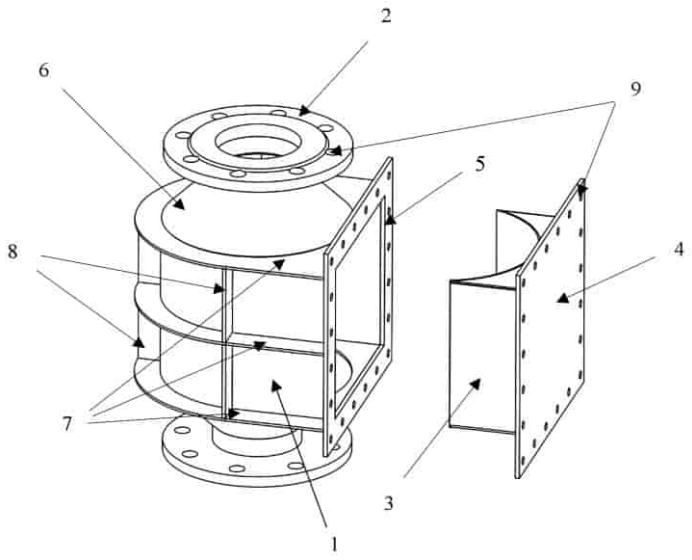
Далее, в состав универсального узла крепежа была добавлена защитная кассета [43], для размещения блока каталитического нейтрализатора. Защитная кассета вместе с блоком каталитического нейтрализатора, в собранном (неразборном) виде помещается в узел крепежа и предохраняет блок каталитического нейтрализатора от механических воздействий в процессе установки и эксплуатации.

Отношение диаметра корпуса нейтрализатора, установленного в защитную кассету узла крепежа, ко внутреннему диаметру трубы должно составлять не менее 1:1,5 для снижения газодинамического сопротивления блока каталитического нейтрализатора как целого и предотвращения срабатывания систем блокировки.

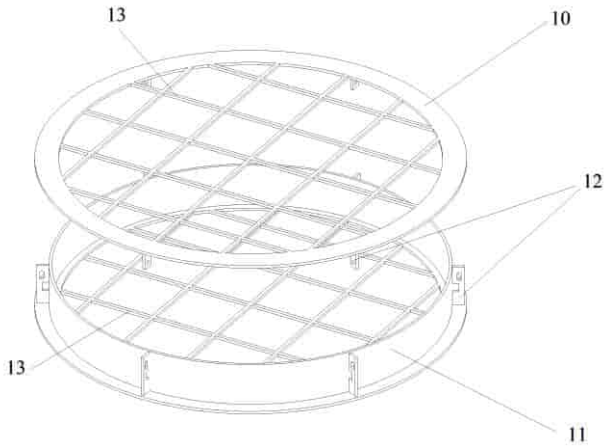
На рисунке 3.12 представлена схема устройства универсального узла крепежа с защитной кассетой для установки модулей каталитической нейтрализации дымовых газов в дымоотводы печей промышленных предприятий [45].

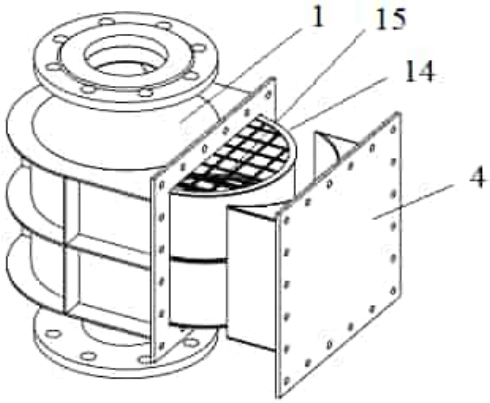
Для создания универсального узла крепежа использовалась конструкционная углеродистая сталь марки Ст3. Химический состав материала включает следующие элементы:

- железо – 97%;
- углерод – 0,14–0,22%;
- никель, медь, хром – каждый не более 0,3%;
- марганец – 0,4-0,65%;
- кремний – 0,05-0,17%;
- мышьяк – менее 0,08%;
- сера – не более 0,05%;
- фосфор – менее 0,04%.



а





б в

а – корпус универсального узла крепежа для установки блока каталитического нейтрализатора в защитной кассете в систему дымоотвода; б – защитная кассета для размещения блока каталитического нейтрализатора, предохраняющая от механических воздействий; в – универсальный крепёжный узел в сборе с защитной кассетой и с размещённым внутри блоком каталитического нейтрализатора

1–9 – аналогично обозначениям на рисунке 3.11; 10 – верхняя решётчатая крышка кассеты; 11 – нижняя решётчатая крышка кассеты с выступающим ободом для размещения блока каталитического нейтрализатора; 12 – проушины с отверстиями под болты для крепления верхней и нижней крышек кассеты друг к другу; 13 – ребра решёток на верхней и нижней крышках кассеты; 14 - защитная кассета блока каталитического нейтрализатора; 15 – блок каталитического нейтрализатора внутри защитной кассеты

Рисунок 3.12 – Схема устройства универсального узла крепежа с защитной кассетой для установки модулей каталитической нейтрализации дымовых газов в дымоотводы печей промышленных предприятий

Элементный состав материала контролировался с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием энергодисперсионной системы микроанализа INCA Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV (JEOL, Япония).

Углерод определяет твёрдость, прочность, пластичность, показатели свариваемости, физико-механические свойства стали. Легирующие элементы в структуре этого сплава, которые влияют на его характеристики – марганец, хром, медь и никель. Сера и фосфор – вредные примеси.

Свойства стали «Ст3», требования к химическому составу, методы контроля и данные о международном стандарте качества регламентируются и соответствуют ГОСТ 380–2005.

Описанный универсальный узел крепежа может применяться при установке систем очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий, имеющих дымоотводы на естественной тяге.

Положительным результатом использования данного универсального узла крепежа является:

- возможность размещения в защитной кассете, в системах дымоотвода печей как высокой, так и малой мощности, блоков каталитических нейтрализаторов на металлической или керамической основе с любыми геометрическими размерами, количеством каналов, с любой геометрией сечения, в том числе и хаотичного, без ухудшения прочностных характеристик и уменьшения естественной тяги;
- предотвращение механических повреждений каталитических блоков нейтрализаторов, как в процессе монтажа, так и при их эксплуатации.

Резюмируя, необходимо отметить, что универсальный узел крепежа с защитной кассетой может устанавливаться на системах очистки отходящих дымовых газов всех промышленных предприятий, имеющих системы дымоотвода на естественной тяге. Его применение возможно в том числе и при установке систем очистки от вредных компонентов на любые тепловые устройства, в том числе на водогрейные котлы и печи подогрева малой мощности.

Был проведен анализ напряжений в универсальных узлах крепежа для установки каталитических нейтрализаторов. Согласно результатам анализа обеспечивается высокая прочность конструкции, позволяющая выдерживать вертикальную нагрузку, создаваемую весом дымовой трубы, до 1600 кг, а также сильную боковую нагрузку, связанную с возможными порывами ветра и отклонениями от вертикали дымовой трубы.

На рисунке 3.13 в различных проекциях показан внешний вид универсального узла крепежа, на рисунке 3.14 – внешний вид каталитических модулей с различными активными фазами, установленных с помощью универсальных узлов крепежа в дымоотвод теплового устройства промышленного предприятия.



Рисунок 3.13 – Внешний вид в различных проекциях универсального узла крепежа для установки модулей каталитической нейтрализации дымовых газов в дымоотводы печей промышленных предприятий



Рисунок 3.14 – Внешний вид двух каталитических модулей с различными активными фазами, установленных с помощью универсальных узлов крепежа в дымоотвод теплового устройства промышленного предприятия

Технических решений, совпадающих с совокупностью существенных признаков разработанного универсального узла крепежа, в литературе не выявлено, что позволяет сделать вывод о новизне описанной конструкции и подтверждено получением патентов [42, 43].

3.7 Комплексная мультимодульная система очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий

Дымовые газы условно можно разделить, исходя из нескольких критериев, таких как запылённость, температура, влажность, наличие продуктов неполного сгорания топлива, содержания оксидов серы и азота.

Так, запылённость на входе тепловых устройств ТЭЦ, использующих размолотое твёрдое ископаемое топливо, варьируется в пределах от 5–6 г/м^3. На выходе (по нормативам ТР №1232 от 14.12.2007 г.), она не должна превышать 0,2–0,4 г/м^3. По данным сканирующей электронной микроскопии дымовые частицы имеют размеры от нескольких до двадцати микрон (рисунок 1.17).

Температура отходящих газов на выходе из котлов находится в пределах 160–450 °С и влияет на режим работы каталитических систем нейтрализации оксидов углерода, серы, азота и продуктов неполного окисления, содержание которых может меняться от ppm до нескольких объёмных процентов.

В процессе сжигания жидких и особенно газообразных углеводородов, в отличие от угля, образуется большое количество паров воды, т.к. на 1 молекулу метана выделяется 2 молекулы воды по реакции

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O, \qquad (3.133)$$

которые негативно влияют на сорбенты и мембраны по улавливанию CO_2. Наличие на выходе из тепловых устройств (по нормативам ТР № 1232 от 14.12.2007 г.) продуктов неполного сгорания топлива (до 1,5% для двигателей внутреннего сгорания), оксидов серы (в пределах 0,78–2,00 г/м^3) и азота (в пределах 0,125–0,650 г/м^3) также нарушает работу мембран и сорбентов, вплоть до их полного разрушения.

В тоже время, как уже отмечалось (см. Введение), Казахстан, присоединившись к Парижскому соглашению, взял на себя обязательства по снижению эмиссии парниковых газов. Решение проблемы возможно путем создания и использования мультимодульных систем, включающих в себя модули предварительной очистки дымовых газов, а также модули для улавливания, сбора и утилизации CO_2 из выбросов тепловых устройств, использующих ископаемое топливо. Модули предварительной очистки необходимы, поскольку дымовые газы, помимо диоксида углерода, содержат большое количество других вредных компонентов, в том числе и пылевых частиц различной дисперсности, в то время как ни один сорбент или мембрана для извлечения CO_2 не выдержит длительного загрязнения со

стороны пылевых частиц и отравляющих примесей. Следовательно, использования системы предварительной очистки газов от пылевых частиц и вредных примесей является безальтернативным.

Существует достаточно много примеров создания подобного рода систем. В частости, известно устройство, представляющее собой установку очистки дымовых газов от оксидов серы и азота, включающее в себя абсорбер для удаления оксида серы, каталитический реактор для очистки от оксидов азота, теплообменник, подогреватель, систему рециркуляции газов, дымососы и байпас. После прохождения абсорбера газы поступают в смеситель за счет смешения с газами, поступающими из подогревателя, после чего часть газа возвращается в рецикл, а основная часть газа поступает в каталитический реактор селективного восстановления оксидов азота [44].

Недостатком устройства является отсутствие возможности изменения расположения и параметров функционирования компонентов системы очистки, обусловленное безмодульной конструкцией системы.

Известно устройство для очистки воздуха и отходящих газов от токсичных компонентов, содержащее теплообменник, нагреватель и каталитический нейтрализатор, соединенные последовательно по ходу очищаемых газов и помещенные внутрь теплонакопительного устройства. Выход нейтрализатора подсоединен к теплообменнику, в котором очищенные газы предварительно нагревают поступающие загрязненные газы, а затем проходит на блок внешнего охлаждения и далее в блок утилизации тепла. Теплонакопительное устройство снабжено датчиками температуры, системой нагрева и оборудовано вакуумной теплоизоляцией [45].

К недостаткам устройства относится невозможность масштабирования системы в данной конфигурации на промышленные объекты различного размера.

Известно мультиблочное устройство для очистки выхлопных газов судового двигателя, которое содержит содержащее корпус, снабженный поддоном, крышками, газовыми патрубками, озоновым патрубком, соединенным с распределителем озона, представляющим собой перфорированную сверху трубу, и озонатором, штуцерами подачи промывочной воды, соединенными с распределителями промывочной воды, штуцером слива загрязненной воды, внутри корпуса расположены днище, смесительная камера, камера очистки, в которой установлены перфорированные емкости, заполненные адсорбентом-гранулами пемзы, образующие между собой газовые каналы, отличающееся тем, что корпус выполнен прямоугольным с пирамидальной крышкой и пирамидальными днищами, съемными задними крышками, внутри разделен вертикальными перегородками на отдельные блоки очистки, каждый из которых состоит из расположенных снизу-вверх пирамидального днища, смесительной камеры, камеры очистки, в которой в шахматном порядке друг над другом на опорных уголках горизонтально установлены перфорированные емкости в виде корзин, заполненных адсорбентом, образующие между собой

зигзагообразные газовые каналы, при этом входные газовые патрубки, озоновые патрубки и штуцера подачи промывочной воды каждого блока очистки соединены с газовым, озоновым и промывочным коллекторами [46].

Недостатком устройства являются его громоздкость, значительная энергоемкость озоно-сорбционного метода очистки, отсутствие возможности функционального варьирования конфигурации модулей, составляющих систему, и отсутствие альтернативы озоновому методу очистки в рамках системы.

Известна модульная установка очистки воздуха от газовых выбросов промышленных предприятий, оснащенная нагревательными элементами и включающая связанные между собой теплообменные, нагревательные и каталитические устройства, отличающаяся тем, что также дополнительно содержит сорбционное и фильтрационное устройства, систему вентиляции и систему автоматического управления элементами, при этом каждое устройство, составляющее общую систему, выполнено в виде отдельного модуля.

Описываемая установка может быть дополнительно оснащена системой подачи реагентов, системой контроля за параметрами работы, системой управления газовыми потоками, а также контрольно-измерительной аппаратурой [47].

Недостатками устройства является то, что данная модульная система очистки подразумевает варьирование конфигурации модулей только в отношении их геометрии (горизонтальная, вертикальная, комбинированные конфигурации) и невозможность автономного функционирования модулей.

В предыдущих разделах был подробно описан набор отдельных модулей для очистки дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий от вредных компонентов.

Нами была разработана, запатентована и опубликована [48] система предварительной очистки, которая представляет собой мультимодульную комплексную систему, включающую в себя следующие группы, состоящие из различных модулей (блоков) согласно схеме на рисунке 3.15.

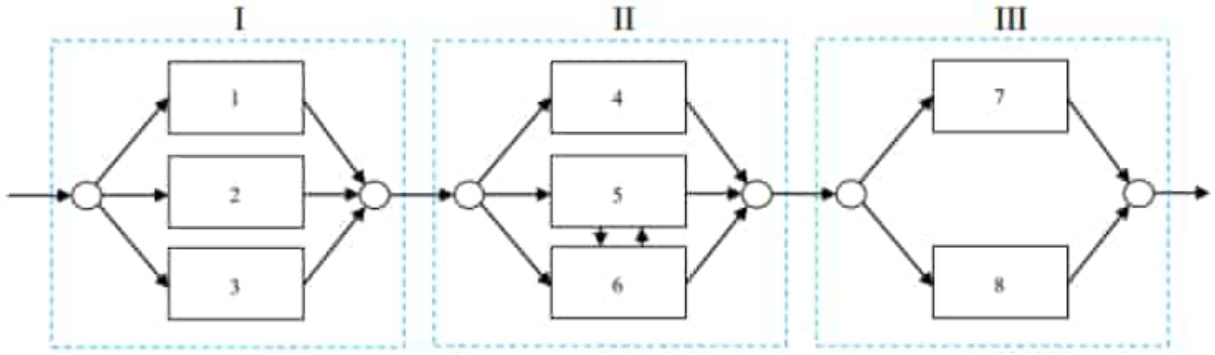


Рисунок 3.15 – Схема групп и модулей мультимодульной комплексной системы очистки

Описание и назначение групп и модулей мультимодульной комплексной системы очистки.

Модуль 1. Электрофильтр – предназначен для удаления твердых частиц в дымовых газах и может работать во влажной среде при температуре до 400–450 °С.

Модуль 2. Рукавный фильтр – предназначен для удаления твердых частиц в дымовых газах и может работать при температуре до 100–150 °С в зависимости от температуры усадки и плавления ткани.

Модуль 3. Скруббер мокрого типа с водой – предназначен для удаления твердых частиц в дымовых газах и может работать при температуре до 120–160 °С на входе, очищенный газ на выходе достигает 50–60 °С.

Группа I (модули 1, 2, 3) предназначена для улавливания пылевых частиц. Конкретный модуль выбирается в зависимости от температуры на входе и выходе, т.к. для последующих каталитических блоков необходима высокая температура, а для озонатора – температура, близкая к комнатной.

Модуль 4. Озонатор – предназначен для окисления оксида углерода и продуктов неполного сгорания углеводородов кислородом озона в дымовом газе до диоксида углерода, оксида азота в диоксид, перевода SO_2 в SO_3 в интервале температур 20–50 °С с последующим улавливанием продуктов реакции в скруббере мокрого типа с щелочным реагентом.

Модуль 5. Для селективного каталитического восстановления (СКВ) с устройством подогрева – предназначен для восстановления оксидов азота до нейтрального азота аммиаком или мочевиной (выделяет аммиак при разложении) на катализаторе в интервале температур 300–400 °С при концентрации кислорода в дымовом газе до 10%.

Модуль 6. Для каталитического окисления CO и CH_x с устройством подогрева – предназначен для окисления оксида углерода и продуктов неполного сгорания углеводородов кислородом в дымовом газе до диоксида углерода на катализаторе в интервале температур 300–500 °С при концентрации кислорода в дымовом газе более 1–3%.

Группа II (модули 4, 5, 6) предназначена для преобразования вредных компонентов дымовых газов в нейтральные или кислые газы. Конкретный модуль и их последовательность (модули 5, 6) выбираются в зависимости от условий эксплуатации.

Модуль 7. Скруббер мокрого типа с реагентом – предназначен для улавливания кислых газов в дымовых газах и может работать при температуре до 120–160 °С на входе (очищенный газ на выходе имеет температуру 50–60 °С).

Модуль 8. Адсорбер с сорбентом – предназначен для улавливания кислых газов в дымовых газах и может работать в температурном интервале 100–400 °С.

Группа III (модули 7, 8) предназначена для поглощения кислых газов. Конкретный модуль выбирается в зависимости от температурного режима эксплуатации.

Система очистки комплектуется в зависимости от условий эксплуатации и выбирается из трех групп с учетом их последовательного соединения. Примеры различной комплектации:

- модули, выбираемые для комплектования системы очистки из группы I, в зависимости от условий эксплуатации (температурный режим) и требований к степени очистки от частиц пыли, включают в себя электрофильтр (модуль 1), рукавный фильтр (модуль 2) и скруббер мокрого типа (модуль 3);

- модули, выбираемые для комплектования системы очистки из группы II, в зависимости от условий эксплуатации (температурный режим) и требований к степени очистки, включают в себя озонатор (модуль 4), модуль селективного каталитического восстановления NO_x (модуль 5) и модуль каталитического окисления CO и CH_x (модуль 6);

- модули, выбираемые для комплектования системы очистки из группы III, в зависимости от условий эксплуатации (температурный режим) и требований к степени очистки, включают в себя скруббер мокрого типа с реагентом для улавливания кислых газов (модуль 7) и скруббер сухого типа с реагентом (модуль 8).

Рассматриваемая в настоящей работе мультимодульная комплексная система очистки имеет заметные преимущества перед применяемыми в настоящее время системами [44–47], недостатки которых были описаны выше.

Отличительными особенностями разработанной нами [48] мультимодульной комплексной системы очистки являются:

- возможность адаптации каждого модуля к конкретным условиям путем варьирования реагентов, каталитически активных фаз, фильтрующих устройств и т.д.;

- возможность работы каждого модуля в автономном режиме;

- свободная конфигурация (количество, геометрия и очередность расположения) модулей любого назначения (различных функциональных возможностей) в системе очистки в зависимости от конкретных потребностей.

В дальнейшем, в целях улучшения эксплутационных параметров (недостаточная эффективность нейтрализации оксидов азота NO_x и оксида углерода CO в случае низких температур дымовых газов) и экономических характеристик мультимодульная комплексная система очистки была модифицированна и в новом варианте запатентована [49].

В систему были добавлены следующие модули:

- модуль сухого подогрева дымовых газов;

- модуль для селективного каталитического восстановления (СКВ) с устройством подогрева, который предназначен для восстановления оксидов азота до нейтрального азота аммиаком или мочевиной (выделяет аммиак при разложении) на катализаторе в интервале температур 300–400 °C при концентрации кислорода в дымовом газе до 10%;

- модуль с котлом-утилизатором, который предназначен для утилизации (возврата) в систему ТЭЦ тепловой энергии, затраченной на подогрев дымовых газов.

Модифицированная конфигурация мультимодульной комплексной системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств, использующих ископаемое топливо приведена на рисунке 3.16.

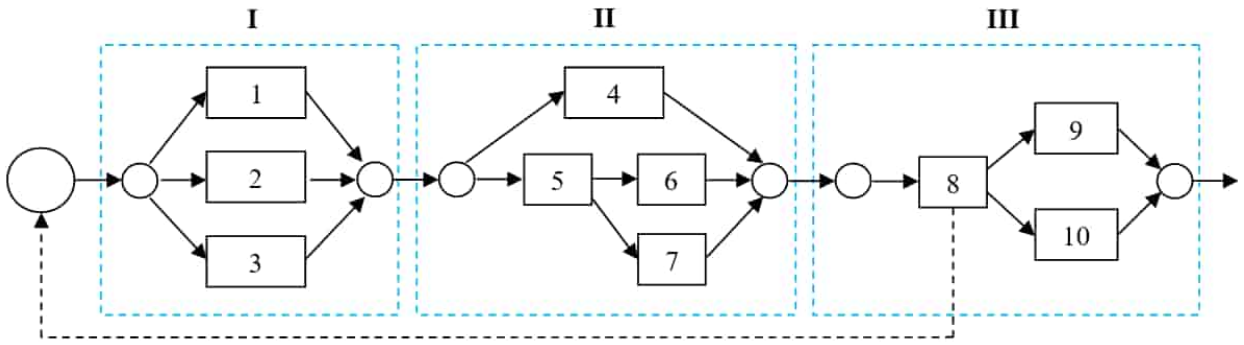


Рисунок 3.16 – Схема системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств, использующих ископаемое топливо

Описание схемы.

Модуль 1. Электрофильтр – предназначен для удаления твердых частиц в дымовых газах и может работать во влажной среде при температуре до 400–450 °С.

Модуль 2. Рукавный фильтр – предназначен для удаления твердых частиц в дымовых газах и может работать при температуре до 100–150 °С в зависимости от температуры усадки и плавления ткани.

Модуль 3. Скруббер мокрого типа с водой – предназначен для удаления твердых частиц в дымовых газах и может работать при температуре до 120–160 °С на входе, очищенный газ на выходе достигает 50–60 °С.

Группа I (модули 1–3) предназначены для улавливания пылевых частиц. Конкретный модуль выбирается в зависимости от температуры на входе и выходе, т.к. для каталитических блоков необходима высокая температура, а для озонатора – температура, близкая к комнатной.

Модуль 4. Озонатор – предназначен для окисления оксида углерода и продуктов неполного сгорания углеводородов кислородом озона в дымовом газе до диоксида углерода, оксида азота в диоксид, окисления SO_2 в SO_3 в интервале температур 20–50 °С с последующим улавливанием продуктов реакции в скруббере мокрого типа с щелочным реагентом.

Модуль 5. Сухой подогрев дымовых газов. Предназначен для обеспечения работы в оптимальном температурном режиме модулей 6 и 7.

Модуль 6. Для селективного каталитического восстановления (СКВ) с устройством подогрева – предназначен для восстановления оксидов азота до молекулярного азота аммиаком или мочевиной (выделяет аммиак при разложении) на катализаторе в интервале температур 300–400 °С при концентрации кислорода в дымовом газе до 10%.

Модуль 7. Для каталитического окисления CO и CH_x с устройством подогрева – предназначен для окисления оксида углерода и продуктов неполного сгорания углеводородов кислородом в дымовом газе до диоксида углерода на катализаторе в интервале температур 300–500 °C при концентрации кислорода в дымовом газе более 1–3%.

Группа II (модули 4–7) предназначены для преобразования вредных компонентов дымовых газов в нейтральные или кислые газы. Конкретный модуль и их последовательность (модули 6, 7) с использованием или без использования модуля 5 выбираются в зависимости от условий эксплуатации.

Модуль 8. Котел-утилизатор. Предназначен для утилизации (возврата) в систему ТЭЦ тепловой энергии, затраченной на подогрев дымовых газов.

Модуль 9. Скруббер мокрого типа с реагентом – предназначен для улавливания кислых газов в дымовых газах раствором щелочного реагента.

Модуль 10. Адсорбер с сорбентом – предназначен для улавливания кислых газов в дымовых газах на твёрдых сорбентах.

Группа III (модули 8–10) предназначены для поглощения кислых газов. Конкретный модуль (9, 10) выбирается в зависимости от температурного режима эксплуатации.

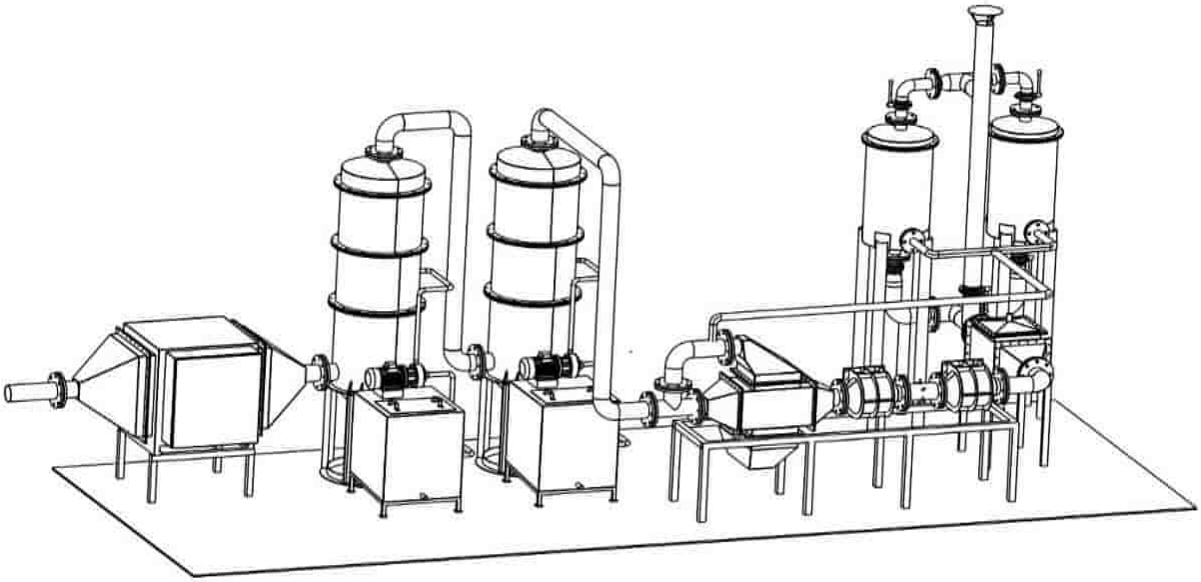
Резюмируя, можно сделать вывод о существенных преимуществах предлагаемой мультимодульной комплексной системы предварительной очистки выхлопных газов тепловых устройств, которые заключаются в следующем:

- возможность изменения конфигурации модулей не только по геометрии (вертикальные, горизонтальные, линейные размеры), но и в широком диапазоне функциональных возможностей путём варьирования реагентов, каталитически активных фаз, фильтрующих устройств и т.д.;
- возможность автономного функционирования модулей;
- простая адаптация к конкретным потребностям путём подключения (вхождения в систему очистки) к системе очистки любого количества модулей с различными функциональными возможностями и в любой последовательности.

Использование этих преимуществ создаёт предпосылки для сравнительно простого конструирования мультимодульной комплексной системы очистки на основе свободной компоновки отдельных автономных модулей с возможностью адаптации к конкретным условиям эксплуатации.

Вышеперечисленные преимущества были реализованы при использовании описанной мультимодульной комплексной системы предварительной очистки выхлопных газов тепловых устройств, которая получила своё дальнейшее развитие в процессе декарбонизации.

На рисунке 3.17 приведён общий вид системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств, использующих ископаемое топливо.



Слева направо: электрофильтр, скрубберы мокрого типа с различными реагентами, модуль подогрева дымовых газов, каталитические модули очистки от оксидов азота, CO и остаточных углеводородов, модуль поглощения CO_2 (адсорберы с твердым сорбентом)

Рисунок 3.17 – Общий вид системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств, использующих ископаемое топливо

Принцип работы системы очистки отходящих дымовых газов

Газы поступают в электрофильтр, проходя предварительную очистку от мелкодисперсной пыли, и далее поступают на каскад каталитических и реагентных модулей. После преобразования монооксида углерода CO и оксидов азота NO_x на соответствующих каталитических модулях газ направляется на реагентные модули. На первой реагентной стадии с использованием технической воды осуществляется улавливание твердых частиц (пыль, сажа, зола) и растворение газообразных загрязнителей, на второй стадии с использованием растворов регентов (щелочь, сода, поташ) протекает поглощение солеобразующих оксидов в составе газового потока. На финальной стадии охлажденный газовый поток проходит через слой сорбента для сбора CO_2, который подвергается регулярной регенерации.

Описание основных модулей (блоков) системы очистки

Система очистки включает в себя каталитические модули, представляющие собой полые цилиндрические емкости, заполняемые каталитическими блоками, с закрывающейся винтовой крышкой и пробоотборником на входе и выходе, реагентные модули (эмульгаторы) – цилиндрические аппараты с циркуляционными емкостями, расположенными под люками обслуживания и системой ввода и распределения жидкости, и адсорбционные модули – цилиндрические аппараты со слоем твердого или полусухого сорбента и системой переключения газовых потоков.

В верхней части корпуса системы очистки расположен фланец для соединения с поступающим загрязненным газом, пробоотборник и патрубок для присоединения газохода. Корпус оснащен патрубками для присоединения трубной обвязки насоса, дымососа с системой управления газовым потоком.

Электрофильтр

Аппарат прямоугольной формы, в котором реализуется два и более электрических полей последовательно по ходу газа. Активная зона электрофильтра состоит из пластинчатых осадительных электродов и коронирующих электродов. Электродная система выполняется из нержавеющей стали.

Каталитический модуль

Цилиндрический аппарат с расположенным внутри него по ходу газа каталитическим блоком. В целях понижения газодинамического сопротивления блок выполняют на основе скрученной фольги из фехраля. Поверхность блока содержит каталитически активный компонент в зависимости от назначения модуля. В системе очистки находятся два каталитических модуля: модуль окисления, в котором протекает окисление монооксида углерода CO до диоксида CO_2 кислородом воздуха в составе газа, а также модуль селективного каталитического восстановления (СКВ), в котором происходит преобразование вредных оксидов азота (NO, NO_2) в молекулярной азот N_2 за счет предварительной подачи в газовый поток специального реагента (аммиак, мочевина). Порядок и расположение модулей зависят от целей очистки. В рамках конструкции система очистки компонуется блоками в порядке: окисление вредных оксидов → СКВ оксидов азота. Срок действия катализаторов – 1 год.

Для эффективной работы катализатора каталитический модуль снабжается системой подогрева.

Скрубберы

В комплект могут входить два последовательно соединенные модернизированные пенные скрубберы (эмульгаторы) для очистки дымовых газов от остатков пыли, твердых частиц, SO_2, NO_x и H_2S. В первом (водяном) протекает очистка от пыли и малой части SO_2. Во втором (реагентном) происходит очистка от NO_x, H_2S и остатков SO_2 (реагент – щелочь, сода, поташ, известняк и т.п.).

Дымовые газы поступают в нижнюю часть скруббера в завихритель, где закручиваются в лопатках ячеек. Закрученный поток газа поступает в верхнюю часть аппарата и орошается водой, подаваемой через сопла в каждую ячейку с образованием пенного слоя над лопатками. Вращение пенного слоя способствует повышению межфазной контактной поверхности между газом и распыленной водой. Распыленная вода улавливает частицы

золы и оксиды серы. Образуемая пульпа с выловленными вредными компонентами сливается на коническое дно скруббера, откуда удаляется через гидрозатвор.

Принцип работы реагентного эмульгатора аналогичен принципу работы водного эмульгатора, с той разницей, что реагент на данной ступени не сливается в отходы, а используется многократно.

Эффективность очистки предлагаемой комбинации модернизированных эмульгаторов выше других существующих аналогов и составляет более 98%, позволяя достичь значительного снижения выбросов в атмосферу.

Адсорбционный модуль сбора CO_2

В модуле адсорбции протекает поглощение оксида углерода (IV) CO_2 из газового потока с применением твердых адсорбентов.

Процесс проводится в адсорберах колонного типа, заполненных слоем твердого сорбента. В качестве последнего используются либо цеолиты различных марок (NaA, NaX, CaA), характеризующиеся определенными размерами пор и молекулярно-ситовыми свойствами, либо хемосорбционные материалы, содержащие в себе карбонаты (сода, поташ), которые реагируют с CO_2 с образованием бикарбонатов и дальнейшим его разложением в ходе десорбции.

Процесс адсорбции протекает при комнатных температурах (5–35 °C) и давлениях, близких к атмосферным. Адсорбция протекает до насыщения сорбента, после чего цикл адсорбции завершается и газовый поток перенаправляется на другой адсорбер, в то время как в первом протекает регенерация насыщенного сорбента острым паром при температурах 100–170 °C.

Стадии адсорбции и десорбции протекают попеременно с автоматизированным направлением потоков газа и пара-десорбента. После десорбции поток с направляется в холодильник, где CO_2 отделяется от конденсирующейся воды.

Дополнительное оборудование и трубная обвязка

В комплект системы очистки помимо модулей различного назначения входят насосы для перекачки жидкостей (реагенты для эмульгаторов и мочевина каталитического модуля СКВ), дымосос для прокачки газового потока, системы нагрева и охлаждения газа. В комплект трубной обвязки входит шаровой кран, устанавливаемый перед всасывающей частью насоса, и шаровой кран, устанавливаемый на линии нагнетания насоса.

На рисунке 3.18 приведена блок-схема модуля поглощения диоксида углерода в составе комплексной системы очистки дымовых газов, которая позволяет проследить за процессом сбора CO_2 и тем, какие элементы оборудования в нём участвуют.

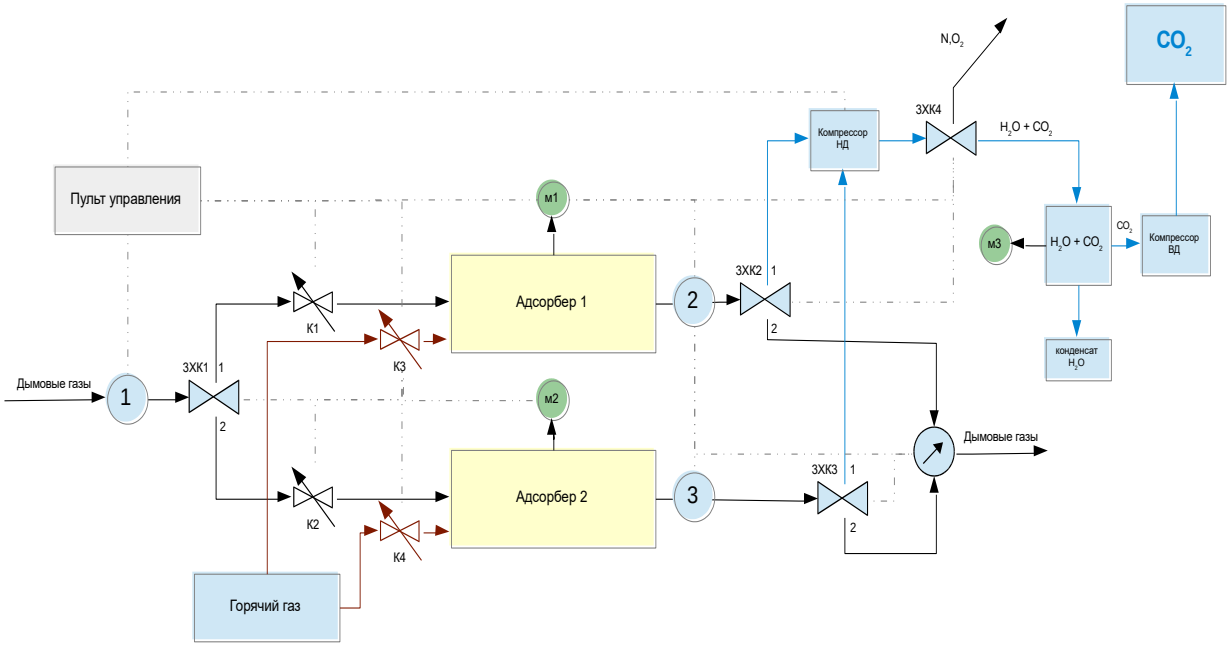


Рисунок 3.18 – Блок-схема модуля поглощения диоксида углерода в составе комплексной системы очистки дымовых газов

На блок-схеме отражены:

- два адсорбера, которые последовательно очищают газовый поток, поглощая углекислый газ, при этом горячие дымовые газы пропускаются через специальный сорбент, который связывает CO_2;
- система управления клапанами, которые регулируют поток газа между адсорберами; эти клапаны направляют поток в разные адсорберы в зависимости от того, какой адсорбер в данный момент активен;
- компрессоры, которые сжимают очищенный газ, обеспечивая оптимальные условия для последующего отделения и транспортировки CO_2, работающие на нескольких стадиях для постепенно повышения давления;
- блок конденсации, в котором происходит охлаждение сжатого газового потока и конденсация водяного пара с отделением воды от CO_2, что позволяет получить более чистый продукт;
- система отвода очищенного CO_2, который далее может быть направлен на дальнейшую обработку или транспортировку.

3.8 Создание цифрового двойника комплексной мультимодульной системы очистки

Создание систем очистки, включая декарбонизацию, требуют значительных капитальных вложений, что обусловлено сложностью их проектирования и потребности к привязке к конкретным объектам. Существенно снизить затраты возможно путём использования информационных технологий.

Развитие современных информационных технологий в производстве связано с активным внедрением теории и практики цифровых двойников [50]. Традиционные подходы к проектированию, такие как имитационные и корреляционные модели, постепенно уступают место более технологичным методам описания реального мира в цифровой среде. Например, цифровой двойник максимально точно отражает сложность объекта, прогнозируя его свойства, функции и поведение, а также реакцию на различные внешние воздействия и взаимодействие с другими цифровыми двойниками, отображая поведение объектов в реальной среде [51].

За последние годы интерес к цифровым двойникам значительно возрос, что подтверждается увеличением числа научных публикаций, описывающих концепции и методы применения цифровых двойников, таких как компьютерное интегрированное производство (Computer-Integrated Manufacturing, CIM) [52], информационное моделирование зданий (Building Information Modeling, BIM) [53], мониторинг состояния оборудования и механизмов [54], а также виртуальные производственные системы [55]. Концепция CIM рассматривается как предшественник теорий и практического использования цифровых двойников. CIM-модели способны точно моделировать объекты реального мира, обеспечивая высокую точность описания и эффективное представление процессов, в которых они участвуют.

Как отмечается в [50], ключевой особенностью цифровых двойников является тесное взаимодействие между физическими объектами и их цифровыми аналогами. Электромеханические системы могут быть преобразованы в цифровые, что значительно упрощает моделирование и управление процессами не только в производстве, но и в других сферах.

Главная цель цифрового двойника – улучшение понимания работы реальных объектов и оптимизация их работы за счет моделирования различных сценариев и условий эксплуатации. С помощью цифрового двойника можно заранее предсказать возможные сбои, оптимизировать процессы, а также улучшить эффективность управления оборудованием и ресурсами.

В контексте очистки выбросов промышленных предприятий цифровой двойник позволяет воспроизвести весь процесс в виртуальной среде, оценить эффективность различных технологий очистки и протестировать их в условиях, максимально приближенных к реальности. Это особенно актуально для таких сложных объектов, как ТЭЦ, где на выбросы и их состав влияют множество факторов.

Для создания цифрового двойника нами [56] применялась платформа Unity – универсальная платформа для разработки 3D-симуляций и игр, нашедшая широкое применение не только в индустрии развлечений, но и в промышленности. Одним из ключевых направлений использования Unity стало создание цифровых двойников – интерактивных виртуальных моделей реальных объектов и систем. С ее помощью возможно визуализировать данные в реальном времени и эффективно управлять процессами, что значительно облегчает мониторинг и оптимизацию работы оборудования.

Процесс разработки цифрового двойника состоял из нескольких ключевых этапов. На первом этапе выбирались целевые объекты для включения в цифровую модель. Для системы очистки выбросов это такие элементы, как электрофильтры, катализаторы, эмульгаторы и модули сбора углекислого газа (CO_2). Далее, с использованием программного пакета Blender создавались трехмерные модели с учетом реальных размеров, пропорций и функциональных особенностей, чтобы максимально точно отразить внешний вид и структуру объектов. После завершения моделирования модели экспортировались в формате, совместимом с Unity (например, FBX), и импортировались в целевую среду. В Unity проводилась оптимизация моделей для повышения производительности симуляции. Это включало снижение количества полигонов для второстепенных объектов, настройку уровней детализации (LOD), а также использование текстур с оптимальным разрешением.

На модели накладывались ограничения, отражающие их физические свойства. Применялись карты нормалей и отражений для создания реалистичного взаимодействия света с поверхностями. После этого добавлялись анимации, позволяющие демонстрировать работу объектов, например, движение фильтров, работу катализаторов или процессы поглощения CO_2.

Следующий этап – интеграция с математическими моделями, описывающими физические и химические процессы. Это позволяет синхронизировать визуальные элементы с данными, поступающими в реальном времени, и проводить точное моделирование работы оборудования.

Завершающим шагом является тестирование и отладка, чтобы убедиться в функциональности модели, ее точности и соответствии реальным объектам. Такой процесс разработки позволяет создавать реалистичные цифровые двойники, которые используются как для обучения операторов, так и для анализа и оптимизации работы системы очистки в целом.

Для детального анализа конкретных стадий очистки нами была осуществлена визуализация этих компонентов в рамках цифровой модели.

Электрофильтр был визуализирован как цилиндрический блок с внутренними пластинами, которые имитируют процесс осаждения частиц за счет электрического заряда.

Результаты моделирования:

- анимация притягивания частиц к пластинам при включении электрофильтра;
- графическое отображение накопления частиц и их удаления;
- возможность регулировать параметры, такие как напряжение и скорость, с изменением эффективности фильтрации в реальном времени.

Катализатор (каталитический блок) – визуализирован как прямоугольный блок с пористыми внутренними структурами, через которые проходит газовый поток.

Результаты моделирования:

- анимация движения молекул через пористую структуру катализатора;
- реализация химических реакций с изменением состава газа (например, превращение NO_x в безвредные азот и кислород);
- визуализация снижения концентрации вредных веществ на выходе.

Эмульгатор – визуализирован как устройство с вращающимся элементом для перемешивания газа с жидкостью.

Результаты моделирования:

- анимация смешивания газов с жидкой средой;
- симуляция изменения цвета раствора в зависимости от насыщенности газом;
- визуализация процессов связывания вредных веществ, таких как SO_2.

Блок сбора CO_2 – система, включающая абсорбер и резервуар для сбора CO_2.

Результаты моделирования:

- анимация потока газа через абсорбер, где CO_2 связывается специальным раствором;
- визуализация накопления CO_2 в резервуаре;
- возможность анализа данных в реальном времени, включая количество собранного CO_2 и эффективность процесса.

Общий процесс – вся система смоделирована как единый технологический поток.

Результаты моделирования:

- визуализация последовательного прохождения выбросов через все этапы очистки;
- Возможность изменять параметры (например, скорость потока или температуру) и наблюдать за их влиянием на эффективность;
- анимация работы всей системы с реалистичной физикой и динамикой.

Визуальные и функциональные результаты:

- графика – детализированные 3D-модели с текстурами и реалистичным освещением;
- интерактивность – возможность взаимодействия с каждым объектом (например, настройка параметров или включение/выключение).
- данные – отображение в реальном времени таких данных, как эффективность очистки, объем собранного CO_2 и химический состав выбросов на каждом этапе;
- обучение и анализ – использование цифрового двойника для обучения операторов и тестирования различных сценариев работы системы.

Таким образом, процесс моделирования позволяет достичь высокой точности и наглядности, делая цифровой двойник полезным инструментом как для оптимизации работы системы, так и для обучения.

Для построения реалистичных симуляций в Unity использовались следующие уравнения, составлявшие математическую модель [25]:

- материальный баланс используется для описания движения вещества через систему и помогает определить количество загрязняющих веществ на каждом этапе:

$$\sum_{\text{вход}} m_{\text{вход}} = \sum_{\text{выход}} m_{\text{выход}} + m_{\text{накопление}}, \tag{3.134}$$

где m_i – массы веществ, входящих в систему, выходящих из нее и накапливающихся на различных этапах, кг.

Этот баланс помогает установить равновесие системы и оценить эффективность модулей.

- энергетический баланс, который позволяет учитывать количество энергии, необходимое для работы системы и поддержания процессов фильтрации и улавливания газа:

$$Q_{\text{вх}} + W_{\text{вх}} = Q_{\text{вых}} + W_{\text{вых}} + \Delta U, \tag{3.135}$$

где Q – количество тепла, W – работа, ΔU – изменение внутренней энергии системы, Дж.

- закон Кулона для точечного заряда описывает силу, с которой взаимодействуют два точечных заряда:

$$E = \frac{q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}, \tag{3.136}$$

где E – напряженность электрического поля, В/м;

q – величина точечного заряда, Кл;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

- уравнение Пуассона для описания распределения электрического потенциала φ в пространстве, создаваемого электродами. Если в пространстве присутствует объемный заряд с плотностью ρ, уравнение Пуассона принимает вид:

$$\nabla^2\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}, \tag{3.137}$$

где $\nabla^2\varphi$ – лапласиан потенциала, описывающий кривизну потенциала в пространстве;

ρ – плотность заряда, Кл/м^3.

- для описания скорости реакций с моделированием движения воздушного потока в пространстве, расчета движения частиц или потоков вокруг электродов в системе применялось уравнение Навье – Стокса:

$$\rho\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t}+\vec{v}\cdot\nabla\vec{v}\right)=-\nabla p+\mu\nabla^2\vec{v}+\vec{f}, \quad (3.138)$$

где ρ – плотность среды, кг/м^3;

υ – скорость потока, м/с;

t – время, с;

∇p – градиент давления, Н/м^2;

μ – динамическая вязкость среды, Па·с;

$\nabla^2\upsilon$ – лапласиан скорости, учитывающий вязкость потока;

f – внешние силы, приложенные к потоку, например, сила тяжести.

- для расчета средней линейной скорости потока υ и числа Рейнольдса Re используются выражения (3.25) и (3.26). Число Рейнольдса является важным параметром, определяющим режим потока: ламинарный или турбулентный: значение Re < 2300 указывает на ламинарный поток, тогда как Re > 10000 – на турбулентный.

Создание схем

На этапе создания цифрового двойника в Unity разработка схем позволяет структурировать и визуализировать весь процесс работы очистных систем. Схемы упрощают понимание сложных технологических процессов и помогают отобразить ключевые элементы системы. Были разработаны две основные схемы, каждая из которых выполняет свою роль в описании работы системы.

На рисунке 3.19 приведена общая схема комплекса очистки дымовых газов применительно к созданию цифрового двойника. Эта схема отражает общую структуру системы, начиная от подачи газа из теплового устройства (котла) и заканчивая его выходом после очистки. На схеме выделены все ключевые элементы, участвующие в процессе очистки дымовых газов.

Электрофильтры – удаляют сажу и твердые частицы из газов, выходящих из котла.

Блоки предварительной термической подготовки – подготавливают газовый поток к дальнейшей очистке, изменяя его температуру и обеспечивая оптимальные условия для следующих этапов.

Блоки каталитической очистки – служат для удаления монооксида углерода (CO) и других токсичных компонентов с использованием катализаторов.

Системы охлаждения – обеспечивают снижение температуры газа перед поступлением в дальнейшие стадии очистки.

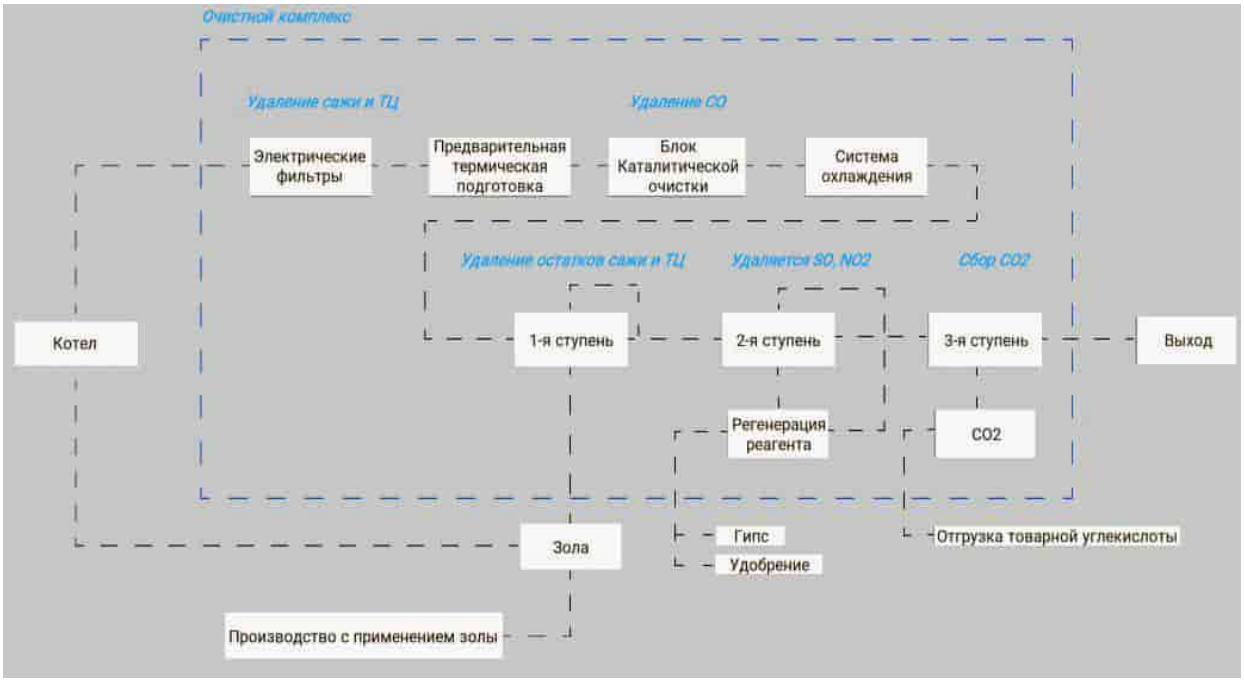


Рисунок 3.19 – Общая схема комплекса очистки дымовых газов

Этапы удаления оксидов серы и азота – выполняются в несколько стадий, обеспечивая высокую степень очистки от загрязняющих веществ.

Этап сбора CO_2 – осуществляется на финальной стадии, где углекислый газ выделяется из газового потока без вредных компонентов, дезактивирующих сорбент, для последующей обработки и использования в производственных процессах.

Схема (рисунок 3.19) позволяет визуализировать взаимодействие компонентов системы, связанных с декарбонизацией и наглядно показывает, как изменение условий на одном из этапов может повлиять на весь процесс. Она детализирует процесс извлечения углекислого газа из потока дымовых газов, иллюстрирует процесс сбора CO_2, а также даёт представление о том, какие элементы оборудования участвуют в этом процессе.

На схеме отражены:

- два адсорбера, которые поочередно подключаются к процессу поглощения углекислого газа, а после насыщения также поочередно происходит их регенерация со сбором и утилизацией CO_2;
- система управления клапанами – регулирует поток газа между адсорберами. Клапаны помогают направлять поток в зависимости от того, какой адсорбер в данный момент работает на адсорбцию;
- компрессоры – сжимают очищенный газ, работая на нескольких стадиях, постепенно повышая давление газа, обеспечивая тем самым оптимальные условия для последующего отделения и утилизации CO_2;
- блок конденсации – обеспечивает охлаждение сжатого газового потока и конденсацию водяного пара, отделяя воду от CO_2;
- отвод очищенного CO_2 для возможного направления на дальнейшую обработку и (или) утилизацию.

Схема (рисунок 3.19) иллюстрирует процесс извлечения углекислого газа, показывает, какие параметры регулируются (давление, температура) и как компоненты модуля декарбонизации взаимодействуют между собой. Эта схема помогает более точно анализировать эффективность работы модуля и вносить необходимые изменения в виртуальной модели, прежде чем внедрять их на реальном объекте.

Интеграция с данными реального времени

Интеграция с данными реального времени – ключевой этап создания цифрового двойника, обеспечивающий связь между виртуальной моделью и физическим объектом. Этот процесс включает несколько взаимосвязанных этапов:

1. Подключение датчиков.

На физическом оборудовании устанавливаются датчики, которые собирают данные о параметрах работы системы. Это могут быть показатели температуры, давления, концентрации загрязняющих веществ, скорости потоков и другие параметры. Так, в системе очистки выбросов датчики могут измерять концентрацию CO_2 на каждом этапе очистки, температуру газового потока и эффективность фильтрации.

2. Передача данных в реальном времени.

Собранные датчиками данные передаются через сеть (локальную или облачную) в систему управления. Для интеграции с Unity эти данные могут быть переданы в формате JSON, XML или через API, разработанный специально для конкретной установки. Unity поддерживает взаимодействие с внешними источниками данных через такие протоколы, как REST или WebSocket, что позволяет обеспечить надежный обмен данными в режиме реального времени.

3. Обработка данных в Unity.

Данные, поступающие от датчиков, обрабатываются внутри «игрового» движка. Для этого создаются скрипты на C#, которые принимают входящие значения и преобразуют их для работы с визуальными и симуляционными компонентами. Например, изменение температуры в реальном оборудовании может динамически менять цветовую гамму объекта в Unity (тепловую карту) или влиять на скорость движения потока частиц в анимации.

4. Синхронизация параметров с виртуальными объектами.

Параметры, полученные в реальном времени, напрямую связываются с компонентами модели в Unity. Например:

- данные о концентрации CO_2 обновляют показатели в информационных панелях, отображаемых пользователю;
- изменения давления в системе анимируют работу клапанов или компрессоров;
- реальные измерения температуры визуализируются в виде градиента теплового излучения на трубах и фильтрах.

5. Создание интерфейса для мониторинга.

Unity позволяет разрабатывать удобные интерфейсы для визуализации данных. На экране оператора отображаются актуальные показатели, которые обновляются в реальном времени. Для удобства мониторинга могут быть созданы интерактивные графики, схемы и предупреждения о выходе параметров за допустимые пределы.

6. Реализация симуляции на основе данных.

Данные реального времени используются для запуска симуляций в виртуальной среде. Например, если датчики обнаруживают повышение концентрации CO_2, цифровой двойник может предсказать, как это повлияет на эффективность системы очистки и предложить оптимальные настройки оборудования. Такие симуляции позволяют анализировать возможные сценарии без риска для реального оборудования.

7. Обратная связь с физической системой.

При необходимости цифровой двойник может передавать данные обратно в реальное оборудование, автоматизируя корректировку его работы. Например, при обнаружении снижения эффективности фильтров система может автоматически предложить изменение потока газа или температуру, что будет применено в реальной установке.

8. Обеспечение безопасности данных.

Для работы с данными реального времени важна защита информации. В системе интеграции используются методы шифрования, контроля доступа и резервного копирования, чтобы избежать несанкционированного доступа или потери данных.

Таким образом, используемый подход обеспечивает непрерывное обновление состояния виртуальной модели, что делает цифровой двойник не только инструментом визуализации, но и мощным средством анализа, оптимизации и управления процессами

Симуляция процессов и анализ данных

Симуляция процессов и анализ данных –один из наиболее важных этапов работы с цифровыми двойниками, который позволяет виртуально моделировать различные сценарии работы системы, анализировать их и принимать оптимальные решения. Этот процесс включает несколько ключевых шагов:

1. Создание сценариев симуляции.

На основе данных, поступающих от реальной системы или заданных вручную, разрабатываются сценарии, которые воспроизводят различные условия работы. Например, в системе очистки выбросов можно моделировать:

- изменения скорости потока газа;
- снижение эффективности электрофильтров из-за загрязнений;
- аварийные ситуации, такие как перегрев или утечка газа.

2. Использование физических моделей.

Для симуляции процессов применяются математические и физические модели, описывающие реальные явления.

Например:

- массовый и энергетический балансы – для расчета движения вещества и энергии через систему;
- законы аэродинамики – для моделирования потока газа, используя уравнение Навье – Стокса;
- химические реакции – для анализа эффективности каталитической очистки газов.

Эти расчеты реализуются в Unity с помощью скриптов на C#, которые динамически обновляют параметры симуляции.

3. Визуализация процессов.

Симуляция становится наглядной благодаря визуальным эффектам. Unity позволяет отображать:

- потоки газа в виде частиц с анимацией, демонстрирующей их направление и скорость;
- изменение концентрации веществ, используя тепловые карты или градиенты цвета;
- движение компонентов системы, таких как клапаны, компрессоры или фильтры.

Проведение анализа данных

Для создания дашбордов в Google Sheets данные организуются в таблицах, где они группируются по категориям. Это могут быть временные ряды (например, связь показателей с временными метками) или агрегированные результаты, такие как средняя концентрация углекислого газа за сутки. Для упрощения работы с данными создаются отдельные вкладки для различных типов информации, таких как «Эффективность фильтров», «Температура системы» или «Поток газа».

Для вычисления ключевых показателей используются формулы и сводные таблицы. Например, средняя эффективность системы рассчитывается с помощью формулы `=AVERAGE(range)`, а изменения параметров – с использованием разности текущего и предыдущего значений. Сводные таблицы помогают структурировать и анализировать данные, группируя их по временным интервалам, дате или типу процесса.

Для визуализации информации в Google Sheets создаются диаграммы. Линейные графики используются для отслеживания изменений параметров с течением времени, столбчатые диаграммы – для сравнения эффективности на разных стадиях, а круговые – для анализа распределения энергозатрат. Эти графики настраиваются с учетом цветов, подписей и легенд, чтобы сделать данные более понятными.

На отдельной вкладке в форме визуального дашборда объединяются ключевые элементы, такие как графики и таблицы. Для лучшего восприятия

добавляются текстовые аннотации, отметки о превышении допустимых норм и указания на отклонения. Такой подход позволяет быстро анализировать данные и выявлять важные тенденции.

Для подготовки данных для симуляции в Unity собирается информация, поступающая от датчиков или моделируемая в «движке», например, концентрация CO_2, скорость потоков и температура. Эти данные фиксируются в виде массивов или таблиц и могут быть сохранены локально либо отправлены в облачное хранилище для дальнейшего анализа. Unity позволяет экспортировать данные в Google Sheets, используя API-интерфейсы или интеграцию с Google Sheets API for Unity. С помощью этой библиотеки данные, такие как показатели температуры, давления и эффективности фильтров, передаются в заданные диапазоны таблиц.

Формат отправки данных в Google Sheets через Unity:

```
using Google.Apis.Sheets.v4;
using Google.Apis.Sheets.v4.Data;
```

Формат отправки данных в Google Sheets

```
private void SendDataToGoogleSheet(string spreadsheetId, string range, IList<IList<object>> data){var request = new ValueRange { Values = data };
var updateRequest = sheetsService.Spreadsheets.Values.Update(request, spreadsheetId, range);
updateRequest.ValueInputOption = SpreadsheetsResource.ValuesResource.UpdateRequest.ValueInputOptionEnum.RAW;
var response = updateRequest.Execute();
```

Этот процесс позволяет эффективно синхронизировать данные из Unity с таблицами Google Sheets, что делает их доступными для анализа и визуализации.

Тестирование альтернативных решений

Симуляция позволяет виртуально протестировать различные настройки оборудования и технологии очистки. Например:

- оценить, как использование нового типа катализатора повлияет на эффективность;
- проверить, как изменение скорости потока газа повлияет на эффективность фильтрации и энергопотребление;
- моделировать различные сценарии, такие как рост концентрации CO_2 или выход из строя одного из компонентов.

Оптимизация процессов

На основе анализа данных выявляются узкие места и оптимальные параметры работы системы. Например:

- можно найти оптимальную температуру или давление для работы фильтров.

- определить, какой режим работы компрессоров минимизирует энергопотребление при максимальной эффективности.

Этот этап позволяет углубить понимание протекающих процессов, повысить их эффективность, минимизировать риски и обеспечить надежную работу системы очистки, в том числе и модуля декарбонизации [56].

Таким образом, использование Unity как платформы для симуляции делает процесс интерактивным, визуально понятным и легким для анализа, позволяет не только улучшить визуальное представление работы системы очистки в целом, но и создать удобные инструменты для мониторинга и анализа данных в реальном времени. Всё это должно помочь операторам и инженерам на предприятиях быстрее принимать обоснованные решения по улучшению функционирования системы очистки, прогнозировать её поведение при различных сценариях работы и предотвращать потенциальные сбои.

Список использованных источников

1 Зайцев В.А., Кучеров А.А., Пятина Т.Б., Коваленко А.П. Очистка дымовых газов тепловых электростанций // Химическая промышленность. – 1993. – № 3-4. – С. 39-47.

2 Тарат Э.Я., Волкинд А.И. Предпосылки повышения эффективности мокрого пылеулавливания путем предварительной электризации аэрозолей // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53, № 7. – С. 1546-1548.

3 Патент 2008075 РФ, МПК B01D 47/04. Способ улавливания токсичных веществ из газообразных веществ: № 4719601/26: заявл. 14.07.1989; опубл. 28.02.1994 / И.А. Максимов, О.П. Кочетков, Ю.А. Панарин, Б.П. Устименко, В.М. Иванников; заявитель КазНИИЭ. – 5 с.

4 Зарубин В.Г. Батарейные эмульгаторы II поколения // Энергетика. – 2017. – № 4(63). – С. 24-25.

5 Айдымбаева Ж.А. Исследование эффективности использования сточных вод ТЭС для десульфуризации дымовых газов: дисс. … д-ра философии (PhD) / Айдымбаева Жанар Абдешевна. – Алматы: АУЭС, 2022. – 157 с.

6 Пенный режим и пенные аппараты / под ред. И.П. Мухленова и Э.Я. Тарата. – Л.: Химия, 1977. – 304 с.

7 Aerodynamic modeling of emissions passage in the neutralization process / B.Kh. Khusain, K.K. Vinnikova, A.S. Sass, K.S. Rakhmetova, N.R. Kenzin // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2018. – Т. 6, № 432. – С. 150-155. DOI: 10.32014/2018.2518-1491.37.

8 Bandyopadhyay A., Biswas M.N. Modeling of SO_2 scrubbing in spray towers // Science of the Total Environment. – 2007. – Vol. 383, Is. 1-3. – P. 25-40. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.024.

9 Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учебное

пособие для вузов. – 2-е изд., испр. – СПб.: Химиздат, 2009. – 544 с. – ISBN 978-5-93808-165-9.

10 Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / под ред. Ю.И. Дытнерского. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1991. – 496 с. – ISBN 5-7245-0133-3.

11 Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справочное издание. – М.: Химия, 1988. – 416 с. – ISBN 5-7245-0036-1.

12 Рамм В.М. Абсорбция газов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 656 с.

13 Hikita H., Konishi Y. The absorption of SO_2 into aqueous Na_2CO_3 solutions accompanied by the desorption of CO_2 // Chemical Engineering Journal. – 1983. – Vol. 27, Is. 3. – P. 167-176. DOI: 10.1016/0300-9467(83)80073-2.

14 Bandyopadhyay A., Biswas M.N. Prediction of the removal efficiency of a novel two‐stage hybrid scrubber for flue gas desulfurization // Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry – Plant Equipment – Process Engineering – Biotechnology. – 2006. – Vol. 29, Is. 1. – P. 130-145. DOI: 10.1002/ceat.200500160.

15 Wang Z., Peng Y., Ren X., Gui S., Zhang G. Absorption of sulfur dioxide with sodium hydroxide solution in spray columns // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – Vol. 54, Is. 35. – P. 8670-8677. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02146.

16 Zhou J., Zhou S., Zhu Y. Experiment and prediction studies of marine exhaust gas SO_2 and particle removal based on NaOH solution with a U-type scrubber // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Vol. 56, Is. 43. – P. 12376-12384. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b02397.

17 Zidar M. Gas-liquid equilibrium operational diagram: Graphical presentation of absorption of SO_2 in the $NaOH{-}SO_2{-}H_2O$ system taking place within a laboratory absorber // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39. – Is. 8. – P. 3042-3050. DOI: 10.1021/ie990711+.

18 Flagiello D., Erto A., Lancia A., Di Natale F. Experimental and modelling analysis of seawater scrubbers for sulphur dioxide removal from flue gas // Fuel. – 2018. – Vol. 214. – P. 254-263. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.10.098.

19 Sharma M.M. Perspectives in gas-liquid reactions // Chemical Engineering Science. – 1983. – Vol. 38, Is. 1. – P. 21-28. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80131-6.

20 Хусаин Б.Х., Бродский А.Р., Сасс А.С., Торлопов И.И., Рахметова К.С. Предварительная очистка газов тепловых устройств в технологии декарбонизации // Доклады НАН РК. – 2024. – № 1(349). – С. 273-282. DOI: 10.32014/2024.2518-1483.272.

21 Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – Алма-Ата: Наука, 1991. – 176 с. – ISBN 5-7245-0486-3.

22 Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S. Trends in NO_x abatement: A review // Science of the Total Environment. – 2010. – Vol. 40, Is. 19. – P. 3976-3989. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.06.001.

23 Past and present in $DeNO_x$ catalysis: From molecular modelling to chemical engineering / ed. P. Granger, V.I. Pârvulescu // Studies in Surface Science and Catalysis. – Vol. 171. – Amsterdam: Elsevier, 2007. – 419 p. – ISBN 978-0-444-53058-5.

24 Urea–SCR technology for $DeNO_x$ after treatment of diesel exhausts / ed. I. Nova, E. Tronconi // Fundamental and Applied Catalysis. – New York: Springer, 2014. – 715 p. – ISBN 978-0-4899-80710-7.

25 Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. – 3rd ed. – New York: Wiley, 1999. – 684 p. – ISBN 0-471-25424-X.

26 Ekström F., Andersson B. Pressure drop of monolithic catalytic converters experiments and modeling // SAE Transactions. – Vol. 111. – P. 425-433.

27 Терещенко А.Д., Юзефович Г.Е., Власенко О.В. Кинетика реакции окисления окиси углерода на нанесенных окисных хроммедных катализаторах // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18, вып. 6. – С. 1481-1486.

28 Чуб О.В., Ермакова А., Сукнев А.П., Симонова Л.Г., Носков А.С. Кинетика окисления CO на Pd-содержащем стекловолокнистом катализаторе // Катализ в промышленности. – 2008. – № 1. – С. 5-9.

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

30 Справочник азотчика. Производство разбавленной и концентрированной азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Материалы, компрессоры и газгольдеры производств азотной кислоты и удобрений. Энергоснабжение производств связанного азота и органических продуктов. Техника безопасности производств связанного азота и органических продуктов / под общ. ред. Е.Я. Мельникова. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1987. – 464 с.

31 Иконников Н.К. Исследование процесса каталитического окисления окиси азота: автореф. дисс. … к.т.н. / Иконников Николай Константинович. – М.: МХТИ, 1971. – 30 с.

32 А.с. № 1565499 СССР, МПК B01D 53/04, B01D 53/047. Способ адсорбционной очистки газов и установка для его осуществления: № 4449898/23–26: заявл. 27.05.1988; опубл. 23.05.1990 / С.З. Васильев, И.И. Маергойз, Л.И. Пушкарев, П.И. Михалев, В.А. Семин, А.Г. Трифонов; заявитель ВНИКТИЭТО. – 5 с.

33 Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

34 Голубятников О.О., Акулинин Е.И. К вопросу использования уравнения Дубинина – Радушкевича – Астахова в расчетах изотерм H_2, CO_2, CO для процесса короткоцикловой безнагревной адсорбции извлечения водорода на блочных цеолитах 13X / О.О. Голубятников, Е.И. Акулинин /

ChemChemTech. – 2022. – Т. 65, № 8. – С. 39-47. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6625.

35 Kumar P. Topics on selective catalyst reduction // Design and Development of Heavy-Duty Diesel Engines: A Handbook / ed. P.A. Lakshminarayanan, A.K. Agarwal. – 2020. – P. 195-236. – ISBN 978-981-15-0970-4.

36 Siwek M., Chmielewski A.G. Process engineering aspects of diesel engine off gases treatment: A Report. – Warszawa, Poland: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 2018. – 73 p. (INCT Reports: Series A).

37 Zhu Y., Yu J., Zhang J., Shi J., Wan Q., Xia C. Strength analysis of high-pressure SCR system based on thermo-fluid-solid coupling // Atmosphere. – 2024. – Vol. 15, Is. 8. – 877. DOI: 10.3390/atmos15080877.

38 Patent Application US 5169604 A, Int. Cl. F01N 13/00; F01N 13/1888; F01N 13/1894; F01N 3/2853. Catalytic converter with replaceable carrier assembly: Appl. No. 07/784995; filed 30.10.1991; publ. 08.12.1992 / Crothers W.J., Jr.; assignee Johnson Matthey Inc. – 10 p.

39 Patent US 7157060 B1, Int. Cl. B01D 53/9454; F01N 13/0097; F01N 3/2803; F01N 3/2839. Catalytic converter and catalyst element therefor: Appl. No. 10/279264; filed 24.10.2002; publ. 02.01.2007 / Newburry D.M..; assignee Miratech Holdings Inc. – 6 p.

40 Patent US 9101905 B2, Int. Cl. B01J 19/18; B01J 19/0073; F01N 13/0097; F01N 3/2875; F01N 3/2878. Catalytic converter apparatus: Appl. No. 14/548879; filed 20.11.2014; publ. 11.08.2015 / Muter J.P., Liu H.; assignee DCL International Inc. – 18 p.

41 Patent US 8062602 B2, Int. Cl. F01N 3/2839; F01N 13/0097; F01N 3/2885. Catalytic housing: Appl. No. 12/616677; filed 11.11.2009; publ. 22.11.2011 / Roe T., Kapsos D., Warner J., Bahr R., Degnan J., Marsh D., Trumm K..; assignee Durr Universal Inc. – 16 p.

42 Патент 9127 U KZ, МПК B01D 50/00. Узел крепежа для установки каталитического нейтрализатора: № 2024/0256.2; заявл. 22.02.2024; опубл. 17.05.2024 / Хусаин Б., Бродский А.Р., Сасс А.С., Жұрынов М., Хусаин А.Б., Торлопов И.И.; заявитель АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». – 4 с.

43 Патент 9816 U KZ, МПК B01D 50/00. Универсальный узел крепежа с защитной кассетой для установки каталитического нейтрализатора: № 2024/0691.2; заявл. 28.05.2024; опубл. 22.11.2024 / Хусаин Б., Бродский А.Р., Сасс А.С., Жұрынов М., Хусаин А.Б., Болеубаев Е.А.; заявитель АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». – 5 с.

44 А.с. № 1813190 СССР, МПК F23J 15/00. Установка очистки дымовых газов от окислов серы и азота: № 4939605/33: заявл. 28.05.1991; опубл. 30.04.1993 / Глебов В.П., Москвичев В.Ф., Пушкин С.Н., Шабанов И.И., Афанасьев Ю.М., Кузьмин А.М.; заявитель ВНИИАМ. – 3 с.

45 Патент № 124183 РФ, МПК B01D 53/86. Устройство для очистки воздуха и отходящих газов от токсичных компонентов: № 2012118188/05:

заявл. 04.05.2012; опубл. 20.01.2013 / Веденин А.Д., Пустовгар А.П.; заявитель МГСУ. – 13 с.

46 Патент № 2536749 РФ, МПК F01N 3/08. Комплексное устройство для очистки выхлопных газов судового двигателя: № 2013117222/06: заявл. 15.04.2013; опубл. 27.12.2014 / Туркин А.В., Туркин В.А., Ежов В.С.; заявитель ГМУ. – 8 с.

47 Патент № 2529218 РФ, МПК B01D 53/00; B01D 53/02; B01D 53/86. Модульная установка очистки воздуха от газовых выбросов промышленных предприятий: № 2013108794/05; заявл. 26.02.2013; опубл. 27.09.2014 / Макаров А.А..; заявитель ЗАО «ЭКАТ». – 11 с.

48 Патент 8691 U KZ, МПК B01D 53/00. Мультимодульная комплексная система очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств: № 2023/0828.2; заявл. 08.08.2023; опубл. 08.12.2023 / Хусаин Б., Бродский А.Р., Сасс А.С., Торлопов И.И., Жұрынов М., Абильмагжанов А.З., Хусаин А.Б.; заявитель АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». – 4 с.

49 Патент 9364 U KZ, МПК B01D 53/00. Система очистки отходящих газов тепловых устройств, использующих ископаемое топливо: № 2024/0670.2; заявл. 22.05.2024; опубл. 12.07.2024 / Хусаин Б., Бродский А.Р., Сасс А.С., Жұрынов М., Хусаин А.Б., Болеубаев Е.А.; заявитель АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского». – 4 с.

50 Baheti R., Gill H. Cyber-physical systems // The Impact of Control Technology / ed. T. Samad, A.M. Annaswamy. – 2nd ed. – 2011. – P. 161-166. – ISBN 978-0-692-24262-9.

51 Rosen R., Von Wichert G., Lo G., Bettenhausen K.D. About the importance of autonomy and digital twins for the future of manufacturing // IFAC-PapersOnLine. – 2015. – Vol. 48, Is. 3. – P. 567-572. DOI: 10.1016/j.ifacol.2015.06.141.

52 Laengle S., Modak N.M., Merigó J.M., De La Sotta C. Thirty years of the International Journal of Computer Integrated Manufacturing: A bibliometric analysis // International Journal of Computer Integrated Manufacturing. – 2018. – Vol. 31, Is. 12. – P. 1247-1268. DOI: 10.1080/0951192X.2018.1529434.

53 Abramovici M., Göbel J.C., Savarino P. Reconfiguration of smart products during their use phase based on virtual product twins // CIRP Annals-Manufacturing Technology. – 2017. – Vol. 66, Is. 1. – P. 165-168. DOI: 10.1016/j.cirp.2017.04.042.

54 Ayani M., Ganebäck M., Ng A.H.C. Digital Twin: Applying emulation for machine reconditioning // Procedia CIRP. – 2018. – Vol. 82. – P. 243-248. DOI: 10.1016/j.procir.2018.03.139.

55 Baruffaldi G., Accorsi R., Manzini R. Warehouse management system customization and information availability in 3pl companies: A decision-support tool // Industrial Management & Data Systems. – 2019. – Vol. 119, Is. 2. – P. 251-273. DOI: 10.1108/IMDS-01-2018-0033.

56 Телманов М.Т., Хусаин Б.Х., Хусаин А.Х.,. Бродский А.Р. Создание цифровых двойников, включая модуль декарбонизации, при моделировании

и визуализации систем очистки дымовых газов промышленных предприятий // Доклады НАН РК. – 2024. – № 4(352). – С. 179-194. DOI: 10.32014/2023.2518-1483.318.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе подробно рассмотрены, основываясь на собственных разработках, состав, принципы построения и в целом сама комплексная мультимодульная система очистки дымовых газов промышленных предприятий, использующих ископаемое топливо, включая модули декарбонизации.

Проведены расчёты и экспериментально показано, что для минимизации газодинамического сопротивления для каталитических нейтрализаторов оптимальными являются корпусы с плавными переходами диаметров (диффузор-конусные конструкции), кроме того, необходимо оптимизировать количество и форму внутренних вставок. Выход из корпуса не должен содержать сужений на выходе, блоки должны иметь прямые максимально гладкие каналы размера, обеспечивающего минимизацию пристеночной турбулентности, этому же способствуют максимально гладкие стенки каналов. Блоки с большим размером транспортных каналов, хотя и имеют меньшую геометрическую поверхность, но обладают рядом ценных качеств:

- имеют более низкое газодинамическое сопротивление потоку газов и при потере рабочей поверхности в меньшей степени увеличивают сопротивление потоку;
- при увеличении диаметра блоков для компенсации потери рабочей поверхности увеличение противодавления происходит в меньшей степени, чем при увеличении рабочей поверхности за счет увеличения числа каналов на 1 $см^2$ и уменьшения их поперечного сечения;
- в более крупных каналах при саже- или пылеотложениях вероятность полной блокировки каналов существенно снижается.

В то же время, блоки с большим числом мелких каналов при прочих равных условиях более компактны, но имеют максимальное аэродинамическое сопротивление, и их можно использовать в процессах очистки топочных газов тепловых устройств (котельных) с принудительным отсосом газов.

Был определён элементный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность в реальных газах ТЭЦ. Установлено, что в них могут содержаться микросферы диаметром в несколько десятков микрон, однако после прохождения газами систем очистки микросферы разрушаются.

Проведено исследование каталитических модулей нейтрализации на основе платины, в том числе для очистки отходящих газов от непрореагировавших углеводородов. Кроме того, был рассмотрен процесс отравления платиносодержащего катализатора парами серосодержащих соединений на предмет их последующей регенерации. Удалось показать, что в случае регенерации катализатора, «осерненного» соединениями серы при термической обработке в токе воздуха при 600 °С, происходит значительное уменьшение количества серы в катализаторе, т.е. её удаление, а сам катализатор способен восстанавливать свою активность.

Был разработан и описан предусматривающий несколько этапов технологический регламент приготовления модулей каталитических нейтрализаторов отходящих дымовых газов промышленных предприятий, содержащих активную фазу на основе платины.

Были определены термохимические характеристики компонентов отходящих дымовых газов и энергии их взаимодействия с активной фазой нейтрализатора на основе платины методами молекулярной механики и квантовой химии. Проведенные построения моделей и расчеты могут служить для определения характера взаимодействия смеси газов с поверхностью оксида алюминия с нанесенными атомами платины. В перспективе, использование подобных моделей способно существенно сократить время поиска оптимальных решений при экспериментальных исследованиях.

С целью замещения в нейтрализаторах дорогостоящих компонентов и приближения эффективности таких систем к системам на основе благородных металлов, был проведён синтез каталитически активных фаз на основе 3*d*-металлов, в частности, с использованием ванадия и кобальта с промотирующими добавками. Широким набором методов были исследованы их физико-химические характеристики. Показана высокая эффективность этих систем.

В случае систем на основе ванадия введение мочевины перед катализатором позволяет достичь высокой степени удаления из газового потока оксидов азота вплоть до 90% об. При введении вольфрама и марганца в качестве промоторов конверсия может составлять более 90%. Вероятно, тонкий подбор и настройка состава катализатора позволит достичь более высоких степеней превращения. Можно сделать вывод, что синтезированные ванадийсодержащие катализаторы очистки от оксидов азота имеют значительный потенциал для применения.

Помимо оксидов азота, ещё одной проблемой является выброс в атмосферу не полностью сгоревших, а также непрореагировавших углеводородов CH_x. В результате проведённых исследований показана высокая термостабильность и активность в окислении углеводородов (даже самого трудноокисляемого – метана) систем на основе не только ванадия, но и кобальта.

Установлено, что образцы катализаторов на основе кобальта с промотирующими добавками, подвергнутые повторной термообработке при 1100 °C, способны к полной регенерации путем реокисления.

Были рассмотрены жидкостные способы очистки отходящих дымовых газов от оксидов серы и азота. Предложена и запатентована оригинальная схема устройства для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы с использованием многосекционного абсорбера со ступенями вихревого контакта и орошения с форсунками на выходе.

Проведены инструментальные исследования образцов силикатных аэрогелей как перспективного носителя активных фаз в каталитических

модулях системы очистки. Выбранный набор физико-химических методов и используемые методики позволили получить подробную информацию о составе и структуре образцов.

В частности, удалось установить (ИК-спектроскопия) что не все этокси-группы замещаются в тетраэтоксисилане в процессе гидролиза.

Данные, полученные с помощью электронной микроскопии, показали, что в образцах аэрогелей присутствует целый набор структур, в том числе и нанотрубок, которые различаются как формой, так и размерами.

Элементный состав образцов заметно различается. Наиболее существенные отличия наблюдаются в соотношениях O/Si и C/Si.

Исследования аэрогелей методом БЭТ (по низкотемпературной адсорбции азота) показали, что размеры пор в образцах находятся в интервале от первых ангстрем до 70 – 80. Величины $S_{уд}$, $V_{адс.макс}$, $V_{ист.}$ для образцов также заметно различаются, аналогичным образом ведет себя и кривая распределения пор по размерам, следовательно, текстура образцов существенным образом зависят от условий их синтеза.

С помощью мессбауэровской спектроскопии найдено, что образцы содержат близкий набор железосодержащих фаз, в то же время каждый образец является неоднородным по составу и включает как парамагнитные, так и магнитоупорядоченные фазы разной дисперсности.

Таким образом, удалось установить, что синтезированные аэрогели не являются моноструктурными образованиями, а соотношение кислород/кремний, углерод/кремний в них может существенно меняться в зависимости от условий синтеза, что можно связать с различной степенью гидролиза и конденсации в этих образцах. Это позволяет контролировать процесс синтеза аэрогелей при варьировании внешних условий и состава реакционной среды, что, в свою очередь, даёт возможность проводить «тонкую» настройку их физико-химических параметров для получения оптимальных характеристик при использовании аэрогелей на основе кремния в качестве носителя каталитически активных фаз.

Основными принципами построения системы очистки отходящих дымовых газов является её комплексный и мультимодульный принцип построения. Такой подход обеспечивает возможность реализации принципа свободной компоновки системы, в том числе и в мобильном варианте в зависимости от специфики объекта. Принцип свободной компоновки подразумевает варьирование набора модулей очистки от различных вредных компонентов в зависимости от специфики эксплуатации тепловых устройств промышленных предприятий.

Можно использовать различные комбинации. В частности, показано, что для удаления твёрдых частиц и сажи наиболее эффективной является комбинация, состоящая из электрофильтров и жидкостных скрубберов.

Для удаления кислых газов целесообразно использовать жидкостные скрубберы. В работе приводится схема расчёта водного и реагентного эмульгаторов, а также типового эмульгатора для очистки газового потока объёмом 500 $м^3$/час.

Проведено исследование кинетики абсорбции диоксида серы в скруббере-эмульгаторе. Проведена оценка оптимальных реагентов.

Предложена схема расчёта каталитического нейтрализатора и проведены исследования кинетики каталитического окисления CO, SO_2 и NO на блочном каталитическом нейтрализаторе.

Предложена схема расчёта адсорбера в блоке декарбонизации. В качестве примера проведён расчет типового адсорбера CO_2 со слоем цеолита NaX для очистки газового потока объемом 500 $м^3$/ч.

В итоге:

- была подобрана оптимальная конфигурация взаимного расположения и увязки компонентов комплексной системы очистки от пыли и вредных компонентов дымовых газов ТЭЦ;
- составлены методики балансовых и проектных расчетов основных аппаратов, образующих систему очистки: каталитического нейтрализатора с блочным катализатором, батарейного эмульгатора с водой и щелочным реагентом, адсорбера для поглощения CO_2;
- проведены типовые балансовые и проектные расчеты описанных аппаратов для очистки дымовых газов расходом 500 $м^3$/ч, подобраны конструкционные параметры для потенциального составления технического задания.

Полученные результаты позволили оценить ориентировочные размеры аппаратов системы очистки для различных расходов газа.

В работе обсуждается установка каталитических блоков нейтрализации вредных компонентов отходящих дымовых газов в системы дымоотводов промышленных предприятий. Описаны схемы запатентованных универсальных узлов крепежа для установки модулей каталитической нейтрализации.

Приводятся запатентованные схемы групп и модулей мультимодульной комплексной системы очистки дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий. Даётся подробное описание их принципов работы, назначения и функциональных возможностей.

В работе обращено внимание на вопрос построения цифровых двойников. Рассматривается процесс построения и использования математических моделей, а также настройки взаимодействий и визуальных эффектов для наглядного отображения всех этапов процесса очистки дымовых газов промышленных предприятий. Использование Unity для разработки таких моделей позволяет не только улучшить визуальное представление работы системы очистки в целом, но и создать удобные инструменты для мониторинга и анализа данных в реальном времени. Это, в свою очередь, поможет операторам и инженерам быстрее принимать обоснованные решения по улучшению функционирования системы, прогнозировать её поведение при различных сценариях работы и предотвращать потенциальные сбои.

Необходимо отметить, что создание цифровых двойников для систем очистки и улавливания углекислого газа (CO_2) в Unity открывает широкие перспективы для повышения эффективности промышленных процессов и улучшения экологической ситуации. С помощью цифровых моделей, подкрепленных физическими и химическими расчетами, возможно более точно симулировать сложные процессы, происходящие в установках для очистки газов, оценивать их производительность и определять пути для оптимизации.

Применение цифровых двойников в области экологического инжиниринга и промышленных технологий имеет значительный потенциал для дальнейшего развития. Они позволят исследовать и тестировать новые подходы к процессам очистки и улавливанию CO_2, что будет способствовать сокращению выбросов и поддержанию экологического баланса. В условиях глобальных усилий по снижению воздействия на окружающую среду, такие технологии должны стать неотъемлемой частью устойчивого развития промышленности и общества в целом.

Заключая, необходимо отметить, что уголь сам по себе не является экологически чистым топливом, так как его сжигание сопровождается значительными выбросами углекислого газа, оксидов азота, серы, твердых частиц и т.д. В то же время, уголь играет ключевую роль в энергетическом балансе Казахстана, обеспечивая около 80% производства электро- и тепловой энергии. Он также используется в металлургии, химической промышленности и других отраслях.

Мировая тенденция по переходу к «зеленой экономике» и снижению выбросов парниковых газов оказывают давление на угольную отрасль. Казахстан взял на себя обязательства по сокращению выбросов и достижению углеродной нейтральности к 2060 году, что потребует значительных изменений в энергетическом секторе. Перевод энергоблоков на потребление природного газа потребует очень больших капиталовложений, а в некоторых случаях может оказаться невыполнимым из-за логистических проблем и специфики потребляющих объектов. Кроме того, повсеместная газификация не решит проблему декарбонизации, поскольку при сжигании природного газа образуется диоксид углерода.

В условиях Казахстана наиболее рациональным выходом из этой сложной ситуации может быть применение современных методов очистки отходящих газов. К таким методам относятся:

- установка скрубберов, которые улавливают сернистые соединения из отходящих газов;
- применение технологий селективного каталитического восстановления (SCR), эффективно преобразующих оксиды азота в азот и воду;
- использование электрофильтров фильтров, которые удаляют золу и другие твёрдые примеси;

- технологии улавливания и хранения углерода (CCS), которые захватывают CO_2 из отходящих дымовых газов и предотвращают его попадание в атмосферу.

Применение этих технологий позволяет минимизировать воздействие угля на окружающую среду и значительно улучшить экологические характеристики его сжигания.

В данной работе подробно представлена и описана разработанная в АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского» оригинальная система комплексной очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий, использующих ископаемое топливо, с детальным описанием составляющих её модулей (компонентов) и принципов их работы. Система очистки способна очищать дымовые газы от твёрдых частиц и сажи, непрореагировавших углеводородов, оксидов азота и серы, монооксида углерода, содержит модуль для улавливания углекислого газа. Приводятся данные по эффективности её использования.

Обсуждается и показана возможность свободной компоновки модулей системы в зависимости от специфики промышленного объекта. Она может применяться на любых тепловых устройствах, использующих ископаемое топливо, в том числе и в мобильном исполнении.

Как было показано в работе, применение разработанной мультимодульной системы комплексной очистки отходящих газов промышленных предприятий при сжигании твёрдого ископаемого топлива (угля) позволит значительно снизить выбросы экологически вредных компонентов, вплоть до уровня, сравнимого с выбросами при использовании природного газа или даже близкого к «зелёным» топливам.

Экспериментальная методика

Мессбауэровская спектроскопия

Источником служил кобальт 57 в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом «наименьших квадратов». Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно α-Fe, QS – квадрупольное расщепление, $H_{эфф.}$ – эффективное магнитное поле. Температура снятия спектров – 293 К. Спектрометр MS 1104Em.

$\Delta Is = \pm 0{,}03$ мм/с; $\Delta Qs = \pm 0{,}03$ мм/с; $\Delta H_{эфф.} = \pm 5$ кэ; $\Delta S = \pm 2$ %.

Электронная микроскопия (растровая)

Использовался сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV, JEOL, Япония. Режим «вторичных электронов».

Элементный анализ – проводился с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV, JEOL, Япония.

Электронная микроскопия (просвечивающая)

Использовался электронный микроскоп ЭМ-125К. Увеличение до 800000 раз и разрешающая способность ~ 3,5 ангстрема. Образцы готовились методом «сухой суспензии».

Инфракрасная спектроскопия.

Использовался ИК - Фурье спектрометр «IMPACT 410», фирмы NICOLET, США и ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS5. Рабочий режим - «на прохождение», разрешение 1 $см^{-1}$, количество сканов - 200. Программное обеспечение «OMNIC 9». Система поиска и сравнения по базам данных работала в режиме алгоритма «корреляция».

Пробы для снятия ИК-спектров готовились смешением 200 мг KBr (марка «ОСЧ») и 3 мг исследуемого вещества с последующим прессованием из полученной смеси таблетки. Прессование производилось в пресс-форме с опцией «вакуумирование».

При обработке ИК-спектров использовалась база данных, включающая более сорока шести тысяч спектров..

Исследование текстуры.

Метод БЭТ, по низкотемпературной адсорбции азота. Стандартная методика.

Прибор - AccuSorb, фирма Micromeritics, USA.

Программное обеспечение:

Лицензионный программный пакет GAUSSIAN-09.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Значения длин связей даны в Å, углов – в градусах;

M - мультиплетность межмолекулярного комплекса или его компонентов, M=2S+1, где S - спин частицы;

Цвет атомов на рисунке: S – желтый, N – синий, O – красный;

6-31G(d,p) - набор базисных функций, использованный для атомов Al, O, H, C, N, S;

Å - единица длины, 10^{-10}м;

API - Application Programming Interface, интерфейс программирования приложений;

B3LYP - обменно-корреляционный функционал в теории функционала плотности (ТФП);

ВЗМО (HOMO) - верхняя занятая молекулярная орбиталь;

BIM - Building Information Modeling, информационное моделирование объектов;

CIM - Computer-Integrated Manufacturing, компьютерная автоматизация производства;

Dip - дипольный момент молекулы;

DFT - квантово-химический метод функционала матрицы плотности Кона-Шэма;

e - заряд электрона;

$E_{тот}$ - полная энергия молекулы или комплекса;

ΔE_{tot} - изменение полной электронной энергии при образовании межмолекулярного комплекса;

$\Delta(E_{tot} + ZP)$ то же, с поправкой на энергию нулевых колебаний;
ΔE_{H+n} - энергия протонирования;

FBX - Filmbox, формат файла;

G-09 - лицензионный программный пакет GAUSSIAN – 09;

ΔG - свободная энергия Гиббса;

НСМО (LUMO) - нижняя свободная молекулярная орбиталь;

HF - неэмпирический квантово-химический метод Хартри-Фока;

ΔH - энтальпия образования комплекса;

HTU - Height of Transfer Unit, высота (величина) единицы переноса;

JSON - JavaScript Object Notation, формат обмена данными;

K_p ~ константа равновесия образования межмолекулярного комплекса ~ exp(-ΔG/RT);

LOD - Level of Detail, уровень детализации;

NTU - Number of Transfer Units, число единиц переноса;

REST - Representational State Transfer, стиль разработки веб-сервисов;

RT – Произведение газовой постоянной и температуры в К.;

SW - Удельная площадь поверхности, $м^2/г$;

ППЭ (PES) – поверхность потенциальной энергии (potential energy surface);

XML - Extensible Markup Language, формат обмена данными.

ИК-спектроскопия – Инфракрасная спектроскопия

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
	Введение	1
	Список использованных источников	7
Глава 1	Компоненты комплексной системы очистки выхлопных газов тепловых устройств.	8
1.1	Стенд для испытаний блоков каталитических нейтрализаторов	8
1.2	Влияние геометрии блоков каталитических нейтрализаторов на его газодинамическое сопротивление потоку газа и активность при варьировании скорости потока и температуры	10
1.2.1	Влияние геометрии блока нейтрализатора на его газодинамическое сопротивление потоку газа	10
1.2.2	Влияние количества ячеек на единицу площади сечения блока нейтрализатора на его газодинамическое сопротивление потоку газа	13
1.3	Входной и выходной контроль компонентного состава отходящих дымовых газов	20
1.3.1	Газовые компоненты	20
1.3.2	Компонентный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность (модельные газы)	21
1.3.3	Элементный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность (реальные газы)	26
1.3.3.1	Компонентный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность до прохождения системы очистки	26
1.3.3.2	Компонентный состав твёрдых дымовых частиц и их дисперсность после прохождения жидкостной системы очистки	29
1.4	Модули каталитической нейтрализации	32
1.4.1	Платиносодержащие каталитические модули	33
1.4.1.1	Подбор и испытания каталитически активных фаз	33
1.4.1.2	Исследование процесса отравления платиносодержащего катализатора парами серосодержащих соединений с последующей регенерацией	50
1.4.2	Определение термохимических характеристик газов и энергии их взаимодействия с активной фазой нейтрализатора на основе платины методами молекулярной механики и квантовой химии	55
1.4.2.1	Расчеты моделей взаимодействия метана, оксидов углерода, азота и серы с моноатомным и двухатомным кластерами платины	55
1.4.2.2	Расчеты моделей взаимодействия метана, оксидов углерода, азота и серы с моноатомным и двухатомным кластерами платины с учетом носителя	62
1.4.3	Каталитические системы, содержащие 3d-металлы	68
1.4.3.1	Ванадий содержащие каталитические системы	68
1.4.3.2	Кобальт содержащие каталитические системы	83
1.5	Жидкостные способы очистки отходящих дымовых газов от оксидов серы и азота	128
	Список использованных источников	142
Глава 2	Аэрогели – перспективный тип носителя для каталитических систем очистки дымовых газов	157
2.1	Методы получения золей диоксида кремния	161
2.1.1	Влияние катализаторов	163

2.1.2	Влияние выбора прекурсора	167
2.1.3	Методы модификации поверхности пор	171
2.1.4	Методы сушки геля	172
2.2	Получение неорганических аэрогелей	177
2.2.1	Оборудование для получения аэрогелей	177
2.2.2	Экспериментальные исследования по изучению «золь-гель процесса	180
2.2.3	Исследование кинетики сверхкритической сушки неорганических аэрогелей	182
2.2.4	Методика получения неорганических аэрогелей на основе диоксида кремния	188
2.3	Физико-химические исследования аэрогелей	190
2.3.1	Элементный состав	190
2.3.2	Исследования с помощью мессбауэровской спектроскопии	192
2.3.3	Исследования с помощью ИК-спектроскопии	194
2.3.4	Исследования с помощью электронной микроскопии	202
2.3.4.1	Просвечивающая электронная микроскопия	202
2.3.4.2	Сканирующая электронная микроскопия	210
2.3.5	Исследование текстуры аэрогелей	228
	Список использованных источников	231
Глава 3	Построение комплексной мультимодульной системы очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий	236
3.1	Модуль удаления твёрдых частиц и сажи	236
3.2	Модуль для удаления кислых газов на основе жидкостных скрубберов	237
3.2.1	Схема расчета водного эмульгатора	238
3.2.2	Схема расчета реагентного эмульгатора	243
3.2.3	Расчет типовых пенных эмульгаторов для очистки газового потока объемом 500 $м^3/ч$	245
3.2.4	Подбор реагентов для удаления кислых газов и кинетические характеристики эмульгаторов	249
3.3	Расчёт каталитического нейтрализатора	254
3.3.1	Общая схема расчёта	255
3.3.2	Обработка экспериментальных кинетических данных	257
3.3.3	Расчет типового каталитического нейтрализатора для очистки газового потока объемом 500 $м^3/ч$	263
3.4	Расчет адсорбера	264
3.4.1	Схема расчёта адсорбера	264
3.4.2	Расчет типового адсорбера CO_2 со слоем цеолита NaX для очистки газового потока объемом 500 $м^3/ч$	267
3.5	Сопоставительный анализ геометрии аппаратов	268
3.6	Установка каталитических блоков нейтрализации вредных компонентов отходящих дымовых газов в системы дымоотводов промышленных предприятий	269
3.7	Комплексная мультимодульная система очистки отходящих дымовых газов тепловых устройств промышленных предприятий	276
3.8	Создание цифрового двойника комплексной мультимодульной системы очистки	286
	Список использованных источников	297

Заключение 303
Экспериментальная методика 309
Определения, обозначения и сокращения 310

Работа выполнена при поддержке ГУ “Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» по программе целевого финансирования ИРН BR21882241 «Исследование и разработка комплексной системы улавливания и хранения CO2 на промышленных объектах Республики Казахстан для сокращения выбросов парниковых газов» по договору №443-ПЦФ-23-25//104-9.5_2023/2023 от 15.11.2023.

Б. Хусаин, А.Р. Бродский, А.С. Сасс

КОМПЛЕКСНАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЕПЛОВЫХ УСТРОЙСТВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Корреспондирующий автор – Бродский А.Р. albrod@list.ru
Верстка на компьютере Хусаин А.Б.,
Корректор Нарбекова Г.К.

Подписано в печать 25.05.2025, Формат 60x84$^{1/24}$
Уч.-изд. л. 19,0 Бумага офсетная. Тираж 500.
Заказ 35.

Издание Казахстанско-Британского технического университета
Издательский центр КБТУ, Алматы, Толе би, 59