



ENSURING ENVIRONMENTAL SAFETY BY SORPTION-CATALYTIC CONVERSION OF HARMFUL EMISSIONS

Mirzarakhimov M. S.

Doctor of Technical Sciences, Prof.,
Tashkent State Technical University,

Khozhibolaev Y. Yu.,

Assistant of the Department,
yodgorbek0991@rambler.ru, + 998-91-118-00-22;

Kuchkarov N.

Master student, Tashkent State Technical University

Abstract

The problem of protecting the environment from the harmful effects of industrial gas emissions has become truly global. One of the effective ways to solve it is the development and implementation of waste-free and low-waste environmentally balanced technologies, in which great importance is attached to the cleaning of industrial gases from harmful impurities. However, reliable, scientifically grounded methods for calculating and designing processes for cleaning gas emissions from harmful impurities, choosing catalysts and implementing optimal technological schemes are still insufficiently used. Naturally, this is largely due to the absence of a general theory of catalysis, but even more due to the small use of modern research methods in the field of processes and apparatus of chemical technology, mathematical modeling and optimization.

Keywords: gas, chemistry, mechanism, cleaning, removal, operating mode, sorbent.

Аннотация

Проблема защиты окружающей среды от вредного воздействия выбросов промышленных газов стала поистине глобальной. Одним из эффективных способов ее решения является разработка и внедрение безотходных и малоотходных экологически сбалансированных технологий, в которых большое значение придается очистке выбросов промышленных газов от вредных примесей. Однако надежные, научно обоснованные методы расчета и проектирования процессов очистки газовых выбросов от вредных примесей,



выбора катализаторов и реализации оптимальных технологических схем до сих пор применяются недостаточно. Естественно, в значительной степени это является следствием отсутствия общей теории катализа, но еще больше из-за малого использования современных методов исследования в области процессов и аппаратов химической технологии, математического моделирования и оптимизации.

Ключевые слова: газ, химия, механизм, очистка, удаления, режим работы, сорбент.

Аннотация: Атроф муҳитни саноат газлари чиқиндиларининг зарарли таъсиридан ҳимоя қилиш муаммоси ҳақиқатан ҳам глобал бўлиб қолди. Уни ҳал қилишнинг самарали усулларидан бири бу чиқиндиларсиз ва кам чиқиндиларни экологик жиҳатдан мувозанатлашган технологияларни ишлаб чиқиш ва амалга оширишдир, бунда саноат газларини зарарли аралашмалардан тозалашга катта аҳамият берилади. Аммо зарарли аралашмалардан газ чиқиндиларини тозалаш, катализаторларни танлаш ва оптимал технологик схемаларни амалга ошириш жараёнларини ҳисоблаш ва лойиҳалаштиришнинг ишончли, илмий асосланган усуллари ҳали ҳам етарли даражада қўлланилмапти. Табиийки, бу асосан катализнинг умумий назариясининг йўқлиги билан боғлиқ, аммо ундан ҳам кўпроқ кимёвий технологиялар жараёнлари ва аппаратлари, математик моделлаштириш ва оптималлаштириш соҳасида замонавий тадқиқот усулларидан озгина фойдаланилганлиги билан боғлиқ.

Тягч сўзлар: газ, кимё, механизм, тозалаш, олиб ташлаш, иш режими, сорбент. Разработка способов повышения эффективности промышленных катализаторов, обеспечивающих снижение остаточного содержания вредных примесей даже на долю процента при громадном потоке газовых выбросов в единицу времени, как уже отмечалось, приобретает особо важное значение. При производстве слабой азотной кислоты хвостовые газы подвергаются селективной каталитической очистке аммиаком в присутствии промышленного алюмованадиевого катализатора АВК-10. Обычно содержание оксидов азота в этих газах непостоянно и составляет 0,2+0,7 (объемн. доля) при 0,18 по регламенту. В результате этого сокращается срок службы катализатора АВК-10, увеличиваются издержки на очистку, а отработанный катализатор в большом количестве выбрасывается в отвал. Как свидетельствует



накопленный опыт, происходит постоянное изменение активности катализатора, вызванное как изменением самой реакционной среды, так и условий регенерации. В связи с этим возникает необходимость стабилизации состава хвостовых газов путем частичной рекуперации и утилизации отработанного катализатора.

Анализ свидетельствует о том, что утилизацию отработанного катализатора АВК-10 целесообразно осуществлять путем модифицирования оксидами железа и марганца. Однако для этого необходимо выполнить комплексные теоретические и экспериментальные исследования свойств промышленных каталитических систем с привлечением современных физико-химических методов исследования, а также провести испытания катализаторов АВК-10 в процессе очистки хвостовых газов в присутствии восстановителя - аммиака. Необходимо с привлечением комплекса физико-химических методов исследования выявить механизмы модифицирования и факторы, обуславливающие достижение высокой активности промышленного алюмо-ванадиевого катализатора АВК-10.

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

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

Для оценки износа катализатора АВК-10 контролировали изменение фракционного состава, истираемость и механическую прочность целых гранул и других свойств, отработанных в течение 1+3 лет (табл.).

Таблица 1-Фракционный состав отработанного катализатора АВК - 10

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

Из представленных данных следует, что доля крупных гранул уменьшается из



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

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

С целью повышения активности катализатора при ее снижении, связанном со сроком работы, нами была проведена термообработка при 853+873°К. Реактивированные образцы повторно испытывали в процессе очистки хвостового газа в аналогичных условиях. При этом наблюдается, что отработавший в течение 1 года образец приближается к показателю исходного АВК-10. Реактивация же катализатора, проработавшего не более 2 лет, не дала положительного эффекта. Поэтому для последующей модификации нами выбран катализатор АВК-10, проработавший в производственных условиях 2 года. На основе отработанного в течение 3 лет катализатора АВК-10 была приготовлена серия образцов путем введения Fe₂O₃, MnO₂ и Fe₂O₃+MnO₂ различной концентрации. Прокаленные при 873°К целые гранулы



отработанного катализатора после охлаждения пропитывали азотнокислыми солями железа и (или) марганца. Катализаторы готовились путем пропитки предварительно высушенного при 473+523°K образца АВК-10 (подложка) водными растворами азотнокислых солей железа и марганца или их смесью. Концентрация этих растворов соответствовала 350+450 кг/м³. В зависимости от содержания вводимых добавок пропитку осуществляли одно- или двухкратно. Затем катализаторы высушивались при 473+523°K и для перевода солей в соответствующие оксиды подвергались окончательной термообработке при 853+873°K. Состав и физико-химические характеристики катализаторов представлены в табл. 2, из которой следует, что все модифицированные образцы обладают лучшими физико-химическими показателями по сравнению с характеристиками исходного отработанного алюмованадиевого катализатора АВК-10.

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

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

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

Как показали исследования спектров ЭПР указанных образцов, нанесение Fe₂O₃



и MnO_2 способствует повышению интенсивности сигнала от ванадиевых ассоциатов ($g=2,00$; $N^{\circ}=5403$) с СТС из шести компонентов. На кривой ТПВ также повышается интенсивность максимума скорости поглощения ($833^{\circ}K$) водорода. Исследования активности отработавшего в течение 2 лет АВК-10 и модифицированных образцов проводили в идентичных условиях с модифицированным катализатором на основе промышленного АВК-10. Результаты испытаний показали, что все модифицированные катализаторы обладают более высокой активностью, чем отработанный АВК-10. Так, образцы с содержанием $Fe_2O_3 - 5$ (масс. ч.) + $MnO_2 - O_d+2,0$ (масс. ч.).

Степень очистки хвостового газа от NO_x на указанных образцах достигает $9 \div 92\%$, тогда как в аналогичных условиях на промышленном катализаторе АВК-10 этот показатель равен 80% .

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

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

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

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

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

5. Проведены ресурсные испытания отработанного промышленного катализатора АВК-10. С целью повышения активности катализатора проведена его термообработка при температуре $853+873^{\circ}K$, показавшая целесообразность



выбора для последующей модификации катализатора АВК-10, проработавшего в производственных условиях 2 года.

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

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

Использованная литература:

1. Mirzarahimov M.S., Iskandarov J.R., Xojibolayev Yo.Yu. "Analiz vliyaniya gazovibrosov na okrujayushuyu sredu" // Nauka, texnika i obrazovanie 2020. № 2 (66). –S. 5-9.
2. Mirzarahimov M.S., Xojibolayev Yo.Yu "Mexanizm xemosorbtsii dioksida seri na poristix sorbentax, sodержashix oksid margantsa" Kimyoviy texnologiya nazorat va boshqaruv xalqaro ilmiy-texnikaviy jurnali 4-5/2019. s.23-30 (Toshkent).
3. Iskandarov J.R. Razrabotka i primeneniye malogabaritnoy absorbtsionnoy ustanovki// "Geodezicheskie i marksheyderskie problemi kadastrnix rabot na gorno-metallurgicheskoy otrasli". Tashkent, 2018. - 265 s.
4. Mirzaraximov M.S., Xayitov O.G., Musaev M.N., Iskandarov J.R., Umirzokov A.A. "Proektirovaniye gazovix texnologicheskix sistem s ispolzovaniem matematicheskix modeley". /Mejdunarodniy jurnal analiticheskogo i eksperimentalnogo modalnogo analiza. ISSN №: 0886-9367. Tom XII, vipusk VII, iyul / 2020. Str .: 2263-2273
5. A.A. Agzamxodjaev, M.M. Safaev, M.M. Mirzaraximov, S.S. Xamraev "Xemosorbtsionno-kataliticheskii metod ochistki gazovix smesey ot dioksida seri binarnimi i polimetal-licheskimi oksidami vtorichnogo proisxojdeniya" Uzbekskiy ximicheskii jurnal. – 2008. – № 2. – S. 46-49
6. Adsorbtsionniy sposob ochistki otxodyashix gazov proizvodstva ot dioksida seri / M.S. Mirzaraximov, M.A. Safaev, M.M. Sharipov i dr. //Sb. mat-lov Resp. nauch.-texn. konf. «Aktualnie problemi sozdaniya i ispolzovaniya visokix texnologiy pererabotki mineralno-sirevix resursov Uzbekistana». – Tashkent, 2007. S. 349-351.
7. Xemosorbtsionno-kataliticheskii metod ochistki gazovix smesey ot dioksida seri binarnimi i polimetal-licheskimi oksidami vtorichnogo proisxojdeniya / A.A. Agzamxodjaev, M.M. Safaev, M.M. Mirzaraximov, S.S. Xamraev // Uzbekskiy ximicheskii jurnal. – 2008. – № 2. – S. 46-49



8. Xojibolaev Yo.Yu, Safaev M. M., Mirzaraximov M. Sorbtsionno-kataliticheskiy metod ochistki gazovix vibrosov ot geterotsiklicheskiy soedineniy produktov nepolnogo okisleniya // Materiali 17-y mejdunarodnoy nauchno-prakt. konf. «Dalnevostochnaya vesna – 2019». Komsomolsk-na-Amure. Rossiya,2019.S.23–27.
9. Gazoximicheskiy metod sinteza soley metallov / M. Safaev, S. Abdugarimova, K. Osmanova, M. Eshmuxamedov // Mat-li Mejdunar. nauch.-texn. konf. «Resurso- i energosberegayushie, ekologicheski bezvrednie kompozitsionnie materialy» (19-21 sentyabrya 2013 g., Tashkent). – Tashkent, 2013. – S. 250.
10. Safaev M.M., Sharapov A.A., Agzamxodjaev A.A., Tursunov M.A., Safaev M.A., Xamraev S.S. Kompozitsi adsorbentov na osnove polimetallicheskiy oksidov dlya ochistki otxodyashix gazov proizvodstva ot dioksida seri // Journ. Kompozitsionnie materialy. – Tashkent, 2007. № 4. S. 63-65.