

УДК 66.01.002.2.661.51

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ МЕХАНОХІМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ НА ПРОЦЕС ОКИСНЕННЯ SO_2 ДО SO_3

Сердюкова М.Г., Кудрявцев С.О., Глікiна I.M.

STUDY IMPACT MECHANOCHEMICAL ACTIVATION PROCESS OXIDATION OF SO_2 TO SO_3

Serdukova M.G., Kudryavcev S.O., Glikina I.M.

У даній статті наведені деякі теоретичні узагальнення і нове вирішення наукової задачі окиснення SO_2 до SO_3 у віброзрідженому шарі каталізатору за умов механоактивації, аргументовано її застосування для підвищення екологізації енергоагрегатів. Для експерименту використовуються газу, які моделюють димові газу ТЕС. Експерименти проводилися на лабораторній установці. Проаналізовано ряд існуючих методів окиснення, а також їх порівняння з запропонованим методом. Наведено таблицю експериментальних даних. Рекомендовані параметри технологічного процесу: $t=300^\circ C$, $f=3$ Гц.

Ключові слова: оксид сульфур, механоактивація, каталізатор, віброзріджений шар.

1. Вступ. Захист атмосферного повітря є однією з найактуальніших проблем для всіх промислових регіонів, оскільки екологічні обмеження перешкоджають розвитку та розширенню потужностей промислових і енергетичних підприємств. Найбільша небезпека забруднення атмосфери пов'язана зі спалюванням енергетичного палива в котельнях. Головною проблемою, яка виникає через наявність в атмосфері шкідливих викидів, є прямий або опосередкований їхній вплив на біосферу та здоров'я людини.

Рідкі та тверді органічні палива, які використовують у теплоенергетиці, містять у своєму складі сірку [1].

У процесі згорання (окислення) палива утворюються оксиди сірки $SO_x=SO_2+SO_3$, які є одними із найшкідливіших забруднювачів атмосфери. Діоксиди сірки належать до першої групи шкідливих викидів, кількість яких у продуктах згорання палива мало залежить від технології його спалювання і досить точно може бути визначена за відомим складом і характеристиками палива і паливного пристрою. Як правило, об'ємна частка SO_2 складає 97 – 99%, а частка SO_3 – 1 – 3% від сумарного виходу SO_x .

Тому сумарну кількість викидів SO_x запропоновано визначати в перерахунках на діоксид сірки SO_2 .

У газоподібному паливі практично немає сполук сірки, а тому в продуктах згорання не міститься оксидів сірки. Через удорожчання цього виду палива, альтернативним паливом є кам'яне вугілля, вміст сірки в робочому складі якого може сягати до 2,8 – 3,1%. У разі заміни природного газу кам'яним вугіллем необхідно врахувати показник екологічної доцільності такої заміни. Таким показником може бути масова концентрація або питомий масовий викид SO_2 в разі спалювання одного кілограма палива (м, г/с).

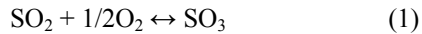
Недостатнє застосування засобів інструментального контролю концентрації шкідливих речовин у відхідних газах, зокрема SO_2 , а також необхідність її оцінки на стадіях проектування, реконструкції або модернізації паливовикористальних установок зумовило використання різноманітних розрахункових методів [2–6], застосування яких визначається різним ступенем точності та громіздкості.

Тому розроблення технології, яка дозволить знешкоджувати димові газу від оксидів сірки є актуальною. Науковою та технічною задачею є створення нової технології окиснення діоксиду сульфур (SO_2) у віброзрідженому шарі з механохімічною активацією каталізатору. Експериментальне дослідження впливу основних параметрів ведення процесу: температури і частоти коливань віброреактору на ефективність протікання процесу окиснення, ступінь перетворення SO_2 до SO_3 , а також встановлення оптимальних умов проведення процесу.

2. Сучасний стан промисловості та процесів окиснення SO_2 до SO_3 . У наш час в промисловості окиснення сірчастого ангідриду в сірчаній проводять контактним методом. Процес протікає при надлишку кисню. Основним каталізатором окиснення SO_2 є каталізатор на основі оксиду

ванадію V₂O₅. Процес проводять при температурі 400-600°C.

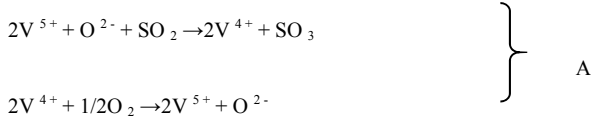
В промисловості окиснення сульфїтного ангїдриду в сульфатний ангїдрид відбувається в контактному апараті за наявності каталізатора і високої температури.



Назва методу «контактний» походить від того, що окиснення SO₂ в SO₃ киснем відбувається при контакті (дотику) обох газів на поверхні твердого каталізатора. Від цього і сам метод добування сульфатної кислоти одержав назву контактного.

Так як реакція окиснення SO₂ відноситься до типу екзотермічних, температурний режим її проведення повинен наближатися до лінії оптимальних температур. На вибір температурного режиму додатково накладаються два обмеження, пов'язані з властивостями каталізатора. Нижньою температурною межею є температура запалювання ванадієвих каталізаторів, яка становить у залежності від конкретного виду каталізатора і складу газу 400 - 440°C; верхня температурна межа становить 600 - 650°C і визначається тим, що вище цих температур відбувається перебудова структури каталізатора і він втрачає свою активність.

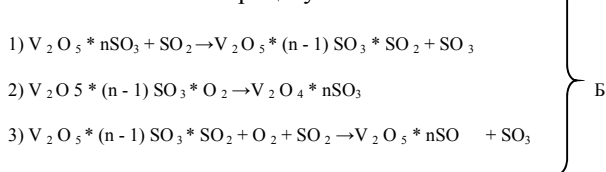
Схема процесу може бути сформульована таким чином:



У першій стадії досягається рівновага, друга стадія є повільною і визначає швидкість процесу.

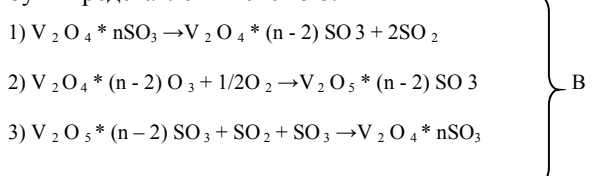
В області температур вище 420 °C швидкість каталітичної реакції багато більше швидкості відновлення каталізатора. У зв'язку з цим вірогідний механізм, в якому процес протікає шляхом не пов'язаним зі зміною валентного стану ванадію.

Схема такого процесу:



У разі Б швидкість каталітичної реакції пропорційна частці активного компонента в окисненій формі. За цим механізмом реакція протікає в присутності триоксида сірки в газовій фазі.

Швидкість окиснення ванадію (IV) киснем і каталітичної реакції в присутності SO₃ близькі і при малих ступенях перетворення процес протікає по окислювально-відновного механізму, який може бути представлений схемою:



Швидкість реакції визначає стадія (2).

Таким чином, кінетичні закономірності досить складні.

На швидкість реакції впливає також внутрішня дифузія. У реальних умовах контактного процесу вплив зовнішньодифузійних факторів становить менше 3%. Дифузійний опір зменшується зі зростанням масової швидкості газового потоку при високих парціальних тисках реагентів, при малих значеннях швидкостей реакції і розміру зерна каталізатора.

Константа рівноваги реакції окислення оксиду сірки (IV) дорівнює:

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}} \quad (2)$$

де P_{SO₃}, P_{SO₂}, P_{O₂} – рівноважний парціальний тиск оксиду сірки (VI), оксиду сірки (IV) і кисню відповідно.

Ступінь перетворення оксиду сірки (IV) на оксид сірки (VI) або ступінь контактування, що досягається на каталізаторі, залежить від активності каталізатора, температури, тиску, складу газу, що контактує і часу контактування, і описується рівнянням:

$$X_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} + P_{SO_3}} \quad (3)$$

де P_{SO₃}, P_{SO₂} – ті ж величини, що й у формулі (2).

З рівнянь (2) і (3) випливає, що рівноважна ступінь перетворення оксиду сірки (IV) пов'язана з константою рівноваги реакції окислення: [8].

$$X_p = \frac{1}{K_p + \frac{1}{\sqrt{P_{O_2}}}} \quad (4)$$

3. Мета та завдання досліджень. Дослідження мають вирішити наступні завдання:

- експериментальне дослідження впливу температури, а також частоти коливань вібропристрою на активність оксидного каталізатору;
- встановлення оптимальних умов проведення процесу окиснення;
- на базі отриманих даних і аналізу існуючих технологій оцінити ефективність промислової реалізації даної технології.

4. Експериментальна частина. Експерименти проводилися на лабораторній установці представлений на рис. 1

Пропонується здійснювати процес окислення SO₂ до SO₃ при низьких температурах в апараті аерозольного нанокаталізу, використовуючи промисловий ванадієвий каталізатор, нанесений на скляні кульки.

Для експерименту використовуються гази, які моделюють димові гази ТЕС, з вмістом SO₂ від 800 до 1000ppm . Дана суміш надходить у реактор зверху. У реакторі знаходяться скляні кульки з

середнім діаметром 1-1,2 мм, запилені оксидом ванадію.

Температура підтримується електрообігрівачем. Активація каталізатора в реакторі здійснюється примусовими механічними коливаннями за допомогою вібропристрою. При русі реактора з певною частотою і амплітудою відбувається утворення віброзрідженого шару диспергуючих частинок і МХА поверхні каталізатора. Аналіз суміші газів здійснюється газоаналізатором «ОКСІ-5М-Н», який підключається періодично [8]. Експериментальні дані представлено в таблиці 1.

Змінюваними параметрами при проведенні експериментальних робіт були: температура і частота коливань вібропристрою. Таким чином обробивши експериментальні дані отримуємо наступні залежності:

На рис.2 наведений графік залежності ступеню перетворення від температури. Залежність ступеня перетворення від частоти вібрації при різних температурах в віброожіженому шарі каталізатора наведено на рис3.

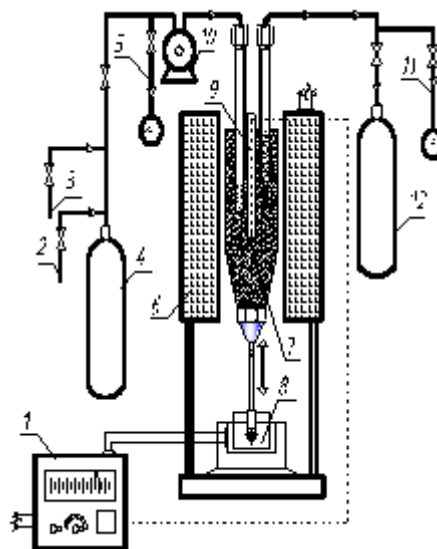


Рис. 1. Лабораторна установка аерозольного нанокаталізу з віброзрідженим шаром каталізатору.

- 1 – блок керування; 2 – обладнання дозування монооксиду вуглецю; 3 – обладнання для введення повітря; 4 – ємність із газовою сумішшю; 5,11 – крапки відбору газової суміші на аналіз; 6 – електрообігрівач; 7 – адсорбер; 8 – віброприлад; 9 – термокишеня; 10 – компресор; 12 – приймач адсорбованих газів

Таблиця 1

Експериментальні дані (Експерименти проводились в інтервалі температур 22-600 °С, об'єм реактора 8 см³, обсяг диспергуючого матеріалу 2 мл, маса вільного ванадієвого каталізатора 0,0004 г, обсяг газової проби 10 л, вміст діоксиду сірки межах 800-1000 мг/м³)

№ п/п	Температура а °С	Кількість		Частота коливань Гц	Концентрація ppm		Ступінь перетворення
		каталізатор, г	шарики, мл		поч.	кін.	
1	2	3	4	5	6	7	8
Термічний процес							
1	200	0	0	0	1116	1111	0,005
2	300	0	0	0	2893	2641	0,008
3	400	0	0	0	980	916	0,006
4	500	0	0	0	1482	1410	0,0049
5	150	0	0	1,2	563	518	0,008
6	200	0	0	1,2	4750	4230	0,1
7	300	0	0	1,2	2863	2672	0,006
Експеримент в умовах аерозольного нанокаталізу							
8	22	0,0005	2	1,2	845	429	0,499
9	22	0,0005	2	3	1026	499	0,501
10	150	0,0005	2	1,2	845	6	0,993
11	150	0,0005	2	2	882	324	0,633
12	150	0,0005	2	3	982	4	0,995
13	200	0,0005	2	1,2	600	163	0,728
14	200	0,0005	2	2	900	36	0,962
15	200	0,0005	2	3	648	14	0,978
1	300	0,0005	2	1,2	763	3	0,996
17	300	0,0005	2	2	860	106	0,878
18	300	0,0005	2	3	843	0	1
19	400	0,0005	2	1,2	488	8	0,984
20	400	0,0005	2	2	538	11	0,981
21	400	0,0005	2	3	721	0	1
22	500	0,0005	2	1,2	935	11	0,988
23	500	0,0005	2	2	920	65	0,9293

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
24	500	0,0005	2	3	1011	0	1
25	600	0,0005	2	1,2	503	42	0,917
26	600	0,0005	2	2	940	18	0,9809
27	600	0,0005	2	3	1020	0	1

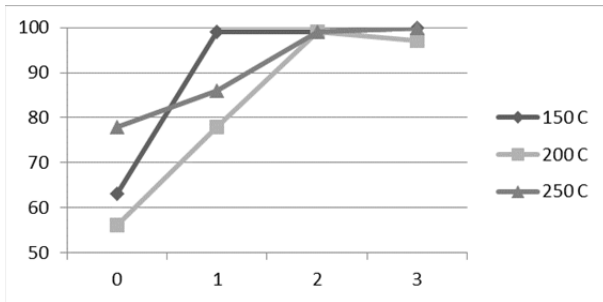


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення від температури при різних показниках частоти вібрації

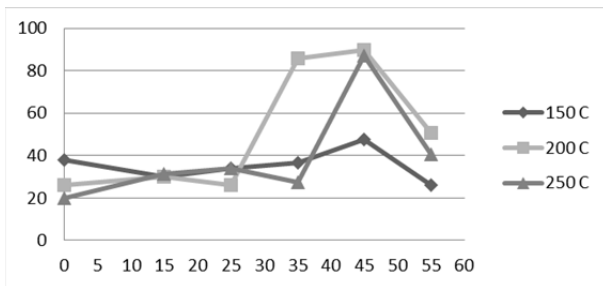


Рис. 3 Залежність ступеня перетворення від частоти вібрації при різних температурах

Обробивши отримані дані, можна зробити висновок, що процес окислення протікає зі ступенем перетворення 98-100% вже при $T = 250^{\circ}\text{C}$ із застосуванням незначною механохімічної активації.

Це дозволяє знизити витрати на енергоресурси для нагрівання системи, а також витрати на каталізатор, тому що утворилися активні центри на поверхні каталізатора, а відсутність носія і внутрішньодифузійних гальмувань призводить до збільшення активної поверхні каталізатора. Дані, які були отримані в стаціонарному шарі каталізатору при проведенні термічного процесу, не задовольняють вимоги до поставленого завдання. Так, було отримано ступінь перетворення 6-10%. Даний показник є нижчим, ніж показник, отриманий при вібрації і температурі процесу 220°C , ступінь перетворення складає близько 50%.

5. Порівняння промислового та запропонованого методу. Якщо порівняти проведення процесу окислення SO_2 до SO_3 у віброзрідженому шарі з механохімічною активацією каталізатора з окисненням в нерухливому шарі, можна зробити висновок, що механохімічна активація дозволяє знизити температуру процесу в 2-3 рази, тому що при температурі $200-300^{\circ}\text{C}$ процес протікає зі ступенем перетворення 98-100% (у промисловості ступінь перетворення при

температурі 480°C становить 97-98%). В таблиці 2 представлені переваги запропонованого методу.

Таблиця 2

Порівняльна характеристика промислового та запропонованого методу

t, °C	Ступінь перетворення	
	АпС	Промисловість
150	99%	Реакція не протікає
200	96%	Реакція не протікає
300	97%	Реакція не протікає
400	99%	96%
500	98%	98%
600	98%	99%

6. Висновки. Таким чином можна зробити висновок, що застосування навіть незначної механохімічної активації каталізатора призводить до зниження температури процесу в 2 рази, а ступінь перетворення відповідає промисловим вимогам.

Встановлено, що застосування механохімічної

- дає змогу проводити процес при температурі в 2 рази нижче в порівнянні зі стаціонарним шаром;

- рекомендовані параметри технологічного процесу: $t=300^{\circ}\text{C}$, $f=3$ Гц.

- знизити необхідну кількість каталізатору для проведення даного процесу.

- оптимальною для знешкодження скидних газів від оксидів сірки є технологічна схема, що включає в себе стадії окиснення та абсорбції.

Враховуючи вище наведені фактори, можна зробити висновок, що запропонована технологія має значні перспективи в порівнянні з вже існуючими. Таким чином, запропонований метод, який не має світових промислових аналогів і перевершує по ефективності всі відомі процеси стосовно до знешкодження окислів сірки, в перспективі може застосовуватися на всіх теплоелектростанціях України.

Література

1. Фелленберг Г. Загрязнение окружающей среды. Введение в экологическую химию / Фелленберг Г. ; [пер. с нем. Г. Фелленберг]. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
2. Экологическая химия: пер. с нем. / [Корте Ф., Бахадир М., Клайн В. и др.] ; под ред. Ф. Корте. – М.: Мир, 1997. – 396 с.
3. Казакова Е. Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения /

- Е. Е. Казакова, О. Н. Скороходова. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2003. – 136 с.
- Логанина В. И. Стойкость защитно-декоративных покрытий наружных стен зданий / В. И. Логанина, Л. П. Орендлихер. – М.: АСВ, 2000. – 106 с.
 - Максимов С. В. Материалы для конструирования защитных покрытий / Максимов С. В., Комохов П. Г., Зверев В. Б.; под ред. С. В. Максимова. – М.: АСВ, 2000. – 180 с.
 - Елисеева В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
 - Платэ Н. А. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие / Н. А. Платэ, Е. В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК «Наука / Интерпериодика», 2002. – 696 с.
 - Де Векки Д. А. Каталитическое гидросилилирование в силоксановых системах: [обзор] / Д. А. де Векки, Н. К. Скворцов // ЖОХ. – 2009. – № 4 – С. 10-27.
 - Трофимов В. А. Химия высокомолекулярных соединений: учеб.-метод. пособие [для студентов хим.-биол. фак.] / В. А. Трофимов; Нижнетагильская гос. соц.-пед. акад. – Нижний Тагил, 2008. – 140 с.

References

- Teplovoj raschet kotlov. Normativnyj metod / [tehn. red. G. M. Kagan]. – Izd.-vo NPO CKTI, 1998. – 256 s.
- Bezgrshnov A. N. Raschet parovyh kotlov v primerah i zadachah / A. N. Bezgrshnov, Ju. M. Lipov. – M.: Jenergoatomizdat, 1991. – 240 s.
- Vnukov A. K. Zashhita atmosfery ot vybrosov jenergoob#ektov / A. K. Vnukov. – M.: Jenergoatomizdat, 1992. – 276 s.
- Rosljakov P. V. Raschet vrednyh vybrosov v atmosferu / Rosljakov P. V., Egorova L. E., Ionkin I. L. – M.: MJeI, 2002. – 184 s.
- Rosljakov P. V. Metody zashhity okruzhajushhej sredy: uchebnyj dlja vuzov / P. V. Rosljakov. – M.: MJeI, 2007. – 336 s.
- Boreskov G.K. Kataliz v proizvodstve sernoj kisloty / G.K. Boreskov. - M.: Goshimizdat, 1954. – 348 s.
- Kudrjavcev S.O. Doslidzhennja vplivu mehanohimaktivacii na kinetichni harakteristiki procesu vidualennja oksidiv nitrogeneru z dimovyh gaziv vid spaljuvannja vugillja v umovah aerosol'nogo nanokatalizu / S.O. Kudrjavcev // Visnik Shidnoukraïns'kogo nacional'nogo universitetu im. V. Dalja. Naukovij zhurnal. – 2012. – №17(188), chastina 1. – S. 39-43.
- Glikin M.A. Tehnologija ajerosol'nogo nanokataliza. Selektivnoe vosstanovlenie okislov azota ammiakom v dymovyh gazah szhiganiya uglja / Glikin M.A., Kudrjavcev S.A., Glikina I.M., Aleshko A.A. // Himichna promislivost' Ukraïni. – 2010. – №6. S. – 3–11.

Сердюкова М. Г., Кудрявцев С. А., Гликина И. М. Изучение влияния механоактивации на процесс окисления SO₂ в SO₃

В данной статье приведены некоторые теоретические обобщения и новое решение научной задачи окисления SO₂ до SO₃ в виброожигенном слое катализатора в условиях механоактивации. Аргументировано ее применения для повышения экологизации энергоагрегатов. Для эксперимента используются газы, моделирующие дымовые газы ТЭС. Эксперименты проводились на лабораторной установке. Проанализирован ряд существующих методов окисления, а также их сравнение с предложенным методом. Приведена таблица экспериментальных данных. Рекомендуемые параметры технологического процесса: $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 3\text{ Гц}$.

Ключевые слова: оксид серы, механоактивация, катализатор, виброожигенный слой

Serdyukova M.G., Kudryavtsev S.A., Glikina I.M. Study the influence of mechanical activation on the oxidation of SO₂ to SO₃.

This article presents some theoretical generalization and new scientific problem solving oxidation of SO₂ to SO₃ in vibrozidzhenomu catalyst layer by mechanical activation conditions. Arguments for increasing the use of greening power units. For the experiment used gases simulating flue gases TPP Experiments were conducted in a laboratory setting. Analyzed a number of existing methods for oxidation, and their comparison with the proposed method. Is a table of experimental data. Recommended process parameters: $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = 3\text{ Hz}$.

Keywords: sulfur oxides, chemicalmechanical activation, catalyst, vibrating blow

Сердюкова Марина Геннадіївна – аспірант кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Кудрявцев Сергій Олександрович – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива та полімерів, Технологічний інститут Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Глікіна Ірина Маратовна – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних речовин, палива і полімерів Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля (м. Северодонецьк)

Рецензент: **Суворін О. В.** – д. т. н., доцент

Стаття подана: 17.11.2014