

ЛАЗАРЕВ МИХАИЛ ЮРЬЕВИЧ

**ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА СЕРЫ
НА ОСНОВЕ КАТАЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВ**

03.02.08 – Экология (в химии и нефтехимии)

Доля ЗВ в валовых выбросах в атмосферу РТ от стационарных источников в 2011 г



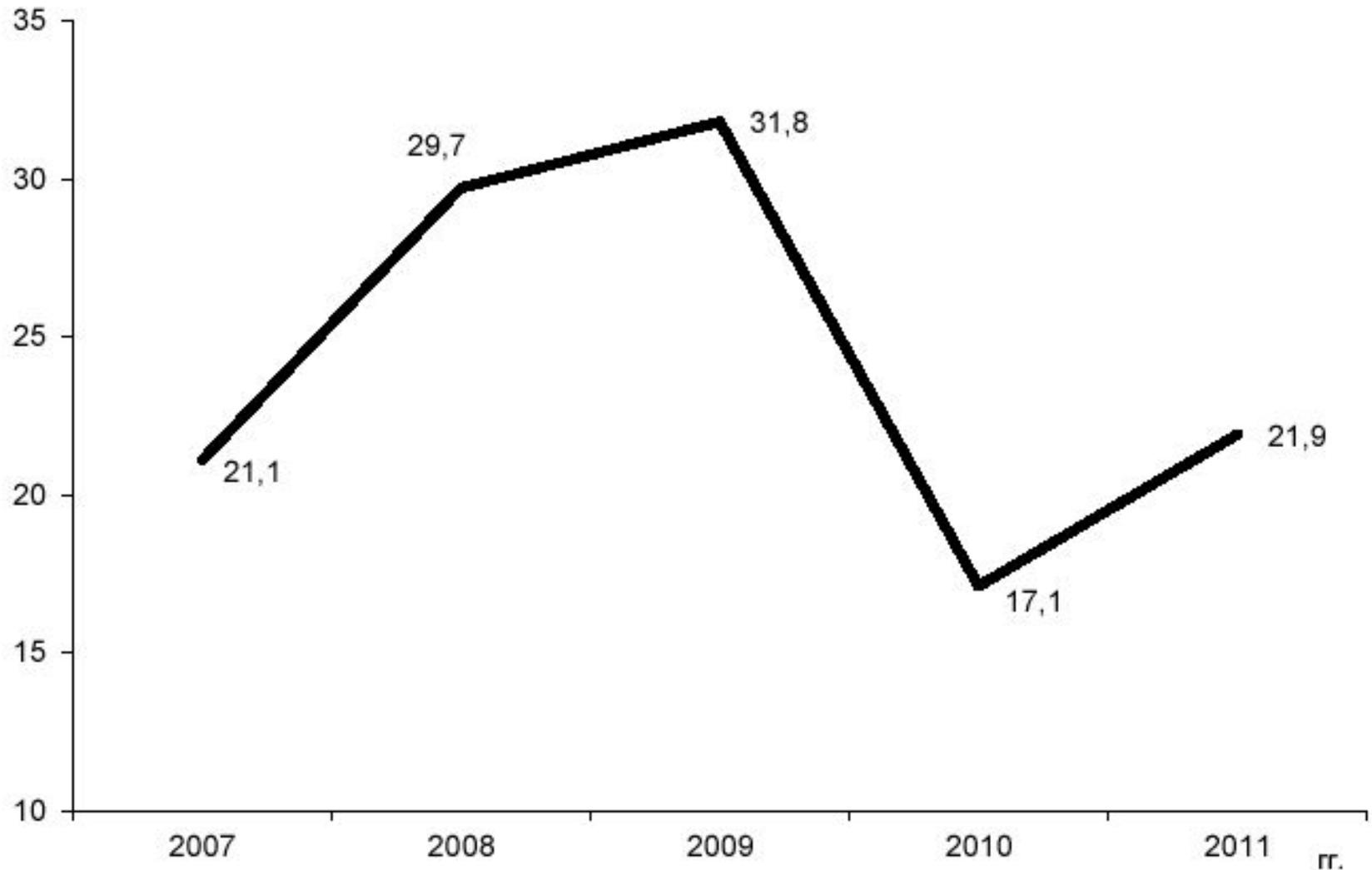
**Сведения о количестве источников и массе выбросов, поступающих в атмосферу
от промышленных предприятий основных отраслей РТ**

Промышленная отрасль	Количество источников, ед.	Уловлено и обезврежено вредных веществ, %	Масса выбросов, тыс. т/год					Доля выбросов, % от общей массы
			2007 г.	2008 г.	2009г.	2010 г.	2011 г.	
Топливная	14400	4.6	145,34	145.809	139.33	144,30	153.35	55.2
Теплоэнергетическая	5099	2 5	35,187	39.360	41.846	34,648	38,660	13.9
Химическая и нефтехимическая	3334	81.1	53,475	46,559	43,992	41,130	41,656	15,0
Машиностроительная	8266	54,7	14,896	14,822	9,388	14,786	12,769	4.6
Строительная	2843	79.2	8,763	9,232	8,243	6,324	7,500	2,7
Пищевая	2695	70.9	3.523	4.484	5,940	6.532	6.006	2.1
Транспорт и связь	3198	47.2	2,333	2,506	2,652	3,124	3,539	1.3
Лесная и деревообрабатывающая	385	60,8	1,310	0,692	0,644	1,118	1,426	0,5
Легкая промышленность	162	81.1	0.199	0.207	0,249	0.117	0,086	0,1
Сельское хозяйство	2242	1.1	2,450	2,312	2.767	3.312	3,676	1.3
ЖКХ	362	60,4	5,269	5,023	5,687	1.581	2,705	1,0
Прочие	6988	91.2	1,017	0,967	2,026	5,823	6,474	2,3
Всего по республике	49974	63,7	273.82	271,973	262.77	262,80	277,85	100

Сведения о расходе топлива теплоэнергетическим комплексом в целом по РТ

Вид топлива	Расход топлива			
	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.
Газ, тыс. м ³	99423948	8552043	9447625	890681 8
Мазут, т/г	185806	261934	38471	101520
Уголь, т/г	12923	6714	8118	7883

Динамика выбросов диоксида серы
от стационарных источников по РТ,
ТЫС. Т



Среднегодовые концентрации (q) и выбросы (M) диоксида серы от стационарных источников

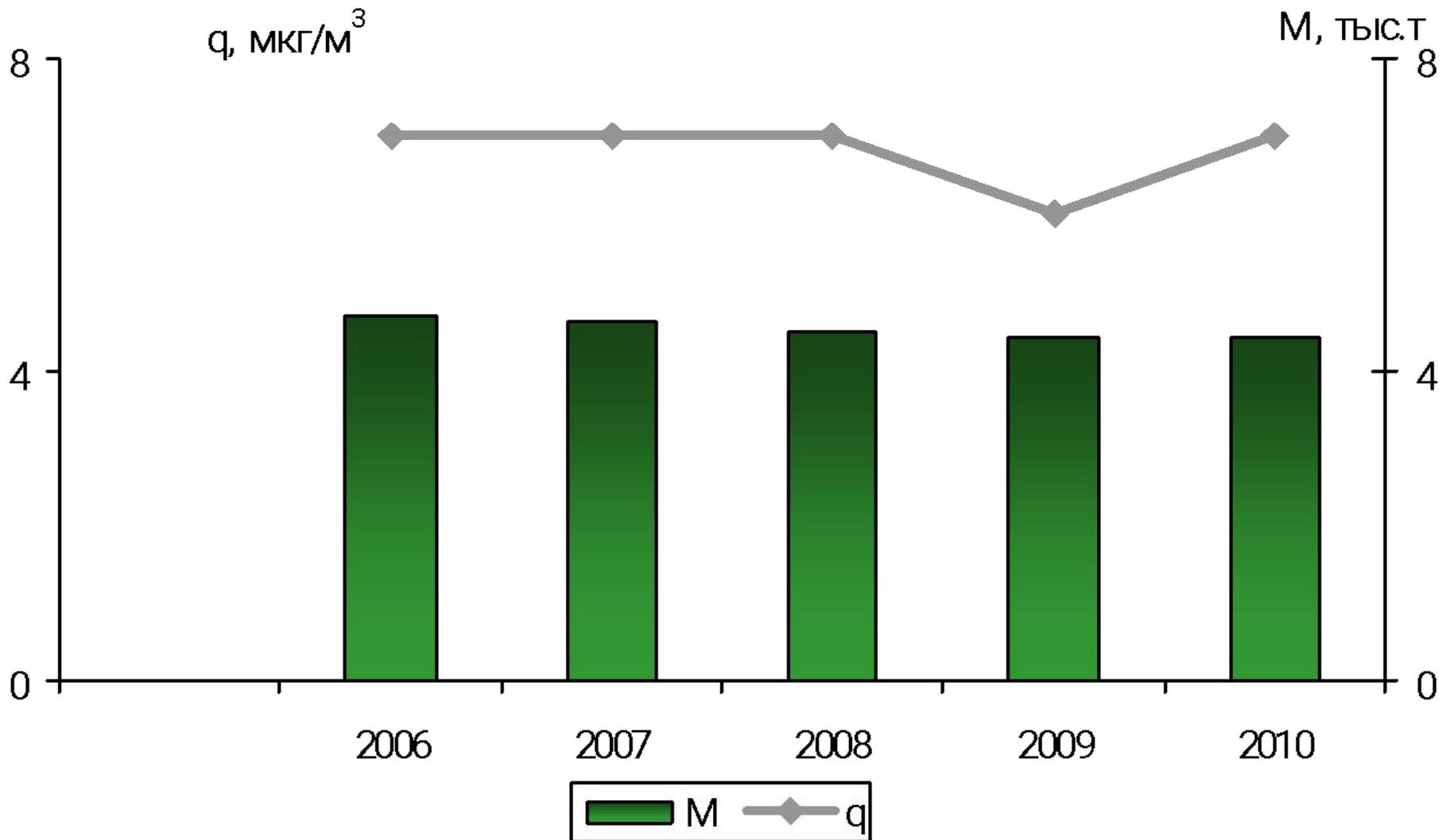
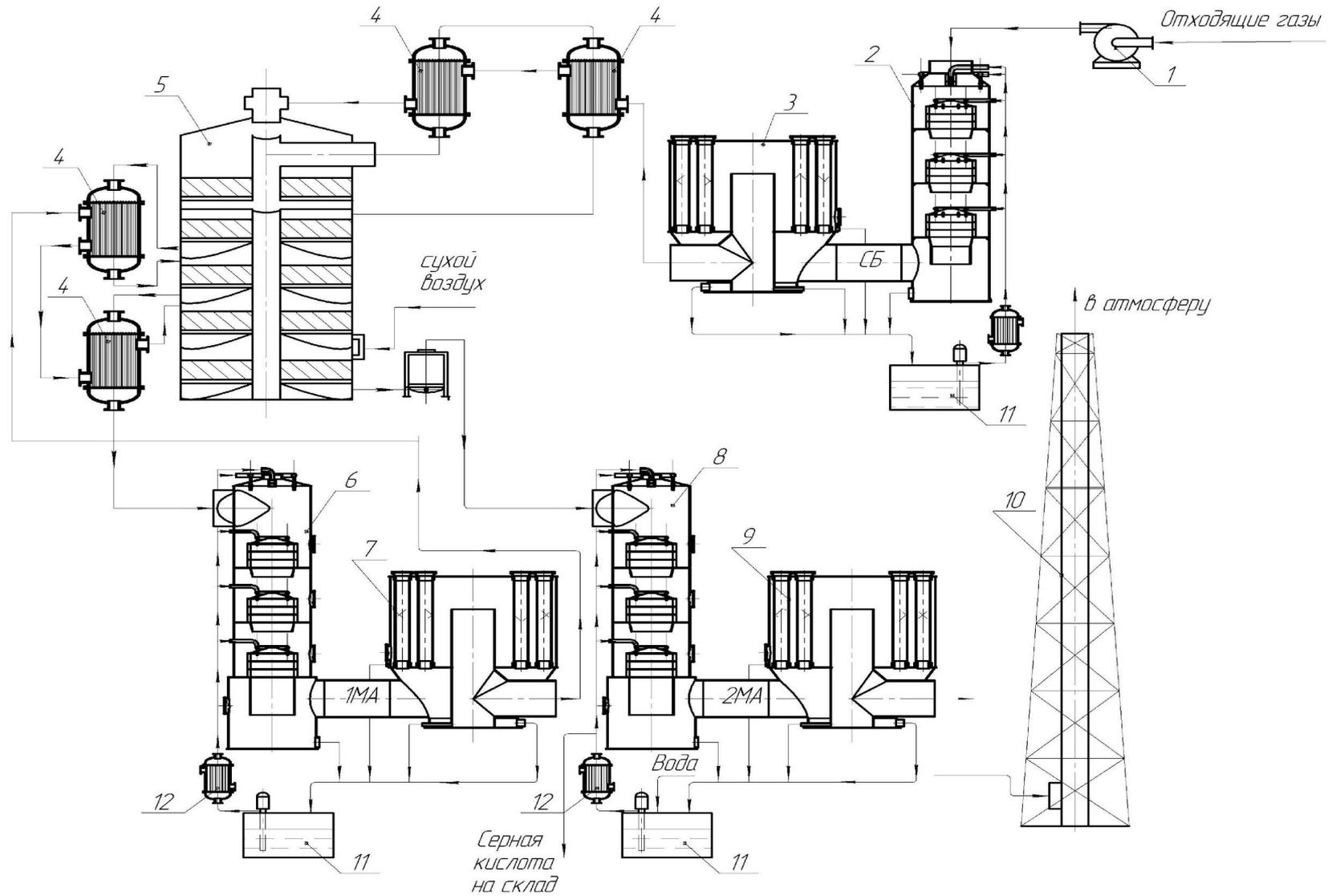


Схема каталитической очистки отходящих газов от SO_2 с получением продукционной серной кислоты



- 1 - газодувка; 2 - сушильная башня; 3 - брызготуманоловушка СБ; 4 - теплообменник;
 5 - контактный аппарат; 6 - 1ый моногидратный абсорбер; 7 - брызготуманоловушка А1;
 8 - 2ой моногидратный абсорбер; 9 - брызготуманоловушка А2; 10 - труба выхлопа;
 11 - циркуляционная емкость; 12 - холодильники.

Цель работы состоит в исследовании механизма и кинетики процесса каталитического окисления SO_2 в SO_3 и разработке высокоэффективных катализаторов на основе отходов различных производств для интенсификации процесса очистки газовых выбросов от диоксида серы.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- анализ состояния проблемы очистки отходящих газов от диоксида серы;
- исследование и обобщение закономерностей механизма и кинетики процесса каталитической очистки отходящих газов от диоксида серы на различных катализаторах;
- разработка и исследование новых высокоэффективных катализаторов, изготовленных из отходов различных производств;
- разработка технологии изготовления новых катализаторов и конструкций высокоэффективных аппаратов.



Ряд активности металлов и их оксидов:

Pt; V₂O₅; Cr₂O₃; Fe₂O₃; WO₃; CuO; As₂O₅; TiO₂; MoO₃; SnO₂; Mn₂O₃



Стружка из углеродистой стали

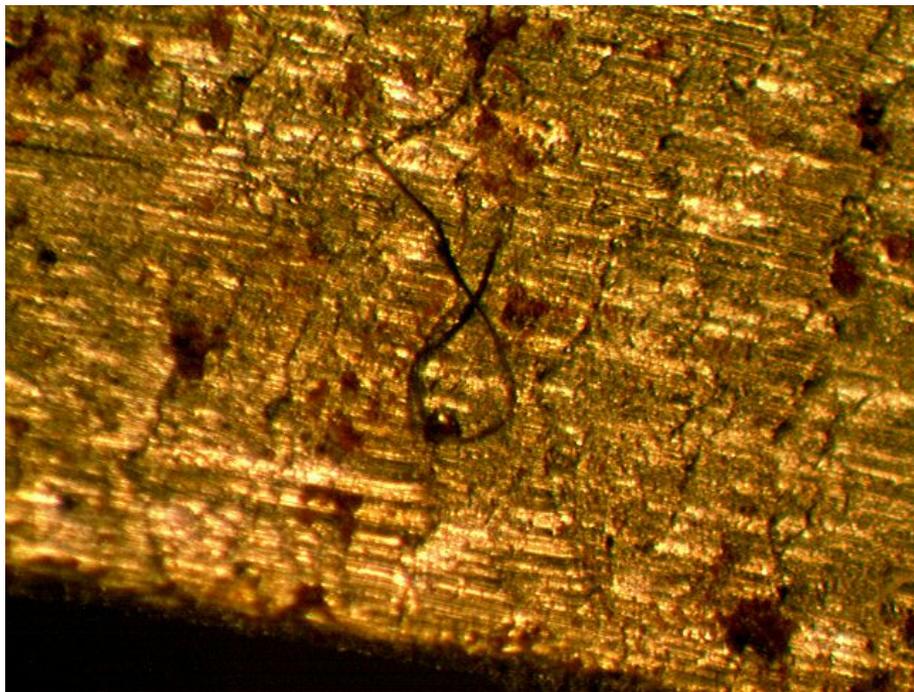


а) –до обработки;



б) –после обработки.

Поверхность стружки из углеродистой стали (приближение 7X):



а) –до обработки;



б) –после обработки.

Схема экспериментальной установки

1 - трехгорловая колба; 2 - капельная воронка; 3 - дренсель для осушки газа; 4 - газовый кран; 5 - резиновый баллон; 6 - газовый редуктор; 7 - штуцер для воздуха; 8 - реометр; 9 – мультиметр; 10 - дренсель для осушки газа; 11 - барботеры с раствором йода; 12 - верх. часть реактора; 13 - нижн. часть реактора; 14 - секундомер.

Зависимость эффективности очистки газов от SO₂ от температуры стружкой из углеродистой стали при времени контакта 1 секунда.

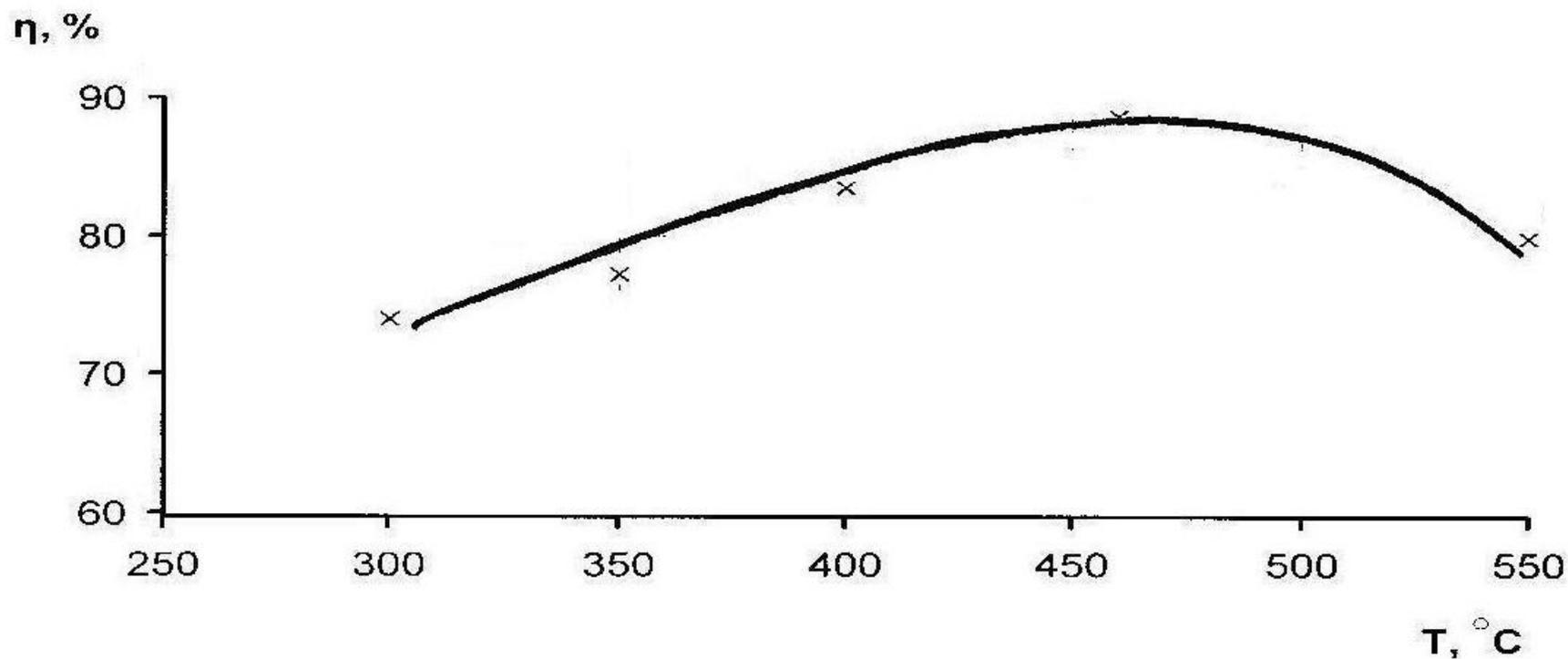
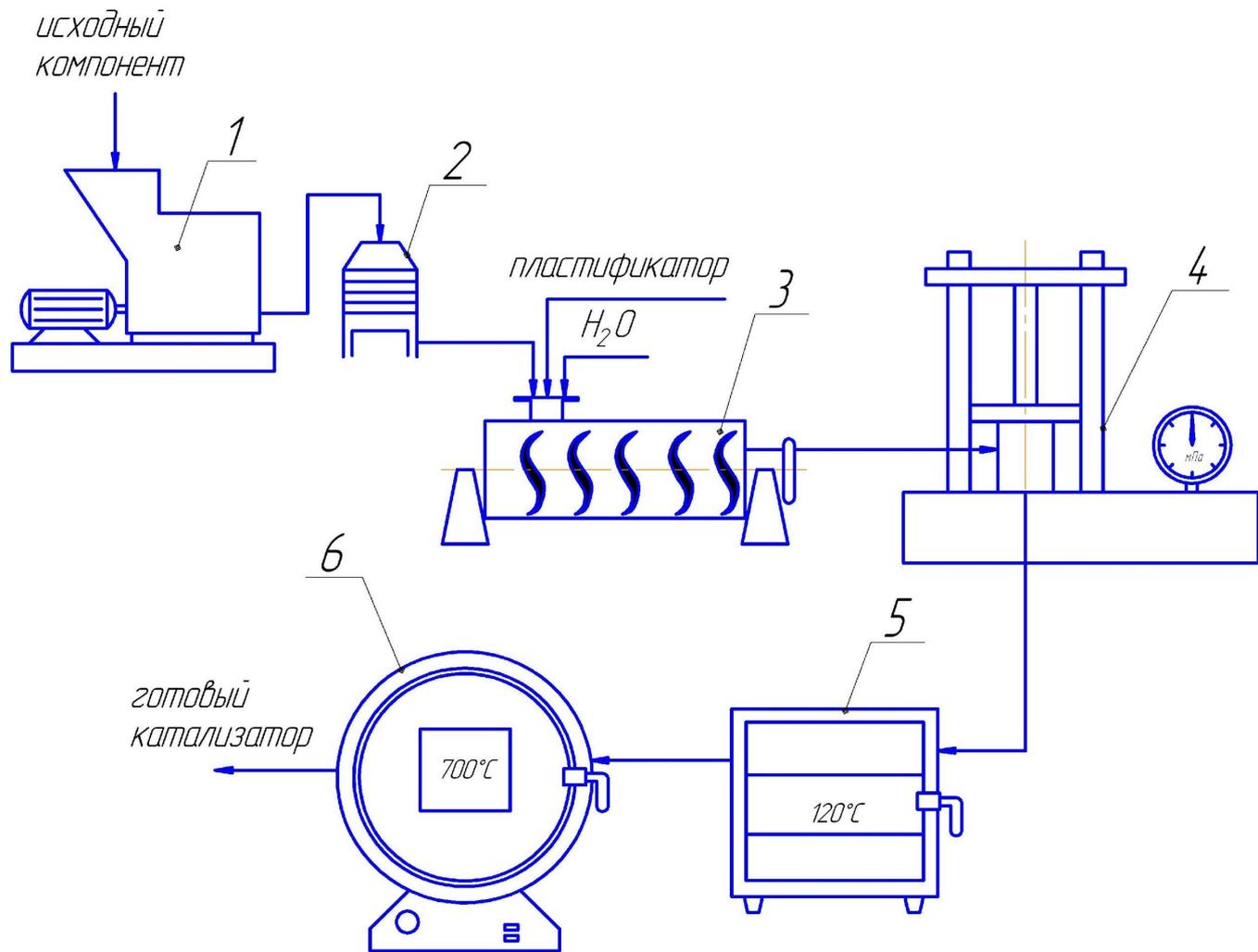




Схема лабораторной установки для приготовления образцов катализаторов методом смешения компонентов.



- 1 - измельчитель лабораторный; 2 - вибросито; 3 – шнековый смеситель; 4 - пресс гидравлический; 5 - сушильный шкаф; 6 - муфельная печь.

Гранулированный катализатор СВД



отработанный



регенерированный

**Катализатор для окисления SO_2 в SO_3
на основе шлама Заинской ГРЭС**



гранулированный ($d=5\text{мм}$, $h=10\text{мм}$)



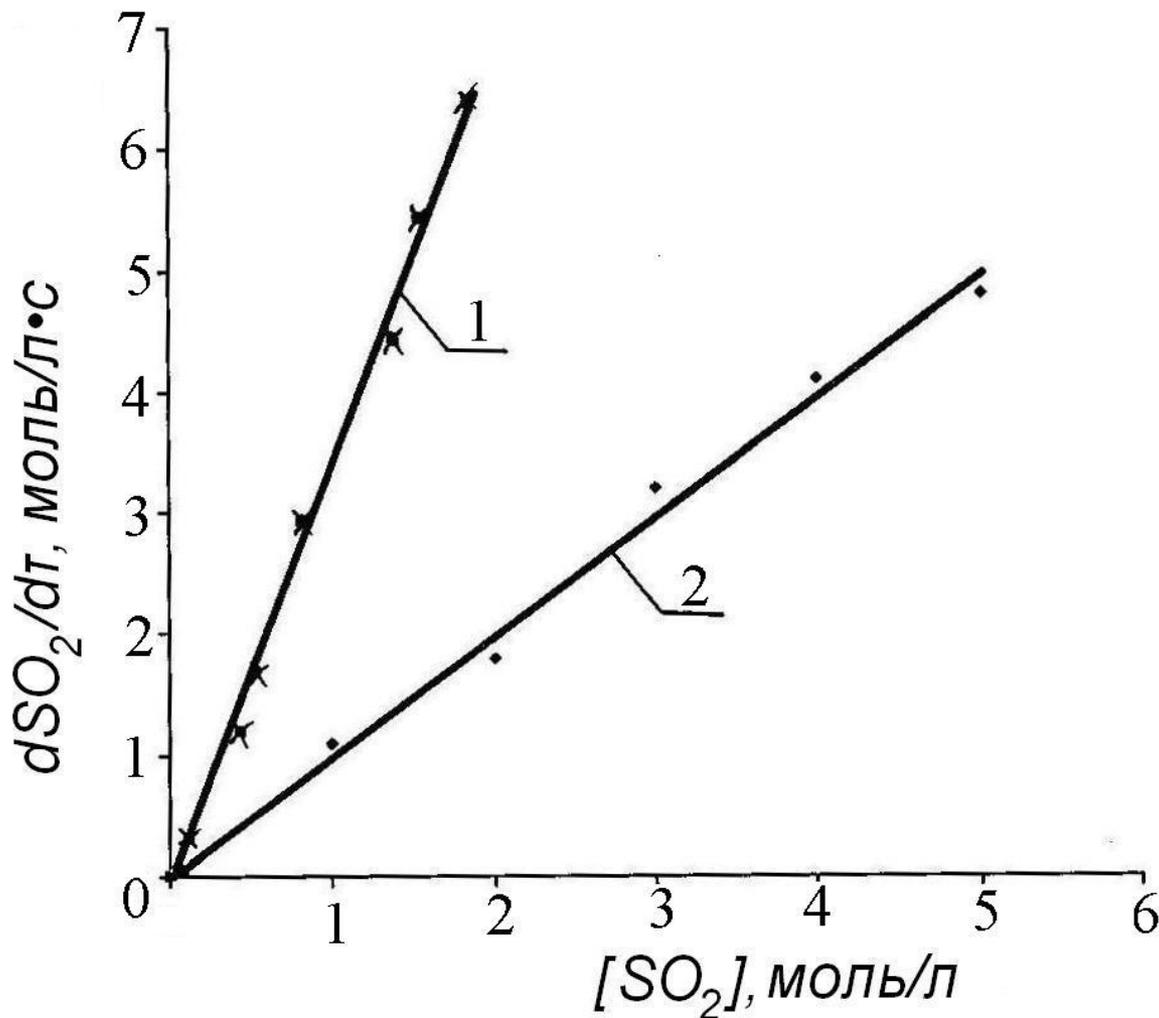
**трубчатый катализатор
($d_{\text{вн}}=5\text{мм}$, $h=30\text{мм}$, $\delta=2\text{мм}$)**

$$\frac{d[SO_3]}{d\tau} = k \cdot [SO_2]^a \cdot [O_2]^b [O_3]^{-c}$$

$$\frac{d[SO_3]}{d\tau} = k_1 \cdot [SO_2]^a \cdot [O_2]^b$$

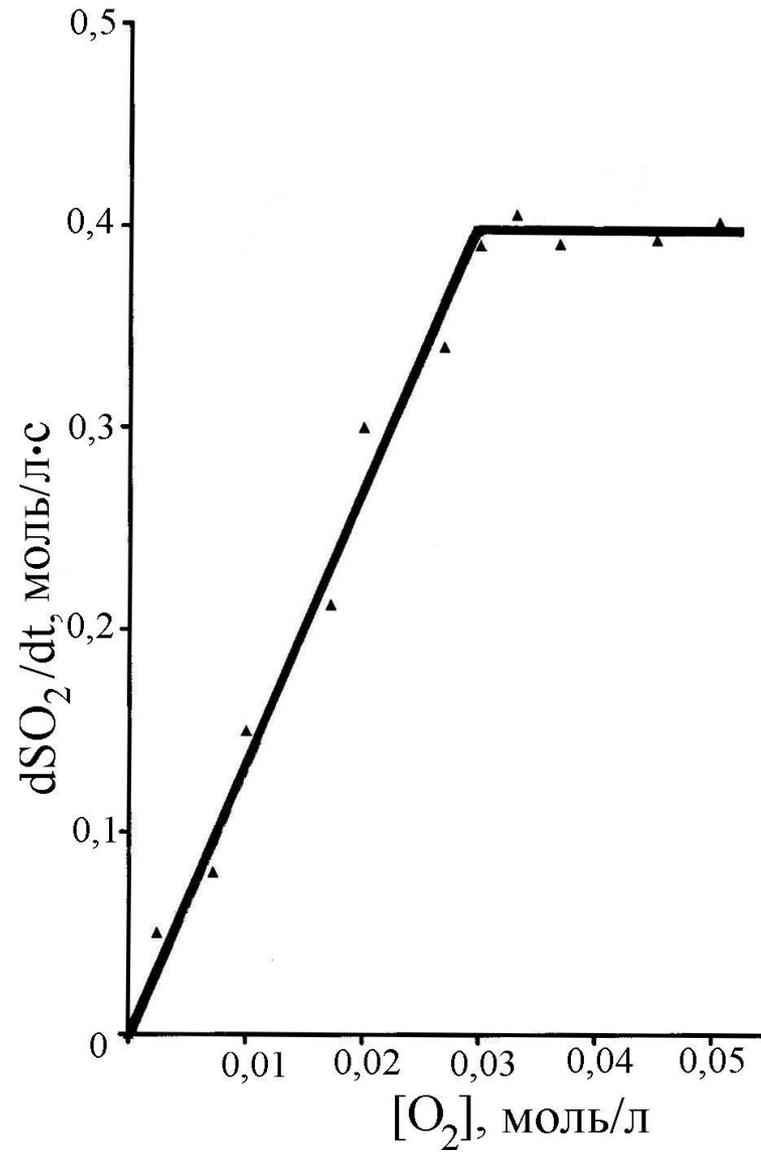
№ п/п	<i>a</i>	<i>b</i>	Авторы и условия проведения эксперимента
1	0,8	1	Боресков Г.К. и Соколова Т.И., 1937 год, ванадиевый кат.
2	0,4	1	Рзаев П.Б., Ройтер В.А., Корнейчук Г. П., 1960 год, ванадиевый кат.
3	0,5	0,5	Померанцев В.М. Катализатор-ванадиевый
4	0,75	1	Померанцев В.М. Катализатор-ванадиевый
5	0,6	0,5	Садиленко А.К. при $P_{O_2}=3-20$ кПа
6	0,4	0,8	Садиленко А.К. при $P_{O_2}=1$ кПа
7	0	1	Садиленко А.К. при $P_{O_2}<1$ кПа

Зависимость скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 от концентрации SO_2 в газе на различных катализаторах



1 – разработанный катализатор на основе шлама Заинской ГРЭС; 2 – регенерированный ванадиевый катализатор СВД.

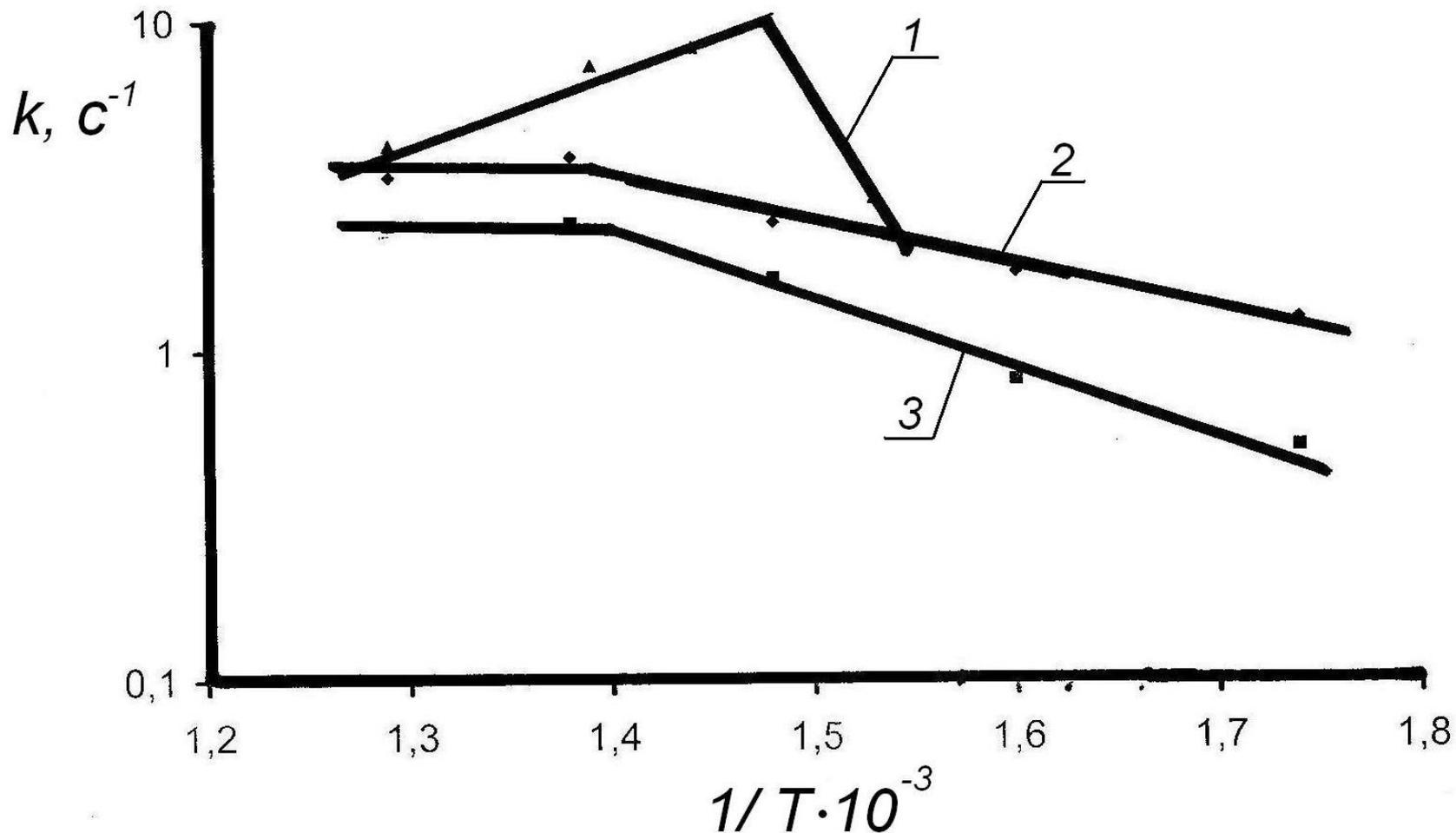
Зависимость скорости реакции окисления SO_2 в SO_3 от концентрации O_2 в газе на катализаторе, изготовленном на основе шлама Заинской ГРЭС при концентрации SO_2 в газе 0,015 моль/л



$$\frac{d[SO_3]}{d\tau} = k_1 \cdot [SO_2]^a \cdot [O_2]^b$$

$$\frac{d[SO_3]}{d\tau} = k \cdot [SO_2]^1$$

Зависимость константы скорости реакции окисления SO₂ в SO₃ от температуры для гранулированных катализаторов различного состава



1 – разработанный катализатор на основе шлама Заинской ГРЭС; 2 – свежий ванадиевый катализатор СВД; 3 – регенерированный катализатор СВД.

а) для разработанного катализатора на основе шлама Заинской ГРЭС в диапазоне температуры от 380°C до 400°C

$$\ln k = 41.1 - \frac{217660}{RT}$$

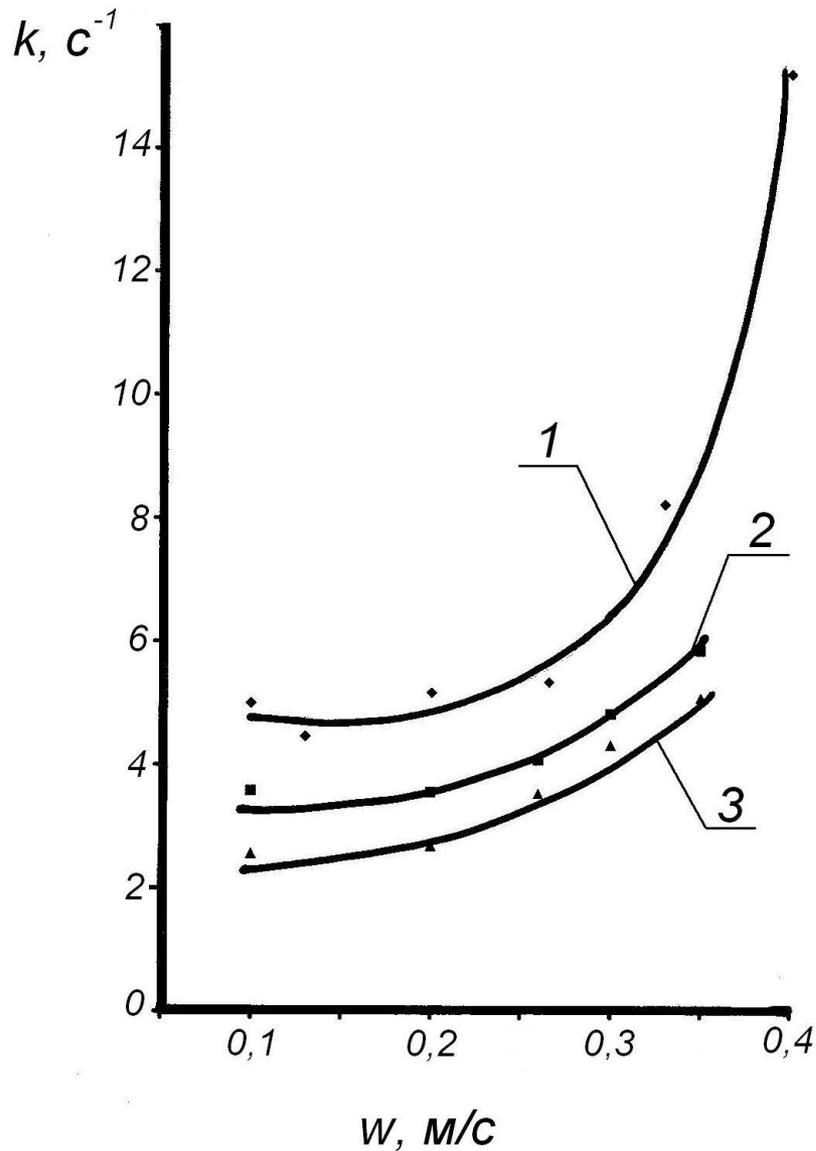
б) для свежего катализатора СВД в диапазоне температуры от 300°C до 450°C

$$\ln k = 3 - \frac{12540}{RT}$$

в) для регенерировано катализатора СВД в диапазоне температуры от 300°C до 450°C

$$\ln k = 5.5 - \frac{27870}{RT}$$

Зависимость константы скорости реакции окисления SO₂ в SO₃ от скорости газового потока при температуре 450°C.



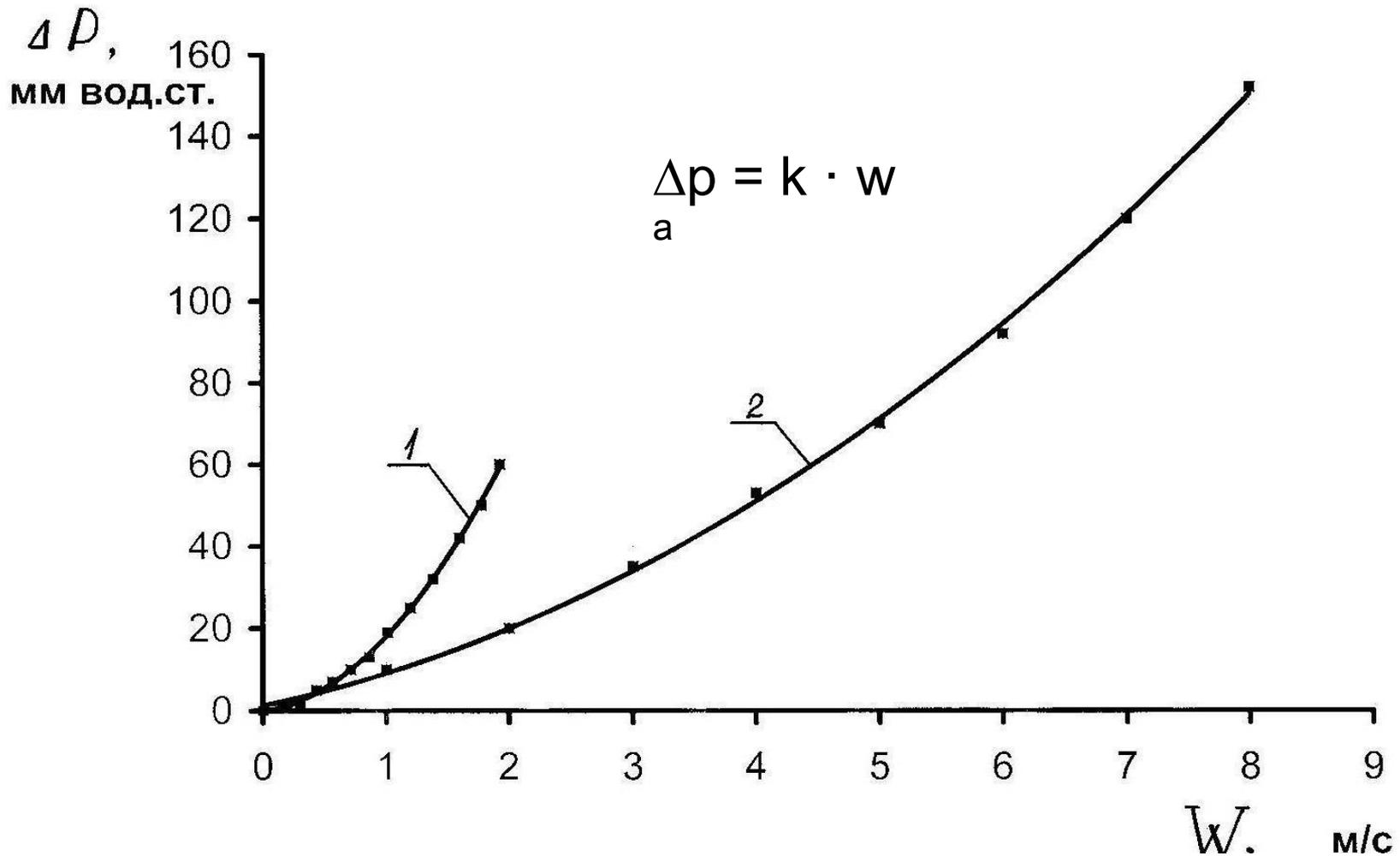
$k = \text{const}$,
при w от 0,1-0,2 м/с

$k = a + b \cdot w^1$
при $w > 0,2$ м/с

1 – разработанный катализатор, изготовленный на основе утилизации шламовых отходов Заинской ГРЭС;

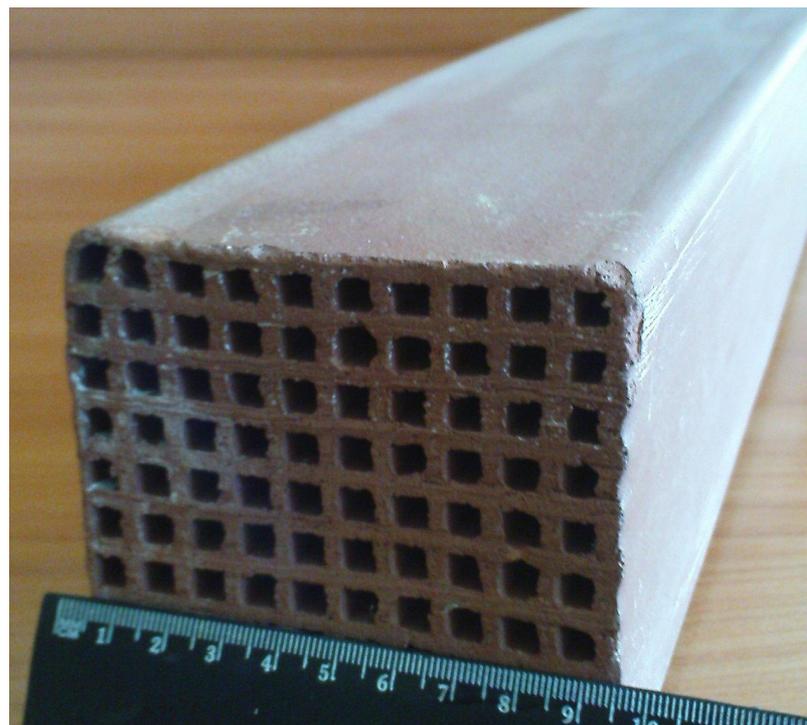
2 – свежий катализатор СВД;

3 – регенерированный катализатор СВД.



Зависимость гидравлического сопротивления катализатора от скорости газа

1 – слой гранулированного катализатора СВД высотой 200 мм; 2 – сотовый катализатор, изготовленный из шламовых отходов Заинской ГРЭС высотой 4000 мм.



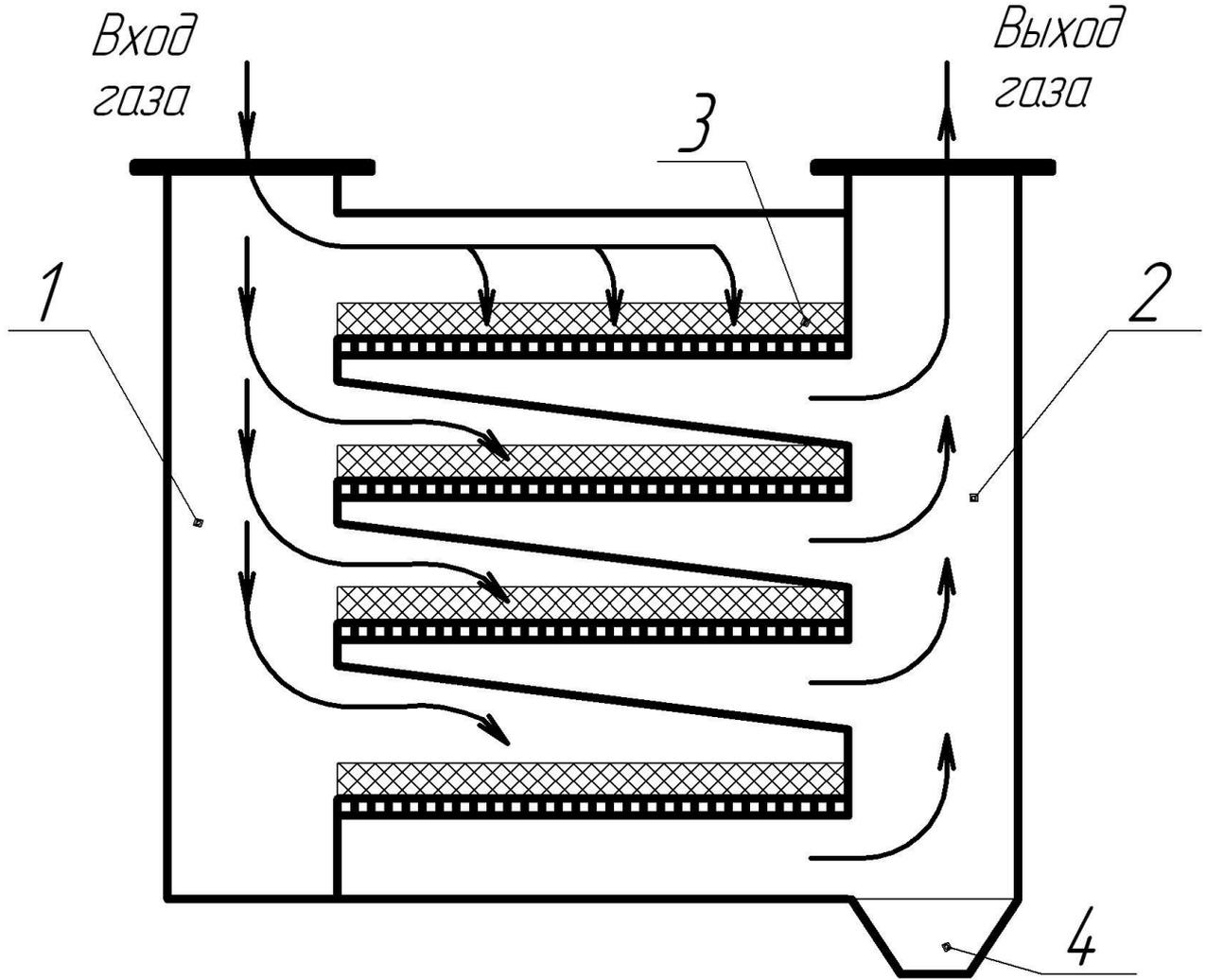
Сотовый катализатор на основе шлама Заинской ГРЭС
(100x100мм с сечением каналов 8x8мм)

Схема исследованного сотового катализатора в виде набора оребранных пластин:

набор оребренных пластин,
образующих сотовую
структуру катализатора.

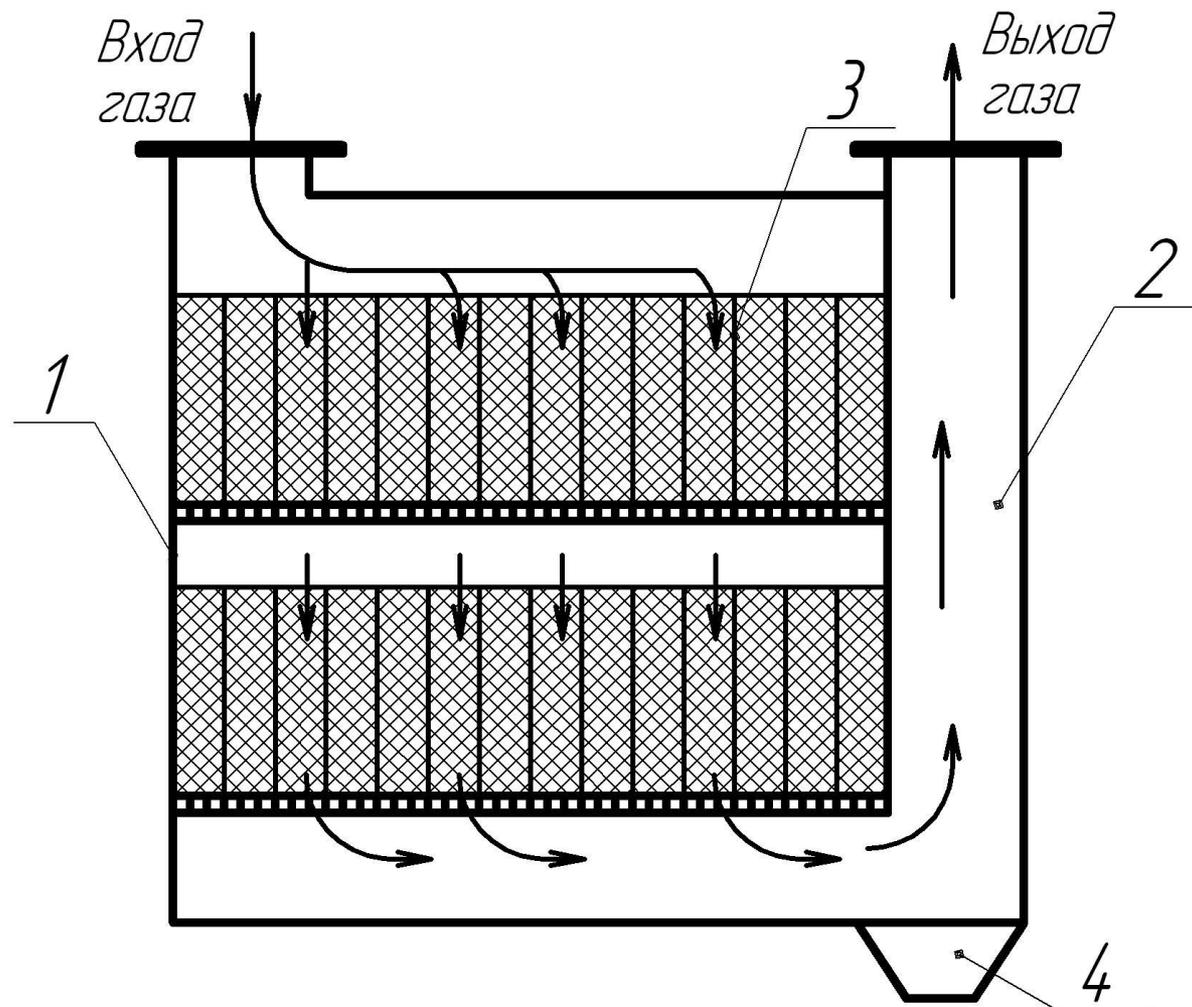
оребранный лист;

Схема опытного многополочного реактора с гранулированным катализатором:



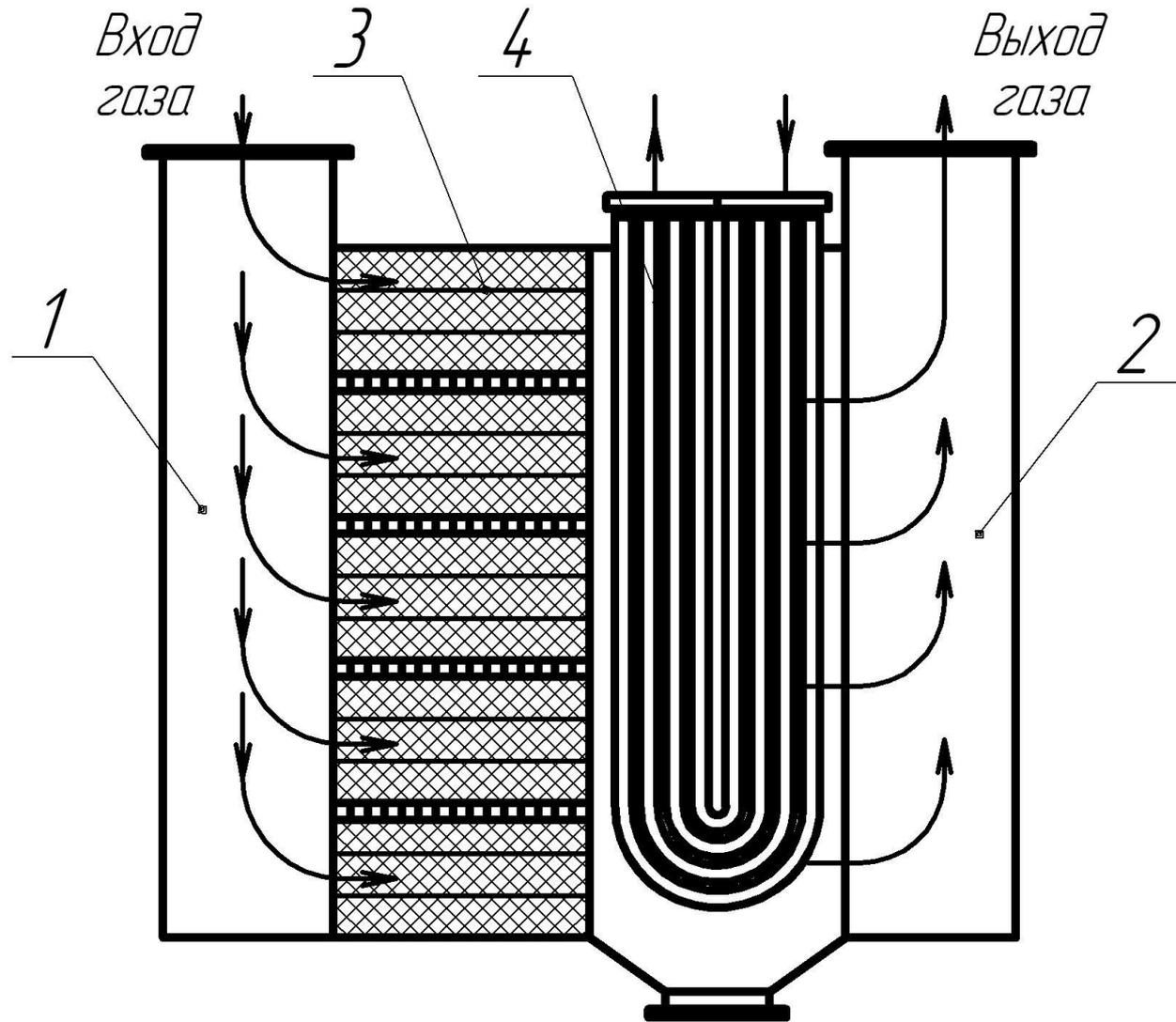
1, 2 – патрубки входа и выхода газа соответственно; 3 – слой катализатора на решетке; 4 – бункер выгрузки пыли.

Схема опытного реактора сотовым катализатором:



1 – корпус реактора; 2 – патрубок выхода газа; 3 – сотовые блоки катализатора, установленные вертикально; 4 – бункер выгрузки пыли.

Схема опытного реактора с встроенным теплообменником и горизонтально установленными сотовыми блоками (или оребренными пластинами):



1, 2 – патрубок входа и выхода газа соответственно; 3 – сотовые блоки или оребренные пластины катализатора, установленные горизонтально.

Выводы по работе:

1. На основе исследования процесса очистки отходящих газов от SO_2 на стадии каталитического окисления SO_2 в SO_3 выполнено обобщение закономерностей механизма и кинетики процесса на различных катализаторах. Разработано математическое описание скорости процесса. Разработаны основы технологии изготовления нового катализатора.
2. Созданы и исследованы образцы высокоэффективных катализаторов на основе утилизации отходов различных производств. Разработана технология промышленного изготовления новых катализаторов в виде гранул, сотовых блоков и ребренных пластин. Исследовано гидравлическое сопротивление полученных образцов различной формы. Разработаны конструкции компактных промышленных реакторов.
3. Выполнен расчет предотвращенного эколого-экономического ущерба от внедрения двухстадийной очистки отходящих газов производства серной кислоты от диоксида серы. Предотвращенный эколого-экономический ущерб составил 58339700 руб./год.