

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ
ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ. И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ
ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ УНИВЕРСИТЕТІ

СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ



ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ
ТЕХНОЛОГИЯЛАР ИНСТИТУТЫ

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ
ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ КАФЕДРАСЫ

«Қорғауға жіберілді»
БЗХТ кафедра меңгерушісі
Н.М.Жунусбекова



ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Өнеркәсіптік газ шығарындыларды каталикалық әдіспен кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу»

5В072000 – «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» білім беру бағдарламасы бойынша

Орындаған

Т.Т. Кульджанова

Ғылыми жетекшісі

Ш.Н. Кубекова
тех.ғыл.канд., доцент

Норма бақылау

Ш.У. Мырзабекова

Алматы 2019

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыстың көлемі 48 бет; оның құрамы 18 сурет, 13 кесте, және 37 әдебиеттер тізімінен тұрады.

Түйінді сөздер: катализатор, модельді газ, металл блокты тасымалдағыш, модификаторлар.

Жұмыстың мақсаты: өнеркәсіптік кәсіпорындардағы улы құрамдастар мен шығарылатын газдарды каталитикалық әдіспен кәдеге жарату.

Жұмыстың міндеттері:

- катализаторларды дайындау;
- метан және пропанның тотығуы үрдісінде металл блоктық тасымалдағыштардың зертханалық үлгілерін сынау;
- екінші тасымалдағыштың морфологиясы мен текстуралық сипаттамаларын зерттеу;
- метан мен пропанның толық тотығу үрдістеріндегі блоктық катализаторларды сынау;
- катализаторлардың зертханалық үлгілерін СО-дан, көмірсутектерден кешенді тазарту реакциясына церий қосу арқылы екінші тасымалдағышта сынау;
- модельді газ қоспаларындағы катализаторларды сынау.

Пайдаланылған әдістер: ИК-спектроскопия, электрондық микроскопия, масс-хроматография.

Қондырғылар: «Хромтэк Кристалл 2000М», ИК-фурье-спектрофотометр, Finetech 4100.

Блокты тасымалдағыштағы жаңа буындағы катализаторлардың синтезін дайындау және оларды өнеркәсіптік кәсіпорындардың түтін шығарындыларын және улы компоненттерін терең тотығу үрдістерінде сынау: көміртегі оксиді, сондай-ақ үрдістің технологиялық параметрлерінің өзгеруі кезіндегі метан мен пропан.

РЕФЕРАТ

Объем дипломной работы составляет 48 страницы; ее состав состоит из 18 рисунков, 13 таблиц и 37 списка литературы.

Ключевые слова: катализатор, модельный газ, металлоблоковый носитель, модификаторы.

Цель работы: Утилизация токсичных компонентов и выбрасываемых газов каталитическим методом на промышленных предприятиях.

Задачи работы:

- изготовление катализаторов;
- испытание лабораторных образцов металлоблочных носителей в процессе окисления метана и пропана;
- изучение морфологии и текстурных характеристик второго носителя;
- испытание блочных катализаторов в процессах полного окисления метана и пропана;
- испытания лабораторных образцов катализаторов на вторичном носителе с добавлением церия в реакцию комплексной очистки от CO, углеводородов;
- испытание катализаторов в модельных газовых смесях.

Использованные методы: ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, масс-хроматография.

Установки: «Хромтэк Кристалл 2000М», ИК-фурье-спектрофотометр, Finetech 4100.

Подготовка синтеза катализаторов нового поколения на блочном носителе и их испытание в процессах глубокого окисления дымовых выбросов и ядовитых компонентов промышленных предприятий: оксид углерода, а также метан и пропан при изменении технологических параметров процесса.

ABSTRACT

The volume of the thesis is 48 pages; its composition consists of 18 figures, 13 tables and 37 references.

Keywords: catalyst, model gas, metal-block carrier, modifiers.

The purpose of the work: Utilization of toxic components and emitted gases by catalytic method at industrial enterprises.

Work tasks:

- manufacture of catalysts;
- testing of laboratory samples of metal-block carriers in the process of oxidation of methane and propane;
- study of morphology and texture characteristics of the second carrier;
- testing of block catalysts in the processes of complete oxidation of methane and propane;
- testing of laboratory samples of catalysts on a secondary carrier with the addition of cerium in the reaction of complex purification from CO, hydrocarbons;
- testing of the catalyst in the model gas mixtures.

Methods used: IR spectroscopy, electron microscopy, mass chromatography.

Settings: «Chromtech Crystal 2000M», the fourier infrared spectrophotometer, Finetech 4100.

Preparation of synthesis of catalysts of a new generation on a block carrier and their testing in the processes of deep oxidation of flue emissions and toxic components of industrial enterprises: carbon monoxide, as well as methane and propane when changing process parameters.

МАЗМҰНЫ

	Кіріспе	6
1	Әдебиеттік шолу	8
1.1	Өнеркәсіптік шығарындыларға жалпы сипаттама	8
1.2	Өнеркәсіптік шығарындылардың қоршаған ортаға әсері	9
1.3	Газ шығарындыларын тазалау әдістері	10
1.3.1	Газдарды тазалаудың адсорбциялық әдісі	11
1.3.2	Газдарды тазалаудың термиялық әдістері	12
1.3.3	Газдарды тазалаудың биохимиялық әдістері	12
1.4	Өнеркәсіптік шығарындыларды каталитикалық тазарту	13
1.4.1	Өнеркәсіптік газдарды тазалауға қолданылатын катализаторлар	13
1.4.2	Өнеркәсіптік газдарды тазалауға қолданылатын катализаторлар	16
1.5	Өнеркәсіптік газдардағы уытты шығарындыларды бейтараптандыру	18
1.6	Әдебиеттік шолу бойынша талдау	19
2	Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері	21
2.1	Бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарының сипаттамасы	21
2.2	Тәжірибелік зерттеулер әдістемесі	21
2.2.1	Каталитикалық қондырғының сызба нұсқасы	21
2.2.2	Физика-химиялық әдістермен зерттеу объектілерінің сипаттамасы	23
2.3	Реакциялық қоспа мен тотығу үрдістерінің өнімдеріне хроматографиялық талдау жүргізу	24
2.4	Өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бағалау	23
3	Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау	26
3.1	Катализаторларды дайындау	26
3.2	Метан мен пропанның тотығуы үрдісінде металл блоктық тасымалдағыштардың зертханалық үлгілерін сынау	28
3.3	Екіншілік тасымалдағыштың морфологиясы мен құрылымдық сипаттамаларын зерттеу	29
3.4	Метан мен пропанның толық тотығу үрдістеріндегі блоктық катализаторларды сынау	33
3.5	Катализаторлардың зертханалық үлгілерін СО-дан, көмірсутектерден кешенді тазарту реакцияларында сынау	37
3.6	Құрамында күкірті бар қосылыстармен катализаторлардың улану дәрежесін анықтау	40
3.7	Модельді газ қоспаларында катализаторларды сынау	43
	Қорытынды	45
	Пайдаланылған әдебиеттер тізімі	46

КІРІСПЕ

Тақырыптың өзектілігі:

Қазіргі уақытта қоршаған ортаны экологиялық қорғау проблемасы үлкен өзектілікке ие. Негізгі ластаушылар өнеркәсіптік кәсіпорындар мен автокөліктердің зиянды шығарындылары болып табылады. Экологиялық жағдай мемлекеттің экономикалық әл-ауқаты деңгейіне әсер ететін дамудың неғұрлым маңызды факторына айналууда. ТМД-да ҚР атмосферасына зиянды заттардың шығарындылары бойынша жетекші үштікте (Ресей мен Украинадан кейін). Осыған байланысты көлік пен өнеркәсіп кәсіпорындарының экологиялық қауіпсіз жұмыс істеуіне жоғары талаптар қойылады. Автопарктың техникалық жағдайы мен сандық мөлшері республиканың ірі қалаларының экологиясын нашарлатады. Өнеркәсіптік кәсіпорындардың әртүрлі шығарындылары, алауларда атмосфераға газды жағу Қазақстан экологиясына үлкен зиян келтіреді, бұл қышқылдық жауын-шашын, климаттың өзгеруі, сондай-ақ парникті әсер сияқты табиғи катаклизмдер тудырады. Қазақстанда мұнай өндіруші компаниялар алауларда жылына кемінде 5-7 млрд.м³ ілеспе газды жағуда [5,6]. Әлемнің көптеген өнеркәсіптік қалалары ауасының ластану деңгейі автокөлік, қазандық және өнеркәсіптік қондырғылар шығарындыларынан қолданыстағы нормативтік шектерден 6-10 еседен артық.

Өнеркәсіп пен автокөліктің дамуына байланысты ауаның ластану деңгейі жылдан жылға қарай он есе артады. Өнеркәсіп пен автокөліктің зиянды уытты шығарындыларына алкандар, СО, NO_x, Органикалық еріткіштер, құрамында күкірт бар қосылыстар және т.б. жатады, олар адам денсаулығына теріс әсер етеді. Ілеспе мұнай газын жағудан ластану, өнеркәсіптік кәсіпорындардан шығарындылар мен автокөліктің пайдаланылған газдары парникті әсердің күшеюіне ықпал етеді, қышқылдық шөгінділер мен климаттың өзгеруіне әкеледі.

Осыған байланысты өнеркәсіптік кәсіпорындардың шығарындыларын және автокөліктің пайдаланылған газдарын залалсыздандыру өзекті және маңызды мәселе болып табылады. Өзектілігі Қазақстан Республикасы Үкіметінің 2007 жылғы 29 желтоқсандағы № 1372 қаулысымен бекітілген «Қазақстан Республикасының аумағында айналымға шығарылатын автокөлік құралдарының зиянды (ластаушы) заттар шығарындыларына қойылатын талаптар туралы» Техникалық регламенттің («Еуро-4 стандарты») талаптарын сақтау қажеттілігінен туындап отыр. Техникалық регламентке сәйкес Қазақстан аумағында барлық автокөлік құралдары шығарындыларының үлестік нормативі 2014 жылғы қаңтардан бастап 4-экологиялық сынып талаптарына сәйкес болуы тиіс болды. Бірақ іс жүзінде бұл барлық жерде сақталмайды.

Жұмыстың мақсаты:

Блокты тасымалдағыштағы жаңа буындағы катализаторлардың синтезін дайындау және оларды өнеркәсіптік кәсіпорындардың түтін шығарындыларын және улы құрамдастарын терең тотығу үрдістерінде сынау: көміртегі оксиді, сондай-ақ үрдістің технологиялық параметрлерінің өзгеруі кезіндегі метан мен пропан.

Жұмыстың міндеттері:

- катализаторларды дайындау;
- метан мен пропанның тотығуы үрдісінде металл блоктық тасымалдағыштардың зертханалық үлгілерін сынау;
- екінші тасымалдағыштың морфологиясы мен текстуралық сипаттамаларын зерттеу;
- метан мен пропанның толық тотығу үрдістеріндегі блоктық катализаторларды сынау;
- катализаторлардың зертханалық үлгілерін СО-дан, көмірсутектерден кешенді тазарту реакциясына церий қосу арқылы екінші тасымалдағышта сынау;
- модельді газ қоспаларындағы катализаторларды сынау.

Зерттеу нысандары: өнеркәсіптік кәсіпорындардағы улы құрамдастар мен зиянды газдарды тазалау.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы: Өнеркәсіп шығарындыларының құрамындағы зиянды құрамдастарды залалсыздандыру мақсатында тиімді металл блокты Ni-Co негізіндегі катализаторлардың үлгілері әзірленіп, температуралар өзгерісі барысында сыналды.

Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы: Әртүрлі улы құрамдастар мен зиянды газдарды, түтін шығарындыларын, өнеркәсіптік газдарды жою және қоршаған ортаға әсерін тигізбейтін әдістерді зерттеу.

Дипломдық жұмыстың тақырыбы бойынша жарияланымдар: Кульджанова Т.Т. Өнеркәсіптік кәсіпорындарда шығатын газдарды кәдеге жаратуға арналған тиімді катализаторлар // Сәтбаев оқулары-2019

1 Әдебиеттік шолу

1.1 Өнеркәсіптік шығарындыларға жалпы сипаттама

XX ғ. соңына қарай адамның қоршаған ортаға әсері аймақтық шеңберлер артып, жаһандық сипатқа ие. Халықаралық қоғамдастықта табиғатқа келтірілген залалды қысқарту туралы жалпы декларациялардан тәжірибелік шараларға көшу белгіленді. Өндірістік қызметті реттейтін бірнеше келісімдер қабылданды, олардың ішінде Монреаль (1987) және Киот (1997) хаттамалары үлкен резонанс алды [1-9].

Республика табиғатына үлкен залал өнеркәсіп кәсіпорындарының зиянды шығарындылары, атап айтқанда, алауларда атмосфераға газды жағу әкеледі, бұл парникті әсердің артуына, қышқылдық шөгуге және климаттың өзгеруіне әкеледі. Түрлі көздердің мәліметтері бойынша, Қазақстанда мұнай өндіруші компаниялар жылына 3-тен 10 млрд.м³ дейінгі ілеспе газды алауларда жағуда. Алайда, бұл көлем шын мәнінде әлдеқайда жоғары [10,11].

Атмосфера-шекаралары жоқ бүкіл планетадағы өмір көзі. Атмосфера жер шарындағы барлық адамзаттың ортақ байлығы болғандықтан, оның сапасы, тазалығы биосфераның салыстырмайтын бөлігі болып табылады. Атмосфера бірнеше қабаттан тұрады – тропосфера, озон, стратосфера, мезосфера, термосфера және экзосфера. Адам өміріндегі атмосфераның маңызын асыра бағалау қиын. Атмосфера бүкіл жер шарын таза ауамен қамтамасыз етіп қана қоймай, қоршаған ортаны қажетті газ тәрізді элементтермен байытады. Сонымен қатар атмосфера жерді зиянды ғарыштық сәулелерден қорғайды, табиғатта энергия мен заттардың алмасуына ықпал етеді, ал сайып келгенде – жердегі өмірдің тұрақтылығын қамтамасыз етеді. Бірақ соңғы жылдары адамға қажетті ауа бассейні үлкен өзгерістерге ұшырады.

Ауа бассейнінің ластану үрдісі қазіргі заманның ең толғандыратын мәселелерінің бірі болып табылады: атмосфераның ашық сипаты, оның литосферамен, гидросферамен және космоспен тығыз өзара іс-қимылы антропогендік ластанудың жаһандық ауқымда таралуына ықпал етеді. Ауа бассейнінің ластану мәселелері әлемнің барлық елдері үшін ортақ бола отырып, жекелеген мемлекеттердің шекарасынан өтті [12].

Қазақстанда ауа ортасының зиянды заттармен және әртүрлі химиялық қосылыстармен ластану деңгейін "Қазгидрометтің" жанындағы ғылыми-зерттеу институты үнемі қадағалайды. Ауа ортасында ауыр металдар өте көп болуы өте қауіпті. Үнемі атмосферада қорғасын, мырыш, қалайы, сынап және басқа да улы қосылыстар бар [12].

Атмосфераға шығарылатын ластаушы заттардың жыл сайынғы көлемі бүкіл әлемде 200 млн. т. жиынтығына жетеді.

Көптеген өнеркәсіптік кәсіпорындар тазартудың тиісті әдістері болмаған жағдайда ауаны иісті немесе жанғыш қосындыларымен ластайды. Мысалы, битум немесе асфальт өндіру кезінде газ қалдықтарында альдегид және иісі бар заттар үрдісінде пайдаланылатын қоспалар бар. Формальдегид алған кезде кейбір жанғыш материалдар шығатын газдарда қалады.

Литографиялық және баспа цехтарында ауа еріткіштер буымен және шайырлы заттармен ластанады. Пайдаланылған газда фталъ ангидридін алған кезде бастапқы қосылыстардың аз мөлшері қалады [12].

1.2 Өнеркәсіптік шығарындылардың қоршаған ортаға әсері

Ауаның ластануы орман екпелерінің өсуінің бәсеңдеуіне, сапасының нашарлауына және ауыл шаруашылығы дақылдарының түсімділігінің төмендеуіне, адамдар мен жануарлардың, жәндіктер мен өсімдіктердің ауруларына әкеледі, құрылыс материалдарының ыдырау және металдардың коррозиясы үрдістерінің жылдамдауына ықпал етеді. Өнеркәсіптік кәсіпорындардың пайдаланылған газдарының және іштен жану қозғалтқышының жұмысы кезінде бөлінетін негізгі уытты компоненттер - көміртегі оксиді, азот оксиді, жанбаған көмірсутектер және күйіктер болып табылады [12].

Ауаның экологиялық жай-күйіне теріс әсердің негізгі себептері:

- қалалар мен өнеркәсіп орталықтары (ластанудың стационарлық көздері);

- автокөлік (ластанудың мобильді көздері);

- зымыран және сынақ полигондары;

- орман және дала өрттері;

- өндіру орындарында газ және мұнай өнімдерін алау етіп жағу.

Қазақстан Республикасындағы атмосфералық ауаны ең ірі ластанушыларға жылу энергетикасы, түсті металлургия, қара металлургия, сонымен қатар, мұнай-газ кешені кәсіпорындары жатады.

Стационарлық көздерден атмосфераға шығарылатын ең көп таралған зиянды заттар 1-кестеде көрсетілген.

Кесте 1 – Атмосфералық ауаны ластайтын стационарлық өнеркәсіптік көздерден шығатын ең көп таралған зиянды заттардың шығарындылары

Шығарындылар	1999	2000	2001	2002
Барлығы, мың т.	2308,6	2429,4	2582,7	2529,3
Қатты заттар	641,1	668,5	672,4	673,4
Газ тәріздес және сұйық заттар	1667,5	1760,9	1910,3	1855,9
Күкірт диоксиді	945,5	1080,0	1208,6	1132,2
Азот осидтері	151,4	161,7	178,6	176,1
Көміртек оксидтері	379,7	390,7	375,9	377,6
Аммиак	6,9	7,7	3,9	1,8

Атмосфералық ауа-адамның негізгі тіршілік ету ортасының бірі және оның сапасына көбінесе адам ағзасының денсаулығы, физикалық даму деңгейі, репродуктивтік мүмкіндіктері, ауруларға бейімділігі және өмір сүру ұзақтығы байланысты болып келеді [12].

Өнеркәсіп пен автокөліктің зиянды уытты шығарындыларына алкандар, CO , NO_x , органикалық еріткіштер, құрамында күкірт бар қосылыстар және т.б. жатады, олар адам денсаулығына теріс әсерін тигізеді.

Алаудың қоршаған ортаға теріс әсері мұнай газының жану өнімдерімен - азот, күкірт, көміртек тотықтарымен, көмірсутектермен атмосфераның ластануына әкеп соқтырады. Топырақтың, өсімдіктердің, су қоймаларының ластануы, оттегіні үлкен тұтыну, жылу сәулесі, ілеспе мұнай газын жағу парникті әсердің күшеюіне ықпал етеді, қышқылдық шөгінділер мен климаттың өзгеруін тудырады. Кен орындарын игеру кезінде бөлінетін ілеспе газды кәдеге жарату проблемасы бұрыннан көтерілуде. Бірақ әлемдік дағдарыс жағдайында оны шешу өте қиын.

Ілеспе газды кәдеге жарату көптеген мәселелерді шешуге, атап айтқанда, әлемдік газ бағаларының өсу үрдістерін ескере отырып, экономикалық жағдайды жақсартуға әкелуі мүмкін. Себебі, өнеркәсіптік кәсіпорындардың шығарындыларын залалсыздандыру Қазақстан үшін жергілікті және өзекті мәселе болып табылады [12].

1.3 Газ шығарындыларын тазалау әдістері

Газ шығарындыларынан тазарту әр түрлі әдістермен, соның ішінде адсорбциялық, абсорбциялық және каталитикалық әдістермен жүргізіледі [13-14].

Абсорбция әдісі сұйық еріткіште газ тәрізді құрамдастарды еріту үрдісі болып табылады. Абсорбциялық жүйелер су және сусыз болып бөлінеді. Сусыз жағдайда, әдетте кішкентай органикалық сұйықтықтар қолданылады. Сұйықтықты абсорбциялау тек бір рет жүреді немесе ластағышты таза түрде бөліп, оның регенерациясын жүргізеді. Сіңіргішті бір рет пайдаланатын схемаларды абсорбция дайын өнімді немесе жартылай өнімді алуға тікелей әкелетін жағдайларда қолданылады. Мысал ретінде атауға болады:

- минералдық қышқылдарды алу (күкірт қышқылының өндірісіндегі SO_3 абсорбциясы, азот қышқылы өндірісіндегі азот оксидтерін абсорбциялау);

- тұздарды алу (нитрит-нитратты сілтілерді ала отырып, сілтілі ерітінділермен азот оксидтерін абсорбциялау, кальций сульфатын ала отырып әктің немесе әктастың су ерітінділерімен абсорбциялау);

- басқа заттар (аммиактың суын алу үшін NH_3 сумен абсорбциялау және т.б.) [15].

Сорғыштарды бірнеше рет қолданатын схемалар (циклдік үрдістер) кең таралған. Оларды көмірсутектерді ұстау, ЖЭС түтін газдарын SO_3 тазарту, вентгаздарды күкіртті сутектен темір-сода әдісімен қарапайым күкірт алу, азот өнеркәсібінде CO_2 газдарды моноэтаноламиндерді тазарту үшін қолданады.

Фазалардың жанасу бетін құру тәсіліне байланысты беттік, барботажды және тозандататын абсорбциялық аппараттар ажыратылады.

Аппараттардың бірінші тобында фазалар арасындағы байланыс беті сұйықтық айнасы немесе сұйықтықтың ағымдағы таспасының беті болып

табылады. Бұған сұйықтық әртүрлі формадағы денелерден жүктелген саптаманың беті бойынша ағатын қондырма абсорберлері жатады [15].

Екінші топ абсорбенттерінің байланыс беті көпіршік және ағын түріндегі сұйықтыққа газ ағынын бөлу арқылы ұлғаяды. Барботаж газды сұйықтықпен толтырылған аппарат арқылы немесе түрлі формадағы тарелкалары бар колонналық үлгідегі аппараттарда өткізу жолымен жүзеге асырылады.

Үшінші топта байланыс беті газ массасында сұйықтықты шашырату арқылы жасалады. Контактінің беті және жалпы үрдістің тиімділігі шашыратылған сұйықтықтың дисперсиялығымен анықталады [15].

1.3.1 Газдарды тазалаудың адсорбциялық әдісі

Адсорбциялық әдіс әуе бассейнін ластанудан қорғаудың ең кең таралған құралдарының бірі болып табылады. Тек АҚШ-та ондаған мың адсорбциялық жүйелер енгізілді және табысты пайдаланылуда. Негізгі өнеркәсіптік адсорбенттерге белсендірілген көмір, күрделі оксидтер және импрегнирленген сорбенттер болып табылады. Белсендірілген көмір (БК) адсорбцияланатын қосылыстардың полярлы және полярлы емес молекулаларына бейтрап болып келеді. Ол көптеген басқа сорбенттерге қарағанда іріктелген. Белсендірілген көмірді, атап айтқанда, газды улы заттардан тазарту, еріткіштерді рекуперациялау және т. б. үшін қолданады [16].

Оксидті адсорбенттер (ОА) полярлық молекулаларға қатысты электр потенциалының өзіндік біртекті емес таралуына байланысты неғұрлым жоғары селективтілікке ие. Олардың кемшілігі ылғалдың қатысуы кезінде тиімділіктің төмендеуі болып табылады. ОА класына силикагельдер, синтетикалық цеолиттер, алюминий оксиді жатады.

Адсорбциялық тазалау үрдістерін жүзеге асырудың келесі негізгі тәсілдерін атап өтуге болады:

- адсорбциядан кейін десорбция жүргізеді және қайтадан пайдалану үшін ауланған компоненттерді алады. Мұндай тәсілмен жасанды талшықтар өндірісінде әртүрлі еріткіштер, күкірт көміртегін және басқа да қоспаларды ұстап алады.

- адсорбциядан кейін зиянды қоспалар кәдеге жаратылмайды, ал термиялық немесе каталитикалық түрде күйдіріледі. Бұл әдіс химиялық-фармацевтикалық және лак-бояу кәсіпорындарының, тамақ өнеркәсібінің және басқа да бірқатар өндірістердің қалдық газдарын тазарту үшін қолданылады. Адсорбциялық тазартудың бұл түрі ластаушы заттардың және көп компонентті ластағыштардың төмен концентрациясы кезінде экономикалық тұрғыдан ақталған.

- тазалау үрдісі жүргеннен кейін адсорбент қалпына келтірілмейді, мысалы, қатты хемосорбиленген ластағышпен бірге көмуге немесе өртеуге ұшырайды. Бұл әдіс арзан адсорбенттерді қолдану кезінде жарамды [16].

1.3.2 Газдарды тазалаудың термиялық әдістері

Күйдіру әр түрлі зиянды заттарды, негізінен органикалық, іс жүзінде зиянсыз немесе аз зиянды, көбінесе CO_2 және H_2O термиялық тотығу жолымен газдарды залалсыздандыру әдісі болып табылады. Күйдіру термиялық әдістерін қолдану газдарды 99%-ға тазалауға қол жеткізуге мүмкіндік береді [17].

Термиялық залалсыздандырудың мүмкіндігі мен мақсаттылығын караған кезде пайда болатын жану өнімдерінің сипатын ескеру қажет. Құрамында күкірт, галогендер, фосфор қосылыстары бар газдарды жағу өнімдері уыттылығы бойынша бастапқы газ шығарындысынан асып кетуі мүмкін. Бұл жағдайда қосымша тазалау қажет. Термиялық күйдіру құрамында уытты заттар бар газдарды залалсыздандыру кезінде өте тиімді органикалық қосылыстардың түрінде (күйе, көміртегі бөлшектері, ағаш шаңы және т.б.) [21].

Термиялық залалсыздандырудың орындылығын анықтайтын маңызды факторлары реакция аймағында жоғары температураны қамтамасыз ету үшін энергия (отын) шығындары, залалсыздандырылатын қоспалардың калориялылығы, тазартылған газдарды алдын ала қыздыру мүмкіндігі болып табылады. Жанатын қоспалардың концентрациясының артуы отын шығысының едәуір төмендеуіне алып келеді. Кейбір жағдайларда үрдіс автотермиялық режимде өтуі мүмкін, яғни жұмыс режимі зиянды қоспалардың терең тотығу реакциясының жылуы және қалдық залалсыздандырылған газдармен бастапқы қоспаны алдын ала қыздыру есебінен ғана ұсталады [18].

Термиялық жағуды пайдалану кезінде принципиалды қиындықты азот оксидтері, хлор, SO_2 және т.б. сияқты қайталама ластағыштардың пайда болуын тудырады [19-20].

Термиялық әдістер улы жанғыш қоспалардан шығатын газдарды тазарту үшін кеңінен қолданылады. Соңғы жылдары жасалған күйдіру қондырғылары жинақылықпен және төмен энергия шығындарымен ерекшеленеді. Көп құрамдасты және тоздандыған қалдық газдардың шаңын күйдіру үшін термиялық әдістерді қолдану тиімді.

1.3.3 Газдарды тазалаудың биохимиялық әдістері

Тазалаудың биохимиялық әдістері микроорганизмдердің әртүрлі қосылыстарды жою және түрлендіру қабілетіне негізделген. Заттардың ыдырауы тазартылған газдардың ортасында микроағзалармен өндірілетін ферменттердің әсерінен болады. Газ құрамының жиі өзгеруі кезінде микроағзалар жаңа ферменттерді өндіру үшін бейімделуге үлгермейді және зиянды қоспалардың бұзылу дәрежесі толық болмайды. Сондықтан биохимиялық жүйелер тұрақты құрамдағы газдарды тазалауға жарамды.

Биохимиялық газ тазартуды биосүзгілерде немесе биоскрубберлердерде жүргізеді. Биосүзгілерде тазаланатын газды микроағзалардың тіршілік

әрекетін қолдау үшін жеткілікті ылғалдылықты тудыратын сумен суландыратын саптама қабаты арқылы өткізеді. Саптаманың беті микроағзалардан биологиялық белсенді биотаспамен (БТ) жабылған [22].

БТ микроағзалары өзінің тіршілік ету үрдісінде газ ортасындағы заттарды сіңіреді және бұзады, соның нәтижесінде олардың массасының өсуі болады. Тазалау тиімділігі едәуір шамада БТ-да газ фазасының масса өткізгіштігімен және біркелкі анықталып, газ саптаманың қабатына бөлінеді. Мұндай сүзгілер, мысалы, ауаны дезодорациялау үшін қолданылады. Бұл жағдайда тазартылатын газ ағыны құрамында қоректік заттар бар суармалы сұйықтығы бар тура ағынды жағдайларда сүзіледі. Сүзгіштен кейін сұйықтық тұндырғыштарға түседі және одан әрі қайта суаруға беріледі.

Қазіргі уақытта биосүзгілер шығатын газдарды аммиактан, фенолдан, крезолдан, формальдегидтен, бояу және кептіру желілерінің органикалық еріткіштерінен, күкіртті сутегіден, метилмеркаптаннан және басқа да күкірт органикалық қосылыстардан тазарту үшін пайдаланылады.

Биохимиялық әдістердің кемшіліктеріне жатқызу керек: биохимиялық реакциялардың төмен жылдамдығы, бұл жабдықтың ауқымын арттырады; көп құрамды қоспаларды өңдеуді қиындататын микроағзалар штаммдарының ерекшелігі (жоғары таңдау); ауыспалы құрам қоспаларын өңдеудің еңбек сыйымдылығы [22].

1.4 Өнеркәсіптік шығарындыларды каталитикалық тазарту

Өнеркәсіптік кәсіпорындар газдарын шекті рұқсат етілген концентрацияға дейін залалсыздандырудың ең тиімді жолы – каталитикалық реакциялар. Газдарды тазалаудың каталитикалық әдістері қатты катализаторлардың қатысуымен реакцияларға негізделген, яғни гетерогенді катализ заңдылықтарына негізделген. Каталитикалық реакциялардың нәтижесінде газдағы қоспалар басқа қосылыстарға айналады, яғни қарастырылған әдістерге қарағанда қоспалар газдан шығарылмайды, ол зиянсыз қосылыстарға айналады. Олар пайдаланылған газға немесе газ ағынынан оңай шығарылатын қосылыстарға айналуы мүмкін. Егер пайда болған заттар жойылуға жататын болса, онда қосымша операциялар қажет [23].

Каталитикалық әдіс экономикалық тұрғыдан да қолайлы. Каталитикалық қасиеттерді анықтайтын негізгі фактор – химиялық құрам. Алайда, оның тұрақтылығы кезінде каталитикалық сипаттамалар дайындау тәсілі мен шарттарына байланысты катализаторлардың құрамдас бөліктерінің өзара әрекеттесуі табиғатының өзгеруіне, дисперсиялығына, кеуекті құрылымға, кристаллохимиялық өзгерістерге және каталитикалық реакциялардың өтуіне елеулі әсер ететін басқа да факторларға байланысты өте кең шектерде түрленуі мүмкін.

Газ тазалаудың адсорбциялық және каталитикалық әдістерінің арасында шекара өткізу қиын, өйткені белсендірілген көмір, цеолиттер сияқты дәстүрлі адсорбенттер көптеген химиялық реакциялар үшін белсенді катализаторлар

болып табылады. Адсорбент – катализаторлардағы газдарды тазалау адсорбциялық – каталитикалық деп аталады. Пайдаланылған газдарды тазартудың бұл әдісі қоспалардан тазартудың жоғары тиімділігіне және қоспалардың аз үлесі бар газдардың үлкен көлемін тазарту мүмкіндігіне байланысты өте перспективалы (мысалы, SO₂ көлемді үлесінде 0,1-0,2). Бірақ катализ кезінде алынған қосылыстарды жою әдістері адсорбциялық үрдістерге қарағанда өзге [23].

Адсорбциялық-каталитикалық әдістер өнеркәсіптік шығарындыларды күкірт диоксидінен, күкіртті сутектен және күкірт-органикалық қосылыстардан тазарту үшін қолданылады. Күкірт диоксидінің үшөксидке және күкіртті сутегінің күкіртке тотығуының катализаторы ретінде белсендірілген көмір және басқа да көміртегі сорбенттері болып табылады. Көмір бетінде су буы болған кезде SO₂ тотығуы нәтижесінде күкірт қышқылы түзіледі, оның концентрациясы адсорбентте көмірді регенерациялау кезінде су буының мөлшеріне байланысты 15-тен 70%-ға дейін құрайды.

Жоғары қуатты белсенді көмірдің өлшенген қабатындағы H₂S каталитикалық тотығуы келесі теңдеуде (1) көрсетіледі:



Осы каталитикалық реакцияның белсендіргіштері су буы мен аммиак болып табылады, ол тазартылатын газға ~ 0,2 г/м³ мөлшерінде қосылады. Катализатордың белсенділігі оның күкіртпен толтырылуына қарай төмендейді және S массасы көмір массасынан 70-80% жеткенде, катализаторды (NH₄)₂S ерітіндісімен шаюмен қалпына келеді. Аммоний полисульфидінің жуу ерітіндісін сұйық күкірт алумен жіті бумен ыдыратады.

ЖЭО түтін газдарын немесе құрамында SO₂ (концентрациясы 1-2% SO₂) бар басқа да шығатын газдарды, Тауарлық өнім ретінде күкірт қышқылы мен күкіртті ала отырып, беріктігі жоғары белсенді көмірдің өлшенген қабатында тазарту үлкен қызығушылық тудырады [23].

Адсорбциялық-каталитикалық әдістің басқа мысалы газдарды күкіртсутектен белсенді көмірде тотығумен немесе адсорбент-катализатордың өлшенген қабатында цеолиттерде тазарту болуы мүмкін.

Жоғары температураны талап етпейтін, белсенді катализаторларды, мысалы, тасымалдағыштарға жағылған платина тобының металдарын қолдана отырып, шығатын газдар құрамындағы уытты органикалық қосылыстардың каталитикалық тотығуы және көміртегі тотығы кеңінен таралған.

Қоспаларды десорбциялау үшін адсорбентті қыздыру, вакуумдау, инертті газбен үрлеу, қоспаларды тез адсорбцияланатын затпен, мысалы, су буымен ығыстыру қолданылады. Соңғы уақытта, вакуумдау жолымен қоспалардың десорбциясына ерекше көңіл бөлінеді, бұл ретте оларды оңай кәдеге жаратуға болады [23].

Адсорбция үрдістерін жүргізу үшін әртүрлі аппаратура әзірленеді. Ең көп таралған адсорберлер түйіршіктелген немесе ұялы адсорбенттің қозғалмайтын қабаты бар. Адсорбентті адсорбциялау және қайта қалпына

келтіру үрдістерінің үздіксіздігі қайнау қабаты бар қондырғыларды қолданумен қамтамасыз етіледі.

1.4.1 Катализаторларды дайындаудың әдістері

Автокөлік пен өнеркәсіптік кәсіпорындар пайдаланылған газдарын тазарту үшін катализаторларды дайындаудың ең танымал әдістерін бірнеше топқа бөлуге болады:

а) гель түзілу және тұндыру кезеңдерін қамтитын әдіс.

Катализатордың негізгі құрамдастарын гидроксидтерді тұндыру кезінде синтездің бірінші сатысы – гидроксидтің түзілуі болып табылады. Гидроксидтер кристалдану қабілетіне қарай аморфты, кристалданбайтын гидроксидтер яғни, силикагельдер; аморфты фазасыз тез кристалданатын гидроксидтер (магний гидроксидтері, кадмий және 2 валентті қалайы); кристалдануы салыстырмалы баяу өтетін гидроксидтер және химиялық және фазалық түрленулерге жіктеледі. Тұндыру үрдістері синтезделген катализаторлар мен тасымалдаушылардың физикалық-химиялық сипаттамасын өзгертуге мүмкіндік береді. Әдістің кемшіліктері: реактивтердің көп шығындалуы және ағынды сулардың едәуір көп мөлшері болып табылады [24].

б) бастапқы заттарды араластыруға негізделген әдіс.

в) тасымалдағышқа белсенді құрамдастарды қолдануға негізделген әдіс.

Бұл әдістің артықшылығы: жоғары дисперсиялығы және қалдықтардың аз шығарылуының арқасында белсенді құрамдастарды тиімді пайдалануы.

г) сіңіру катализаторлары.

Тасымалдағыш пен бастапқы зат арасындағы өзара әрекеттесу мүлдем жоқ, белсенді құрамдастардың бастапқы қосылысы тасымалдағыштың бойында ерітілген күйде болады. Мұндай әдісте катализаторлар белсенді құрамдастардың аз ғана құрамы болғанда ғана жоғары дисперсті болып табылады, ал бөлшектердің мөлшері белсенді құрамдастардың концентрациясына қатты байланысты. Сіңіру катализаторы әдісінің қасиеті: бастапқы қосылыстардың қарапайымдылығы және қолжетімділігі. Негізгі қосылыстары нитраттар мен карбонаттар болып табылады. Сіңіру әдісінің кемшіліктеріне: белсенді құрамдастардың концентрациясы бастапқы қосылыстың ерігіштігімен және тасымалдағыштың бүліну көлеміне байланысты, ерітіндінің бір бөлігінің кептіру үрдісінде астықтың перифериясына шығарылуына байланысты белсенді құрамдастардың біркелкі бөлінбеуі жатады.

Ерітінділерден белсенді құрамдастарды енгізу келесі әдістермен жүргізіледі:

- тасымалдаушыны артық ерітіндімен өңдеу;
- ылғал сыйымдылығы бойынша сіңіру;
- тасымалдаушыны бастапқы құрамдастармен шашырату;
- берілген концентрациядағы ерітінді қосылысын тасымалдағыш арқылы өткізу.

Жоғары тиімді енгізілген катализаторларды синтездеу үшін тасымалдағыштың оңтайлы құрылымын таңдау өте маңызды болып табылады.

Катализаторлардың шартты жіктелуі:

- біркелкі таратуы;
- «қабықшалы»;
- белсенді құрамдастар шеткі түйіршікте шоғырланған белсенді құрамдас катализатор астығының ортасынан да, сыртқы бетінен де алыс орналасқан; [13-15]

Сіңіру тәртібі алынатын катализатордың қасиеттеріне әсер ететінін атап өткен жөн: егер одан әрі кептірсе және қалпына келтіретін болса, бөлек сіңіру жүргізілсе, онда катализаторлар аралас ерітінділерден дайындалған катализаторларға қарағанда үлкен дисперсиялықпен неғұрлым белсенді және термиялық тұрақты болады.

- сорбциялық катализаторлар.

Дайындау үрдісінде тасымалдаушы мен бастапқы зат (белсенді компоненті бар) арасында реакция болады, ол беткі қабатта адсорбцияланады. Мұндай тәсілге жоғары, атомдық, белсенді құрамдастар бөлшектерінің дисперсиялығы тән, ол оның мазмұнының кең ауқымында сақталады, сондай-ақ, әсіресе биметалдық катализаторлар үшін жоғары термиялық тұрақтылық тән болып келеді [24].

Бұл әдістің ешқандай кемшілігі жоқ, өйткені сорбциялық әдіс кезінде адсорбцияланатын зат пен тасымалдағыштың функционалдық топтары арасында химиялық байланыс орнатылады.

1.4.2 Өнеркәсіптік газдарды тазалауға қолданылатын катализаторлар

Платина – гидрогенизация-дегидрогенизацияның ең тиімді катализаторы болып табылады. Ароматты қосылыстардың детоксикациясына қатысты платина мен палладийдің белсенділіктері шамамен бірдей болады. Бірақ тотықтырғыш ортада жұмыс істеу кезінде палладий тұрақты болып келеді, ал платина агломерацияның әсерінен 600-800°C температурасында тез бейтараптанады. Қалпына келтіру кезінде мұндай әсер байқалмайды. Екінші жағынан, палладий фосфор және қорғасын сияқты каталитикалық улардың әсеріне тұрақсыз. Сонымен қатар, платина мен палладийдің белсенділіктері азоттың тотығын көміртегі монооксидімен қалпына келтіруі үшін жеткіліксіз [24]. Бұл жағдайда оттекке қатысты үлкен адсорбциялық қабілеті бар родий қоспасы қажет. Бірақ, родийдің маңызды кемшілігі – ол каталитикалық уларға жоғары сезімтал болып келеді.

Құрамында бағалы металдары бар ең танымал өнеркәсіптік төмен пайыздық катализаторлар алюминий оксиді негізінде (мысалы, АПК-2) жасалған катализаторлар болып табылады. Мұндай катализаторларды алу үшін келесі кезеңдерден тұратын көп сатылы үрдістер жүргізілуі қажет: тасымалдағышты сіңіру, еріткішті алып тастау үшін кептіру, қыздыру және содан кейін металл күйіне дейін қалпына келтіру. Мұндай катализаторларды

алудың басты мәселесі – тасымалдағыштың бетіне бағалы металлдарды біркелкі енгізуі болып табылады, ол металды дисперсиялық күйге ауыстыру үшін қажет және каталитикалық белсенділіктің ұлғаюымен бірге жүреді.

Түйіршіктелген палладий катализаторлары қалдық газдарды тазалау үшін қазіргі уақытқа дейін қолданылып келеді. Азот оксидтері палладийалюмоксидті катализатордың қатысуымен метан толық жанбайтын өнімдермен азотқа дейін қалпына келтіріледі. Осы уақытқа дейін катализатор ретінде осы үдерісте АПК-2 алюминий-палладий байланысы пайдаланылды, оның биіктігі және диаметрі 11-12 мм. Тазалау үрдісі $20000-22000 \text{ сағ}^{-1}$ Көлемді жылдамдықпен және 600°C температурада жүргізіледі. Іс жүзінде бұл реакцияға катализатор түйіршіктерінің сыртқы беті ғана қатысады.

Қабықшалы катализатор АПЭК-0,5 АПК-2 катализаторы секілді бір тасымалдағышта жүргізіледі, бірақ оның құрамында 0,5% палладий бар [26].

Құрамында церийі бар тасымалдаушылар бетінің ерекше қасиеттерінің арқасында белсенді құрамдастарының біркелкі таралуын қамтамасыз етеді, сондай-ақ алюминий оксидіне қарағанда өзінің каталитикалық белсенділігін көрсетеді. Мұндай қосылыстарды пайдалану күмән тудырмайды.

Металлдардан жасалған катализаторларды қолдану [26-27] және керамикалық құймаларға салынған катализаторларды қолдану [28], экологиялық катализдерде өткен ғасырдың 70-ші жылдары қарастырылды және осы технологияның негізін қалаушы академик В. Н. Анциферовтың ұжымымен дамуын жалғастыруда. НЦ ПМ ұнтақты металлургиясының жетекші орталығында (Пермь қ.) жүргізілді.

Сонымен қатар өнеркәсіптік газдарды тазалау кезінде толық тотығу үрдістерінде жағылған құрамдастардың металл беті маңызды рөл атқарады. Сондықтан асыл металдардың белсенді бетінің өсуі мен тұрақтануына әсер ететін көрсеткіштерді зерттеуге ерекше көңіл бөлінеді. Мұндай көрсеткіштер:

- 1) катализаторларды қыздыру температурасы;
- 2) қыздыру кезіндегі атмосфераның құрамы мен қысымы;
- 3) тасымалдағышының және бастапқы металл кешенінің табиғаты;
- 4) тұрақтандырушы қоспалардың табиғаты мен әсері.

Тасымалдағышқа белсенді фазаны жағудың классикалық әдістерін қолдана отырып алынған катализаторлардың көпшілігі бөлшектердің көлемі бойынша кең таралған полидисперсті болып табылады. Бұл саладағы перспективалы бағыт металлорганикалық қосылыстар мен платиналы металдардың коллоидтық ерітінділерін катализаторлардың ізашары ретінде пайдалану болып табылады. Металдарды катализаторлар ретінде тиімді пайдалануға оларды жоғары дисперсті жағдайға ауыстыру нәтижесінде қол жеткізіледі, ал металл бөлшектерінде ерекше адсорбциялық және каталитикалық қасиеттер пайда болады. Осыған байланысты катализаторларды дайындау сатыларында металл бөлшектерінің пайда болуы мен одан әрі өсуін реттеу процесі практикалық қызығушылық тудырады [29].

2-кестеде фталдық ангидрид өндірісіндегі қалдық газдарды тазалауға арналған пилоттық қондырғыда СО тотығуы бойынша әртүрлі ВПА негізіндегі палладийі бар катализаторларды салыстырмалы сынау нәтижелері келтірілген.

Ең тиімді керамикалық корунд ВПА-дағы катализатор болады. Палладий құрамы бірдей болғанда (0,1 масс. %) ол үлкен жүктеме мен аз температурада ең жоғары белсенділік көрсетеді.

Жоғарыда жазылған әдеби мәліметтерден өнеркәсіптік кәсіпорындарда шығатын газдарды тазартудың мәселесі (белсенді фаза, тасымалдағыш, промоторлар және т.б.) катализаторларды дайындау тәсілдері бойынша алуан түрлі болып табылады, бірақ біреуі барлық катализаторларды біріктіреді – уытты шығарындыларды тотықтыру үшін ең тиімді құрамдас ретінде 8-топтағы металдарды пайдалану – көміртегі оксиді, күкірт және азот оксиді, сондай-ақ жеңіл көмірсутектер.

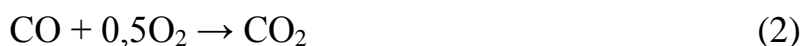
Кесте 2 – СО тотығу бойынша әртүрлі ВПА негізіндегі палладийі бар катализаторларды сынау нәтижесі

Каталитикалық блок	Жүктеме, 1000· сағ ⁻¹	Температура, °С	Конверсия СО, %
Ir/Ru-ВПА-никель (Норильді ГМК)	20	380	18
Pd 0,1 масс. % - ВПА (Карпова ат. НИФХИ)	25	350	98
Pd 0,1 масс. % - ВПА - Al ₂ O ₃ (НЦ ПМ)	40	320	99,9

1.5 Өнеркәсіптік газдардағы уытты шығарындыларды бейтараптандыру

Дизельді қозғалтқыштарда СО газдары басқа уытты газдардың бөлінуінен асатын мөлшерде бөлінеді (5 көл.%). Бұл жағдай қозғалтқыштың жұмысы кезінде қоршаған ортаның ластануына көп зиянын келтіретінін көрсетеді. Атмосфераға түскен кезде ауамен аз концентрацияға (шамамен 1-2%) дейін сұйылатынына қарамастан, дизельді қозғалтқыш газдарын тазарту жалпы экологиялық жағдайды жақсарту бойынша маңызды міндет болып табылады.

Көміртегі монооксидінің тотығу реакциясы теңдеу (2) бойынша өтеді:



Каталитикалық тотығу кезінде реакция бос энергияның айтарлықтай азаюымен бірге жүреді және сондықтан қайтымсыз процесс болып табылады [30].

СО тотығуы екі түрлі механизмі бойынша өтуі мүмкін: Ридила (соққы) және Ленгмюра-Хиншелвуд (адсорбциялық). Бірінші жағдайда молекуланың соққы механизмі бойынша адсорбирлемей, адсорбирленген молекуламен немесе атоммен тікелей газ сатысымен өзара әрекеттеседі. Тәжірибе кезінде СО молекуласы қатты соққы арқылы СО бетін толтыратын адсорбцияланған

оттегінің қабаты арқылы өтеді. Мұндай механизм бойынша реакция кинетикасы тікелей тәуелділіктермен сипатталады, мұнда көміртегі оксиді қысымы негізгі мәннің шамасына ие болады.

Басқа жағдайда тотығу бетінде адсорбирленген оттегі атомдарының қатысуымен өтеді. Каталитикалық тотығуды сипаттайтын кинетиканы есептеу үшін парциалды қысым, адсорбциялық коэффициенттер және адсорбция жылуы сияқты шамалар қолданылады. Үдерісті сипаттайтын сипаттамалар арасында реакция құрамдастарының адсорбция жылуының көлеміне ерекшеленетін белсендірудің шынайы және көрінетін энергиясын бөліп көрсетуге болады [31].

Стандартты саты шеңберінде механизм келесі теңдеулермен (3, 4, 5) сипатталады:



Сондай-ақ, осы жағдайда адсорбция сатысының 3 нұсқасы болуы мүмкін:

- CO және O₂ молекулалары белсенді орталықтардың тіркелген санында адсорбция кезінде өзара бәсекелеседі (бәсекелі адсорбция);
- CO және O₂ молекулалары әртүрлі үлгідегі орталықтарда адсорбцияланады, беті бойынша ретсіз (тәуелсіз адсорбция);
- бір мезгілде тәуелсіз және бәсекелі адсорбция [32].

Асыл металдардағы CO тотығу бойынша тәжірибелерде каталитикалық бетінде адсорбцияланған, сондай-ақ беткі қабаттарда және катализатор көлемінде орналасқан оттегінің бірнеше түрі тіркелген. Мұндай гетерогенді жүйелерде реакция жылдамдығының тербелісі катализатор бетінің тотығуының баяу қайтымды үрдісімен байланысты болуы мүмкін. Хемосорбирленген оттегі оксидін қалыптастыра отырып, бетіне кіре алады. Тотыққан беттің төменгі каталитикалық белсенділігі бар. Беттік қалпына келтіру металл оксиді мен адсорбцияланған CO арасындағы реакцияның нәтижесінде болады. Сонымен қатар, катализатор бетінің біртектілігі реакцияның ағуына әсер ететінін атап өту керек және > 25% кезінде біртекті емес алаңның беті оттегімен уланбайды [33].

1.6 Әдебиеттік шолу бойынша талдау

Өнеркәсіптік кәсіпорындардың шығарындыларын және автокөліктің пайдаланылған газдарын залалсыздандыру өзекті және маңызды мәселе болып табылады.

Ұсынылған әдебиеттік шолу бөлімінде өнеркәсіптік газ шығарындыларының тазарту әдістеріне жалпы сипаттама беріліп, оларға жалпы шолу жасалды.

Өнеркәсіптік газдарды кәдеге жарату үшін оның қандай құрамдастардан және бөлшектерден тұратынын білу маңызды. Осыған байланысты уытты газдарға кішкене шолу жасалынды және бұл газдардың қоршаған ортаға және адам ағзасына әсері бойынша талдау жүргізілді.

Газдардың құрамдастарымен танысқаннан кейін улы газдарды кәдеге жарату әдістерінің түрлері баяндалды. Бұл әдістерге адсорбциялық, каталикалық, абсорбциялық, биохимиялық және термиялық тәсілдері жатты және олар жеке аталып өтті.

Барлық әдістері сипатталған соң, өнеркәсіптік газдарды тазартулық маңызды әдісі, каталикалық кәдеге жарату әдісіне толық сипаттама берілді. Осыған байланысты орындалған жұмыстың мақсаты бойынша - блокты тасымалдағыштағы жаңа буындағы катализаторлардың синтезін дайындау және оларды өнеркәсіптік кәсіпорындардың түтін шығарындыларын және улы құрамдастарын терең тотығу үрдістерінде сынау болып табылады. Осы мақсатқа жету үшін келесі жұмыстар жүргізілу қажет:

- катализаторларды дайындау;
- метан мен пропанның тотығуы үрдісінде металл блоктық тасымалдағыштардың зертханалық үлгілерін сынау;
- Екінші тасымалдағыштың морфологиясы мен текстуралық сипаттамаларын зерттеу;
- метан мен пропанның толық тотығу үрдістеріндегі блоктық катализаторларды сынау;
- катализаторлардың зертханалық үлгілерін СО-дан, көмірсутектерден кешенді тазарту реакциясына церий қосу арқылы екінші тасымалдағышта сынау.

2 Зерттеу жүргізудің әдістері мен әдістемелері

2.1. Бастапқы материалдар мен зерттеу нысандарының сипаттамасы

Автокөліктің зиянды қалдықтарын залалсыздандыру үшін каталитикалық жүйелер Д. В. Сокольский атындағы отын, катализ және электрохимия институтында әзірленген әдістеме бойынша дайындалды.

3-кестеде каталитикалық жүйелерді дайындау үшін пайдаланылған Реактивтердің түрлері, МЕСТ және маркалары келтірілген.

Кесте 3 – Бастапқы шикізаттың сипаттамасы

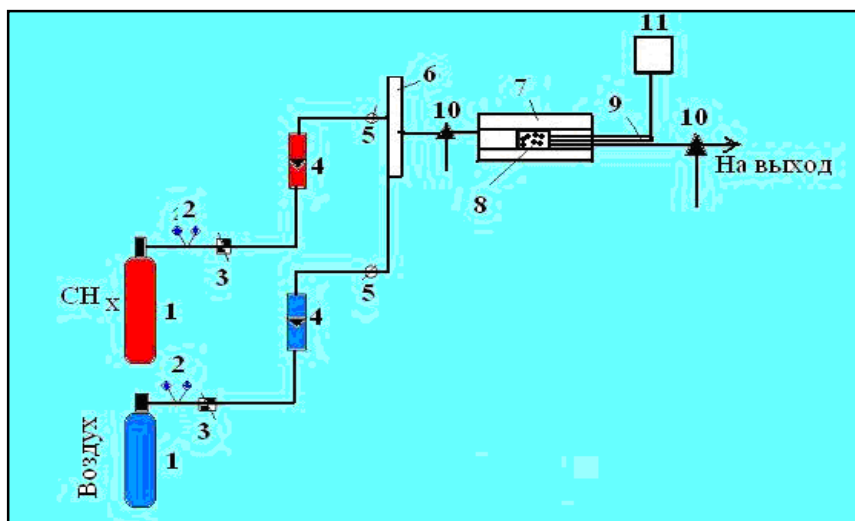
№	Құрамдастардың атауы	Химическая формула	МЕСТ	Қосымша
1	Тот баспайтын болат	Темір-хром-алюминий қорытпасы	МЕСТ 10994-75	X15Ю5 маркасы қалыңдығы 0,05 мм
2	Бемит (алюминий гидроксиді)	γ -AlO(OH)		
3	Алюминий нитраты	$Al(NO_3)_3$	МЕСТ 3757-75	«Т»
4	Церий нитраты	$Ce(NO_3)_4$	ТШ.6-09 -4081-84	«Т»
5	Платина қосылысы	Платинохлорды сутегі қышқылы	ТШ 6-09-2026-87	«Т»
6	Палладий қосылысы	Хлорлы палладий	ТШ 6-09-1905-89	«Т»
7	Никель қосылысы	Никель нитраты	ТШ 6-09-1925-88	«Т»
8	Кобальт қосылысы	Кобальт нитраты	ТШ 6-09-1921-87	«Т»
9	Азот қышқылы	HNO_3	МЕСТ 4461-77	«ХТ»
10	Сода	Na_2CO_3	МЕСТ. 4201-66	«ХТ»
11	Этил спирті	C_2H_5OH		«Техникалық спирт»
12	Изопропил спирті	C_3H_7OH	МЕСТ 2632009002077 87-02	«ХТ»
13	Су	H_2O		дистиллят

2.2 Тәжірибелік зерттеулер әдістемесі

2.2.1 Каталитикалық қондырғының сызба нұсқасы

Зиянды шығарындылардың қиын қышқылданатын құрамдастарының терең тотығу үрдістерінде әзірленген катализаторларда сынау жүргізілді: үрдістің технологиялық параметрлерінің өзгеруі кезінде метан және пропан-

бутан. Катализаторлар катализатор қабатының оңтайландырылған параметрлері бар интегралды типті құбырлы реакторы бар ағынды каталитикалық қондырғыда сыналды (1-сурет).



1 – газды баллон; 2 – манометр; 3 – жұқа реттеу вентилі; 4 – ротаметр; 5 – кран; 6 – араластырғыш; 7 – жылыту жүйесі; 8 – катализатор; 9 – термопара; 10 – катализаторға дейінгі және одан кейінгі сынамаларды іріктеу, 11 – КСП-3

Сурет 1. Көмірсутектерді ауа оттегімен толық тотықтырудың каталитикалық қондырғысы

Реактордың диаметрі – 10 мм, катализатордың көлемі - 2см³. Температура катализатордың қабатындағы хром-алюмельді термобарамен өлшенген. Реактор құбырлы пешпен жылытылды, оның температурасы (423-тен 973 К-ге дейін) КСП-3 потенциометрімен эдс бойынша реттелді. реактордың қаптамасында орналасқан термопарлар. Газ қоспасы араластырғышқа баллоннан және желіден Сығылған ауадан көмірсутектерді беру арқылы дайын болды. Қоспадағы көміртегі құрамы 0,5 көл.% құрады. Оттегінің концентрациясы 2-ден 10 көл. %-ға дейін өзгерді.

Бұдан басқа метан мен пропанның терең тотығу реакцияларындағы іріктемелі тәжірибелер Finetec - 4100С (Қытай) ағынды типті қондырғыда 100-ден 500°С-қа дейінгі температурада, 45000 с⁻¹ Көлемді жылдамдықта, метан арақатынасында: ауа = 1:15, пропан:ауа = 1:45 (2-сурет) жүргізілді. Бұдан басқа метан мен пропанның терең тотығу реакцияларындағы іріктемелі тәжірибелер Finetec - 4100С (Қытай) ағынды типті қондырғыда 100-ден 500°С-қа дейінгі температурада, 45000 с⁻¹. Көлемді жылдамдықта, метан арақатынасында: ауа=1:15, пропан:ауа=1:45 (2-сурет) жүргізілді.

Finetec-4100С қондырғысы ағынды реактордан (R-101), жылытумен газ араластырғышынан (M-101), температураны бақылау датчиктерінен (TIC-101-105), қысымды реттеу клапандарынан (PVC-11, 12, 101), газ ағынынан (FIT-11, 12), сондай-ақ конденсатордан (E-101) және сұйық өнімдерге арналған ұстағыштардан (V-102, V-103) тұрады.

Пропан (немесе метан және көміртегі оксиді) және газ ағынын реттеу клапандары (FIT-11, 12) арқылы ауа араластырғышқа (M-101) түседі, онда араластырылады, одан әрі газ ауа қоспасы (H-102) қыздырылады және ыстық күйінде реакторға (R-101) түседі. Реакциялық қоспаны талдауға арналған сынама сынамаларды іріктеу көмегімен реактордан шығар кезде алынады.



Сурет 2. Finetec-4100 ағынды қондырғысы

2.2.2 Физика-химиялық әдістермен зерттеу объектілерінің сипаттамасы

Се, Р, Mn, Со түрлі модификаторлары бар алюминий оксиді негізіндегі ұнтақ үлгілердің дифрактограммасы ДРОН-4-0.7 (Ресей) жалпы мақсаттағы дифрактометрге жазылды. Препарат ұнтақтан сығылған таблетка түрінде болды. Диаметрі ~ 25 мм шыны шеңбер вазелин таспасымен майланады. Жоғарыда біркелкі қабатпен үлгі ұнтағын (<100 мг) жағады. Ұнтақ шыны таспаға салып, оны сәл шайқап, біртіндеп қысымды арттыра отырып, ұнтақты тегістейді және оны қысады. Алынған препарат таспаға шыны кюветке бекітіледі және үлгінің беті кюветтің каемкасына параллель болу үшін шыны таспасымен жоғарыдан қысады. Кюветті ұстаушыға бұрап қояды, соның нәтижесінде ағытылып кеткен гониометрде үлгінің беті фокустау жазықтығымен біріктіріледі. Препаратта қысу есебінен жабысу жазықтығы немесе кристаллдардың қырлары бойынша құрылым пайда болуы мүмкін.

БЭТ әдісі. Үлгілердің үлес беті мен кеуектілігін Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісіне сәйкес физикалық адсорбцияланған газдың мөлшерін өлшеу арқылы Accusorb (Micromeritics, АҚШ) талдаушының көмегімен өлшенді. Зерттелетін үлгілер вакуумда 60°C температурада 4 сағат бойы алдын ала газсыздандырылды, содан кейін адсорбция изотермасы алынды. Адсорбат ретінде азот қолданылды. Есептеулер талдаушының бағдарламалық қамтамасыз ету көмегімен жүргізілді.

Сканерлейтін электрондық микроскопия (СЭМ). СЭМ үлгілердің суреттері JSM-6610 LV («JEOL» Ltd., Япония) электрондық микроскоппен алынды, 15-20 kV жылдамдату кернеуінде.

Жарық түсіретін электрондық микроскопия (ЖЭМ). Катализаторлардың электронды-микроскопиялық сипаттамалары 75 kV жылдамдату кернеуінде және 24000-120000 ұлғаюында ЭМК-125к (Украина) микроскопында алынды. Үлгілер микродифракцияны қолдануымен бір сатылы көшірме әдісімен дайындалды. Көмір көшірмелері ВЭП-5 (вакуумдық әмбебап посты) қондырғысында шашыратылды. Алдын ала дайындалған жабынды шыныға жұқа қабатпен ұнтаққа оралған үлгі салынады. ВЭП-5 қондырғысында жартылай мөлдір қабырғаға дейін көмірдің жұқа қабаты тозаңданады. Содан кейін шынының шеті алюмосиликаттарды оңай ерітетін және біртіндеп тереңдететін HF қышқылы бар ыдысқа түсіріледі.

Беттік керілу көмір таспасын (көшірмені) ұстайды, ал тасымалдаушының бөлшектері мен жабынды шыны қышқылда ериді. Бір тәуліктен кейін көмір таспасы платина ілмегінің көмегімен шығарылады және қышқылдан жуу үшін тазартылған суы бар ыдысқа көшіріледі. Бұдан әрі қабықша ЭМ-125к электрондық микроскопында қарау үшін палладийленген торға балқытылады.

2.3 Реакциялық қоспа мен тотығу үрдістерінің өнімдеріне хроматографиялық талдау жүргізу

Талдау изотермиялық режимде жалын-ионизациялық детекторы бар «Хроматэк Кристалл 2000М» газ хроматографында, ZB-1 полярлық фазасы 30 м және ішкі диаметрі 0,53 мм капиллярлы колонканы пайдалана отырып, колонкада 60°C температураны ұстап тұрды, буландыру камерасындағы температура 200°C құрады, тасымалдаушы-газбен гелий қызмет етті, енгізілетін сынама көлемі 1,0 мл болды. Хроматограммада заттардың шығу тәртібі жеке заттар бойынша сәйкестендірілді.

2.4 Өлшеу нәтижелерінің дәлдігін бағалау

Өлшеу нәтижелерінің дәлдігі [34-37] келесі (6) өрнектен стандартты ауытқудың (δ) көмегімен бағаланды:

$$\delta = \sqrt{\frac{1 - 1^{\sum N} (x_i^2) - (1 - 1^{\sum N} (x_i)^2 / n)}{n-1}} \quad (6)$$

мұндағы n -өлшеу саны; X – анықталатын шаманың орташа арифметикалық мәні.

Одан кейін сенімді интервал ($X-DX$, $X+DX$) анықталды, онда белгілі бір ықтималдықпен, сенімділік дәрежесімен (P) өлшенетін шаманың шынайы мәні (X_0) болады.

ΔX мәні мынадай формула (7) бойынша есептелген:

$$\Delta \bar{X} = \frac{\delta}{\sqrt{n}} t(P, n - 1) \quad (7)$$

$\Delta(P, n-1)$ – Стьюденттің бөлінуінен анықталатын түзету коэффициенті.

Өлшенетін шаманың шынайы мәні келесі (8) шектерде жатыр:

$$\left(\bar{X} - \frac{\delta}{\sqrt{n}} t \right) < X_0 < \left(\bar{X} + \frac{\delta}{\sqrt{n}} t \right) \quad (8)$$

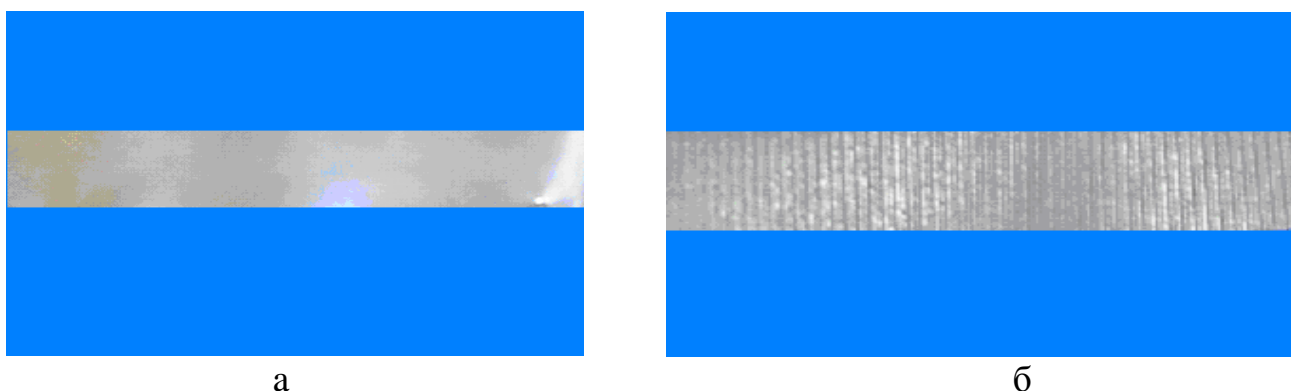
$t(P, n-1)$ түзету коэффициенттері P мен N өлшеу санына байланысты [34] келтірілген. Әдетте сенімділік деңгейі 95-99% жеткілікті (сенімді ықтималдық) болады [37].

3 Зерттеудің негізгі нәтижелері және оларды талдау

3.1 Катализаторларды дайындау

Блокты металл тасымалдағышта катализаторды дайындау үшін бір технологиялық цикл үшін тасымалдаушының меншікті бетінің жоғары мөлшерін және жағылатын асыл металдардың дисперсиялығын қамтамасыз ететін сапалы жабын алуға мүмкіндік беретін белгілі бір химиялық құрамның суспензиясы пайдаланылады. Термоөңдеу кезінде оксидке өтетін суспензияға тікелей тиісті нитрат түрінде белгілі бір құрамды тұрақтандыратын қоспалар қосылады. Қоспаны енгізу технологиялық үрдіс уақытының қысқаруына әкеледі.

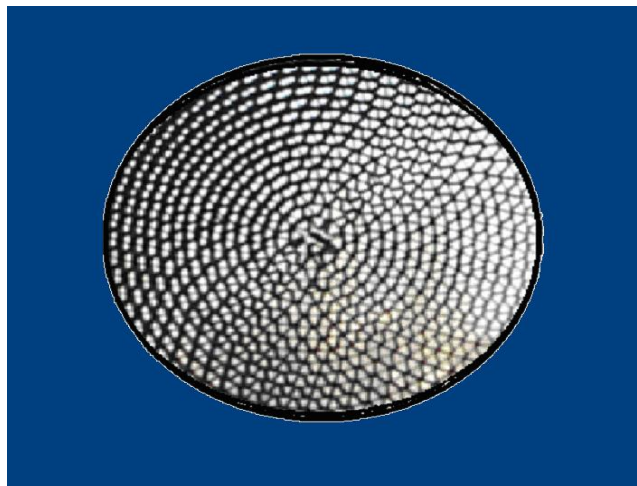
Тасымалдағышты дайындау үшін қалыңдығы 50 мкм ыстыққа төзімді жұқалтыр қолданылады. Жұқалтырдың беті қатты тұнбалары жоқ коррозияға қарсы тез ұшатын майлармен майланады. Жұқалтыр гофрирлеуге арналған қондырғыға тігінен орналастырылады, гофрирлеу диаметрі 50 мм және ұзындығы 250 мм білікшелердің көмегімен жүзеге асырылады. Таспа білікшелердің ортасында бағыттаушы жақтаулардың көмегімен ұсталады. Содан кейін гофрирленген және тегіс таспалардың ұштары бір-біріне дәнекерлеу қажет, содан кейін оларды диаметрі 220 мм цилиндрлік блокқа орайды. 3-суретте тегіс және гофрирленген фольганың үлгілері көрсетілген.



Сурет 3. Тегіс жұқалтыр (50 мкм) - а және гофрирленген жұқалтыр - б

Жұқалтырдың ұштары түйіспелі дәнекерлеу арқылы цилиндрлік блоктарға кесіледі және дәнекерленеді. 1см²-де 45 каналы бар дайын блокты тасымалдағыш одан әрі майлау материалдарын буландыру үшін электр пешіне орналастырылады. Блоктардың сыртқы түрі тегіс қара сұр түсті, күйдірілмеген және бастапқы пішіні бұзылусыз болуы тиіс (4-сурет).

Термоөңделген блоктар екінші тасымалдағышты жағу аймағына жіберіледі. Екінші тасымалдаушы-алюминий тұздары бар, рН үш параметрі, тұтқырлығы және қатты фазаның құрамы бойынша бақыланатын суспензия болып табылады.



Сурет 4. Блокты металл тасымалдағышы

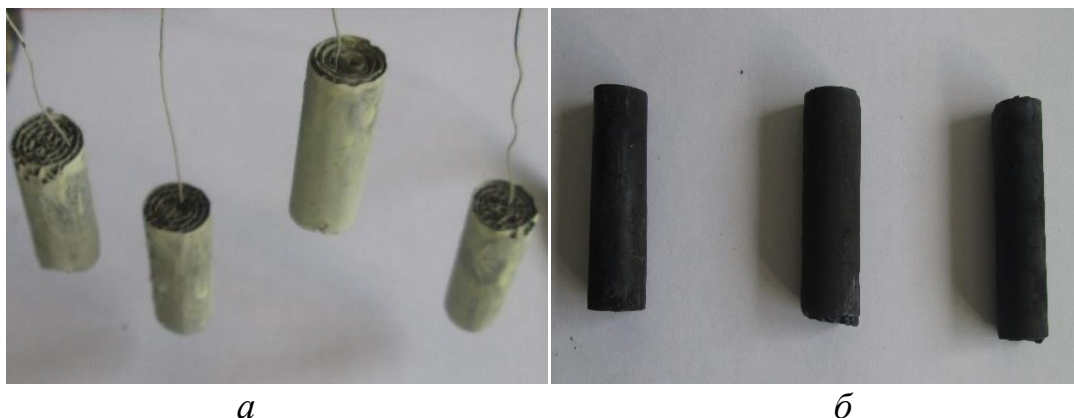
Металл блокты тасымалдағыштар толығымен ауа көпіршіктерін бөлінуі тоқтағанға дейін суспензияға батырылады, содан кейін артық суспензия шығарылатын центрифугаға салады. Осыдан кейін суспензия сіңірілген блокты тасымалдағыштар 2 сағаттық кептіру үшін электр пешіне орналастырылады және 150°C дейін қыздырылады. Содан кейін пештің температурасын 600°C дейін ұлғайтады, оны 4 сағат бойы ұстайды, бұл ретте суспензияға кіретін тұздардың ыдырауы және алюминий оксидінің қажетті құрылымының қалыптасуы орын алады. Екінші тасымалдағыштың саны таразы әдісімен бақыланады, қажет болған жағдайда екінші тасымалдағышты салу үрдісі қайталанады. Екіншілік тасымалдағыштың метал жұқалтырдың жоғары адгезиялық қабілеті бар. Дайындалған тасымалдаушыға тұздардың су ерітінділерінен сіңіру жолымен өнеркәсіптік металдар (ылғал сыйымдылығы бойынша) салынады. Одан әрі блоктар 600°C кезінде 4 сағат бойы кептіріледі және қызады.

Катализатордың бетін ұлғайту үшін термотұрақтандырғыш қоспалары бар алюминийдің коллоидты оксидінің негізінде екіншілік тасымалдағышты дайындау технологиясы әзірленді. «CentrifugeCM-6M» центрифугасын қолдана отырып, блокты тасымалдағыштың арналарынан суспензияның артығын алып тастау және екіншілік тасымалдағышты жағу шарттары пысықталды. Блоктың арналарынан екіншілік тасымалдағыштың суспензиясының артығын жою үшін центрифуганың қажетті айналу жылдамдығы 600 айн/мин, айналу ұзақтығы – 2 мин.

Асыл металдарды жағу сутегімен қалпына келтіру үшін электр пештері орналасқан жер аймағында жүргізіледі. Бұл пештер герметизацияланған болып келеді, кептіру, сутекті өңдеу және салқындату үшін пайдаланылады. Ерітінді оның берілген мөлшерін, мысалы, платинохлорлы сутегі қышқылын, хлорлы палладийді, никель нитратын немесе дистилденген сумен кобальт нитратын араластыру жолымен сіңіру алдында тікелей жасалады.

Жарылғыш қоспасының пайда болуын болдырмау үшін кептіргіш пеште кептіргеннен кейін азотпен баллон арқылы үрленеді. Блоктың аспасы оның ылғал сыйымдылығы болып табылады. Ылғал сыйымдылығы бойынша металл тұздарының қажетті мөлшері есептелді. Алдын ала өлшенген блоктар

ацетат немесе метал формиаты ерітіндісіне батырылды, блоктар арналарының арасында артық ерітіндіден сәл шайқалды, содан кейін кептіргіш пешінде 2 сағат бойы 150°C кезінде кептірілді, содан кейін олар электр пешінде 600°C температурада 2 сағат бойы қыздырылды (5-сурет).



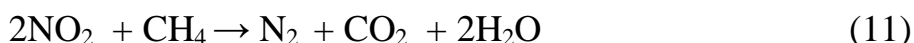
а – екінші тасымалдағышпен сіңірілген блок; б – дайын нейтрализатор

Сурет 5. Зертханалық үлгілер

Бұл ретте металдар тұздары блокты тасымалдағыштардың бетінде металл оксидтерінің пайда болуымен ыдырайды. Блоктар массалардың әртүрлілігі бойынша жағылғанға дейін және жағылғаннан кейін металдың концентрациясы анықталды. Pt катализаторының концентрациясы 0,01-ден 0,1 %-ға дейін, ал Pd катализаторының концентрациясы 0,1-ден 0,2 %-ға дейін түрленеді.

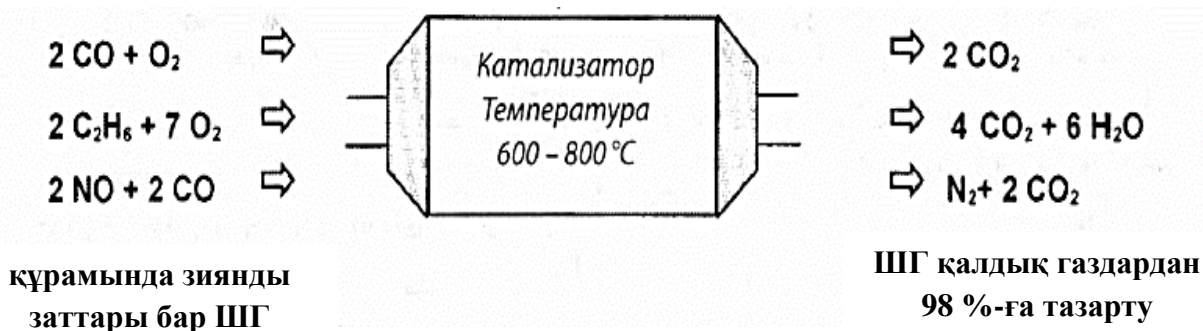
3.2 Метан мен пропанның тотығуы үрдісінде металл блокты тасымалдағыштардың зертханалық үлгілерін сынау

Катализаторда зиянды шығарындыларды каталитикалық бейтараптандыру үрдісінде органикалық заттардың көмірқышқыл газына және суға дейін тотығуы, көмірқышқыл газына дейін көміртегі монооксидінің тотығуы, күкірт диоксидінің шамамен 300°C температурада күкірт диоксидінің тотығуы, сондай-ақ азот оксидтерін қарапайым азотқа дейін қалпына келтіру жүреді. Бұл үрдістер келесі (9,10,11) теңдеулерде келтірілген.



Блокты катализаторларда автокөліктің пайдаланылған газдарының уытты құрамдастарын және өнеркәсіптік кәсіпорындардың қалдық газдарын келесі реакциялар жолымен бейтараптандыру жүзеге асырылады (6-сурет).

Жұмыс қоспасының жануы кезінде адам денсаулығына зиянды жану өнімдері, атап айтқанда, көміртекті тотығы (CO), түрлі көмірсутектер (CH) және азот тотықтары (NO_x) пайда болады. Бұл заттар жалпы шығарындының тек 1%-ын құраса да (қалғандары-азот, көміртегінің қос тотығы және су буы), олар өте зиянды және бейтараптандыруды талап етеді. Зиянды шығарылымдармен күресудің бірнеше жолы бар – мысалы, қозғалтқыш жұмыс істейтін қоспаның түюі немесе шығарынды рециркуляциясы – бірақ олардың бірде-біреуі каталитикалық бейтараптандырғышпен тиімділік бойынша салыстырылмайды.



Сурет 6. Катализатордағы шығатын газдардың уытты компоненттерінің химиялық түрлендіруі

3.3 Екіншілік тасымалдағыштың морфологиясы мен құрылымдық сипаттамаларын зерттеу

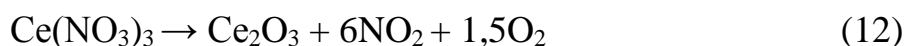
Әдеби шолудан белсенді құрамдастар ретінде тотығудың әртүрлі дәрежелерін көрсете алатын асыл және өтпелі металдар бар каталитикалық жүйелер; сондай - ақ «шоғырландыратын оттегі», мысалы – күйдіруге берілетін қоспаның құрамына байланысты оттегіні қайта жұтуға/бөлуге мүмкіндік беретін церий оксиді (CeO₂). Құрамында церий бар тасымалдаушылар беттің ерекше қасиеттерінің арқасында белсенді құрамдасының біркелкі таралуын қамтамасыз етеді, сондай-ақ алюминий оксидіне қарағанда өзінің каталитикалық белсенділігін көрсетеді. Сондықтан екіншілік тасымалдаушы ретінде алюминий оксиді де, церий оксиді де қолданылды.

Келтірілген катализаторлар үшін маңызды параметрлердің бірі әр түрлі факторлар әсер ететін тасымалдағыштың морфологиясы болып табылады (бастапқы материалдың табиғаты, әр түрлі технологиялық өңдеулердің әсерінен өзгерулер, жағылатын белсенді құрамдастардың әсері, үлгілерді дайындау шарттары). Осыған байланысты біз осы параметрлердің жер бетіне және тасымалдағыштардың кеуектілігіне әсері бойынша зерттеулер кешенін жүргіздік.

Тасымалдаушылардың үстіңгі бетінің ауданы Accusorb (Micromeritics, АҚШ) сериялы аспапта зерттелетін үлгімен және беті белгілі меншікті ауданы

бар материалдың стандартты үлгісімен сорбцияланатын адсорбаттың - газ көлемін салыстыру арқылы талданды (жылу десорбциясы әдісімен). Адсорбат ретінде азот қолданылды. Беттің меншікті ауданын анықтау БЭТ нүктелік әдісі бойынша жүргізілді.

Екіншілік тасымалдағыштың құрылымдық сипаттамасы мен морфологиясын сканерлік электрондық микроскопия әдісімен JSM-6610 LV («JEOL» Ltd., Япония). Екіншілік тасымалдағыш үшін алюминий оксидтері мен церий қолданылды. Алюминий оксиді $AlO(OH)$ бемитінен алынған, ал Al-Ce-тасымалдағыш бемит пен церий нитраты (20% CeO_2 Al_2O_3 -не) $500^\circ C$ кезінде алынды. Қыздыру үрдісінде келесі реакциялар (12,13) жүргізілді:



Үлгілердің үлес беті мен пораларының жалпы көлемін өлшеу церий қоспалары тасушының үлес беті мен пораларының көлеміне елеулі әсер етпейтінін көрсетті (4-кесте). Беті 237,98-ден 218,55 m^2/g -ға дейін азаяды. Бұл ретте пора көлемінің 0,369-дан 0,252 ml/g -ға дейін айтарлықтай азаюы байқалады.

Кесте 4 – Екіншілік тасымалдағыш үлгілеріндегі мөлшерлер бойынша пораларды бөлу

№	Тасымалдағыштың үлгісі	Параметрлері					
		$S_w, (m^2/g)$		$V_{ADSmax}, (мл/г)$		$V_{ист.} (мл/г)$	
1	Al_2O_3	237,98	121,90*	236,49	126,95*	0,369	0,198*
2	Al-Ce	218,55	168,99*	161,85	167,19	0,252	0,261*
3	Сіңірілген 20% $Al(NO_3)_3$ Al-Ce	175,22		136,09		0,212	

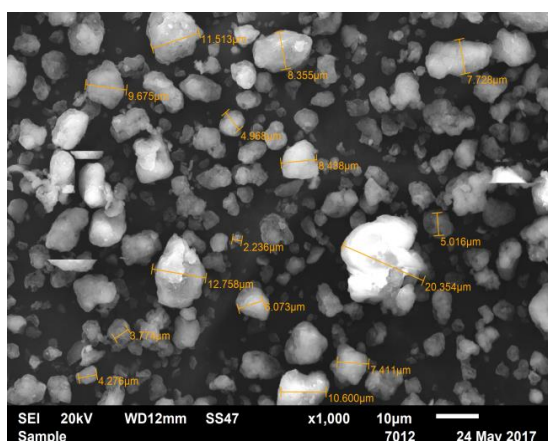
Әледқайда аз дәрежеде Al-Ce үлгісінде үлес бетінің төмендеуі және поралар көлемінің азаюы 20% Al $(NO_3)_3$ сіңіру кезінде орын алады, шамасы, тасымалдағыш бетінің біршама азаюы алюминий тотығы қабатымен қосымша жабудың есебінен беттің азаюымен емес, ауада $500^\circ C$ қайта қызуымен байланысты.

Тасымалдаушының ұзақ уақыт бойы жұмыс істеуін имитациялау және әр түрлі қоспалардың әсерін зерттеу үшін тасымалдаушылардың үлгілері $850^\circ C$ температурада $\tau=1,5$ сағат кезінде термиялық өңдеуге ұшырады.

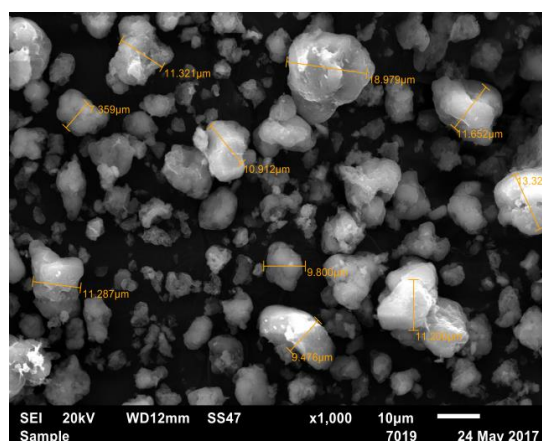
4-кестенің деректерінен қарағанда, ең үлкен беті мен көлемін Al-Ce тасымалдағышы сақтайды, ал ең аз бетін алюминий нитраты тасымалдағышы сақтайды.

Сканерлейтін электрондық микроскопияның деректері бойынша тасымалдағыштың бастапқы үлгілері төртбұрышқа жақын морфологиясы бар таспалар болып табылады (7, 8-суреттер). Al тасымалдағышының церий оксидімен модификациясы бөлшектердің пішіні мен өлшемінің өзгеруіне

ықпал етеді, ол, бәлкім, үлкен түзілімдерге жабысатын жақсы кристалданған торлардың пайда болуына байланысты – агломераттар болып табылады.



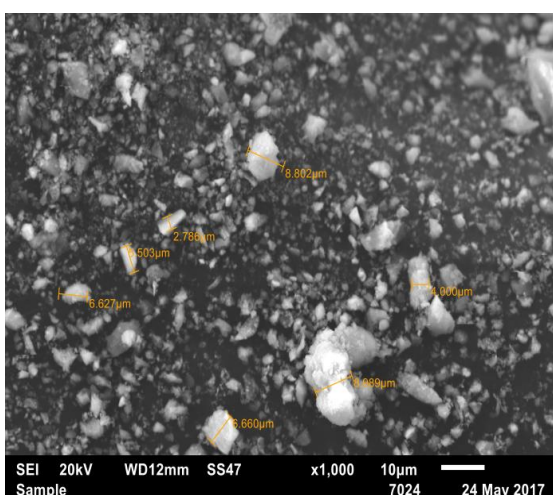
a



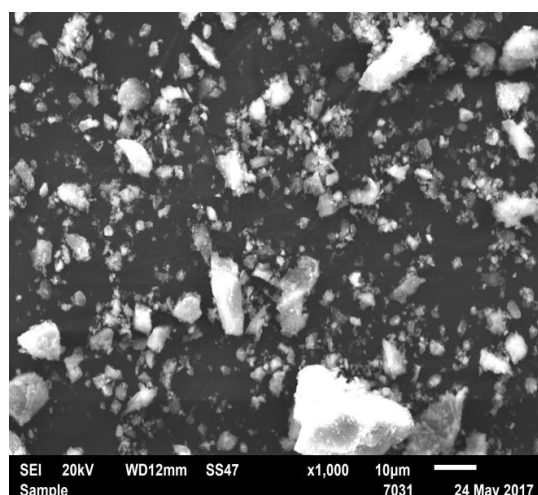
б

a – 500°C кезінде қыздырылған; *б* – 850°C кезінде қыздырылған

Сурет 7. Al₂O₃ электронды микрофотографиялар



a



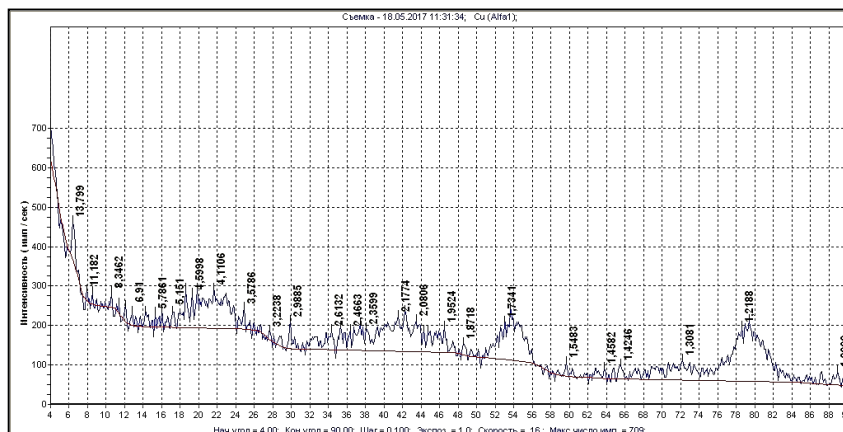
б

a – 500°C кезінде қыздырылған; *б* – 850 °C кезінде қыздырылған.

Сурет 8. Al-Ce электронды микрофотографиялар

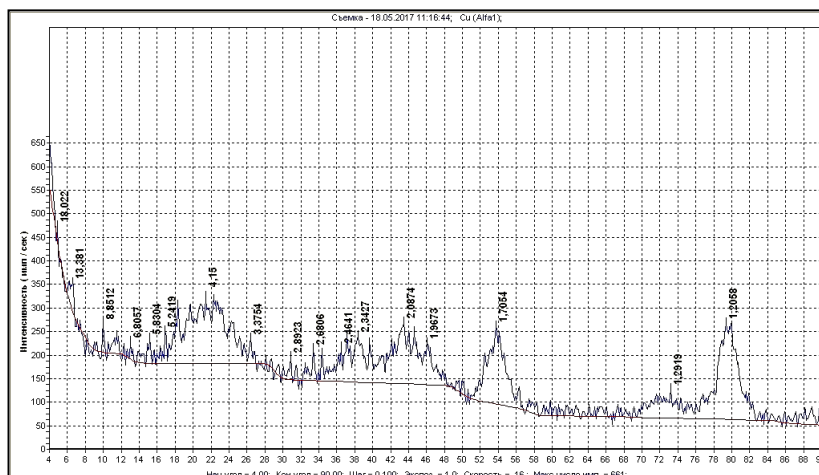
Үлгілердің фазалық құрамы CuK α сәулеленуде ДРОН-4-0.7 (Ресей) жалпы мақсаттағы рентгендік дифрактометрді пайдалана отырып рентгендік-фазалық талдау (РФТ) әдісімен бақыланды.

Рентгенофазалық талдау мәліметтеріне сәйкес, 500 және 850°C кезінде ауада қыздыру арқылы бемиттен алынған алюминий оксидінің үлгілерінің дифрактограммаларында 4,6; 2,40; 1,98; 1,40 кезінде рефлексстермен кең дифракциялық максимумдар байқалады, γ -алюминий оксидіне тән (JCPDS 10-425) (9, 10-сурет).



Сурет 9. 500°C кезінде ауада қыздырумен бемиттен алынған алюминий оксидінің дифрактограммасы

Бұл ретте 850°C кезінде қыздырылған үлгіде дифракциялық бірнеше максимумдар пайда болды және бұл үлгіде алюминий оксидінің үлкен кристалдары көрсетіледі.



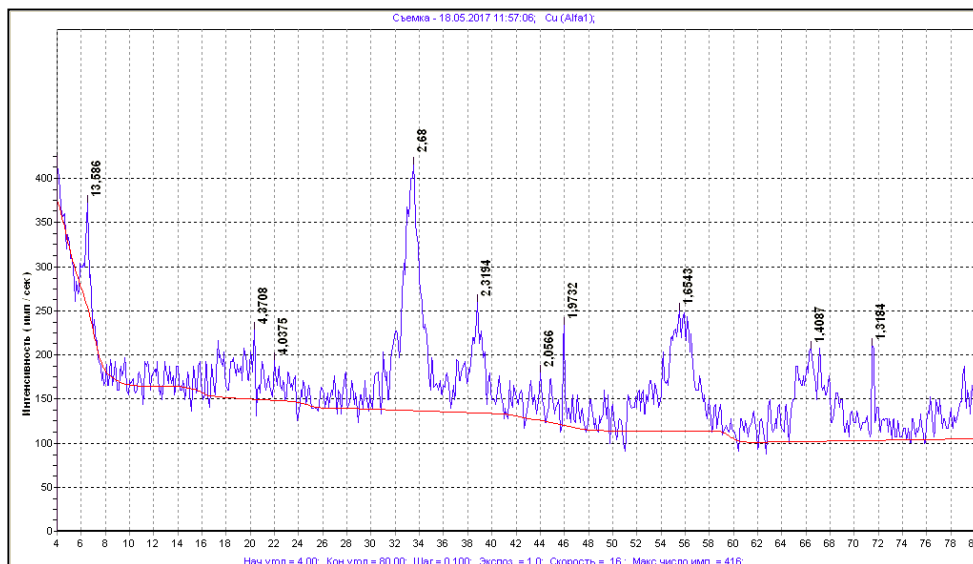
Сурет 10. 850°C кезінде ауада қыздыру арқылы бемиттен алынған алюминий оксидінің дифрактограммасы

Бұл деректер үлгіні қыздыру температурасының ұлғаюымен азайтылатын бетті анықтау нәтижелерімен келісіледі (4-кесте).

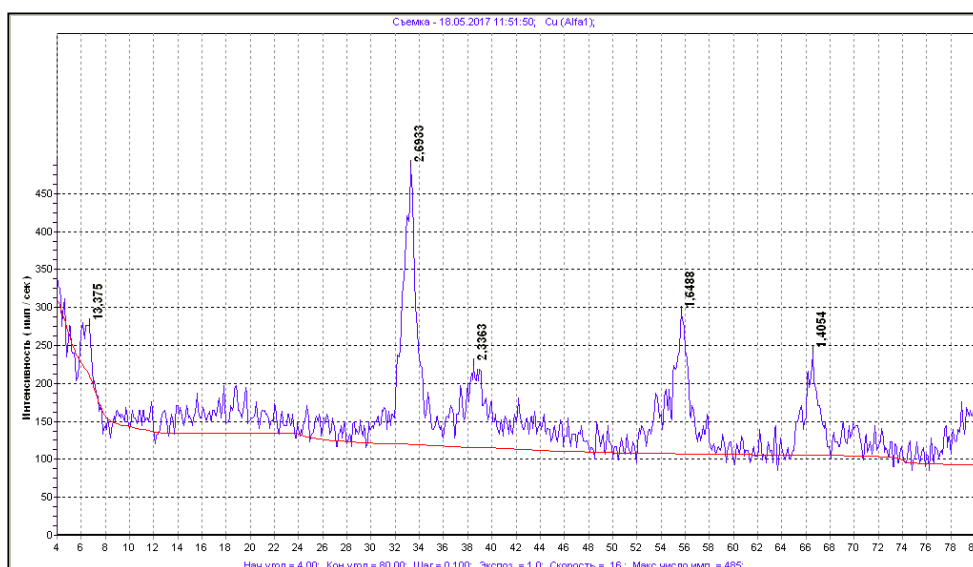
Осы қарқынды рефлекстер аясында тасымалдаушы рефлекстер аз қарқынды (11, 12-сурет), бұл алюминий оксидінің жоғары дисперсиялығымен және оның рентгеноаморфтылығымен байланысты.

Бемит пен нитраттың бірге ыдырауы кезінде церий 500 және 850°C температура кезінде рентгенограммаларда 3,12; 2,71; 1,91; 1,63 Å CeO_2 (JCPDS 34-394) қарқынды рефлекстер байқалады.

Айта кету керек, барлық көрсетілген үлгілерде алюминий оксидтерінің жоғары температуралы формаларының пайда болуы байқалмады.



Сурет 11. Бемит пен церий нитратының бірге ыдырауы кезіндегі дифрактограмма 500°C температурада



Сурет 12. Бемит пен церий нитраты бірге ыдыраған кезіндегі дифрактограмма 850°C температурада

3.4 Метан мен пропанның толық тотығу үрдістеріндегі блокты катализаторларды сынау

Алюминий оксидінің негізінде блокты металл катализаторлар дайындалды, белсенді каталитикалық фаза ретінде катализатордың жалпы массасынан 3%-дан 20 %-ға дейінгі мөлшерде никель мен кобальт қолданылды. Дайындалған блокты металл катализаторлары CO, CH₄ және C₃H₈ тотығу реакциясында сыналды.

Катализаторларды зерттеу температурасы 200 °C-тан 500 °C-қа дейінгі аралықпен 50 °C-қа дейінгі аралықпен өзгеріп отырды. Реакция газ қоспасының көлемдік жылдамдығы 36000 сағ⁻¹ кезінде жүргізілді.

Көміртегі монооксидінің тотығуы кезінде блоктық катализаторлар сынағы өткізілді. 100 °С бастап СО толығымен (100%) газ қоспасынан 1,0% ауамен алынып тасталатыны 5-кестеде көрсетілген.

Кесте 5 – Никель-кобальт катализаторларындағы СО тотығуы (көлемдік жылдамдығы 25000 сағ⁻¹)

Үрдістің температурасы, °С	СО-ның улы газдардағы, ppm	
	Катализаторға дейін	Катализатордан кейін
25	0,036	0,035
100	0,034	0,00
250	0,030	0,00
300	0,021	0,00
450	0,014	0,00

Газ фазасында каталитикалық өңдеуге дейін 0,014-0,036 ppm болды, тотығу үрдісінде 100 °С бастап көміртегі оксиді толығымен көмірқышқыл газына айналады. Айналу дәрежесі 100%.

Катализатордың белсенділігін арттыру үшін белсенді фазаға 0,05-0,2% мөлшерде палладий және 5% мөлшерде марганец енгізілді. 6-кестеде ауадағы 1% СО тотығу реакциясында Со, Со+Мn, Ni, Ni+Мn конверсиясының 50 және 100% сынақтарының нәтижелері берілген.

Бұл кестеден көрініп тұрғандай, СО-ның өзгеру дәрежесі өнеркәсіп моторларының құрамынан айтарлықтай өзгереді. СО₂-ге (Т = 95°С кезінде СО₂-ге 100% тотығу) айналдыру үшін ең тиімді катализатор Со+Мn+Pd-0,2 құрамының катализаторы болды. Катализаторларды металдармен промотирлеу азот оксидтерін көмірсутектермен қалпына келтіру реакциясында катализаторлардың белсенділігін айтарлықтай жоғарылататыны анықталды.

Кесте 6 – 50°С (Т₅₀) және 100°С (Т₁₀₀) температуралары кезінде әр түрлі блокты катализаторларда ауаның оттегімен 1% конверсиясы

Каталитикалық жүйе	Т ₅₀	Т ₁₀₀
Со+Pd-0,05	130	150
Со+Pd-0,1	120	135
Со+Pd-0,2	95	110
Со+Мn+Pd-0,05	125	140
Со+Мn +Pd-0,1	115	120
Со+Мn+ Pd-0,2	90	95
Ni+Pd-0,05	135	150
Ni+Pd-0,1	130	135
Ni+Pd-0,2	110	135
Ni+Мn+Pd-0,05	120	130
Ni+Мn +Pd-0,1	110	115
Ni+Мn +Pd-0,2	100	105

7-кестеде ауа қатынасы:пропан 60:20 арқылы пропанның толық тотығу реакциясында блокты металл катализаторларды сынау нәтижелері берілген. Белсенді фазаның құрамы 5 %-дан 20 %-ға дейін өзгерді. № 1 Co-Ni катализаторда (5%) 250-ден 700°C-қа дейінгі температураның өзгеруімен көміртегі диоксидінің шығуы 14,8-ден 37,0 %-ға дейін артады. Белсенді фазаның құрамының ұлғаюымен CO₂ шығуында айқындалған пропанның айналу дәрежесі 100%-ға дейін артады және белсенді фазаның 20% катализаторында көмірқышқыл газының шығуы 300°C кезінде 100 %-ға тең. Демек, катализатордың белсенділігі белсенді металдар құрамының ұлғаюымен өседі.

CO₂-ның жоғары шығымы кезінде жоғары температураларда пропанның толық тотығу үрдісі қарқынды өтеді. Осы блокты металл катализаторлары метанның толық тотығуы реакциясында 150-300°C температура интервалында сыналды және 9:1 ауа:метан қатынасында. Белсенді фазаның құрамы 5%-дан 20%-ға дейін өзгерді. 8-кестеде блоктық металл катализаторларды ауамен қоспадағы метанның толық тотығу реакциясында сынау нәтижелері берілген.

№1 Co-Ni катализаторында (5%) реакция осы температуралық интервалда мүлдем болмайды, катализаторда 10%-дан бастап реакция тек 200°C кезінде ғана басталады, 300°C кезінде CO₂ максималды шығуы 38 %-ға тең. Белсенді фазаның құрамының ұлғаюымен, CO₂ шығуында айқындалған метанның айналу дәрежесі 99,8 %-ға дейін артады. Және белсенді фазаның 20% катализаторында көмірқышқыл газының шығуы 300°C кезінде 100 %-ға тең. Метан үшін, сондай-ақ, пропан үшін катализатордың белсенділігі белсенді металдардың құрамының ұлғаюымен өседі.

Кесте 7 – 250-500°C температура аралығында әртүрлі катализаторларда пропанның толық тотығуы

Катализатор	Ауа қатынасы: пропан	Температура, °C	Шығыс CO ₂
№ 1 Co-Ni (5%)	60 :20	250	14,8 %
	60 :20	300	15,8 %
	60 :20	350	21,2 %
	60:20	400	34,0 %
	60:20	500	37,0 %
№ 2 Co-Ni (10%)	60 :20	200	20,0 %
	60 :20	250	48,0%
	60 :20	300	49,0%
	60 :20	350	76,0 %
№ 3 Co-Ni (15%)	60 :20	200	28,0 %
	60 :20	250	63,0%
	60 :20	300	74,0%
	60 :20	350	89,0 %
№ 4 Co-Ni (20%)	60 :20	200	34,0 %
	60 :20	250	78,0%
	60 :20	300	84,0%
	60 :20	350	100,0 %

CO₂-ның жоғары шығымы кезінде жоғары температураларда пропанның толық тотығу үрдісі қарқынды өтеді.

Осы блокты металл катализаторлары метанның толық тотығуы реакциясында 150-300°C температура интервалында сыналды және 9:1 ауа:метан қатынасында. Белсенді фазаның құрамы 5%-дан 20%-ға дейін өзгерді. 8-кестеде блоктық металл катализаторларды ауамен қоспадағы метанның толық тотығу реакциясында сынау нәтижелері берілген.

№1 Co-Ni катализаторында (5%) реакция осы температуралық интервалда мүлдем болмайды, катализаторда 10%-дан бастап реакция тек 200°C кезінде ғана басталады, 300°C кезінде CO₂ максималды шығуы 38%-ға тең. Белсенді фазаның құрамының ұлғаюымен, CO₂ шығуында айқындалған метанның айналу дәрежесі 99,8%-ға дейін артады. Және белсенді фазаның 20% катализаторында көмірқышқыл газының шығуы 300°C кезінде 100%-ға тең. Метан үшін, сондай-ақ, пропан үшін катализатордың белсенділігі белсенді металдардың құрамының ұлғаюымен өседі.

Метанның толық тотығуы үшін пропанның толық тотығуы секілді, сондай-ақ Co-Ni (20%) құрамының катализаторы да белсенді болып табылады, 150°C температурасының 300°C-қа дейін өсуімен CO₂ шығымы 99,8%-ға дейін артады.

Метанның толық тотығу үрдісінің оңтайлы температурасы 300°C-қа тең температура болып табылады. Осы температурада барлық катализаторларда ең жоғары шығулары байқалады.

Кесте 8 – 150-300°C температуралар аралығында әртүрлі катализаторларда метанның толық тотығуы

Катализатордың номері	Ауа қатынасы:метан	Температура, °C	Шығыс CO ₂
№ 1 Co-Ni	9:1	150	Катализатор белсенді емес
	9:1	200	
	9:1	250	
	9:1	300	
№ 2 Co-Ni (10%)	9:1	150	Реакция жүрмейді
	9:1	200	25,1 %
	9:1	250	35,3 %
	9:1	300	38,0 %
№ 3 Co-Ni (15%)	9:1	150	25,0 %
	9:1	200	52,9 %
	9:1	250	70,0 %
	9:1	300	88,7 %
№ 4 Co-Ni (20%)	9:1	150	33,1 %
	9:1	200	52,7 %
	9:1	250	81,2 %
	9:1	300	99,8 %

Катализаторлардың белсенділігі 200-ден 600°C-қа дейінгі температуралық интервалда анықталды. Катализатор белсенділігінің сипаттамасы (α) CO , келесі теңдеумен (14) анықталады:

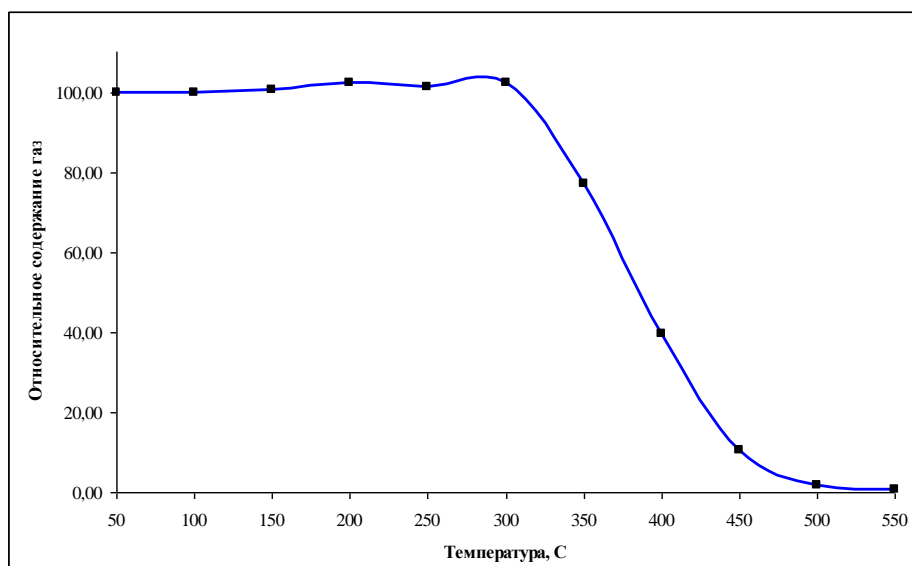
$$\alpha = \frac{C_{\text{баст}} - C_{\text{соң}}}{C_{\text{баст}}} \cdot 100 \% \quad (14)$$

Мұндағы, $C_{\text{баст}}$ және $C_{\text{соң}}$ -сынама көлеміндегі реагенттің бастапқы және соңғы концентрациясы (мысалы, пропан немесе көміртегі тотығы) көрсетілген.

Талдау нәтижелері синтезделген катализаторларды пайдалану, CO құрамын 97%-дан (25°C -та) 0%-ға дейін, CH_x 92%-дан (25°C-та) 4%-ға дейін (300°C-та) төмендететінін көрсетеді.

3.5 Катализаторлардың зертханалық үлгілерін CO -дан, көмірсутектерден кешенді тазарту реакцияларында сынау

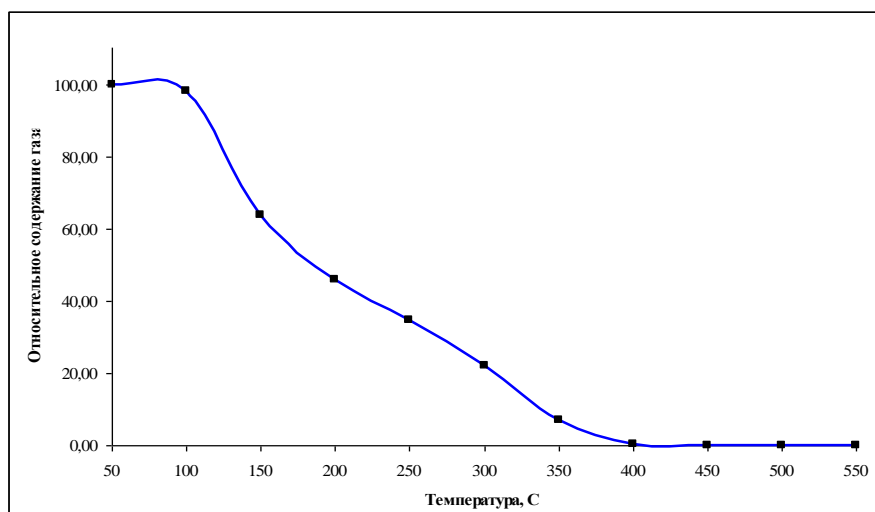
Катализаторлардың белсенділігін анықтау аса қиын тотықтандырылатын газ-метанмен реакцияда жүргізілді. Катализаторлар металл блоктарына екінші тасымалдағыштың (Al_2O_3 , CeO_2 қосумен) жағумен, кейіннен никель мен кобальт негізінде ауыспалы валенттілік металдардың тұздарымен сіңірілген. 13-суретте метанның тотығу кинетикасы көрсетілген, онда метанның құрамы 300°C -тан бастап күрт азаяды, бұл оның CO_2 -ге дейін толық тотығуын көрсетеді.



Сурет 13. Метанның толық тотығуы, жылдамдығы: метан – 14 мл/мин, ауа – 155 мл/мин. катализатордың құрамы: Ni -Co 20%

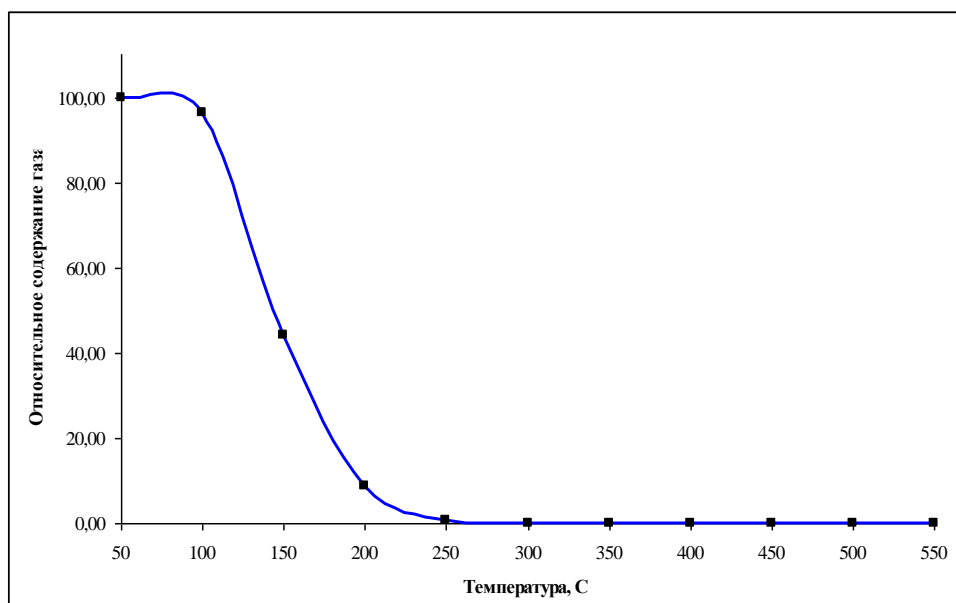
Катализаторлардың белсенділігін арттыру үшін блоктың массасынан 0,1% мөлшерінде асыл металдармен, платинамен немесе палладиймен қосымша промотирлеу жүргізілді. 14-суретте метан платинасын қосумен

100°C кейін баяу тотығады және 400°C-қа метанның толық конверсиясы байқалады.



Сурет 14. Метанның толық тотығуы, жылдамдығы: метан – 14 мл/мин, ауа – 155 мл/мин. Катализатордың құрамы: Ni-Co-20%, Pt-0,1%

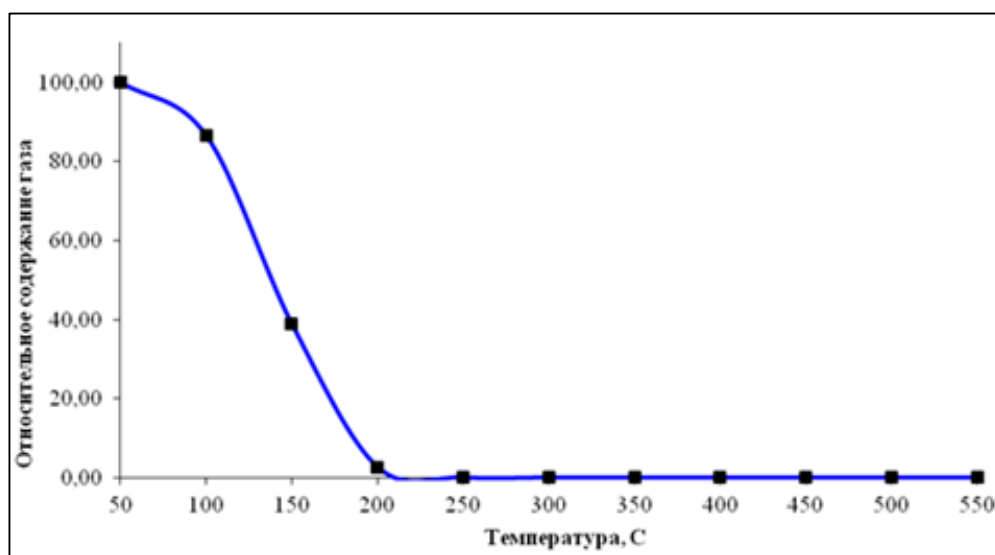
0,1% палладий қосылған кезде (15-сурет) катализатордың белсенділігі платинамен салыстырғанда біршама жоғарылайды. 100°C кейін метан тотығады және 200°C метан толығымен CO₂ дейін тотығады.



Сурет 15. Метанның толық тотығуы, жылдамдығы: метан – 14 мл/мин, ауа – 155 мл/мин. Катализатордың құрамы: Ni-Co-20%, Pd-0,1%

16-суретте пропан мен ауа қатынасында стехиометрияға жақын болған кезде пропанның толық тотығу реакциясында никель-кобальт-палладий катализаторының белсенділігі көрсетілген ($\alpha = 1,16$). Пропанның тотығуы метаннан гөрі біршама жеңіл болады (19 және 18 суреттер). Сонымен 200°C

кезінде пропанның қалдық құрамы 38,82% - ды құрады, осы реакция жағдайында метан үшін 44,29% - ға қарсы.



Сурет 16. Пропанның толық тотығуы, жылдамдығы: пропан – 14 мл/мин, ауа – 155 мл/мин. Катализатордың құрамы: Ni - 2%, Co - 1%, Pd0, 1%

9-Кестеде платина мен палладий қосылған әртүрлі никель-кобальт катализаторларындағы реакцияның әр түрлі температураларында газ қоспасындағы метанның салыстырмалы құрамы бойынша деректер берілген.

Кесте 9 – Реакцияның әр түрлі температураларында газ қоспасындағы метанның салыстырмалы құрамы

Температура	Ni-Co	Ni-Co-Pt	Ni-Co-Pd
50°C	-	100,00	100,00
100°C	100,00	98,03	98,80
150°C	100,66	63,90	99,36
200°C	102,28	45,78	98,51
250°C	101,08	34,63	75,73
300°C	102,44	22,08	45,60
350°C	77,07	6,95	21,55
400°C	39,63	0,42	4,19
450°C	10,50	0,00	0,00
500°C	1,70	0,00	0,00
550°C	0,58	0,00	0,00

Асыл металдарды енгізбестен катализаторда тіпті 550°C кезінде де газдалмаған метанның қалдық құрамы анықталады, ал 400°C кезінде платина немесе палладий қосылған катализаторларда метан жоқ (9-кесте).

3.6 Құрамында күкіртті бар қосылыстармен катализаторлардың улану дәрежесін анықтау

Жұмыс тақырыбы – өнеркәсіптік газ шығарындыларының улы компоненттерін залалсыздандыру. Біз мұнай өңдеу зауыттарында (МӨЗ) шығатын пеш газдарын қарастырамыз. Бұл зауыттарда пештер құрамында күкіртті сутегі және басқа да күкіртті бар қосылыстар бар табиғи газда жұмыс істейді. Метан жанғанда күкірт оксидтері пайда болуы мүмкін, олар каталитикалық нейтрализатор арқылы өту кезінде оны уландырады, соның салдарынан катализаторлардың белсенділігі төмендейді.

Күкірт қосылыстарының катализаторларға кері әсерін анықтау үшін платина катализаторының жасанды улануы қолданылды. Құрғату үшін катализатор қақпағы бар фарфор стақанына және күкірт ұнтағын салып, содан кейін 400°C кезінде муфельде бір сағат бойы қыздырды. Бұл ретте катализатор күкірт буымен, күкірт ди - және үшөксидімен улануға ұшыраған. Платинді катализаторлар SO₂ тотығу үрдістерінде SO₃-те қолданылатыны белгілі, алайда бұл үрдісте қышқыл тасымалдағыштар (SiO₂, алюмосиликаттар, цеолиттер және шынылар) пайдаланылады. Тотығу реакциясы 400-700°C аралығында жақсы өтеді.

Күкірттелген катализаторды метаның ауамен тотығу реакциясында бастапқы уланбаған катализатормен салыстыру арқылы зерттеу жүргізілді. Метанның тотығу үрдісі уланбаған катализаторға қарағанда біршама нашар өтеді (10-кесте, 17-сурет, 1, 3-қисықтар).

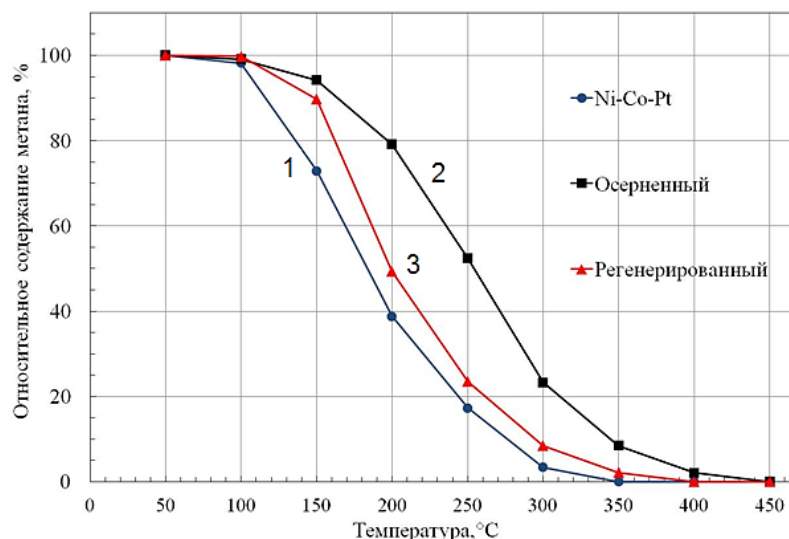
Кесте 10 – Реакцияның әр түрлі температурасы кезіндегі реакциялық коспадағы метанның мөлшері (метан-ауа, 42-465 мл/мин)

Температура, °C	Метанның салыстырмалы құрамы, %		
	Ni-Co-Pt	Күкіртті	Қалпына келген
50	100	100	100
100	98,2	99,1	99,8
150	72,9	94,2	89,7
200	38,8	79,1	49,3
250	17,3	52,4	23,5
300	3,4	23,3	8,5
350	0	8,5	2,2
400	0	2,1	0
450	0	0	0

Катализатордың белсенділігін қалпына келтіру үшін, әдетте, ауа тоғында қыздыру арқылы жүргізіледі. Ауа тоғындағы 600°C кезінде 2 сағат ішінде дәндік үлгіні қыздыру метанның тотығу реакциясында ішінара белсенділікті қалпына келтіреді (17-сурет, 1, 2-қисықтар).

Катализаторлардағы күкірт қосылыстарын анықтау Impact 410 "Nicolete" ИК - спектрометрінде ИК - спектроскопия әдісімен жүргізілді. ИК-спектроскопия әдісімен зерттеу жүргізілгенде 600°C кезінде ауа тоғындағы

регенерацияға дейін (18-сурет, 1-үлгі) және кейін күкірттің қосылыстарын анықтау екі үлгіде күкірт қосылыстарына тән сіңіру жолақтарының (т.б.), SO_4^{2-} -(1130-1080, 680-610 cm^{-1}), SO_3^{2-} -(шамамен 1100, 880-840 cm^{-1}) және күкірт(880-840, 650-600 cm^{-1}) болуын көрсетті. Өкінішке орай, бұл жолақтардың барлығы 1300-500 cm^{-1} кезінде күшті жұтуға және сандық түрде регенерацияға дейін және кейін үлгілерде олардың мазмұнын бағалау қиынға соғады. Алайда, 1300-1080 cm^{-1} кезінде сіңіру жолағының болуы сульфаттар және мүмкін болатын сульфиттер түрінде екі үлгідегі күкірттің құрамында оттегі бар қосылыстарының болуын бір мәнді көрсетеді.

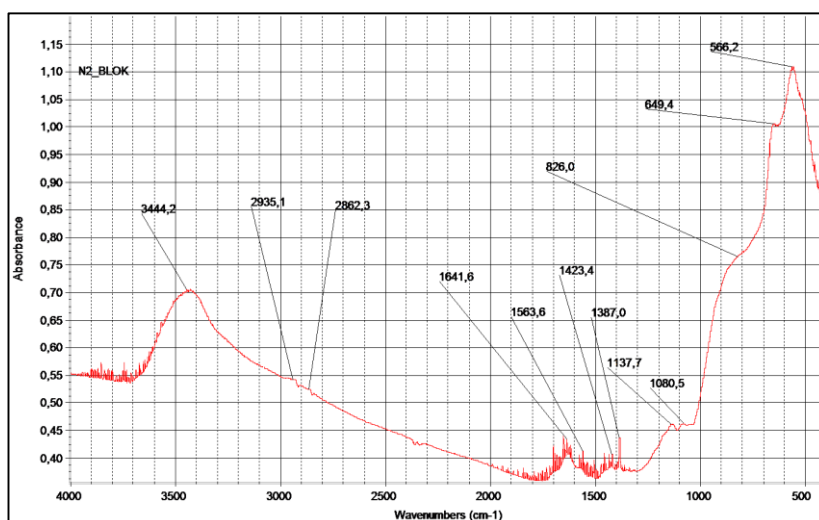
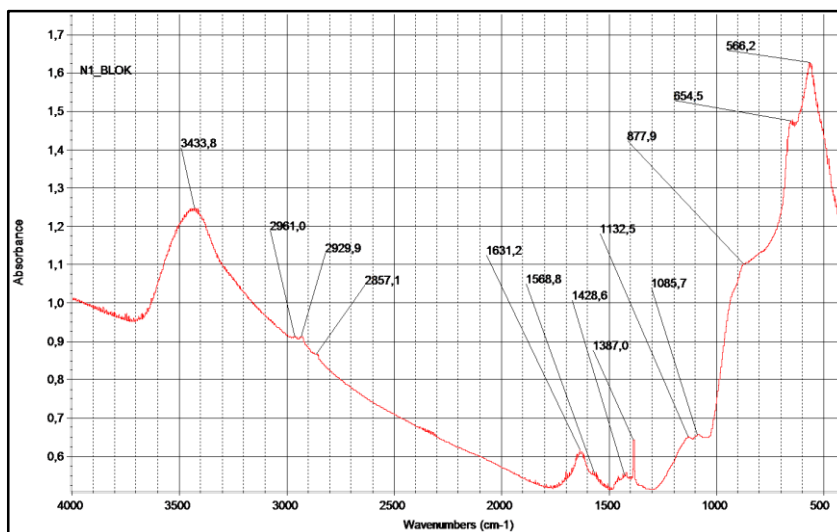


Сурет 17. Реакцияның әр түрлі температураларында реакциялық қоспадағы метан құрамының (метан-ауа, 42-465 мл/мин) тәуелділік кестесі

Осылайша ИК-спектроскопия әдісімен күкірт қосылыстарымен терілген катализаторды регенерациялау жағдайында, 600°C кезінде ауа тоғында қыздыру кезінде катализатордан күкіртті ішінара алып тастау үрдісі жүреді же катализатордың өзі де метанның толық тотығу реакциясында өз белсенділігін ішінара қалпына келтіреді. Катализатордың ішінде қалған күкірт алюминий тотығымен және алюминий сульфатының пайда болуымен өзара әрекеттесудің өнімі болып табылады. Катализатордан күкіртті толық жою үшін 500°C температурада катализаторды қалпына келтіру қажет, бұл ретте сульфаттан күкірт H_2S , түрінде катализатордан шығарылады, ал алюминий сульфаты қайтадан оксидке ауысады. Күкірт оксидтерін қалпына келтіру бойынша бұл операцияны катализаторды тексергеннен кейін бірден 500°C кезінде тотығу сатысына дейін жүргізуге болады, бірақ сутегідегі органикалық нығыздау өнімдерін жою қиын болады, тіпті коксті алу қиынға соғады, себебі ол көмірсутегіге дейін қалпына келтірілуі тиіс.

Жұмыс кезінде [45] Pt-катализаторына Pd енгізгенде және жоғары беттік қышқылдығы бар тасымалдаушыларды пайдалануда күкіртті қосылыстардың уланған әсері айтарлықтай төмендегені анықталды. Авторлар палладий атомдарының донорлық-акцепторлық механизмі бойынша тасымалдағыштың электрондық-акцепторлық орталықтарымен (Н-орталықтары) өзара

әрекеттесуімен түсіндіреді, бұл атомдарда палладий тапшылығының пайда болуына алып келеді, ол реакция жағдайында PdSH және PdS типті қосылыстардың пайда болуымен тез ыдырайды.



Үлгі 1 – жаңа катализатор, үлгі 2 – күкіртті катализатор

Сурет 18. Никель-кобальт ИК спектрлері + 0,1% Pt/Al2O3 катализатордың регенерацияға дейін және кейін

Бұл қосылыстардағы палладий мен күкірт арасындағы байланыс донорлық-акцепторлы емес, иондық қосылыстар типі бойынша электростатикалық өзара әрекеттестікке негізделген. Осының нәтижесінде палладийден электрондық тығыздығы атомға ығыстырылған күкірт болып табылады, бұл катализатор бетінің жалпы, оның ішінде көршілес палладий атомдарының электр тапшылығының артуына әкеледі. Бұл соңғылардың күкірт анионымен электростатикалық байланысты құру қабілетінің төмендеуіне әкеледі. Осылайша, палладий уланған орталықтарының пайда болуы қалған платина орталықтарының улану қабілетін төмендетеді.

3.7 Модельді газ қоспаларында катализаторларды сынау

Әзірленген катализаторлар пештердің шығатын газдарын залалсыздандыру үрдісінде зерттелген (11-кесте). Әзірленген катализаторлар түтін газдарының уытты құрамдастарын – көміртегі монооксидін және метанды бейтараптандыру бойынша нақты түтін газдарын модельдейтін газ қоспаларында сыналды. Алдын ала катализаторды ауа ортасында 700°C температурада 4 сағат бойы муфельді пеште қыздырды. Газ қоспасы ағынының көлемді жылдамдығы 10 000 сағ⁻¹ болды.

Кесте 11 – Ni-Co катализаторында автокөліктің уытты шығарындыларының модельдік шығарындыларын залалсыздандыру

Үрдістің температурасы, °C	Түтін газдарындағы уытты құрамдастардың құрамы, ppm			
	CO		CH _x	
	Катализаторға дейін	Катализатордан кейін	Катализаторға дейін	Катализатордан кейін
25	0,036	0,035	65,0	60,0
250	0,030	0,00	81,0	20,0
300	0,021	0,00	89,0	3,5
425	0,014	0,00	111,0	2,0

11-кестедегі мәліметтер көміртегінің монооксиді түтін газдарынан толығымен алынып тасталатынын, ал метан 2 ppm (бастапқы құрамының шамамен 1,5% - ы 111 ppm) іздік мөлшерде қалатынын көрсетті.

12-кестеде металл блокты катализаторларда 3 зертханалық үлгілерде көміртегі монооксидінің тотығуы бойынша деректер берілген: никель-кобальт, никель-кобальт-платина катализаторы және құрамында 0,1% асыл металдар бар никель-кобальт-палладий катализаторы.

Қоспаны 20% ауа және 80% азот және CO – 2500 мг/м³, CH₄ – 450 мг/м³ және CO₂ – 9,0 об% араластыру арқылы дайындады. Көлемдік жылдамдық = 25000 сағ⁻¹, газ ағынының жылдамдығы 1,75 м/с.

Барлық катализаторларда 500°C кезінде үрдіс мүлдем ағып кетпейді және айналу деңгейі 0 % құрайды, ал көміртегі монооксидінің мөлшері (мг/м³) өзгеріссіз қалады. Температураның өсуімен көміртегі монооксидінің айналу дәрежесі 8,7% - дан өседі және 250°C кезінде 100% - ға жетеді, құрамы 0 мг/м³ тең. Пайдаланылған катализаторлардың тиімділігін салыстыру кезінде Ni-Co-Pt (0,1%) катализаторды бөліп көрсетуге болады (12-кесте).

500°C кезінде 3 зертханалық үлгілерде метанның тотығу үрдісінде (12-кесте) реакция жүрмейді, метанның CO₂ және H₂O дейінгі айналу дәрежесі 0% құрайды, ал метанның құрамы бастапқы өнімдегі сияқты. Температураның өсуімен көміртегі метанының айналу дәрежесі артады және 250°C кезінде 100% жетеді, CH₄ мөлшері 0 мг/м³ тең. Метанның тотығу үрдісінде зерттелген катализаторлардың ең тиімді катализаторы Ni-Co-Pd (0,1%) катализаторы өзін көрсетті.

Осылайша, дайындалған катализаторлар Қазақстанның МӨЗ-нің нақты шығатын газдарын модельдейтін улы түтін газдарын залалсыздандыру кезінде жоғары белсенділік танытты.

Кесте 12 – Катализаторлардың зертханалық үлгілерінде көміртегі оксидінің тотығуы

Катализатор	Температура, °С	СО		СН ₄	
		мг/м ³	Айналу дәрежесі, %	мг/м ³	Айналу дәрежесі, %
Ni-Co	50	2527	0,0	442	0
	100	2276	8,7	346	21,7
	150	1157	56,3	190	56,8
	200	123	95,7	153	65,3
	250	0	100	103	76,6
Ni-Co-Pt(0,1%)	50	2527	0,0	442	0
	100	2186	12,1	419	4,9
	150	1543	44,3	235	46,7
	200	409	89,8	21	90,8
	250	0	100	4	99,5
Ni-Co-Pd(0,1%)	50	2527	0,0	442	0
	100	2107	12,4	396	10,5
	150	1335	41,6	219	73,8
	200	577	78,5	17	96,4
	250	0	100	0	100

Технологиялық сызбаның материалдық балансы

Материалдық баланс – химиялық-технологиялық үрдісте енгізілген және алынған заттар мөлшерінің арақатынасы, ол массаны сақтау заңына негізделеді. Заттардың массасын сақтау заңы кез келген тұйық жүйеде заттың массасы, осы жүйедегі заттардың қандай өзгерістерге ұшыратындығына қарамастан тұрақты болып қалады. Циклогексан бойынша сағаттық өнімділік сағатына 2700 кг құрауы тиіс екендігі анықталды. Үрдіс барысында өтетін тотығудың негізгі реакциясын ескере отырып, барлық схеманың және тотығу реакторының жеке материалдық балансы есептелді. Алынған мәліметтер бойынша тотығу реакторы есептелген. Деректер 13-кестеде берілген.

Кесте 13 – Технологиялық сызбаның материалдық балансы, сағат

Құрамдастары	кг/сағ	
	кіріс	шығыс
Көміртегі монооксиді	2750	2
Оттегі	823	0
Метан	576	0
Көмірқышқыл газы	0	3294
Су	0	853
Барлығы	4149	4149

ҚОРЫТЫНДЫ

1. СО, метан және пропан тотығуы үшін әртүрлі тасымалдағыштарда блоктық катализаторлар (фольга кесу, бүрмелеу, цилиндрлік блоктарды бұрау, дәнекерлеу, екінші тасымалдағышты жағу, белсенді фазаны жағу, қыздыру және т.б.) дайындалған.

2. Екінші тасымалдаушы ретінде бемиттен алынатын алюминий оксиді, сондай-ақ блоктардың пайдалану сапасын жақсартатын церий оксиді қолданылды.

3. Дайындалған блокты металл катализаторлар СО, СН₄ және С₃Н₈ тотығу реакциясында кең температуралық интервалда 50-500°С сыналды. Пропанның толық тотығу реакциясында Ni-Co катализаторы ең белсенді болды. Үрдістің температурасының өсуімен СО₂ шығуының 34,0-ден 100% - ға дейін артуы байқалады. Максималды шығыс СО₂ 96,0 %. Пропанның толық тотығуының оңтайлы температурасы 350°С таңдап алынды.

4. Синтезделген блокты металл катализаторлар 150-350°С температуралық интервалда метанның толық тотығу реакциясында сыналды. Метанның толық тотығуы үшін сондай-ақ Co-Ni (20%) құрамының катализаторы да неғұрлым белсенді болып табылады, температурасы 150°С - тан 300°С -қа дейін өсуімен СО₂ шығуы 51,0-ден 88,7% - ға дейін артады. Метан үшін оңтайлы температура-300°С.

5. 0,1% платина мен палладий қосылған никель мен кобальт оксидтері негізіндегі синтезделген блоктық катализаторлар СО тотығу және метан мен пропанның толық тотығуы үрдістерінде сыналды. Катализаторлар СО құрамын 97% - дан (250°С -та) 0% - ға дейін, метан мен пропанды 92% - дан (250°С -та) 4% - ға дейін (300°С -та) төмендейтіні көрсетілген.

6. ИК-спектроскопия әдісімен автокөлік пен өнеркәсіптік кәсіпорындардың шығатын газдарындағы күкірт қосылыстарымен улану дәрежесі анықталды. Катализаторлардың регенерациясы катализаторлардың бұрыңғы белсенділігін 95% - ға регенерациялайды.

7. Өнеркәсіптік кәсіпорындардың шығарынды газдарын үлгілейтін газ қоспалары дайындалды және нақты жағдайға жақын болған жағдайларда эзірленген катализаторларды сынау жүргізілді. 250°С кезінде метанның конверсиясы 100%, көміртегі монооксиді - 100% құрайды.

Қойылған міндеттердің толық шешілуін бағалау. Жұмыста қойылған барлық мақсаттар толығымен орындалды. Мақсаты бойынша блокты тасымалдағыштағы жаңа буындағы катализаторлардың синтезі дайындалды және оларды өнеркәсіптік кәсіпорындардың түтін шығарындыларын және улы құрамдастарын терең тотығу үрдістерінде сыналды.

Алынған нәтижелерді бағалау. Барлық алынған нәтижелер сенімді, себебі көміртегі оксиді, сондай-ақ үрдістің технологиялық параметрлерінің өзгеруі кезіндегі метан мен пропанды қазіргі заманғы химиялық және физика-химиялық зерттеу әдістерін (Finetec 4100 қондырғысында, талдаудың хроматографиялық әдісін) қолдана отырып анықталды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

Kitaplar men monoqrafiyalar tizimi

3 FCCC/CP/1999/7. Review of the implementation of commitments and of other provisions of the Convention. UNFCCC guidelines on reporting and review. UNFCCC Conference of the Parties, Marrakech, Fifth session, Bonn, 25 October - 5 November 1999.

4 FCCC/CP/2001/20. Guidelines for national systems under Article 5, paragraph 1, of the Kyoto Protocol. UNFCCC Conference of the Parties, Seventh session, 10 November 2001.

5 Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-1999. U.S. Environmental Protection Agency, 8 April 15, 2001, Washington, DC, USA.

7 Ахатов А.Г. Экология и международное право. Ecology&International law.-М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.

8 Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов. М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.-С.112.

9 Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. А. Андрусевич, Т. Алге, К. Клеменс, З. Козак. - Львов. - 2008. - 78 с.

10 Глобальное изменение климата. Казахстан: шаги к Киотскому протоколу. Проект 70-242 ТАСИС. Астана, с. 2006.

11 Методические указания по определению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу из резервуаров РНД 211.2.02.09-2004 Астана, 2010// Электронная нормативно-правовая база «Экоинфо».

13 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. - Екатеринбург: УрО РАН,-1998.-С.12-30.

14 Heck R.M., Farrauto R. J., Juloti S.T. Catalytic Pollution Control, Commercial Technology, Second Edition, New York, A. John Wiley Sons, Inc.-2002-P.120.

18 1979 Охрана окружающей среды / Под ред С В Белова М Высш шк,

19 1991 Методы очистки отходящих промышленных газов от органических соединений Алфавитный указатель изобретений Новосибирск СОРАН, ГПНТБ,

20 1994 Носков А.С., Пай 3 П Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики Новосибирск' СОРАН,

21 1996 Справочник по пылезолоулавливанию / Под ред А.А. Русакова М Энергия, 1975

23 Пат. 2264852 Р.Ф. Каталитический реактор очистки газовых выбросов от оксидов азота с помощью аммиака, совмещенный со спиральным противоточным теплообменником - рекуператором / Анфицеров В.Н., Калашников М.Ю.; опубл. 27.11.2005, - 26

24 Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига". 2004.- С.240.

26 Туркова Т.В. [Низкопроцентные палладийалюмооксидные катализаторы «Алвиго-М» для защиты воздушной среды от оксидов азота и органических соединений](#)/ Т.В. Туркова, В.Ф. Довганюк, А.И. Алешин.

Всероссийская конференция с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» КАТЭК-2007 - тезисы докладов. Новосибирск, -2007, стр.46-47.

29 Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. - М.: Химия, 1969. - 512 с.

30 Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ "Академкнига". 2004.- С.240.

32 Чернышёв И.А. Технология беспламенного низкотемпературного каталитического горения в производстве тепла / И.А. Чернышёв, А.П. Бевз, Ю.М. Каргин. - Deutsch-Russisches Umwelt-Forum Materials. - German-Russian Network "Environmental Research and Technologies", 2008.

33 Белов С.В. Очистка выбросов от газо- и парообразных примесей / учеб. пособие. С.В. Белов, Ф.А. Барбинов, А.Ф. Козьяков и др. - М., Высшая школа, 1983.

34 Носков А.С. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики / А.С. Носков, З.П. Пай. – Новосиб., Институт катализа им. К.Г. Борескова, 1996.

35 Смирнов Н.В., Дунин-Барковский И.В. Курс теории вероятностей и математической статистики для технических приложений. - М.: Химия, 1969. - 512 с.

36 Акегян Т.А. Основы теории ошибок. - М.: Наука, 1972. – 170 с.

37 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М.: Наука, 1976. – 541 с.

Merзімді басылымдар тізімі

1 Кароль И.Л., Киселев А.А. Оценка ущерба "здоровью" атмосферы // Природа.- 2003.- №6.- С.18-21.

2 Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа. 2001.-№1.-С.20-29.

12 Информационный бюллетень «О состоянии окружающей среды Республики Казахстан». -2010.- № 3. -185 с.

25 Sadykov V.A.. Zirconia pillared Clays: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties In the NO_x Selective Reduction by Hydrocarbons in the Oxygen Excess. / V.A. Sadykov et al. // Chemistry for Sustainable Development. 2003, V.11, P. 249-262.

27 Анциферов В.Н., Калашникова М.Ю., Макаров А.М., Филимонова И.В. Блочные катализаторы дожигания углеводородов и монооксида углерода на основе высокопористых ячеистых материалов // ЖПХ. 1997. Т.70. №1. С.105-110.

28 Анциферов В.Н., Калашникова М.Ю., Макаров А.М., Порозова С.Е. Блочные ячеистые катализаторы для нейтрализации отходящих газов углерода на основе высокопористых ячеистых материалов // ЖПХ.-1997.-Т.70, №1.- С.105-110.

31 Третьяков Ю.Д. Низкотемпературные процессы в химии и технологии // Соросовский образовательный журнал, 1996, №4, с. 45-51.

Ғаламтордағы сілтемелер тізімі

6 Экология устойчивое развитие www.statbase.kz Дата посещения: 19.04.2019

15 Абсорбционный метод <https://helpiks.org/9-31180.html> Дата посещения 19.04.19

16 Биохимические методы <http://biofile.ru/bio/22243.html> Дата посещения 20.04.19

17 Термическое дожигание газовых выбросов <https://megalektsii.ru/s10125t7.html> Дата посещения 20.04.19

22 Биохимические методы очищения <http://www.refsru.com/referat-24859-6.html> Дата посещения 21.04.19



SATBAYEV
UNIVERSITY

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. К.И. САТПАЕВА



СЕРТИФИКАТ

Выдан участнику(ам) Сатпаевских чтений - 2019:

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ – КЛЮЧ К УСПЕШНОМУ РЕШЕНИЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
И ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ В РУДНОМ И НЕФТЕГАЗОВОМ СЕКТОРАХ ЭКОНОМИКИ РК

Рымджанова М.М., Рубцова И.Н.

Директор института ХИБТ
мазары
Алматы
кабинет мерген каталогтасы



Директор института ХИБТ

З.К. Туйебахова

Алматы 2019

Протокол анализа Отчета подобия Научным руководителем

Заявляю, что я ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Кульджанова Т.Т.

Название: Өнеркәсіптік газ шығарындыларды каталитикалық әдіспен кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу

Координатор: Шолпан Кубекова

Коэффициент подобия 1: 2,5

Коэффициент подобия 2: 0

Тревога: 11

После анализа Отчета подобия констатирую следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, признаю работу самостоятельной и допускаю ее к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, не допускаю работу к защите.

Обоснование:

Критерий работы 2 равен нулю, а критерий
работы 1 не превышает рекомендуемой нормы
работы Владимира Селивановича;
Считано, что студентка Серверина Анна П.А.
может быть рекомендована к зачету

06.05.2019г.

Серг

Дата

Подпись Научного руководителя

Протокол анализа Отчета подобия

заведующего кафедрой / начальника структурного подразделения

Заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения заявляет, что ознакомился(-ась) с Полным отчетом подобия, который был сгенерирован Системой выявления и предотвращения плагиата в отношении работы:

Автор: Кульджанова Т.Т.

Название: Өнеркәсіптік газ шығарындыларды каталитикалық әдіспен кәдеге жарату мүмкіндігін зерттеу

Координатор: Шолпан Кубекова

Коэффициент подобия 1: 2,5

Коэффициент подобия 2: 0

Тревога: 11

После анализа отчета подобия заведующий кафедрой / начальник структурного подразделения констатирует следующее:

- обнаруженные в работе заимствования являются добросовестными и не обладают признаками плагиата. В связи с чем, работа признается самостоятельной и допускается к защите;
- обнаруженные в работе заимствования не обладают признаками плагиата, но их чрезмерное количество вызывает сомнения в отношении ценности работы по существу и отсутствием самостоятельности ее автора. В связи с чем, работа должна быть вновь отредактирована с целью ограничения заимствований;
- обнаруженные в работе заимствования являются недобросовестными и обладают признаками плагиата, или в ней содержатся преднамеренные искажения текста, указывающие на попытки сокрытия недобросовестных заимствований. В связи с чем, работа не допускается к защите.

Обоснование:

Копии отчета подобия 1 не превышает норм, копии отчета подобия 2 равен 0. Обнаруженные в работе заимствования свидетельствуют о добросовестности в работе и не являются признаками плагиата.

05.05.2019г.

Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения

Окончательное решение в отношении допуска к защите, включая обоснование:

Студентка 47.0.специ 5В072000-ХТББ
Коробейникова Т.Т. допускается к защите

06.05.2019г.



Дата

Подпись заведующего кафедрой /

начальника структурного подразделения