
ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ	7
1.1 Джерела техногенного забруднення навколишнього середовища оксидом вуглецю та вуглеводнями	8
1.2 Огляд існуючих методів очищення відхідних газів від оксиду вуглецю і вуглеводнів	15
1.3 Каталітичні властивості інтерметалідних фаз системи <i>Ni-Al</i>	19
1.4 Способи приготування каталізаторів на основі <i>Ni-Al</i> сплавів	23
1.5 Аналіз впливу легуючих домішок на каталітичні властивості <i>Ni-Al</i> сплавів	32
1.6 Висновки до розділу 1	38
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	41
2.1 Матеріали і устаткування для проведення експериментів	42
2.2 Методика проведення експерименту і статистична обробка отриманих результатів	48
2.3 Випробування і контроль отриманих каталізаторів	52
2.4 Висновки до розділу 2	55
РОЗДІЛ 3. РОЗРОБКА І ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАТАЛІТИЧНОГО ЗНЕШКОДЖЕННЯ ШКІДЛИВИХ КОМПОНЕНТІВ ГАЗОВИХ ВИКИДІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ	57
3.1 Дослідження природи каталітичної активності інтерметалідів системи <i>Ni-Al</i>	58
3.2 Оптимізація складу каталізатора для окиснення оксиду вуглецю та вуглеводнів	71

3.3 Дослідження процесу структуро- та фазоутворення багатокomпонентного інтерметалідного каталізатора	82
3.4 Дослідження каталітичної активності та фізико-механічних властивостей	95
3.5 Дослідження переносу теплової енергії крізь пористу структуру інтерметалідного каталізатора	111
3.6 Дослідно-промислові випробування розроблених інтерметалідних каталізаторів	123
3.7 Висновки до розділу 3	128
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ РЕАКЦІЙ ОКИСНЕННЯ ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ І ВУГЛЕВОДНІВ НА ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ	131
4.1 Механізм каталітичних реакцій глибокого окиснення	132
4.2 Кінетика окиснення пропану	138
4.3 Кінетика окиснення оксиду вуглецю	145
4.4 Висновки до розділу 4	149
ВИСНОВКИ	151
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	153

ВСТУП

Техногенними джерелами забруднення атмосферного повітря оксидом вуглецю (II) (CO) і вуглеводнями (C_mH_n) є теплоелектростанції, двигуни внутрішнього згоряння, підприємства хімічної, нафтохімічної і металургійної галузей промисловості. Значні обсяги, хімічні та біологічні властивості CO та C_mH_n в газових викидах зумовлюють підвищену екологічну небезпеку в районі об'єктів, де вони утворюються. Концентрація CO і C_mH_n у викидах багатьох зазначених джерел не відповідає встановленим нормативам газових викидів, тому вони є чинниками інтенсивного погіршення якості атмосферного повітря. Забруднене оксидом вуглецю і вуглеводнями повітря шкідливо впливає на фауну, флору та здоров'я людини.

Одним з найбільш ефективних методів захисту атмосферного повітря від забруднення оксидом вуглецю та вуглеводнями є впровадження перспективних безвідходних ресурсо- й енергозберігаючих технологічних процесів, які дозволяють уникнути або суттєво знизити викиди цих речовин в атмосферу. Але це не завжди технологічно можливо й економічно доцільно. Тому проблеми зниження викидів, що містять CO та C_mH_n , повинні вирішуватись як шляхом удосконалення й інтенсифікації традиційних методів очищення газових викидів, так і шляхом використання нових альтернативних, екологічно та економічно ефективних методів. Одним з ефективних процесів знешкодження газових викидів від CO і C_mH_n є каталітичне окиснення. Посилення санітарних та екологічних норм змушує шукати нові ефективні та економічні каталізатори для знешкодження відхідних газів промислових підприємств. Перспективним напрямком в цій галузі є розробка каталізаторів, у яких замість благородних металів використовуються інтерметалідні сполуки. Чисельні літературні дані свідчать про те, що формування каталізаторів на інтерметалідній основі сприяє збільшенню їхньої каталітичної

активності та термічної стійкості. У зв'язку з цим перспективним і актуальним напрямком є розробка каталізаторів на інтерметалідній основі для знешкодження техногенних забруднювачів. Вирішення цієї задачі дозволить знизити об'єм викидів, що містять CO та C_mH_n , у навколишнє природне середовище і таким чином підвищити екологічну безпеку.

Наукові дослідження, представлені в монографії, присвячені вивченню питання одержання інтерметалідних каталізаторів на основі скелетного нікелевого каталізатора з високим рівнем експлуатаційних характеристик в процесах окиснення оксиду вуглецю (II) і вуглеводнів.

З цією метою виконано аналіз сучасного стану проблеми захисту атмосферного повітря від викидів промислових виробництв та їх впливу на навколишнє середовище і здоров'я людини; проведено експерименти з отримання багатоконпонентних інтерметалідних каталізаторів, які формуються за умов теплового samozапалювання; експериментальні дослідження оптимізації складу інтерметалідних каталізаторів; дослідження структури, фазового складу та властивостей каталізаторів; визначення впливу складу інтерметалідного каталізатора на його каталітичні та фізико-механічні властивості; дослідження процесу каталітичного окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів на інтерметалідних каталізаторах; визначення кінетики каталітичних реакцій окиснення оксиду вуглецю і вуглеводнів. На основі модифікованої моделі Марса-Ван Кревель отримано ефективні константи швидкостей реакцій і енергії активації, розроблено науково-технічні рішення для захисту атмосферного повітря від викидів, що містять оксид вуглецю і вуглеводні, та проведено їхні дослідно-промислові випробування на підприємстві.

Монографія виконана відповідно до держбюджетної теми науково-технічної розробки 9-1Д/2019 «Розробка інтерметалідних каталізаторів для знешкодження вуглецевмісних компонентів газових викидів в атмосферу» (№ держ. реєстрації 0119U100588).

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОТРИМАННЯ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

1.1 Джерела техногенного забруднення навколишнього середовища оксидом вуглецю та вуглеводнями

Захист повітряного басейну від викидів промислових установок і двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ) є однією із найскладніших і актуальних серед багатьох проблем охорони навколишнього середовища. До найбільш поширених забруднюючих речовин, які потрапляють в атмосферне повітря від промислових установок і автотранспорту, відносяться оксид вуглецю (CO) і вуглеводні (C_mH_n) [1–4].

На рис. 1.1 представлено структуру газових викидів в атмосфері України від автотранспорту та промислових установок.

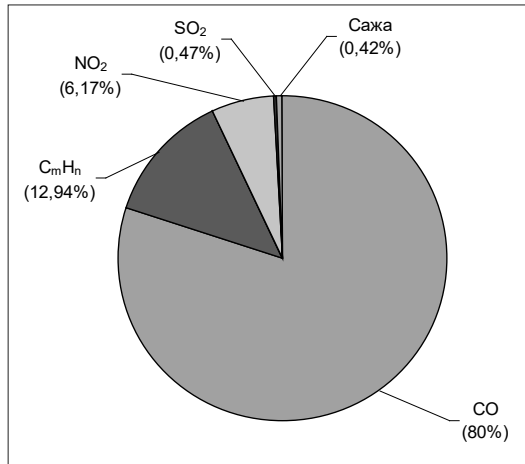
За чинними в Україні санітарними нормами середньодобова гранично допустима концентрація (ГДК) оксиду вуглецю в атмосферному повітрі населених пунктів становить – 3,0 мг/м³, максимально разова для населених пунктів – 5,0 мг/м³, у повітрі робочої зони – 20 мг/м³ [2, 4].

При роботі двигуна внутрішнього згоряння на збагаченій паливно-повітряній суміші в навколишнє середовище викидаються відпрацьовані гази, що містять у великій кількості CO (до 1,0–1,5%) і C_mH_n (0,5–0,7%), які являють собою продукти неповного окиснення палива [4].

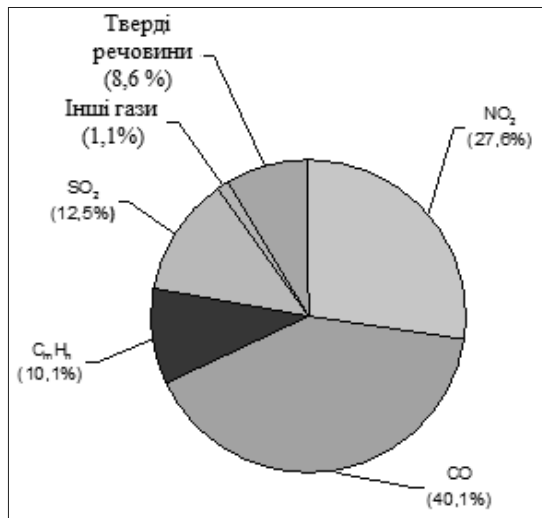
На частку вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння припадає до 50–80% оксиду вуглецю та вуглеводнів від загальної кількості, що потрапляє в атмосферу міст [2].

Промислові підприємства також забруднюють атмосферу оксидом вуглецю. Значна кількість синтезованих паливних газів (генераторний, водяний газ, газ від переробки сланців) може потрапляти в атмосферу при недостатній герметизації обладнання в процесі їх отримання і використання. Це стосується металургійної, хімічної, нафтопереробної промисловості, машинобудування (ковальські, ливарні цехи) та інших виробництв. Хоча ці викиди здебільшого локальні, але в сукупності вони суттєво поповнюють основне забруднення.

Розділ 1. Сучасний стан досліджень та перспективи розвитку технологій отримання інтерметалідних каталізаторів



а



б

Рис. 1.1. Структура викидів забруднюючих речовин в атмосферу України від автотранспорту (а) та промислових установок (б)

Основна маса викидів CO утворюється при випаленні вогнетривів (до 5 кг/т продукції), при графітуванні електродів (75 кг/т продукції), в содовому виробництві; значна кількість викидається з агломераційними (100–900 т/добу), ваграночними газами (190 кг/т продукції), а також при регенерації у каталітичному крекінгу вуглеводнів нафти [5]. Припускають, що загальна кількість викидів оксиду вуглецю в атмосферу досягає 300 млн. т на рік [6].

Джерелами викидів різноманітних вуглеводнів є хімічні, коксохімічні, нафтохімічні виробництва, а також підприємства, що використовують органічні розчинники для нанесення лаків, фарб, які в процесі сушіння дерев'яних, металевих, полімерних виробів виділяються в повітря [6].

Великі кількості ароматичних вуглеводнів, у тому числі і канцерогенних, виділяються при виробництві сажі, нафтових окислених бітумів і покрівельних матеріалів, пекопідготовці смолопереробного цеху деяких коксових заводів. З відпрацьованим повітрям виділяється від 60 до 60 000 мкг/100 м³ 3,4-бенз(а)пірену і до 20–30 г/м³ інших поліциклічних ароматичних вуглеводнів. Навіть після термічного знешкодження в газових викидах ще міститься значна концентрація 3,4-бенз(а)пірену та нафталіну [7].

Ароматичні вуглеводні, такі як бензол, а також його похідні, зокрема *o*-крезол, входять до складу розчинників лаків для емалювання дротів (6–8 г/м³).

Ціла низка токсичних вуглеводнів входить до складу газових викидів виробництва синтетичних каучуків, підприємств поліграфії, при виготовленні гудзиків і меблевої фурнітури (толуол, ксилол, стирол, α -метилстирол та ін.).

Складні суміші вуглеводнів (0,5% CH_4 , 2% C_2H_4 , 0,6% C_3H_6 , 0,1% $n-C_4H_{10}$), з високим вмістом CO (5,6%), утворюються при виробництві бутадієну на стадії окиснювального дегідрування бутану.

У газових викидах полімерних виробництв містяться спирти, альдегіди, кетони, кислоти, ефіри тощо. При нанесенні

друку на папір, жерсть, штучну шкіру, полімерні плівки в повітря викидаються бутилацетат ($0,3\text{--}1,5\text{ г/м}^3$), метилетилкетон, циклогексанон.

У вентиляційних газах виробництв шкіряної промисловості, хутряних підприємств, декоративного паперово-шаруватого пластику на основі феноло-формальдегідних смол виділяються фенол, формальдегід, етанол. Велика кількість ацетону та формальдегіду використовується у виробництві меблів, дерево-стружкових плит. Фенолоформальдегідні, карбамідні та фуранові смоли, безмасляні закріплювачі набули значного поширення в ливарному виробництві. ГДК для деяких кисневмісних органічних сполук дуже низькі (наприклад, для CH_2O $0,035\text{ мг/м}^3$). Через недоцільність процесу рекуперації при малому їх вмісті в сумішах (нижче 2 г/м^3 – для спиртів, $0,5\text{ г/м}^3$ – для ефірів) рекомендується їх окиснення до CO_2 .

Підприємства з виробництва електродів виділяють в навколишнє природне середовище близько $4\text{--}5\text{ млн. м}^3$ газу на годину. Газ містить CO , SO_2 , смолисті речовини, які являють собою суміш поліциклічних ароматичних вуглеводнів, та інші домішки. Як індикатор канцерогенної небезпеки викидів підприємств виробництва електродів загально визнаний 3,4-бенз(а)пірен, вміст якого в смолистих речовинах аерозольної частини коливається від $0,8\text{--}0,10$ до $1\text{--}2\%$. В середньому підприємство виділяє близько $60\text{--}80\text{ кг}$ бенз(а)пірену на добу [7].

Вміст шкідливих домішок у газах, що утворюються, наприклад, при випаленні нафтококсів, становить, мг/м^3 : 1400 CO ; 470 SO_2 ; 107 NO_2 , $0,45$ бензолу, $0,7$ стиролу, $0,005$ бенз(а)пірену, $1,1$ нафталіну, $7,5$ аценафтену, $0,65$ фенолу.

При випаленні пресованих («зелених») електродів від однієї камери обпалювальної печі відходить близько $4\text{ тис. м}^3/\text{год}$ газу, а при випаленні просочених електродів – в $1,5\text{--}2,0$ рази менше [7]. Інтенсивність виділення основних шкідливих компонентів в газову фазу при випаленні обох видів електродів характеризується кривими на рис. 1.2, 1.3.

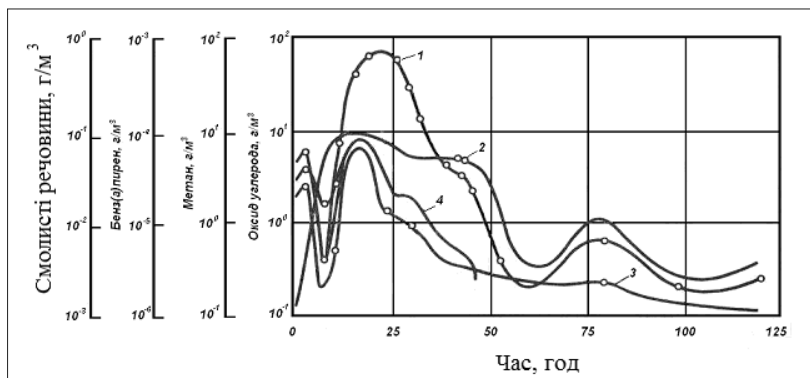


Рис. 1.2. Вміст домішок у відхідних газах при випаленні «зелених» електродів: 1 – бенз(а)пірен; 2 – смолисті речовини; 3 – оксид вуглецю; 4 – метан

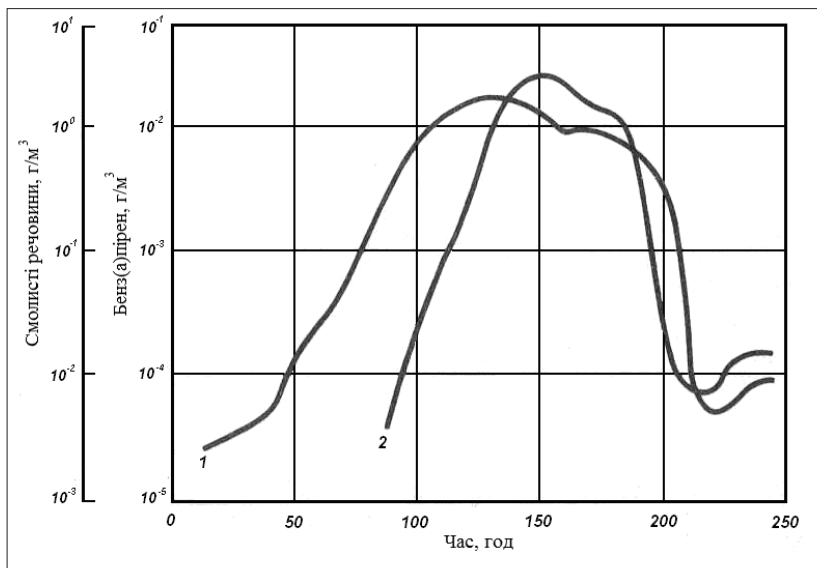


Рис. 1.3. Вміст домішок у відхідних газах при випаленні просочених електродів: 1 – смолисті речовини; 2 – бенз(а)пірен