

Б. Хусаин, А.Р. Бродский, А.С. Сасс, Торлопов И.И.

**ПЕРВИЧНЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ
И СОЗДАНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОЧИСТКИ
ВЫХЛОПНЫХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ**



Алматы 2025

УДК628.474.76
ББК 31.370.2+31.35
Х98

Утверждено к печати Ученым советом АО «Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского» Протокол № 4 от 20.11.2024 г.

Рецензенты

Конуспаев Сапаркали Ретаевич д.х.н., профессор., Главный научный сотрудник лаборатории Химии нефти и нефтехимического синтеза АО «Института химических наук им. А.Б.Бектурова»

Кадирибеков Кайрат Адырбекович д.х.н., Первый заместитель Генерального директора АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова», заведующий лабораторией Химии нефти и нефтехимического синтеза

Б. Хусаин, А.Р.Бродский, А.С.Сасс, Торлопов И.И.

Х 98 «ПЕРВИЧНЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ И СОЗДАНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОЧИСТКИ ВЫХОПНЫХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ», 2025 – 198 с.

ISBN – 978-601-269-541-0

Одним из серьёзных вызовов мировому сообществу является состояние окружающей среды. Ситуация особенно обострилась в последние десятилетия в связи с бурным развитием энергоёмких промышленных производств, что потребовало дополнительных мощностей энергогенерации, способных обеспечить всё возрастающие энергетические потребности. Широкое применение грузового автотранспорта, а также использование автотранспорта населением привело к взрывному росту производства автомобилей и их количества на улицах городов.

Наиболее рациональным решением проблемы состояния окружающей среды ввиду загрязнения выбросами промышленных предприятий и автотранспорта, работающих на природном топливе является газоочистка выхлопных газов, до уровней, соответствующих экологическим нормативам. С технологической точки зрения, наиболее перспективным подходом может быть использование каталитических нейтрализаторов, поскольку они, в зависимости от состава газов и внешних условий, могут вести как окислительные, так и восстановительные процессы. Каталитическая нейтрализация вредных выбросов автотранспорта и промышленных предприятий, является самым привлекательным, а также эффективным способом уменьшения выбросов в атмосферу вредных веществ.

Одним из важнейших элементов устройств по каталитической нейтрализации является первичный носитель, который может иметь различную природу. Выбор материала и конфигурации первичного носителя, контроль за его состоянием, является первостепенной задачей, необходимым условием длительной эффективной эксплуатации блоков каталитической нейтрализации, поскольку первичный носитель является основой, на которую наносятся различные компоненты, в том числе, и каталитически активные фазы.

В работе подробно рассмотрены, основываясь, в том числе, и на собственных результатах, различные виды первичных носителей для блоков каталитической нейтрализации. Монография состоит из двух глав, введения и заключения. В первой главе описаны первичные носители каталитических нейтрализаторов и их физико-химические характеристики, связанные с различного рода воздействием (термическим воздействием). Во второй главе рассматриваются процессы нанесения вторичного поверхностного слоя (вторичного) носителя, каталитически активной фазы, некоторые вопросы, связанные с дезактивацией и регенерацией каталитически активной фазы, а также извлечения драгметаллов из отработанных катализаторов. В заключении подводятся итоги проведённых работ и делаются выводы.

Результаты исследования могут быть полезны и найти применение при разработке, производстве блоков каталитической нейтрализации для использования в дымоотводах объектов теплоэнергетики, металлургии, нефтепереработки, других отраслей тяжёлой промышленности и автотранспорта.

УДК 628.474.76

ББК 31.370.2+31.35

ISBN – 978-601-269-541-0

© Б. Хусаин, А.Р.Бродский, А.С.Сасс, Торлопов И.И. 2025

Работа выполнена при поддержке ГУ "Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан" по программе целевого финансирования ИРН BR21882241 «Исследование и разработка комплексной системы улавливания и хранения CO₂ на промышленных объектах Республики Казахстан для сокращения выбросов парниковых газов» по договору №443-ПЦФ-23-25//104-9.5_2023/2023 от 15.11.2023.

ВВЕДЕНИЕ

Атмосфера является одной из важнейших составных частей уникальной и целостной природной среды нашей планеты. Нарушение множества сбалансированных связей между частями природного комплекса: атмосферой, гидросферой, литосферой, приводит к локальным и глобальным изменениям установившегося круговорота веществ. Это ставит под угрозу нормальное функционирование биосферы, само существование человеческой цивилизации. Развитие промышленности уже привело к серьезным нарушениям, связанным с оксидными соединениями углерода, серы, азота и т.д. В атмосферу попадает значительное количество разнообразных несвойственных ей веществ, оказывающих токсическое действие на живые организмы.

Экологическое состояние окружающей среды, особенно воздушного бассейна не замыкается в национальных границах того или иного государства, а является трансграничной, международной проблемой.

Загрязнение атмосферы – серьёзный вызов для всех промышленно развитых стран, в том числе и для Казахстана.

Основными загрязнителями окружающей среды являются вредные выбросы промышленности и автотранспорта. Проблема защиты окружающей среды от вредного воздействия промышленных выбросов и автомобильного транспорта требует незамедлительного решения. Загрязнение воздуха приводит к замедлению роста, ухудшению качества лесных насаждений и снижению урожайности сельскохозяйственных культур, заболеванию людей и животных, насекомых и растений, способствует ускорению процессов разложения строительных материалов и коррозии металлов.

Снижение содержания токсичных веществ, выбрасываемых в атмосферу в составе топочных газов электростанциями и промышленными предприятиями и выхлопных газов автотранспорта - один из важных и актуальных аспектов в решении экологической проблемы загрязнения окружающей среды. Накопление во влажном воздухе токсичных компонентов выхлопных газов автотранспорта, хвостовых газов химических производств и отопительных систем является причиной существенного ухудшения качества жизни для населения [1-6].

Объем вредных выбросов в атмосферу за последнее десятилетие существенно превысил допустимую норму [1-7]. В связи с этим особое значение приобретает разработка безотходных технологий, а также мероприятий, способов и средств, значительно снижающих содержание вредных веществ в газовых выбросах промышленности и автотранспорта.

С течением времени ситуация лишь усугубляется поскольку происходит постепенное ужесточение экологических норм, что в конечном итоге ведет к необходимости перехода на «чистые» источники энергии и (или) совершенствования систем очистки в соответствии с принципами построения экологически «нейтральных» экономик.

Присоединившись к Парижскому соглашению [8] и Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния [9] Казахстан, связал себя обязательством снижать эмиссию парниковых газов. В тоже время, с 2026 года ЕС планирует ввести налог на продукцию тех стран и производителей, которые оставляют высокий углеродный след, а прогнозируемая цена квоты CO₂ к 2030 году составит \$129 за тонну [10].

В настоящее время Казахстан занимает место в седьмом десятке рейтинга стран по индексу загрязнения воздуха. В Республике функционирует более 350 тепловых установок работающих на твёрдом топливе. Доля выбросов вредных веществ от промышленных предприятий превышает 85%. В 2020 году министерство экологии привело данные, из которых следует, что суммарно каждый год в воздух выбрасывается более 2,5 млн тонн отходов. Этот показатель ежегодно в среднем увеличивается на 100 тыс. тонн. Если не предпринимать никаких мер, то к 2030 году количество выбросов может составить 3,6 млн. тонн в год.

Попадающие в окружающую среду вместе с дымовыми газами оксиды азота являются основной причиной возникновения фотохимического смога, который при выходе в стратосферу играет роль активного катализатора, вызывающего разрушение озонового слоя [11-13]. Способность быстрого окисления оксидов серы и азота до высших оксидов и взаимодействия с водяным паром в атмосфере приводит к образованию мелких капель серной и азотной кислот [13]. Последние, в свою очередь, способствуют выпадению кислотных дождей, наносящих огромный вред экосистемам.

Выход из данной ситуации связан с сокращением вредных выбросов путём установки современных комплексных очистительных систем, которые способны резко снизить уровень поступления в атмосферу вредных веществ, содержащихся в выхлопных газах промышленных предприятий и автотранспорта доводя их до экологической «нейтральности».

В кратком изложении можно выделить несколько способов очистки дымовых газов от вредных примесей, это адсорбционные, адсорбционно - каталитические и каталитические методы. Адсорбционные и адсорбционно - каталитические методы применяют при низких концентрациях вредных примесей. Адсорбционные методы применяются для предварительного накопления примесей и последующей их десорбции и утилизации. При

адсорбционно - каталитическом методе происходит первоначально накопление примесей и последующая нейтрализация концентрата при последующей десорбции с сорбента на катализаторе. При достаточно высокой концентрации примесей в газе применяют каталитический метод очистки. При очень больших концентрациях, обычно вредные примеси утилизируют прямым сжиганием в печах. Сорбционная очистка может быть как на твердых, так и на жидких сорбентах. Недостатком жидких сорбентов является их возможность терять растворитель в процессе поглощения (испарение) и замерзать при низких температурах эксплуатации подобных сорбентов. Твёрдые сорбенты требуют предварительной ступени очистки для удаления дезактивирующих (отравляющих) их компонентов. Каталитическая нейтрализация свободна от этих недостатков, она не требует в процессе эксплуатации дополнительных реагентов и энергетических затрат.

В настоящее время для нейтрализации вредных выбросов промышленных предприятий в Казахстане, в основном, используются электрофилтры и методы озонирования. Однако, электрофилтры очищают выбросные газы только от частиц пыли и сажи, а использование озона связано с большим расходом электроэнергии и воды [14]. Вода необходима при создании щелочных растворов для нейтрализации, образующихся в процессе очистки кислотных компонентов. Понятно, что технология озонирования не применима в маловодных районах Казахстана, кроме того, эта технология обеспечивает проведение только окислительных процессов.

С технологической точки зрения, наиболее перспективным подходом может быть использование каталитических нейтрализаторов, поскольку они, в зависимости от состава газов и внешних условий, могут вести как окислительные, так и восстановительные процессы.

Исходя из вышеизложенного, можно полагать, что каталитическая нейтрализация вредных выбросов автотранспорта и промышленных предприятий, является самым привлекательным, а также эффективным способом уменьшения выбросов в атмосферу веществ, отрицательно воздействующих на живой организм и флору.

Как уже отмечалось, одним из способов снижения вредных примесей в выбросах в атмосферу является способ их полного каталитического окисления (оксид углерода, органические соединения), либо восстановление (оксиды азота) [15-19]. Следовательно, на соответствующим образом подобранных каталитических системах, может происходить полное окисление органических веществ до углекислого газа и воды, окисление монооксида углерода и диоксида серы, а также восстановление оксидов азота до элементарного азота. Наиболее универсальными катализаторами полного окисления являются благородные металлы на носителях, либо оксиды

переходных металлов, либо смешанные катализаторы - композиции Pt, Pd, Rh с оксидами металлов [20-28].

Каталитические методы очистки получают все большее распространение благодаря высокой эффективности, вплоть до 99,9%, а токсичные примеси выхлопных газов превращаются в безвредные соединения. В США и странах Евросоюза использование этих методов нейтрализации позволило сократить выбросы в атмосферу углеводородов более чем на 50% с 14 млн.т. в год (в 1986 г.) до 7 млн.т. в год (в последнее время) [29-31].

Основными токсичными компонентами отработавших газов промышленных предприятий и выделяющихся при работе двигателя внутреннего сгорания являются CH_x , CO, NO_x , серосодержащие соединения и др., которые отрицательно воздействуют на здоровье человека.

Источники вредных выбросов условно можно разделить на мобильные (автомобильный, железнодорожный, авиатранспорт) и стационарные (печное, котельное оборудование со стационарными горелками и электрогенераторы на двигателях внутреннего сгорания - ДВС). Отличительной особенностью работы нейтрализаторов на ДВС (бензиновые и дизельные) автотранспорта является нестабильный состав выхлопных газов, меняющийся вместе с изменением режима работы двигателя (изменение нагрузки, различия в настройках подачи топлива и воздушной смеси в двигатель и т.д.). На стационарных генераторах с ДВС режимы работы, как правило, более постоянны и комфортны для работы каталитических нейтрализаторов. Однако, на практике, при работе таких устройств приходится мириться с отсутствием возможности настройки оптимального соотношения топливо-воздушной смеси вследствие заводских предустановок производителя оборудования. Примерно аналогичная картина наблюдается на других стационарных загрязнителях (печи подогрева, котельные), где также практически невозможно влиять на процесс горения посредством настройки температурного режима и соотношения топливо-окислитель. Поэтому возникает необходимость дополнительного изменения соотношения кислорода и продуктов неполного сгорания, а также температуры и скорости потока газа для нормальной работы нейтрализаторов уже на выходе из источника загрязнения, что часто вызывает серьёзные технологические трудности. Как показывает практика, многие стационарные источники загрязнения сильно отличаются как по составу и скорости отходящих газов, так и по температурным режимам.

Таким образом, многокомпонентность, непостоянство состава и количества токсичных выбросов (в зависимости от режима эксплуатации устройств, особенно это касается двигателей внутреннего сгорания) создаёт определённые трудности при подборе каталитически активных фаз и их

закреплении на поверхности блочных нейтрализаторов, хорошую переносимость самим нейтрализатором климатических условий, порой достаточно жёстких, ввиду резко-континентального климата Казахстана. При этом желательна минимизация или полное отсутствие дополнительных расходов на поддержание режимов эксплуатации каталитических нейтрализаторов.

За последние годы в мире разработан и внедрен ряд стационарных каталитических установок и новых катализаторов очистки газов от примесей (оксиды азота, органические растворители). Катализаторы для данных процессов, проходящих при высоких линейных скоростях газовых потоков, должны отвечать таким требованиям, как наличие развитой поверхности, иметь высокую механическую и термическую стабильность. Блочные катализаторы характеризуются рядом параметров, обуславливающих их преимущество по сравнению с гранулированными аналогами, такими, как низкое газодинамическое сопротивление потоку; высокая термическая стабильность и прочность; высокое соотношение доступной поверхности к объему материала [32 - 34].

Монолитные металлические блоки - носители катализаторов, используются для решения экологических проблем, т.к. обладают развитой поверхностью, имеют большой выбор вариантов конструктивного решения, низкий перепад давления, высокую термическую и механическую устойчивость, низкое газодинамическое сопротивление. Газодинамическое сопротивление каталитических фильтров потоку дымовых газов может негативно повлиять на процессы горения в тепловых устройствах, особенно работающих на естественной тяге.

В связи с постоянным ухудшением экологической ситуации в РК создание промышленных образцов блочных катализаторов на металлическом носителе для нейтрализации оксидов азота и углеводородов в промышленных выбросах (ТЭЦ, газотурбинных установках, нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях) является в настоящее время особенно актуальным.

Производство и внедрение высокоэффективных катализаторов для снижения токсичных газовых выбросов позволит значительно улучшить состояние воздушного бассейна. Охрана окружающей среды от промышленных и транспортных загрязнений постоянно выдвигает все возрастающие требования к усовершенствованию способов приготовления катализаторов нейтрализации и очистки газовых выбросов от вредных примесей.

Одним из основных элементов блоков каталитической нейтрализации является первичный носитель, который может иметь различную природу. Поскольку на первичный носитель наносятся различные компоненты, в том числе, и каталитически активные фазы, то контроль за его состоянием, является первостепенной задачей, необходимым условием длительной и эффективной эксплуатации блоков каталитической нейтрализации.

Именно этим вопросам, а также нанесению вторичного поверхностного слоя (вторичного носителя) и каталитически активных фаз посвящена данная работа. Рассматриваются вопросы, связанные с дезактивацией и регенерацией каталитических нейтрализаторов.

В АО «Институт топлива катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского» существует опытно-промышленное производство каталитических нейтрализаторов выхлопных газов на металлической основе по собственной запатентованной технологии [35], в связи с чем в работе вопросам, связанным с такими носителями, будет уделено особое внимание. Металлические носители, по сравнению с керамическими более термостабильны, обладают большей механической прочностью и высокой теплопроводностью. В результате последнего сокращается время выхода на рабочий режим, уменьшаются энергетические затраты. Металлически блоки высоко технологичны - легко варьируются как по размеру (до 1 метра диаметром), так и по параметрам ячеистой структуры каналов. Это позволяет использовать нейтрализаторы на различных источниках загрязнения.

В работе сообщаются собственные оригинальные результаты. Она состоит из двух глав, введения и заключения. В первой главе описаны первичные носители каталитических нейтрализаторов и их физико-химические характеристики, связанные с различного рода воздействием (термическим воздействием). Во второй главе рассматриваются процессы нанесения вторичного поверхностного слоя (вторичного) носителя, каталитически активной фазы, некоторые вопросы, связанные с дезактивацией и регенерацией каталитически активной фазы, а также извлечения драгметаллов из отработанных катализаторов. В заключении подводятся итоги проведённых работ и делаются выводы.

Работа выполнена при финансовой поддержке по программе целевого финансирования МОН РК ИРН BR21882241 «Исследование и разработка комплексной системы улавливания и хранения CO₂ на промышленных объектах Республики Казахстан для сокращения выбросов парниковых газов».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ахатов А.Г. Экология и международное право. Ecology& International Law.-М.: АСТ-ПРЕСС, 1996. - 512 с.
- 2 Выстробец Е.А. Международное сотрудничество в области охраны окружающей среды и природных ресурсов.М.: Изв-во МНЭПУ, 2000.- 112с.
- 3 Практика Комитета по соблюдению Орхусской конвенции (2004-2008) / Под ред. А. Андрусевич, Т. Алге,К, Клеменс, З. Козак. - Львов, 2008. - 78 с.
- 4 Иноземцев В.Л. Кризис Киотских соглашений и проблема глобального потепления климата // Природа.- 2001.-№1.-С.20-29.

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

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

7 Global change of climate. Kazakhstan: the steps to the Kyoto protocol. Project 70-242 TESIS. Astana, 2006. (In Russ.)

8 Wang X., Zheng H., Wang Z. et al. Kazakhstan's CO₂ emissions in the post-Kyoto Protocol era: Production-and consumption-based analysis // Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 249. – 109393.

9 Adam S., Delestre I., Levell P., Miller H. Tax policies to reduce carbon emissions // Fiscal Studies. – 2022. – Vol. 43. – Is. 3. – P. 235-263.

10 О присоединении Республики Казахстан к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния. Закон Республики Казахстан от 23 октября 2000 года № 89 -II.

11 Когут В.Е., Бутовский Е.Д., Бушманов В.М., Хмельнюк М.Г. Защита окружающей среды от канцерогенных смол при розжиге отопительных систем // Энергетика и энергосберегающие технологии. - 2015. - Т.51. - № 4. - С. 45-52. doi: 10.15673/0453-8307.4/2015.39288

12 Батенин В.М., Масленников В.М., Выскубенко Ю.А. Комплексное энерготехнологическое использование угля // Известия академии наук: Энергетика. -2011. -№5. -С.11-17.

13 Батенин В.М., Масленников В.М., Выскубенко Ю.А. Комплексное энерготехнологическое использование угля // Известия академии наук: Энергетика. -2011. -№5. -С.11-17.

14 Аристова Н.А., Пискарев И.М. Генерирование озон-гидроксильной смеси в коронном электрическом разряде // Журнал физической химии. - 2003. - Т. 77, № 5. - С.813–816.

15 Yadava O.P., Palmqvist A., Cruise N. and Hoimberg K. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // Coll. & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. -2003. -Vol.221. - No.1-3. -P.131-134.

16 9 Kramer M., Schmidt T., Stowe K., Maier W.F. Structural and catalytic aspects of sol-gel derived copper manganese oxides as low-temperature CO oxidation catalyst // Applied Catalysis A: General, -2006. –Vol.302. - P. 257-263.

17 10 Gryaznov V., Serov J. Greenhouse gases and emissions control by new catalysts free of precious metals. Proceedings. Pt. B. 12th Int. Congress on Catalysis, Granada, Elsevier 2000, -2000. -P.1583-1588.

18 11 Lucena P., Vadilio J.M., Joseña J.J. Compositional mapping of poisoning elements in automobile three-way catalytic converters by using laser-induced breakdown spectrometry // Appl. Spectrosc., -2001. - Vol.55. - No.3. - P.267-272.

19 12 Laitao Luo, Songjun Li, Yu Zhu. The effects of yttrium on the hydrogenation performance and surface properties of a ruthenium-supported catalyst. // J. Serb. Chem. Soc. -2005. - Vol.70. - No. 12. - P.1419-1425.

20 S.Rauch, H.F.Hemond, C.Barbante. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the northern hemisphere // Environmental Science & Technology. - 2005. - Vol.39(21). - P.8156-8162. <https://doi.org/10.1021/es050784m>

21 M.Yashimaa, L.K.L.Falk, E.C.A.Palmqvist, K.Holmberg. Structure and catalytic properties of nanosized alumina supported platinum and palladium particles synthesized by reaction in microemulsion // Journal of Colloid and Interface Science. - 2003. - Vol.268(2) -P.348-356. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.041>

22 O.P.Yadav, A.Palmqvist, N.Cruise, K.Holmberg. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. - 2003.- Vol.221(1-3). - P.131-134. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00141-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00141-9)

23 Feng X., Jiang L., Li D., Tian S., Zhu X., Wang H., He C., Li K. Progress and key challenges in catalytic combustion of lean methane // Journal of Energy Chemistry. - 2022. - Vol. 75. - P. 173-215. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.08.001>

24 Li K., Luo X. Research progress on catalytic combustion of volatile organic compounds in industrial waste gas // Catalysts. - 2023. - Vol. 13, Is. 2. - 268. <https://doi.org/10.3390/catal13020268>

25 Feng Y., Liu Y., Dai H., Deng J. Review and perspectives of enhancement in the catalytic stability for the complete combustion of CO, CH₄, and volatile organic compounds // Energy & Fuels. - 2023. - Vol. 37, Is. 5. - P. 3590-3604. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c04344>

26 Tang Z., Zhang T., Luo D., Wang Y., Hu Z., Yang R.T. Catalytic combustion of methane: From mechanism and materials properties to catalytic performance // ACS Catalysis. - 2022. - Vol. 12, Is. 21. - P. 13457-13474. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c03321>

27 Kim H.S., Kim H.J., Kim J.H., Kim J.H., Kang S.H., Ryu J.H., Park N.K., Yun D.S., Bae J.W. Noble-metal-based catalytic oxidation technology trends for volatile organic compound (VOC) removal // Catalysts. - 2022. - Vol. 12, Is. 1. - 63. <https://doi.org/10.3390/catal12010063>

28 Guo Y., Wen M., Li G., An T. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: A critical review // Applied Catalysis B: Environmental. - 2021. - Vol. 281. - 119447. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119447>

29 8. Rauch S., Hemond H.F., Barbante C. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the northern hemisphere // Environmental Science & Technology. - 2005. - Vol. 39(21). - P. 8156-8162. <https://doi.org/10.1021/es050784m>

30 9. Yashimaa M., Falk L.K.L., Palmqvist E.C.A., Holmberg K. Structure and catalytic properties of nanosized alumina supported platinum and palladium particles synthesized by reaction in microemulsion // Journal of Colloid and

Interface Science. – 2003. – Vol.268(2) – P. 348-356.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.041>

31 10. Yadav O.P, Palmqvist A., Cruise N., Holmberg K.. Synthesis of platinum nanoparticles in microemulsions and their catalytic activity for the oxidation of carbon monoxide // Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. – 2003. – Vol. 221(1-3). – P. 131-134.
[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00141-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00141-9)

32 Bartholomew C.H., Farrauto R.J. Fundamental of Industrial Catalytic Processes. – 2nd ed. – Hoboken: Wiley, 2006. – 995 p. – ISBN 978-0-471-45713-8.

33 Ribeiro B.M.B., Pinto J.F., Suppino R.S., Marçola L., Landers R., Tomaz E. Catalytic oxidation at pilot-scale: Efficient degradation of volatile organic compounds in gas phase // Journal of Hazardous Materials. – 2019. – Vol. 365. – P. 581-589. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.030.

34 Park E.D. Recent progress on low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with ammonia // Molecules. – 2024. – Vol. 29, Is. 18. – 4506. DOI: 10.3390/molecules29184506.

35 Патент 34904 В КЗ, МПК В01J 35/04; F01N 3/022. Блочный нейтрализатор отходящих газов промышленных предприятий и автотранспорта: № 2019/0578.1; заявл. 12.08.2019; опубл. 26.02.2021/Жұрынов М.; Абилямгажанов А.З.; Хусаин Б.; Масенова А.Т.; Сасс А.С.; Кензин Н.Р.; заявитель Акционерное общество «Институт Топлива, Катализа и Электрохимии им. Д.В. Сокольского». – 4 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из серьёзных вызовов мировому сообществу является состояние окружающей среды. Ситуация особенно обострилась в 21 веке в связи с бурным развитием энергоёмких промышленных производств, что в свою очередь потребовало соответствующей реакции энергетических отраслей по производству энергии. Кроме того, широкое применение грузового автотранспорта, а также использование автотранспорта населением привело к взрывному росту производства автомобилей. И хотя, в последнее время прилагаются большие усилия по переводу автотранспорта с двигателей внутреннего сгорания на электрическую тягу, этот процесс ещё очень далёк от завершения. К тому же такой переход создаёт дополнительную нагрузку на электрогенерирующие мощности.

В настоящее время наиболее удобным видом энергии по транспортировке и использованию является электрическая энергия. Для генерации электричества используются возобновляемые источники энергии, атомные и гидроэлектростанции различного характера, но основным источником получения электроэнергии являются тепловые электростанции, использующие ископаемое топливо в твёрдом, жидком или газообразном состоянии.

Среди ископаемых источников топлива наиболее приемлемым с точки зрения экологии является природный газ. Во многих странах и, в частности в Казахстане, происходит постепенный перевод тепловых электростанций на природный газ. Утверждена Генеральная схема газификации Республики Казахстан [1] и Комплексный план развития газовой отрасли Республики Казахстан на 2022–2026 гг. [2]. Но даже при сжигании природного газа образуется углекислый газ, который не является экологически нейтральным, способствуя парниковому эффекту. В тоже время, повсеместный перевод энергоблоков на потребление природного газа потребует очень больших капиталовложений, а в некоторых случаях окажется просто невозможным ввиду логистических проблем и специфики потребляющих объектов.

Необходимо отметить, что в Казахстане около 75% электроэнергии вырабатывается из угля и нефтепродуктов. Основной объем энергии вырабатывают 37 тепловых электростанций, работающих на углях Экибастузского, Майкубинского, Тургайского и Карагандинского бассейнов. Уголь является одним из наиболее распространённых и доступных ископаемых источников энергии в мире. По оценкам международных энергетических агентств, разведанных мировых запасов угля при текущем уровне потребления хватит более чем на 130 лет, что существенно превышает прогнозируемую долговечность запасов нефти и природного газа.

Казахстан обладает значительными запасами угля и это делает его важным игроком на мировом энергетическом рынке. Согласно данным Министерства индустрии и инфраструктурного развития РК, страна занимает 8-е место в мире по доказанным запасам угля, которые составляют около 34 млрд тонн [3]. Эти ресурсы обеспечивают энергетическую безопасность

страны и позволяют планировать долгосрочное развитие угольной отрасли. Годовая добыча угля в Казахстане (по данным 2023 г.) составляет ~ 110-115 млн тонн (включая экспорт и внутреннее потребление). Следовательно, при нынешнем уровне потребления разведанных запасов угля хватит примерно на 300 лет.

Наличие значительных угольных ресурсов обеспечивает энергетическую безопасность, снижает зависимость от внешних поставок и валютных колебаний, а также позволяет использовать уже существующую инфраструктуру электростанций, транспортных сетей и технологических цепочек. Это делает уголь стратегически важным ресурсом, особенно в условиях глобальной нестабильности и переходного периода к экологически нейтральной энергетике.

В тоже время, с экологической точки зрения последствия использования угля в качестве энергоносителя являются наиболее тяжёлыми для окружающей среды и здоровья людей, поскольку содержание в угле примесей, минеральных компонентов, серы, азота, тяжелых металлов и т.д. может быть высоким [4]. При сжигании угля выделяются [4-8]: азот- и серосодержащие оксиды (NO_x , SO_2), летучие органические соединения, зола, пыль и большое количество углекислого газа (CO_2) на единицу произведенной энергии, а также различные металлы, которые могут рассеиваться на больших площадях и оказывать серьезное влияние на окружающую среду и здоровье человека. Оксиды азота, попадающие в окружающую среду вместе с дымовыми газами являются основной причиной возникновения фотохимического смога, который при выходе в стратосферу играет роль активного катализатора, вызывающего разрушение озонового слоя [5, 8].

Способность быстрого окисления оксидов серы и азота до высших оксидов и взаимодействия с водяным паром в атмосфере приводит к образованию мелких капель серной и азотной кислот [8]. Последние, способствуют выпадению кислотных дождей, наносящих огромный вред экосистемам.

В условиях Казахстана наиболее рациональным решением проблемы состояния окружающей среды ввиду загрязнения выбросами промышленных предприятий и автотранспорта, работающих на природном топливе является газоочистка выхлопных газов, до уровней, соответствующих самым строгим экологическим нормативам.

С технологической точки зрения, наиболее перспективным подходом может быть использование каталитических нейтрализаторов, поскольку они, в зависимости от состава газов и внешних условий, могут вести как окислительные, так и восстановительные процессы. Каталитическая нейтрализация вредных выбросов автотранспорта и промышленных предприятий, является самым привлекательным, а также эффективным способом уменьшения выбросов в атмосферу вредных веществ.

Как уже отмечалось, одним из важнейших элементов блоков каталитической нейтрализации является первичный носитель, который

может иметь различную природу. Выбор материала и конфигурации первичного носителя, контроль за его состоянием, является первостепенной задачей, необходимым условием длительной эффективной эксплуатации блоков каталитической нейтрализации, поскольку первичный носитель является основой, на которую наносятся различные компоненты, в том числе, и каталитически активные фазы.

В работе подробно рассмотрены, основываясь, в том числе, и на собственных результатах, различные виды первичных носителей для блоков каталитической нейтрализации.

Приводятся характеристики первичного шарикового носителя на основе оксида алюминия. Описаны процессы нанесения на него вторичного носителя и каталитически активной фазы, а также специальный контейнер, из металлической сетки, для размещения катализатора с последующим помещением его в катализаторный отсек установки.

Описаны керамические высокопористые блочно-ячеистые материалы корундового и фарфорового составов. Методом дублирования структуры пенополиуретановых матриц были синтезированы работоспособные образцы корундовых и фарфоровых ВПЯМ.

Определены основные параметры, такие как, наиболее благоприятный режим обжига для корундовых и фарфоровых материалов, механическая прочность, открытая пористость, средняя плотность и внешняя объемная поверхность.

Показано, что упорядоченная структура ВПЯМ дает преимущества блочно-ячеистым катализаторам перед зернистыми катализаторами с неупорядоченной структурой в процессе эксплуатации по основным характеристикам: газодинамическому сопротивлению и каталитической активности.

Проведены испытания каталитических блоков на основе ВПЯМ в процессе окисления монооксида углерода. Показано, что конверсия СО максимальна при 600°C и может достигать 90 %.

Первичные носители на основе металлических сплавов

Были исследованы последствия термического воздействия на фольгу $(Ni + Co) - Cu - Fe$. Установлено, что материалы на основе таких сплавов не обладают приемлемой термостабильностью при высокотемпературном воздействии и, в связи с этим, не могут применяться как универсальный первичный носитель каталитических нейтрализаторов выхлопных газов. В тоже время, они вполне могут использоваться как первичный носитель для систем, работающих в стабильных условиях при низкотемпературных режимах.

Проведены подробные исследования первичного носителя на основе фехралей X15Ю5 и X23Ю5 как наиболее перспективных первичных носителей в блоках каталитической нейтрализации.

Показано, что при термическом воздействии происходит изменение локального окружения железа, что, безусловно, должно сказываться на механических (прочностных и пластических) характеристиках фехральной фольги и, как следствие, самих блоков.

Установлено, что, наибольшие различия наблюдаются при длительности температурного воздействия 10 - 11 часов. Дальнейшее увеличение длительности не приводит к существенным изменениям. По-видимому, после определённого времени происходит достижение равновесного (квазистационарного) состояния.

Исследования элементный состава поверхностного слоя фехраля X15Ю5 в процессе прогрева показали, что он зависит от режима термического воздействия. Некоторые металлы из объёма фольги и, в частности, алюминий выходят на поверхность, где в окислительной среде переходят в оксидные формы. Поверхность покрыта оксидным слоем толщиной несколько мкм. Следовательно, появляется возможность, варьируя температурный режим изменять адгезионные и адсорбционные свойства поверхности, что важно при нанесении на фольги фехралей вторичного носителя и активной фазы.

Описана методика изготовления на металлической основе блоков каталитической нейтрализации.

Исследования первичного носителя каталитических нейтрализаторов после длительной эксплуатации (выведенных из эксплуатации для регенерации) показало:

- функционирование блоков во влажной среде, приводит к образованию на поверхности оксидных и гидроксидных фаз железа;
- первичный носитель, в частности фехраль X15Ю5 после длительной эксплуатации на всех блоках не претерпевает существенных изменений, следовательно фольга X15Ю5 находится в удовлетворительном состоянии и способна выдержать несколько циклов регенерации.

Нанесение вторичного носителя

- описана оригинальная запатентованная методика нанесения слоя вторичного носителя на поверхность фольги фехраля X15Ю5;
- проведена оценка его адгезионных свойств применительно к поверхности фехраля по стандартной методике;
- показано, что слой вторичного носителя с применением дополнительного фосфатирования выдерживает термоудар до 1100 °С, многократные намокания и сушки, при этом отслоения и осаждения слоя вторичного носителя не наблюдается, а сам вторичный носитель имеет хорошо развитую поверхность.

Активная фаза

Описаны методики нанесения активных платино- и ванадий содержащих фаз на поверхность первичного металлического носителя, предварительно покрытую вторичным носителем

Установлено, что количество активной фазы (Pt) в процессе эксплуатации блока каталитического нейтрализатора остаётся практически постоянным, кроме того не происходит потери веса самого блока, например, вследствие уноса вторичного носителя;

Показано, что длительная эксплуатация в реальных условиях ванадий содержащих блоков каталитической нейтрализации не приводит на их поверхности к нарушению сплошности покрытия, а сами блоки находятся в удовлетворительном состоянии и после прохождения процедуры регенерации они вполне могут быть пригодны для дальнейшего использования.

В рамках поиска наиболее технологичного способа изготовления блоков каталитического нейтрализатора с наименьшим количеством промежуточных этапов было проведено сравнение методов плазменного напыления и плазменной имплантации как методов приготовления катализаторов непосредственно на металлическом первичном носителе.

Как более предпочтительный был выбран подход, основанный на плазменной имплантации. Среди методов плазменной имплантации, было принято решение остановиться на способе «Метод дуговой плазменной имплантации (осаждения)».

Показано, что метод имплантирования позволяет добиться сравнительно равномерного распределения платины даже по поверхности фольги, которая модифицирована оксидами металлов и, в частности оксидом алюминия после термического воздействия.

Было проведено сравнение эффективности платиносодержащего катализатора приготовленного по традиционной методике с использованием пропитки и катализатора на основе фехральной фольги X15Ю5 без предварительной температурной обработки с имплантированной платиной и толщиной слоя 10 нм в реакции окисления СО.

Установлено, что оба образца ведут себя практически одинаково в отношении активности по СО. Зависимости имеют одну и ту же S-образную форму.

Отсюда был сделан вывод, что как минимум, для задач окисления СО и, потенциально, углеводородсодержащих вредных компонентов выбросов метод имплантации можно рассматривать как полноценно применимый и технологически равнозначный альтернативе пропитки. Дальнейшая оптимизация процесса синтеза катализатора может определяться не каталитическими показателями, а соображениями технологичности, масштаба, стоимости и доступности оборудования.

Регенерация

В процессе регенерации катализатора «осерненного» соединениями серы при прогреве в токе воздуха при 600 °С происходит значительное уменьшение количества серы в катализаторе, т.е. её удаление, а сам

катализатор в значительной степени способен восстанавливать свою активность.

Извлечение благородных металлов

Результаты по извлечению благородных металлов показывают, что методики, применяемые в Институте, позволяют эффективно извлекать благородные металлы из отработанных каталитических нейтрализаторов на керамической основе и металлической основе. Кроме того, возможно повторное использование шарикового керамического носителя отработанного катализатора после извлечения из него благородных металлов с помощью электролиза переменным током в соляной кислоте.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Об утверждении Генеральной схемы газификации Республики Казахстан на 2015–2030 годы // Постановление Правительства Республики Казахстан. – 2014. – № 1171.

2 Об утверждении Комплексного плана развития газовой отрасли Республики Казахстан на 2022–2026 годы // Постановление Правительства Республик Казахстан. – 2022. – № 488.

3 ! <https://invest.gov.kz>

4 Когут В.Е., Бутовский Е.Д., Бушманов В.М., Хмельнюк М.Г. Защита окружающей среды от канцерогенных смол при розжиге отопительных систем // Энергетика и энергосберегающие технологии. – 2015. – Т. 51, № 4. – С. 45-52. DOI: 10.15673/0453-8307.4/2015.39288.

5 Батенин В.М., Масленников В.М., Выскубенко Ю.А. Комплексное энерготехнологическое использование угля // Известия Академии наук: Энергетика. – 2011. – № 5. – С. 11-17.

6 Марченко М.В. Уменьшение выбросов оксидов серы и методы сероочистки дымовых газов в энергетических установках // Международная научно - техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2019. – С. 2251-2254.

7 Няшина Г.С., Шлегель Н.Е., Лырщиков С.Ю. Снижение выбросов при сжигании углей, водоугольных и органоводоугольных топлив // Химия твердого топлива. – 2017. – № 6. – С. 26-32. DOI: 10.7868/S0023117717060044.

8 Побочные продукты сжигания угля в США: Проблемы и возможности: Материалы II Международной научно-практической конференции. Москва, 19–21 октября 2005 г. / отв. ред. Д. Госс, Э.Ч. Миллер. – М.: МЭИ, 2005. – С. 149-156.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Инфракрасная (ИК) –спектроскопия

ИК-спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS5 в режиме «на прохождение», разрешение 1 см^{-1} , количество сканов - 200. Программное обеспечение «OMNIC 9». Система поиска и сравнения по базам данных работала в режиме алгоритма «корреляция».

Пробы для снятия ИК-спектров готовились смешением 200 мг KBr (марка «ОСЧ») и 3 мг исследуемого вещества с последующим прессованием из полученной смеси таблетки. Прессование производилось в пресс-форме с опцией «вакуумирование».

При обработке ИК-спектров использовалась база данных, включающая более сорока шести тысяч спектров.

Рентгеновская дифрактометрия

Использовался рентгеновский дифрактометр Дрон – 4-07 (Буревестник, Россия). Трубка с кобальтовым анодом, Co K_{α} -излучение, Ni-фильтр.

Режим съёмки:

- рабочие параметры трубки: 30 кВ, 20 мА;
- скорость развёртки 2 град./мин.;
- шаг съёмки $0,02^{\circ}$.

Мессбауэровская спектроскопия

Источником служил кобальт 57 в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом «наименьших квадратов». Величины изомерных сдвигов (δE_I) приведены относительно α -Fe, ΔE_Q – квадрупольное расщепление, H_{eff} – эффективное магнитное поле, S – относительное содержание. Температура снятия спектров – 293 К. Спектрометр MS 1104Em.

$$\Delta(\delta E_I) = \pm 0,03\text{ мм/с}; \Delta(\Delta E_Q) = \pm 0,03\text{ мм/с}; \Delta(H_{\text{eff}}) = \pm 5\text{ кэ}; \Delta(S) = \pm 2\text{ \%}.$$

Электронная сканирующая микроскопия

Использовался сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV, JEOL, Япония.

Элементный анализ

Исследования проводились с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV, JEOL, Япония.

Б. Хусаин, А.Р. Бродский, А.С. Сасс, Торлопов И.И.

**ПЕРВИЧНЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ
И СОЗДАНИЕ НА ЕГО ОСНОВЕ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОЧИСТКИ
ВЫХЛОПНЫХ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ**

Корреспондирующий автор – Бродский А.Р. albrod@list.ru
Верстка на компьютере Хусаин А.Б.,
Корректор Нарбекова Г.К.

Подписано в печать 25.05.2025, Формат 60x84^{1/24}
Уч.-изд. л. 19,0 Бумага офсетная. Тираж 500.
Заказ 35.

Издание Казахстанско-Британского технического университета
Издательский центр КБТУ, Алматы, Толе би, 59