

Широкое применение сотовые катализаторы нашли для очистки газовых выбросов теплоэлектростанций. Например, в Японии полностью перешли на сотовые катализаторы, которые изготавливают на основе диоксида титана. Стоимость технологии газоочистки на зарубежных теплоэлектростанциях достигает 30% от стоимости самой теплоэлектростанции. Сокращение капитальных и эксплуатационных затрат на газоочистку от окислов азота, достигаются путем изготовления дешевых катализаторов, полученных из железооксидных и железохромооксидных отходов различных производств [1]. Испытания гранулированного железохромоксидного катализатора на ТЭЦ-11 (г. Москва) показали [2], что при концентрации окислов азота на входе до 1,0 г/м³ концентрация на выходе составила 0,03 г/м³, что в 4 раза меньше допустимой нормы выброса. Остаточная концентрация аммиака в газовой фазе составила 0,02 г/м³. За шесть месяцев непрерывной работы опытно-промышленной установки отложений продуктов неполного сгорания топлива и сажи на катализаторе не наблюдалось. Железохромоксидный гранулированный катализатор не только эффективно восстанавливает оксид азота аммиаком, но эффективно окисляет до нейтральных соединений продукты неполного сгорания топлива [3, 4]. За весь период непрерывных испытаний снижения эффективности катализатора по очистке газовых выбросов от окислов азота не обнаружено. Были изготовлены образцы сотовых катализаторов, которые прошли испытания по очистке газовых выбросов теплоэлектростанций от окислов азота в опытных установках на ТЭЦ-11 (г. Москва), ТЭЦ-1 (г. Набережные Челны) и Заинской ГРЭС. Ресурс надежной работы сотовых катализаторов больше, чем для гранулированных катализаторов. Анализ современного состояния технологии производства сотовых катализаторов показывает, что для обеспечения наибольшей эффективности работы сотового, как и любого иного, катализатора необходимо обеспечить максимальную рабочую поверхность контакта фаз. Ниже приводятся результаты максимизации рабочей поверхности блока сотового катализатора, в котором продольные каналы имеют в поперечном сечении треугольник, квадрат, либо правильный шестиугольник [5, 6]. Полагается, что блок представляет собой цилиндр наружным диаметром D и длиной L . В качестве характерного поперечного размера внутреннего канала сотового катализатора принимается гидравлический диаметр канала (d), равный учетверенной площади поперечного сечения канала, деленной на его периметр, d - толщина перегородки между каналами. Полная рабочая поверхность блока S_{kS} вычисляется как сумма внутренней поверхности, образованной продольными каналами, S_k , боковой поверхности блока B и удвоенной поверхности торцов блока T_k , образованной поперечными сечениями перегородок между продольными каналами. На самом деле рабочая поверхность катализатора определяется брутто-реакцией процесса. Например, при производстве серной кислоты на катализаторах осуществляется окисление двуокиси серы в трехокись

серы. Эта реакция экзотермическая, что обуславливает повышение температуры процесса и выхода этого параметра из оптимального по температуре. В связи с этим процесс каталитического окисления двуокиси серы в целевой продукт (SO₃) проводят в многоступенчатом режиме и на каждой ступени поддерживают оптимальную температуру процесса путем добавления к продуктам реакции кислорода воздуха. Следовательно, в каждом индивидуальном слое катализатора целевая реакция не завершается. Тогда рабочая поверхность сотового катализатора будет совпадать с геометрической (смоченной) поверхностью сотового блока. При непосредственном контакте элементов сотового катализатора друг с другом торцевые поверхности перекрываются. В дальнейшем эта ситуация не рассматривается. Поэтому $S_{k\Sigma} = S_k + B + 2T_k$ (1)

Площадь боковой поверхности блока не зависит от геометрии продольного канала блока и вычисляется как $B = \pi DL$. Величина площади торца блока зависит от конфигурации каналов и вычисляется как $T_k = (\pi D^2/4) \cdot s_k N_k$ (2) s_k – площадь живого сечения канала, N_k – количество каналов в блоке. Внутренняя поверхность блока, образованная продольными каналами, вычисляется из следующего соотношения $S_k = P_k N_k L$ (3) Обозначим конфигурацию формы каналов следующим образом. Нижний индекс в уравнениях (2) и (3) принимает значения $k = 3, 4, 6$ и идентифицирует конфигурацию канала в сотовом катализаторе. Если $k = 3$, то это соответствует каналу в форме правильного треугольника, $k = 4$ - квадрата, $k = 6$ - правильного шестиугольника.

$s_3 = (3 \cdot 3^{1/2} \cdot d^2)/4$, $s_4 = d^2$, $s_6 = (3 \cdot 3^{1/2} \cdot d^2)/2$ (4) Величина P_k – периметр поперечного сечения канала, который вычисляется как $P_3 = 3 \cdot 3^{1/2} \cdot d$, $P_4 = 4d$, $P_6 = 2 \cdot 3^{1/2} \cdot d$ (5) Общее количество каналов (N_k), заполняющих поперечное сечение блока вычисляется, исходя из следующих рассуждений. Рассмотрим квадрат покрытый, например треугольными элементами. Для поперечного сечения блока, например с треугольными каналами, можно выделить две взаимно перпендикулярные оси – горизонтальную и вертикальную. Для горизонтальной оси период ячейки треугольного элемента равен $(3,5)(d + d)$ и общее количество ячеек, укладываемых на этой оси, равно $N(1) = (2/3,5)U$. Для вертикальной оси период треугольной ячейки равен $1,5(d + d)$ и общее количество ячеек, укладываемых на вертикальной оси, равно $N(2) = (2/3)U$. Тогда общее количество ячеек, заполняющих с зазором δ квадрат размером D , равно $N_{\text{квадрат}} = N(1)N(2)$. А количество ячеек заполняющих круг диаметром D равно $N = (\pi/4)N_{\text{квадрат}}$. Окончательно получим соотношения для вычисления числа продольных каналов для блока круглого сечения в виде $N_3 = (\pi \cdot 3^{1/2}/3) \cdot U^2$, $N_4 = (\pi/4) \cdot U^2$, $N_6 = (0,5\pi/3^{1/2}) \cdot U^2$ (6) $U = (D - \delta)/(d + \delta)$

Воспользовавшись соотношениями (4) – (6), можно показать, что как внутренняя поверхность сотового катализатора, так и поверхность торцов не зависят от формы поперечного сечения продольных каналов и равна $S_3 = S_4 = S_6 = \pi U^2 L d$ (7)

$T_3 = T_4 = T_6 = (\pi/4) \cdot (D^2 - d^2) U^2$ (8) Поэтому полная рабочая поверхность блока

сотового катализатора также не зависит от формы поперечного сечения продольных каналов и вычисляется из следующего соотношения $S_k \Sigma = \pi L D [(1 - 0,5(d/L)) * (d/D) * U^2 + 1 + 0,5(D/L)]$ (9) Рис. 1 - Зависимость величины рабочей поверхности сотового катализатора от размера квадратного канала. Толщина перегородки = 1 мм, диаметр блока $D = 87,5$ мм, длина блока $L = 177$ мм Анализ уравнения (9) показывает, что при неизменной толщине перегородки ($d - \text{Const}$), уменьшение размера окна (поперечного сечения каналов сотового блока) приводит к увеличению поверхности сотового катализатора. Эта тенденция сохраняется при снижении размера окна вплоть до величины d^* (рис. 1). Дальнейшее уменьшение размера окна ($d < d^*$) приводит к снижению рабочей поверхности сотового катализатора. Максимальная рабочая поверхность блока сотового катализатора реализуется при выполнении условия равенства нулю производной функции по формуле (9). Тогда максимальная рабочая поверхность сотового блока катализатора реализуется при выполнении условия $d = \delta / (1 - (\delta/L))$ (10) Соотношение (10) показывает, что условие максимальности рабочей поверхности не зависит от диаметра блока сотового катализатора, а, следовательно, и от площади торцевых поверхностей блока. Для ситуации, когда толщина перегородки существенно меньше длины блока, соотношение (10) сводится к уравнению $d = \delta$ (11) т. е. максимальная рабочая поверхность реализуется при выполнении условия равенства толщины перегородки гидравлическому диаметру канала и вычисляется по формуле $S_{\max} \Sigma = \pi L D [((D/L) - 1)^2 * (d/4D) + 1 + 0,5(D/L)]$ (12) Если диаметр блока сопоставим с его длиной и обе эти величины существенно больше поперечного размера канала, то соотношение (12) принимает простой вид $S_{\max} \Sigma = (\pi L D^2 / (4d))$ (13) Масса блока сотового катализатора рассчитывается по формуле $M = V \rho$, где ρ - удельная плотность материала из которого изготовлен сотовый катализатор, V - объем занимаемый катализаторной массой $V = T k L$ (14) Тогда, масса блока равна $M = (\pi/4) \rho L (D^2 - d^2 U^2)$ (15) А для крупных блоков при выполнении условия максимальности рабочей поверхности получим $M = (3/16) \rho L D^2$ (16) Следовательно, для крупных блоков сотового катализатора его масса не зависит от геометрической формы продольных каналов и их поперечных размеров. Масса сотового блока определяется его наружным диаметром и длиной. Воспользовавшись соотношениями (13) и (14) вычислим удельную поверхность блока при выполнении условия максимальности рабочей поверхности (11) $(S_{\max} \Sigma / V) = (4/3d)$, м²/м³ (17) Графическая зависимость максимальной площади поверхности катализатора от гидравлического диаметра продольного канала, представлена на рис. 2. Приведенные вычисления не учитывали тот факт, что цилиндрическая форма блока катализатора искажает истинную конфигурацию элементарных ячеек, расположенных на периферии. Анализ влияния этого фактора проводился с использованием программы моделирования КОМПАС - 3D V11, позволяющей конструировать катализаторный блок в трехмерном

пространстве с последующим вычислением поверхности и массы изделия (рис. 3). В табл. 1 и табл. 2 приведены результаты расчетов по предлагаемым формулам и по программе КОМПАС – 3D V11 для различных ситуаций. Рис. 2 - Зависимость максимальной рабочей поверхности сотового катализатора от гидравлического диаметра продольного канала. Расчет по программе КОМПАС – 3D V11 показал, что анализируемые величины для каналов различной конфигурации изменяются в пределах $SS = 2,03712 \pm 0,0222 \text{ м}^2$, $M = 2,42936 \pm 0,00044 \text{ кг}$ (табл. 1) в случае крупных блоков, а в случае мелких блоков $SS = 0,04180 \pm 0,00037 \text{ м}^2$, $M = 0,04148 \pm 0,0003 \text{ кг}$ (табл. 2). Такие незначительные отличия, в пределах 1%, указывают на то, что форма поперечного сечения канала не влияет на основные показатели блока сотового катализатора. Сравнение результатов расчета по точному алгоритму с результатами расчета по предлагаемым формулам показало, что теоретические зависимости систематически занижают как рабочую поверхность блока сотового катализатора, так и его массу. Но эти различия не существенны. Рис. 3 - Поперечное сечение сотового катализатора с каналами в форме правильных треугольников.

Таблица 1 - Расчет массы и рабочей поверхности блока сотового катализатора ($D = 0,12 \text{ м}$, $L = 0,177 \text{ м}$, $d = d = 0,001 \text{ м}$, $\rho = 1600 \text{ кг/м}^3$)

Форма канала	Площадь рабочей поверхности блока (м^2)	3D V11	Ур-е (9)	Ур-е (13)
Треугольник	2,03842	2,023752	2,001764	2,03803
Квадрат	2,03490			
Шестиугольник	2,03803			

Таблица 2 - Расчет массы и рабочей поверхности блока сотового катализатора ($D = 0,0328 \text{ м}$, $L = 0,05 \text{ м}$, $d = 0,002 \text{ м}$, $d = 0,001 \text{ м}$, $\rho = 1600 \text{ кг/м}^3$)

Форма канала	Площадь рабочей поверхности блока (м^2)	3D V11	Ур-е (9)	Ур-е (13)
Треугольник	0,042171	0,038608	0,0211241	0,041548
Квадрат	0,041682			
Шестиугольник	0,041548			

Форма канала Масса блока (кг) 3D V11 Ур-е (15) Ур-е (16) Треугольник 2,42899 2,426867 2,402117 Квадрат 2,42980 Шестиугольник 2,42928

Так, для крупных блоков расчет площади рабочей поверхности по формуле (9) отличается на 0,7% от точного расчета, а по формуле (13), которая справедлива при выполнении условия максимальности рабочей поверхности сотового катализатора – не более чем на 1,83%. Аналогичные отклонения отмечаются и при вычислении массы блока (0,12% и 1,15%, соответственно). Наибольшие расхождения наблюдаются для мелких блоков. При диаметре блока 32,8 мм и длине 50 мм различие между двумя алгоритмами расчета увеличивается (табл. 2). При вычислении рабочей поверхности сотового блока по уравнению (9) отличие составляет 7,7%, а по уравнению (13), которое справедливо при выполнении условия максимальности рабочей поверхности блока – 49,5%. Для массы блока аналогичные расхождения при использовании уравнений (15) и (16) по сравнению с точным расчетом превышают этот показатель на 0,44% и 22,2%, соответственно. Следовательно, при уменьшении внешних размеров блока вклад периферийных ячеек, форма

которых отличается от заданной, возрастает.