

УДК 662.96 + 628.512

С. П. Высоцкий, д-р техн. наук, проф., А. А. Байчоров, К. С. Широких
Автомобильно-дорожный институт ГВУЗ «Донецкий национальный
технический университет», г. Горловка

ВЫБОР ТЕХНОЛОГИИ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Рассмотрены условия денитрификации дымовых газов некаталитическим методом. Для Украины наиболее предпочтительными методами являются применение послыного сжигания топлива с регулируемой подачей топлива и (или) воздуха по высоте зоны горения, а также некаталитическое восстановление NO_x . Получены аналитические уравнения, которые характеризуют влияние избытка реагентов: аммиака и карбамида на степень денитрификации.

Степень денитрификации дымовых газов прямо пропорциональна избытку аммиака и кубическому корню от квадрата избытка карбамида. Степень денитрификации для карбамида в меньшей степени зависит от избытка реагента по сравнению с применением в качестве восстановителя аммиака. Оптимальная температура для восстановления NO_x карбамидом составляет $950^\circ C$, а аммиаком – $960^\circ C$.

Введение

Автомобильный транспорт, промышленность, отопительные котельные, а также тепловые электростанции являются основными загрязнителями окружающей среды. Основными выбросами в атмосферу, обладающими наибольшими токсическими свойствами, являются оксиды серы, оксиды азота и канцерогенные вещества.

Оксиды азота (NO_x) представляют собой целое семейство из семи компонентов загрязнителей атмосферы.

Таблица 1 – Основные формы окислов азота и их свойства

Формула	Название	Валентность	Свойства
N_2O	закись азота	1	бесцветный газ (водорастворимый)
NO N_2O_2	окись азота двуокись диазота	2	бесцветный газ (немного растворим, легко реагирует с кислородом)
N_2O_3	трехокись азота	3	слегка токсичен, темный цвет
NO_2 N_2O_4	двуокись азота четырёхокись диазота	4	коричнево-бурый газ (хорошо растворим в воде, разрушается в воде)
N_2O_5	пятиокись азота	5	белый (очень хорошо растворим в воде, разрушается в воде)

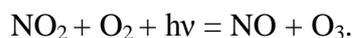
Природоохранными органами контролируются выбросы только диоксида азота (NO_2) как наиболее преобладающей формы соединений азота (NO_x), которая присутствует в атмосфере и поступает в нее в результате человеческой деятельности.

Двуокись азота сама по себе является не только важным загрязнителем, но и в результате реакций с кислородом воздуха образует озон, а при реакции с водой – кислоту. Последняя является причиной кислотных дождей. Следует отметить, что озон является очень токсичным соединением. При этом необходимо минимизировать концентрацию тропосферного озона в окружающем нас воздухе, которым мы дышим. Стратосферный озон выполняет полезную функцию – защищает нас от воздействия ионизирующих излучений, поступающих от Солнца.

Тропосферный озон является основной токсической составляющей смога в городах с загрязненной атмосферой. В большинстве стран нормируется годовая среднеарифметическая концентрация NO_2 на уровне 53 мкг/кг (0,053 ppm – частей на миллион) или 100 мкг/м³ [1, 2].

Окислы азота N_2O , NO , NO_2 являются наиболее представительными загрязнителями атмосферы. Закись азота N_2O (веселящий газ) поступает в атмосферу в результате биогенных процессов (от растения, продуктов брожения). Он является озоноразрушающим соединением и реагирует с озоном как в тропосфере так и в стратосфере. Период полураспада составляет 100–150 лет. N_2O является также «парниковым» газом, поглощающим длинноволновое, инфракрасное излучение и, таким образом, способствующему глобальному потеплению.

Отрицательное действие двуокиси азота на живые организмы проявляется таким образом: NO_2 реагирует в воздухе с кислородом при наличии ультрафиолетового излучения с образованием озона и окиси азота (NO) по схеме:



Окись азота реагирует со свободными радикалами загрязнителей органической природы (ЗОП) с образованием летучих органических соединений. Свободные радикалы ЗОП превращают NO в NO_2 . Каждая молекула NO способна воспроизводить озон много раз до тех пор, пока ЗОП не будут превращены в неактивные, «прозрачные» для ультрафиолетового излучения соединения органических веществ с короткими цепочками.

При растворении оксидов азота в атмосферной влаге они образуют азотную (HNO_3) и азотистую (HNO_2). При наличии кальция, магния, аммония в атмосферной влаге образуются нитраты или нитриты. Таким образом, NO_x и их производные существуют в атмосфере как газы, кислоты в капельках влаги и как соли.

Основными источниками загрязнения атмосферы NO_x являются процессы горения топлива. NO генерируется при температурах более 1300° С, а при температурах менее 760° С он практически не образуется [3].

Источниками загрязнения атмосферы являются подвижные источники (автомобили и другие движущиеся средства). На них приходится до 50 % выбросов NO_x , на стационарные источники (тепловые электростанции, химические и нефтеперерабатывающие предприятия и промышленные котельные) приходится 40 % выбросов и на биогенные или природные источники (молнии, лесные пожары, горение деревьев, трав, кустарников, а также процессы гашения) приходится 10 %. Таким образом, если устранить выбросы NO_x от двух первых источников, мы обеспечим основное снижение эмиссии NO_x [4].

Следует учитывать, что транспортные источники генерации NO_x и также стационарные источники, также как теплофикационные котельные и теплоэлектроцентрали, сосредоточены в основном в жилых зонах, что особенно влияет на состояние здоровья населения.

При сжигании топлива существует три возможности генерации NO_x :

1. Образование термических оксидов азота зависит от концентрации кислорода и азота в зоне горения. Снижение температуры до значений <1300° С существенно уменьшает эмиссию термических NO_x .

2. Образование топливных NO_x обусловлено содержанием в топливе (например, в угле) соединений азота, что приводит к их окислению.

3. Образование быстрых NO_x происходит из молекулярного азота при всех видах сжигания топлива в воздушной среде и зависит от двух первых факторов. Оно зависит от объема окислительных и восстановительных зон в факеле, от применения послойного

сжигания топлива и применения так называемых низкоэмиссионных горелок.

Таблица 2 – Основные методы снижения выбросов NO_x и их эффективность

№ п/п	Принцип метода	Применяемая технология	Эффективность, %
1	Уменьшение максимальной температуры сжигания топлива	Рециркуляция дымовых газов Применение низкоэмиссионных горелок Оптимизация процесса горения Выключение части горелок Уменьшение избытка воздуха Инжекция воды или пара Горение со ступенчатой подачей воздуха Уменьшение предварительного подогрева воздуха Каталитическое сжигание	50–70
2	Уменьшение времени пребывания в зоне высоких температур	Инжекция воздуха Инжекция топлива Инжекция пара	50–70
3	Химическое восстановление NO_x	Дожигание топлива Низкоэмиссионные горелки Селективное каталитическое восстановление Селективное некаталитическое восстановление	35
4	Окисление NO_x с последующей абсорбцией	Применение плазменных реакторов Инжекция окислителя	60–80
5	Устранение азота	Применение кислорода вместо воздуха Применение топлива со сверхнизким содержанием азота	отсутствие данных
6	Использование сорбентов	Применение сорбентов в камере сжигания топлива Применение сорбентов в дымоходах	60–90
7	Комбинация указанных методов	Все или несколько имеющихся в наличии технологий	

В таблице 3 приведены основные характеристики подавления методов эмиссии NO_x .

Цель исследований и постановка проблемы

Цель исследований и постановка проблемы заключается в выборе оптимальной для отечественной практики технологии денитрификации дымовых газов; определении влияния типа реагентов, температуры, избытка реагента и времени контакта реагента с дымовыми газами на степень восстановления NO_x в дымовых газах.

Таблица 3 – Основные характеристики подавления методов эмиссии NO_x

№ п/п	Технология	Описание	Преимущество	Недостатки	Последствия, влияние	Область применения
1	2	3	4	5	6	7
1	Малый избыток воздуха	Снижает концентрацию кислорода	Простота выполнения	Низкая степень снижения NO _x	1) увеличение концентрации CO; 2) снижение стабильности горения и длины факела	Все виды топлива
2	Нестехиометрическое сжигание: 1) с выключенной частью горелок; 2) с подачей воздуха поверх факела; 3) с дожиганием топлива	Ступенчатое сжигание	1) низкая стоимость; 2) отсутствие затрат при отключении части горелок	1) увеличение расхода воздуха; 2) увеличение капитальных затрат	1) изменение длины факела; 2) производительность дутьевых вентиляторов; 3) перепады давления в коробках	1) все виды топлива; 2) групповая система горелочных устройств
3	Низкоэмиссионные горелки	Внутригорелочное ступенчатое сжигание	1) низкие эксплуатационные затраты; 2) конкурентно-способная система рециркуляции дымовых газов	Умеренно высокие капитальные затраты	1) длина факела; 2) производительность вентиляторов; 3) стабильность пусков и остановок	Все виды топлива
4	Рециркуляция дымовых газов	<30 % дымовых газов рециркулирует с воздухом	Большой потенциал уменьшения NO _x для топлив с низким содержанием азота	1) умеренно высокие капитальные и эксплуатационные затраты; 2) влияет на теплопередачу энергии и на рециркуляцию	1) производительность вентиляторов; 2) давление в топке; 3) перепад давления на горелках; 4) стабильность пусков и остановок	Все виды топлива с низким содержанием азота

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
5	Уменьшение предварительного нагрева воздуха	Снижение температуры или отсутствие подогрева уменьшает температуру факела	Существенный потенциал снижения эмиссии NO _x	Существенное снижение КПД генерации тепла (1 % на 4,5° С)	1) производительность вентиляторов; 2) снижение КПД установки	1) все виды топлива; 2) топлива с низким содержанием азота
6	Селективное каталитическое восстановление	Поток газов направляется через катализатор, который ускоряет реакцию между аммиаком и NO _x	Высокая степень удаления NO _x	1) очень высокие капитальные и эксплуатационные затраты; 2) необходимость пространства для размещения каталитической установки 3) увеличение перепада давления в газоходе; 4) возможная необходимость водной отмывки	1) необходимо пространство для установки катализатора; 2) прокок аммиака; 3) вредные выбросы; 4) размещение выбросов	Все виды топлива
7	Селективное некаталитическое восстановление: а) карбамид (мочевина); б) аммиак	Инжекция реагентов для восстановления NO _x	1) низкие капитальные затраты; 2) умеренная степень удаления NO _x ; 3) малотоксичные или нетоксичные реагенты	1) температура, обеспечивающая необходимую степень удаления NO _x , снижается при уменьшениях нагрузки котла; 2) умеренно высокие капитальные затраты; 3) хранение аммиака; 4) система приготовления и инъекция растворов	Геометрия топки температурного профиля	Все виды топлива

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
8	Дожигание топлива	Инжекция топлива для восстановления NO_x	1) умеренные затраты; 2) умеренная степень снижения NO_x	Увеличение времени пребывания продуктов горения в топке	Нарушение профиля температур	Все виды топлива (пылеобразное, твердое)
9	Сжигание топлива на катализаторе	Катализатор обеспечивает сжигание при низких температурах	Возможность получения самой низкой эмиссии NO_x	1) очень высокие капитальные и эксплуатационные затраты; 2) необходимость значительных площадей	1) необходимость площадей для размещения оборудования; 2) утилизация или захоронение катализаторов	1) природный газ; 2) жидкое топливо
10	Оптимизация процесса горения	Изменение эффективности процесса горения	Минимальные затраты	Увеличение времени пребывания продуктов горения	Нарушение профиля температур	1) газ; 2) жидкое топливо
11	Инжекция окислителя	В поток газов подается химический окислитель	Умеренные затраты	Удаление азотной кислоты		Все виды топлива
12	Подача окислителя (кислорода) вместо воздуха	Горение топлива в кислородной среде	1) от умеренных до высоких затрат; 2) интенсивное сжигание	1) удаление быстрых NO_x ; 2) коренное изменение топочного процесса	Необходимость наличия оборудования для получения кислорода	Все виды топлива
13	Применение топлива с ультранизким содержанием азота	Использование топлива, не содержащего азот	1) устраняет генерацию топливных NO_x ; 2) отсутствие капитальных затрат	Небольшое увеличение капитальных затрат	Минимальные изменения	Все виды топлива, не содержащие азот

Окончание таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7
14	Использование сорбентов при: а) сжигании топлива; б) перед рукавными фильтрами; в) перед электрофильтрами	Использование сорбентов для сорбции NO _x или абсорбера для очистки газов от NO _x	1) может быть осуществлена одновременная очистка от других загрязнителей; 2) умеренные эксплуатационные затраты	1) затраты на приготовление сорбентов; 2) необходимость наличия пространства для размещения оборудования для приготовления сорбентов и их хранение		Все виды топлива
15	Распределенная подача воздуха	Распределение подачи воздуха на разных уровнях	Уменьшает максимальную температуру факела	Увеличивает зону горения и время пребывания продуктов горения при более низких температурах	1) необходимость добавления дополнительных коробов и клапанов для регулирования подачи воздуха; 2) модификация топки	Все виды топлива
16	Распределенная подача топлива	Распределение подачи топлива на разных уровнях топочного пространства	Уменьшает максимальную температуру у факела	Увеличивает зону горения и время пребывания продуктов горения при более низких температурах	Необходимость добавления устройств подвода топлива на разных уровнях	Все виды топлива

Изложение материала исследований

В отечественной практике для подавления выбросов NO_x перспективными решениями являются два последних метода из таблицы 3. На рисунке 1 показана принципиальная схема процесса организации процесса горения по упрощенной схеме с регулируемой подачей воздуха с восстановительной средой вначале горения и, соответственно, со снижением уровня генерации NO_x и окислительной средой на второй стадии для дожигания топлива и в основном окиси углерода [5].

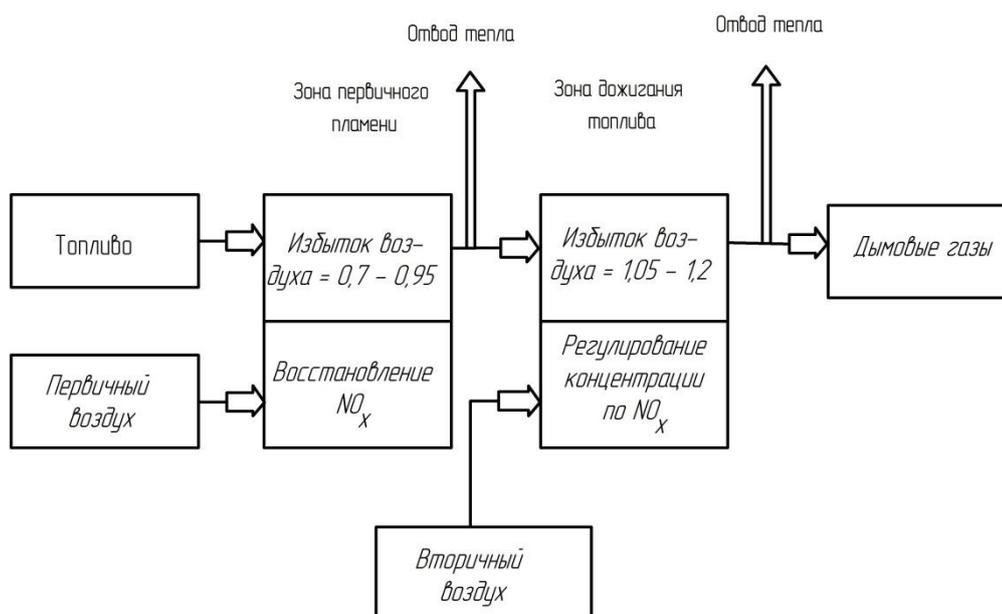


Рисунок 1 – Принципиальная схема технологического подавления выбросов NO_x за счет ступенчатой подачи воздуха

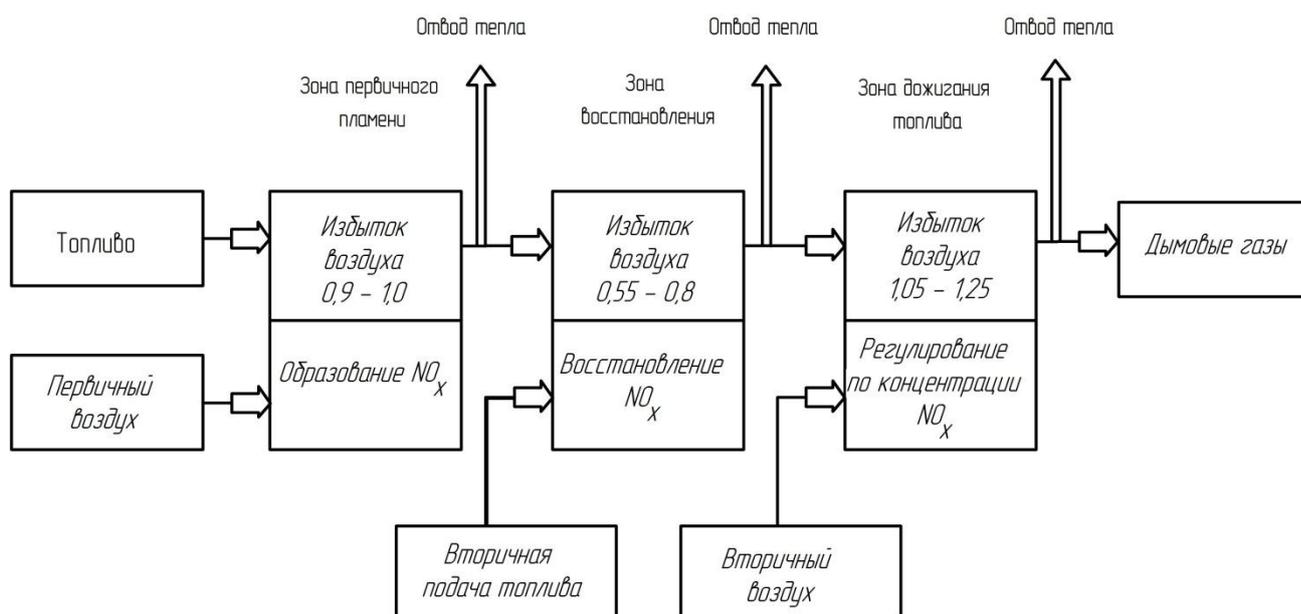


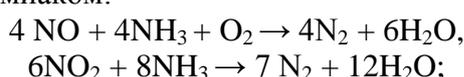
Рисунок 2 – Принципиальная схема технологического подавления выбросов NO_x за счет ступенчатого сжигания топлива

Наибольшая эффективность денитрификации дымовых газов котельных установок достигается при использовании селективного каталитического метода. Однако его использование требует высоких капитальных затрат и существенных эксплуатационных затрат, связанных с необходимостью периодической замены катализаторов [6].

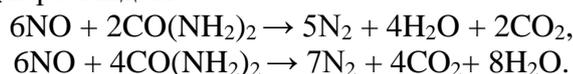
В условиях отсутствия или сложности привлечения инвестиций целесообразным для отечественной практики является использование в дополнение к чисто технологическим приемам селективного некаталитического восстановления NO_x. В качестве восстановителей используют растворы аммиака (NH₃) или карбамида-мочевины [CO(NH₂)₂] [7, 8].

Реакция восстановления NO_x происходит в относительно узком температурном диапазоне от 850 до 1100° С [9]. Оптимальная температура зависит от типа используемого реагента. Основные реакции восстановления NO_x происходят по следующей схеме:

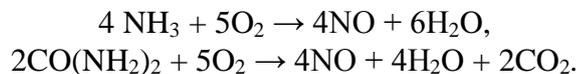
– при восстановлении NO_x аммиаком:



– при восстановлении NO_x карбамидом:



При снижении температуры до нижней зоны температур значительно снижается скорость реакции восстановления NO_x , а при увеличении температуры сверх верхнего диапазона температур происходит реакция окисления аммиака или карбамида по схеме:



Кроме этого, скорость восстановления NO_x зависит от избытка реагента. Наряду с этим избыток реагента приводит к его проскоку в дымовые газы, что также приводит к загрязнению окружающей атмосферы.

Установки некаталитического восстановления NO_x включает в себя следующие элементы:

- оборудование для хранения, приготовления рабочих растворов и дозирование реагентов;
- систему регулирования подачи растворов реагентов в зависимости от нагрузки энергетического оборудования и концентрации NO_x ;
- систему распределения (распыления) реагентов в потоке газов.

Нами использованы и обработаны материалы измерений, выполненных французскими исследователями [10]. Обработка экспериментальных данных по определению влияния избытка реагента: аммиака и карбамида на степень денитрификации показала, что в пределах избытка реагентов от 0,5 до 2,5 моль/моль NO_x зависимость с высоким уровнем корреляции (>98 %) описывается показательными функциями следующего вида:

– для карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$:

$$\begin{aligned} R^2 &= 0,9916, \\ \Delta\text{NO}_x &= 0,514\varphi^{0,66}; \end{aligned} \quad (1)$$

– для аммиака NH_3 :

$$\begin{aligned} R^2 &= 0,9572, \\ \Delta\text{NO}_x &= 0,350\varphi^{0,95}. \end{aligned} \quad (2)$$

Данные уравнения хорошо описывают эффективность денитрификации в зоне оптимальных температур 950°C при восстановлении NO_x аммиаком и 960°C при восстановлении NO_x карбамидом.

В промышленных условиях важным показателем является выбор места ввода реагента, которое определяет зону температур, при которых происходит восстановление оксидов азота. Обработка экспериментальных данных при восстановлении NO_x аммиаком и карбамидом при разных температурах показала, что зависимость степени денитрификации описывается с высокой степенью корреляции обратной экспоненциальной функцией квадрата отклонения температуры газового потока от оптимальных значений. При этом при разных избытках реагентов эти зависимости в полулогарифмических координатах представляют собой серию параллельных линий, описываемых уравнениями, представленными в таблице 4.

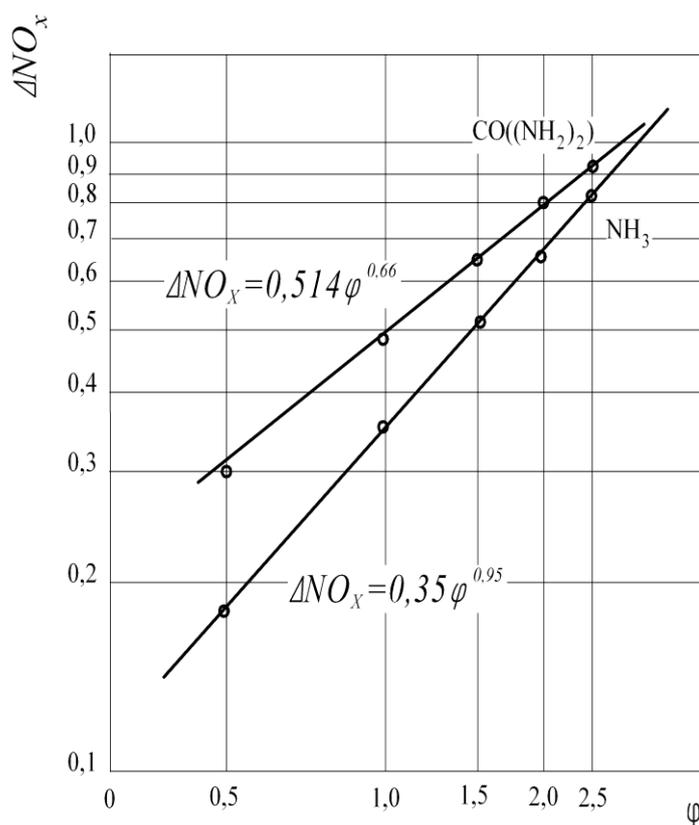


Рисунок 3 – Зависимость степени денитрификации дымовых газов от избытка реагента при $t_{опт}$

Таблица 4 – Изменение степени денитрификации дымовых газов в зависимости от отклонения температуры от оптимальной величины и избытка реагентов

Избытки реагента, φ	Уравнение (аммиак, NH_3)	Уравнение (карбамид, $CO(NH_2)_2$)
0,5	$\Delta NO_x = 0,833\exp(-2,9 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$	$\Delta NO_x = 0,901\exp(-6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$
1,0	$\Delta NO_x = 0,708\exp(-2,9 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$	$\Delta NO_x = 0,844\exp(-6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$
1,5	$\Delta NO_x = 0,555\exp(-2,9 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$	$\Delta NO_x = 0,691\exp(-6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$
2,0	$\Delta NO_x = 0,344\exp(-2,9 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$	$\Delta NO_x = 0,530\exp(-6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$
2,5	$\Delta NO_x = 0,177\exp(-2,9 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$	$\Delta NO_x = 0,290\exp(-6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2)$

Зависимость степени денитрификации газов от отклонения температуры от оптимальных значений при использовании разных избытков реагентов аммиака и карбамида показана на рисунке 4 и рисунке 5 соответственно.

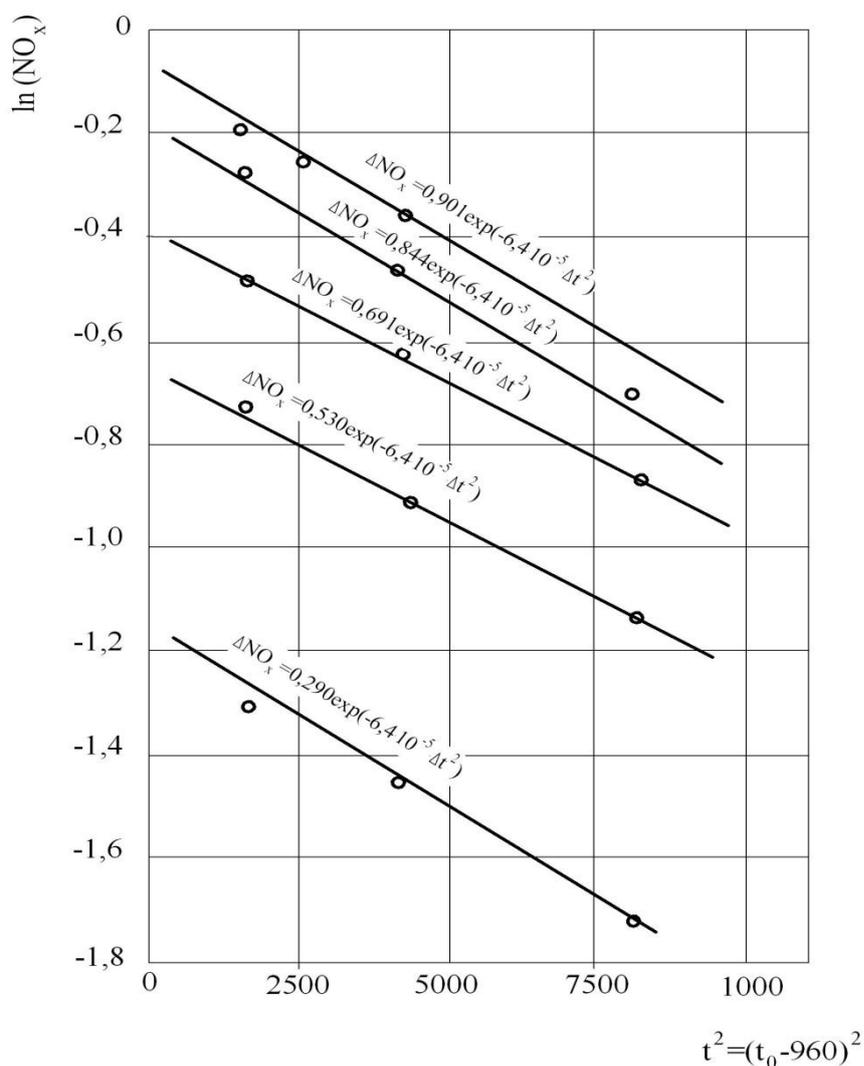


Рисунок 4 – Зависимость степени снижения эмиссии NO_x от квадрата отклонения температуры от оптимальной величины при восстановлении NO_x карбамидом

Степень денитрификации дымовых газов от избытка реагентов и температуры описывается следующими уравнениями:

для аммиака:

$$\Delta\text{NO}_x = 0,35\varphi^{0,95} \exp(-2,9 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2), \quad (3)$$

для карбамида:

$$\Delta\text{NO}_x = 0,514\varphi^{0,66} \exp(-6,4 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta t^2). \quad (4)$$

Приведенные зависимости показывают наличие острого «пика» оптимальной температуры восстановления NO_x . Отклонение от оптимальной температуры резко снижает эффективность денитрификации даже при высоких избытках реагента. Это показывает важность определения места ввода реагента, его эффективность распределения по сечению газового потока.

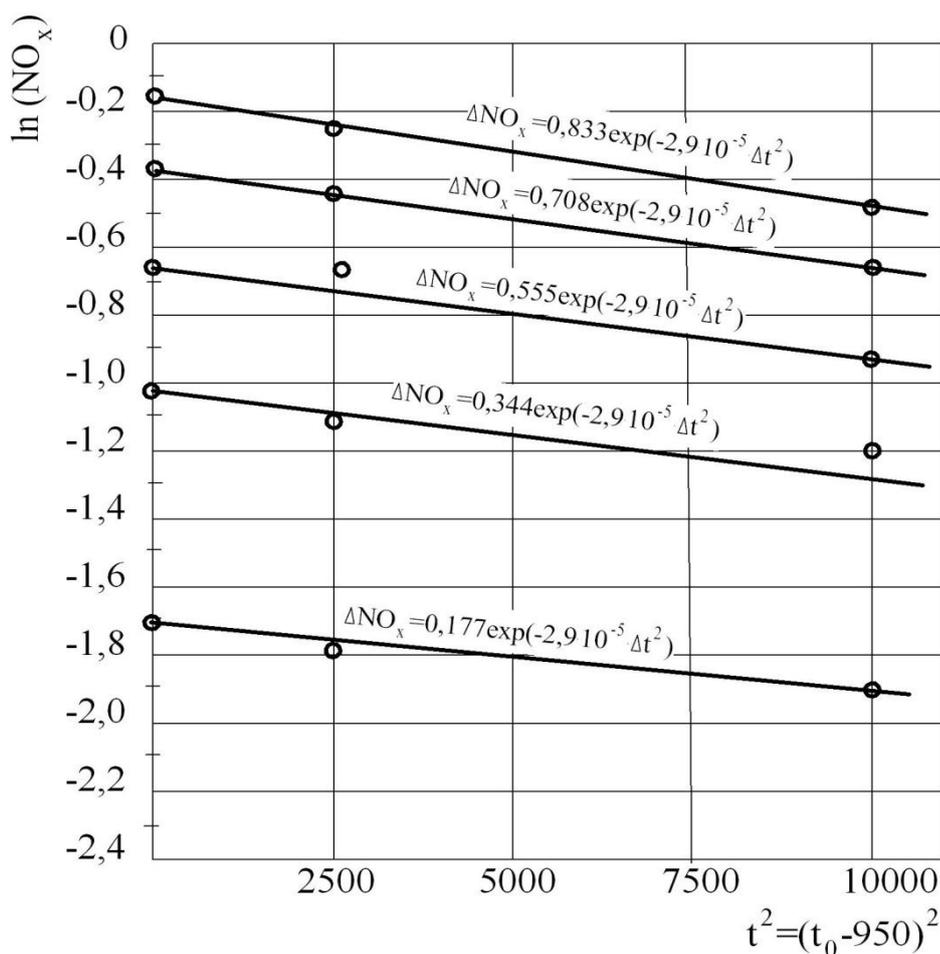


Рисунок 5 – Зависимость степени снижения эмиссии NO_x от квадрата отклонения температуры от оптимальной величины при восстановлении NO_x аммиаком

Выводы

1. Приведен анализ процессов денитрификации дымовых газов котельных установок с использованием технологических, реагентных некаталитических и каталитических методов.

2. Показано, что в отечественной практике целесообразно использовать технологические методы подавления выбросов NO_x с рассредоточением по высоте топочного пространства вводом воздуха и топлива в восстановительной среде и процесса дожигания топлива с избытком воздуха, а также с применением относительно малозатратных технологий реагентного восстановления NO_x .

3. Выведены аналитические зависимости, характеризующие процесс восстановления NO_x при различных избытках реагентов и различных температурах.

4. Показано, что изменение степени денитрификации происходит обратно пропорционально экспоненциальной функции квадрата отклонений значений температуры от оптимальной величины.

Список литературы

1. Technical bulletin. Nitrogen Oxides (NO_x). Why and How They are Controlled. United States Environmental Protection Agency. – November 1999. – Pp. 5–30.

2. Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами. – Донецьк: УкрНТИ, 2004.

Т. 1. – 2004. – С. 184.

Zbirnyk pokaznykiv emisii (pytomykh vykydiv) zabrudniuiuchykh rechovyn v atmosferne povitria riznymy vyrobnytstvamy (Data Collection on Industrial Emission Rate (Specific Emission) of Pollutants Affecting the Environment). – Donetsk: UkrNTI, 2004.

Т. 1. – 2004. – С. 184.

3. Жуйков А. В. Снижение оксидов азота в топках котлов / А. В. Жуйков // Журнал Сибирского федерального университета. – Красноярск, 2011. – № 6. – С. 620–628.
Zhuikov A. V. Snizheniye oksidov azota v topkakh kotlov (Reducing Nitrogen Oxides in the Boiler Furnaces) / A. V. Zhuikov // Journal of Siberian Federal University Engineering and Technologies. – Krasnoyarsk, 2011. – № 6. – Pp. 620–628.
4. Окунев В. Н. Электронный научный журнал «Исследовано в России» / В. Н. Окунев. – 2009. – С. 916–922. – Режим доступа к журналу: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/069.pdf>.
Okunev V. N. Elektronnyy nauchnyy zhurnal "Issledovano v Rossii" (E-Scientific Journal "Studied in Russia") / V. N. Okunev. – 2009. – S. 916–922. – Rezhim dostupa k zhurnalu: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2009/069.pdf>.
5. Breihover D. Emission Control of SO₂ NO_x and Voc at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany / D. Breihover, A. Mielenz, G. Rentz. – Karlsruhe, 1991. – Pp. 133–140.
6. Kuroпка J. Reduction of Nitrogen Oxides from Boiler Flue Gases / J. Kuroпка // Environment Protection Engineering. – 2010. – Vol. 36. – Pp. 111–122.
7. Lodder P. Effect of Natural Gas, C₂H₆ and CO on the Homogeneous Gas Phase Reduction of NO_x by NH₃ / P. Lodder, J. B. Lefers // The Chemical Engineering Journal. – 1985. – Pp. 161–167.
8. Sun W. H. Reaction Kinetics of Selective Non-Catalytic NO_x Reduction with Urea / W. H. Sun, P. Stamatakis, J. E. Hofman. – Prep. Re. – Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 1993. – Vol. 38 (2). – Pp. 734–47.
9. Miller J. A. Mechanism and Modelling of Nitrogen Chemistry in Combustion / J. A. Miller, C. T. Bowman // Progress in Energy Combustion Science. – 1989. – Vol. 15. – Pp. 287–338.
10. Marty Eric La Réduction Sélective Non Catalytique des Oxydes D'azote / Eric Marty, Gérard Henri Martin. – Institut Français du Pétrole. – Cedi "René Navarre", BP 3, 69390 Vernaison Cedex. – 1997. – Pp. 4–14.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Є. О. Воробйов, АДІ ДонНТУ
Стаття надійшла до редакції: 03.10.2013