

С.О. ПРИМИСЬКА, Ю.О. БЕЗНОСИК, канд. техн. наук,
Г.О. СТАТЮХА, докт. техн. наук, НТУУ “КПІ”, м. Київ, Україна
В.П. РЕШЕТЛОВСЬКИЙ, докт. техн. наук, Дрезденський технічний
університет, м. Дрезден, Німеччина

ПЕРСПЕКТИВИ ОЧИСТКИ ВИКИДНИХ ГАЗІВ ТЕПЛОЕНЕРГЕТИКИ НА СИНТЕТИЧНИХ ЦЕОЛІТАХ

Розвиток та впровадження нових технологій очищення газу відіграє важливу роль в вирішенні проблеми шкідливих викидів теплоенергетики. Враховуючи перевагу природного газу як висококалорійного екологічно чистого палива, необхідно зробити акцент на зменшенні викидів оксидів азоту. У протиположності до методу селективного каталітичного видалення (СКВ) оксидів азоту, адсорбція NO_x – альтернативний метод, який особливо ефективний для видалення оксидів азоту низьких концентрацій. Метою дійсної роботи є прогнозування застосування методу адсорбції оксидів азоту з газового потоку котельних, на основі результатів розрахунку за математичною моделлю.

The development and introduction of new technologies of gas purification acts an important part in the problems of harmful extrass of warm energy. Taking into account advantage of natural gas as a high-calorie and pollution-free fuel, it is necessary to do an accent on diminishing of extrass of nitrogen oxides. In contrast to the selective catalytic reduction of nitrogen oxides, adsorption of NO_x is an alternative method which especially effective for the delete of nitrogen oxides of low concentrations. The purpose of this work is a prognosis of application the method of nitrogen oxides adsorption from the gas stream of boilers on the basis of calculation's results of the mathematical model.

Вступ.

Більше 80 % енергії, яка використовується в світі одержують в процесі горіння органічного палива, перетворюючи його потенційну енергію в електричну і теплову енергію. В результаті чого, тепловій енергії належить одне з перших місць в забрудненні навколишнього середовища планети. В атмосфері щорічно викидаються десятки мільярдів тонн газоподібних і парових з'єднань, твердих частинок, склад яких визначається виглядом і умовами спалювання органічного палива. У таких умовах знаходиться і значна частина України. І це не дивно, враховуючи масштаби і умови спалювання в Україні органічного палива.

Оксиди азоту (NO_x) утворюються при спалюванні будь-якого з викопних видів палив, що містять азотні з'єднання. Азот утворює з киснем ряд з'єднань, властивості яких, активність і тривалість існування різні і мало залежать від

вигляду і складу палива. Слід ще раз підкреслити той факт, що в тепловій енергетиці конкуруючими видами палив є вугілля і природний газ, кожний з яких має свої переваги та недоліки (табл. 1) [1].

Таблиця 1

Валові викиди (млн. кг/рік) і витрата палива ТЕС потужністю 1000 МВт

Викиди	Річна витрата палива		
	природний газ ($1,9 \cdot 10^9 \text{ м}^3$)	мазут ($1,57 \cdot 10^6 \text{ т}$)	вугілля ($2,3 \cdot 10^6 \text{ т}$)
SO _x	0,012	52,7	139,0
NO _x	12,0	22,0	21,0
CO	Незначне	0,08	0,21
Тверді частинки	0,46	0,73	4,49
Гідрокарбонати	Незначне	0,67	0,52

З технологічної точки зору перевага тут на стороні природного газу як висококалорійного екологічно чистого палива. Газ легко транспортується, зручний для застосування сучасних енергетичних технологій, таких, наприклад, як парогазові установки з електричним к.п.д. на рівні 52 – 60 %.

Для котлоагрегатів норми ГДК оксидів азоту NO_x, встановлюються, виходячи з концентрації кисню в димових газах на рівні 6 %, і залежать від категорії котлоагрегатів і типу палива (табл. 2).

Таблиця 2

Норми ГДК (NO_x, мг/м³) для котлоагрегатів

Вид палива	Котел 1 категорії		Котел вищої категорії	
	Парова продуктивність, т/рік			
	≤ 420	> 420	≤ 420	> 420
Природний газ	320	390	300	350
Мазут	340	440	300	350
Буре вугілля і сланець	550	550	500	500
Кам'яне вугілля	600	750	500	500
Торф	790	890	650	700

Постановка задачі.

Плановане в рамках «Енергетичної стратегії України до 2030 р.» збільшення виробництва електроенергії на ТЕС при зростанні частки вугілля в структурі споживання палива без оснащення котлів високоефективними азо-

тоочисними установками збільшить емісію NO_x на 60 – 70 %, що приведе до забруднення атмосфери до надзвичайно небезпечного рівня для здоров'я населення. Забезпечити зниження викидів оксидів азоту при застосуванні методу СКВ як і раніше є проблематичним, оскільки для цього було б потрібно інвестиції в об'ємі не менше 5 млрд. \$(США) [2].

Альтернативне, маловитратне рішення цієї проблеми можна досягти за рахунок застосування методу фізичної адсорбції на синтетичних цеолітах.

Перспективними за ефективністю та техніко-економічними показниками є адсорбційні методи очистки газів. Методи адсорбції оксидів азоту з газів твердими сорбентами дозволяють здійснити тонке очищення газу від оксидів азоту, а також одержати концентровані оксиди азоту шляхом десорбції їх з сорбенту ізольованим теплоносієм. До теперішнього часу найбільш ефективним сорбентом було активоване вугілля, проте в процесі адсорбції і особливо десорбції він швидко окислюється, унаслідок чого виникає небезпека самозапалення сорбенту; крім того, активоване вугілля має низьку механічну міцність і забезпечує тільки 85 – 90 % видалення оксидів азоту. Алюмогель має порівняно невелику адсорбційну місткість і недостатню стійкість. Як тверді сорбенти досліджені активоване вугілля, силікагель, алюмогель, алюмосилікат і синтетичні цеоліти. Кращим з випробуваних сорбентів є синтетичні цеоліти [3, 4]. Поєднання його високої поглинальної здатності з механічною міцністю, твердістю та термостійкістю визначає доцільність його застосування для сорбції оксидів азоту.

Експериментальні дослідження.

Експериментальні дослідження проведено в Інституті технічної хімії Технічного університету міста Дрездена, в лабораторії технічної хімії. Метою проведення експерименту було дослідження квазі ізотермічного процесу адсорбції/десорбції оксидів азоту на синтетичних цеолітах (13X, LiLSX, KA), визначення їх ефективності, визначення вагомих чинників впливу на перебіг процесу адсорбції/десорбції та оптимального режиму роботи установки. В ході експерименту було досліджено вплив таких параметрів, як маса адсорбційного матеріалу, витрата газового потоку, температура. Встановлено, що найбільш вагомий внесок завдають витрата газу та температура [5].

На вхід до адсорбера (рисунок) подавали оксид азоту (II), на насадці фіксували концентрацію оксидів азоту методом маспектроскопії, процес десорбції здійснювали за допомогою продування азотом. Експериментальне до-

слідження проводили при постійній температурі та витраті газу протягом одного експерименту. Відповідно для кожного наступного експерименту встановлювали нове значення температури (298, 303, ... , 323 К) та витрати газу ($5 \cdot 10^{-3}$ м³/год, $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год, $15 \cdot 10^{-3}$ м³/год). Відносну величину концентрації оксидів азоту (інтенсивність) отримували за показаннями значення мас-спектрометра кожні 2 секунди.

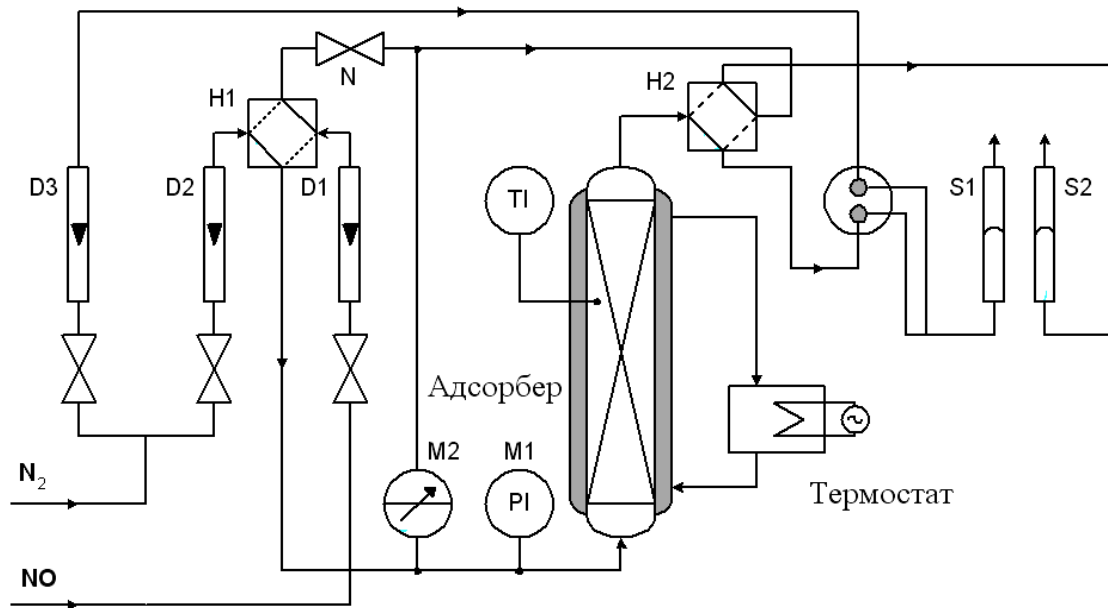


Рисунок – Схематичне зображення експериментального устаткування:
D1, D2, D3 – витратоміри; S1, S2 – вимірювачі витрати потоку мильних пазурів;
H1, H2 – крани; ТІ – термопара; М1, М2 – манометри; N – голчастий вентиль.

На основі проведених експериментів отримано залежність адсорбційного поглинання газів NO, NO₂, N₂, з часом при різних досліджуваних параметрах.

Головною характеристикою адсорбційного матеріалу, є його адсорбційна ємність відносно конкретного адсорбату, за показаннями якої можна розрахувати необхідну кількість адсорбенту для ліквідування того чи іншого викиду. Масу адсорбованого оксиду азоту визначали за формулою [6]:

$$m_{ad} = \frac{FP_0 M_{NO}}{RT_k} \int_{t_{tot}}^{t_H} \Delta C dt ,$$

де $t_{tot} = \frac{V_{tot} \cdot P_{ads} \cdot T_k}{F \cdot P_0 \cdot T_{ads}}$ – час простою, год; t_H – час насичення адсорбенту, год;

F – витрата газу, м³/год; M_{NO} – молярна маса, г/моль; T_k – температура навколишнього середовища, К; T_{ads} – температура адсорбенту, К; ΔC – зміна концентрації; V_{tot} – об'єм апаратури (50 мл), P_0 , P_{ads} – нормальний тиск і тиск на адсорбенті, Па.

Максимальний ступінь адсорбції для трьох марок цеолітів досягається при мінімальній температурі і газовій витраті $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год і відповідно становить для цеолітів 13X, LiLSX, KA – 38.8, 39.5, 35.1 г NO/100г цеоліту. В діапазоні температур 298 – 318 К, при газовій витраті $10 \cdot 10^{-3}$ м³/год маємо таке середнє значення адсорбційної ємності цеолітів: 13X, LiLSX, KA – 24.7, 25.1, 18.6 г NO/100г цеоліту.

Математична модель.

Для вирішення прикладного завдання за допомогою ЕОМ для реального об'єкту, процесу або системи повинна бути побудована математична модель. Математична модель відіграє важливу роль в досягненні цілі проектування процесу, визначенні оптимальних умов проведення процесу адсорбції, зменшенні економічних та енергетичних витрат.

При розробці математичної моделі процесу адсорбції були зроблені такі основні допущення [7]:

- 1) процес протікає в ізотермічних умовах;
- 2) ізотерми сорбції не мають гістерезисну;
- 3) адсорбція та десорбція повністю зворотні – десорбційна гілка повністю співпадає з адсорбційною;
- 4) упорядкована структура цеоліту та миттєвість перебігу процесу адсорбції дозволяє зробити допущення про відсутність градієнту концентрації в перпендикулярному напрямку до потоку;
- 5) концентрацію газу на адсорбенті прийнято за середнє значення між вихідною концентрацією газу та його концентрацією на виході;
- 6) адсорбційний шар вважається суцільним пористим тілом з ізоморфними властивостями;
- 7) масопередача відбувається за рахунок Ван-дер-Вальсових сил.

Враховуючи унікальні властивості цеолітів, миттєвість розподілу концентрації по об'єму цеоліту, математичну модель слід будувати в звичайних диференціальних рівняннях, де концентрація адсорбата – функція одного параметру (часу).

В загальному адсорбційному об'ємі було виділено деякий об'єм V_i , і побудовано матеріальний баланс [8].

Прийнято, що кількість моль газу, яка втратилась під час адсорбції за одиницю часу, дорівнює кількості моль газу, яка поглинається адсорбентом за рахунок Ван-дер-Вальсових сил та цеолітової дифузії.

Таким чином, математична модель процесу ізотермічної адсорбції/десорбції газу на цеоліті має вигляд:

$$\frac{dy_{out,i}}{dt} = \frac{2RT}{\varepsilon \cdot V_i \cdot P_t} \left[\frac{FP_t}{RT} (y_{in,i} - y_{out,i}) - k \cdot \bar{y}_i \cdot \theta_v \cdot q_o \cdot w_i \right],$$

$$\theta_{v_i} = \frac{FP_t M}{m_{ad} RT} (y_{in,i} t_H - \sum_0^{t_H} \bar{y}_i dt),$$

де F – витрата газу, м³/год; R – газова стала, (Па*м³)/(моль*К); T – температура, К; P_t – загальний тиск, Па; $\bar{y}_i = (y_{вх,i} - y_{вих,i}) / 2$ – середня мольна частка газу в i – ому об'ємі; M – молярна маса NO_x, кг/моль; k – постійний коефіцієнт, с⁻¹; ε – порожність; θ_v – адсорбційна здатність; t_H – час насичення адсорбенту, год; q_o – поглинена кількість адсорбуємого NO на одиницю маси адсорбенту, моль/кг; V – об'єм насадки, м³; w – маса насадки, кг; i – кількість об'ємів.

В якості прикладу розрахунку за математичною моделлю, було обрано настійний конденсаційний котел, викиди оксидів азоту якого наведені у табл. 3 [9].

Таблиця 3

Викиди оксидів азоту при максимальній та мінімальній потужності

Максимум				
NO _x , ppm	150	150	160	160
Δt димових газів °C	45	50	55	60
Мінімум				
NO _x , ppm	130	135	135	140
Δt димових газів °C	30	35	40	45

Використання математичного моделювання процесу дозволило: визначити масу адсорбенту достатню для поглинання оксидів азоту в існуючому

діапазоні температур при максимальній та мінімальній газовій витраті (табл. 4) з урахуванням конструктивних особливостей котельних установок для трьох видів палива.

Таблиця 4

Маса адсорбенту, необхідного для поглинання оксидів азоту при максимальній та мінімальній добовій потужності

Теплове навантаження, 20 кВт				
Максимум				
маса цеоліту 13X, кг	1,0147	1,0209	1,0957	1,1025
Δt димових газів °С	45	50	55	60
Мінімум				
маса цеоліту 13X, кг	0,1003	0,1362	0,182	0,2224
Δt димових газів °С	30	35	40	45
Теплове навантаження, 25 кВт				
Максимум				
маса цеоліту 13X, кг	1,2762	1,2841	1,3781	1,3867
Δt димових газів °С	45	50	55	60
Мінімум				
маса цеоліту 13X, кг	0,1178	0,16	0,2137	0,2611
Δt димових газів °С	30	35	40	45
Теплове навантаження, 30 кВт				
Максимум				
маса цеоліту 13X, кг	1,5322	1,5416	1,6545	1,6647
Δt димових газів °С	45	50	55	60
Мінімум				
маса цеоліту 13X, кг	0,1173	0,1581	0,2094	0,2603
Δt димових газів °С	30	35	40	45

Висновки.

Теоретично обґрунтовано та експериментально доведено, що ефективність адсорбційного процесу при очищенні від NO_x досягає 99,0 – 99,5 % і більше.

Принципово важливо, що ця ефективність очищення може досягатися і при низьких концентраціях NO_x в газах, що очищаються, що має принципове значення при поєднанні процесу адсорбції з топковими технологіями.

Основні техніко-економічні переваги розробленої комплексної технології в порівнянні з технологією СКВ: висока маневреність, малі металоємність

та капітальні витрати, придатність для будь-яких палив, малий період зупинки котла для монтажу установки, малий об'єм будівельних робіт.

За оцінкою енергетиків, потреба в зменшенні викидів NO_x становить 713 – 777 тис. т/рік.

Економічний ефект при нейтралізації цієї кількості NO_x з використанням комплексної технології глибокого очищення димових газів від NO_x замість планованого методу СКВ складе декілька мільярдів доларів США.

Так, за нашими розрахунками для поглинання 800 тис. т оксидів азоту необхідно приблизно три тони цеоліту 13X, вартість якого складає 0,45\$ за 1 кг, і так загальна сума буде складати два мільйона доларів США в порівнянні з запланованими 5 млрд. на СКВ процес.

Список літератури: 1. Сигал И.Я. Очистка промышленных выбросов в атмосферу от оксидов серы и азота: Обзор мирового опыта работы по очистке дымовых газов в 80 – 90-е годы / И.Я. Сигал, В.И.Славин, В.П. Шило // НАН Украины; Институт газа. – Х.: РИП "Оригинал", 1995. – 144 с. 2. Дьяконов К.Н. Экологическое проектирование и экспертиза: учебник для вузов / К.Н. Дьяконов, А.В. Дончева. – М.: Аспект Пресс, 2002. – 384 с. 3. Розпорядження Кабінету Міністрів України № 145-р від 15 березня 2006 р. 4. Кубасов А.А. Цеолиты – кипящие камни / А.А. Кубасов // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 7. – С. 70 – 76. 5. Sherman J. D. Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves / J. D. Sherman // Proc. Natl. Acad. Sci. USA, (March 1999). – 1999. – Vol. 96. – P. 3471 – 3478. 6. Примиська, С.О. Синтетичні цеоліти, як ефективний сорбент очистки газів від шкідливих речовин / С.О. Примиська, В.П. Решетіловський // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету: (технічні науки). Тематичний випуск «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – 2008. – С. 63 – 67. 7. Reschetilowski W. Technisch-Chemisches Praktikum / W. Reschetilowski // WILEY-VCH Verlag GmbH. – 2002. – P. 120 – 131. 8. Примиська С.О. Моделювання динаміки адсорбційних процесів на цеолітах / [С.О. Примиська, Ю.О. Безносик, В.П. Решетіловський, К.М. Ройшли] // Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях: I наук.- практ. конф. з міжнародною участю, (Черкаси, 12 – 16 травня 2008 р.) : тези доп. – Черкаси: Черкаський ЦНТЕІ, 2008. – С.111 – 113. 9. Примиская С.А. Изучение и моделирование процессов очистки отработанных газов / С.А. Примиская, Ю.А. Безносик // Восточно-европейский журнал передовых технологий: Технология неорганических и органических веществ и экология. – 2007. – № 5/4(29). – С. 44 – 47.

Надійшла до редколегії 22.03.10