

УДК 628.51

## ЭФФЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОТЛОВ ОТ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ

Соляник А.Е., студент гр. 5В51, II курс  
Научный руководитель: Буваков К.В., к.т.н., доцент  
Томский политехнический университет  
г. Томск

Все процессы, связанные с производством энергии, в частности, сжигание органического топлива на ТЭС являются мощным источником антропогенного воздействия на окружающую среду. В настоящее время повышаются требования к ограничению вредных выбросов, что обуславливают актуальность проблем очистки дымовых газов энергетических котлов экономичными и эффективными способами.

В дымовых газах энергетических котлов содержатся газовые и механические примеси. Последние не принято классифицировать, они подвержены инертным силам и способы очистки от них не особо отличаются (механические сухие и мокрые, фильтрация).

Для теплоэнергетики наибольшее значение имеют выбросы токсичных газов диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) и оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ), так как они практически всегда совместно присутствуют в дымовых газах и обладают суммированным эффектом. В связи с этим, основной целью данной работы является проведение аналитического обзора методов и способов очистки дымовых газов от  $\text{NO}_x$  и  $\text{SO}_2$ , их классификация и выделение наиболее эффективных.

Выделяют две группы **технологии очистки дымовых газов** – проводимые в пределах котельного агрегата и вне его. К первой группе относятся способы по подавлению  $\text{NO}_x$ : селективное восстановление аммиаком, аммиачно-каталитический метод в области температур около  $400^\circ\text{C}$ , а также связывание оксидов азота известью, вводимой в топочную камеру котлоагрегата в виде присадок к топливу. Ко второй группе относятся: аммиачно-озонный, аммиачно-каталитический (после сероочистки), мокроизвестковый, магниевый, электронно-лучевой и мокро-сухой методы.

Наиважнейшим методом денитрификации дымовых газов является окисление  $\text{NO}$  до  $\text{N}_2\text{O}_5$  с последующим растворением в воде, а полученный раствор с кислотой после нейтрализуется аммиаком. Получается  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который можно использовать в качестве удобрения.

Хорошо показал себя в работе аммиачно-каталитический способ, который подразделяется на [1]: селективное каталитическое восстановление  $\text{NO}_x$  аммиаком на керамических катализаторах (СКВ) и селективное некаталитическое восстановление  $\text{NO}_x$  аммиаком (СНКВ).

Селективное каталитическое восстановление – в присутствии катализатора при температуре около  $400^{\circ}\text{C}$  аммиак восстанавливает в молекулярный азот более 90% оксидов азота с образованием воды.

Селективное некаталитическое восстановление: восстановление оксида азота осуществляется при температуре от  $870^{\circ}\text{C}$  до  $1100^{\circ}\text{C}$  с помощью химических реакций с аммиаком, сульфатом аммония, карбонатом аммония, циануровой кислотой, и др. Необходимо заметить, что для коммерческих целей развивались, прежде всего, методы, в которых в качестве восстановителей  $\text{NO}_x$  используются аммиак и водный раствор мочевины.

Метод СКВ является более экономичным, так как не требует дополнительного подогрева пара, а метод СНКВ – более удобным при реконструкции электростанций, так как даёт большую свободу в выборе места для установки азотоочистного оборудования [2]. Необходимо учесть, что технологии СКВ и СНКВ на ТЭС в нашей стране не полностью освоены, отсутствуют дешёвые катализаторы и аммиак является дефицитным и дорогим сырьём.

Эффективным способом является каталитическая денитрификация дымовых газов в присутствии  $\text{CH}_4$  [3], где уходящие газы смешивают с топочными, затем с природным газом и пропускают через катализатор  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре близкой к  $750^{\circ}\text{C}$ , где происходит восстановление оксидов азота до  $\text{N}_2$ . Затем к газам добавляют воздух в избытке по отношению к горючим примесям, и данную смесь газов выдерживают около 0,05 с. Далее очищаемый газ пропускают через второй катализатор конверсии метана на основе  $\text{NiOAl}_2\text{O}_3$ , где идёт окисление горючих, а температуру в зоне окисления поддерживают примерно на  $40^{\circ}\text{C}$  выше, чем в зоне первого катализатора.

Для денитрификации дымовых газов не содержащих золу существует электроциклический способ [4]. Суть заключается в следующем: охлаждённые в теплообменнике до  $50^{\circ}\text{C}$  уходящие газы поступают в адсорбер, где орошаются встречным потоком раствора железного купороса ( $\text{FeSO}_4$ ). Этот способ позволяет достигать очистку дымовых газов до 90 %.

Сегодня из большого количества способов и методов денитрификации и десульфуризации очистки дымовых газов особо можно выделить сорбционные методы, не требующие больших капитальных затрат при их внедрении и основанные на поглощении оксидов азота и серы разными сорбентами. В качестве сорбентов могут выступать различные веществ: активированные угли, природные и синтетические цеолиты, щелочные растворы и др., позволяющие взаимодействовать с адсорбатом либо по механизму физической адсорбции, либо хемосорбции с образованием стойких соединений [1].

Большое распространение получили абсорбционные методы очистки отходящих газов от  $\text{NO}_2$  с использованием щелочных растворов. В значительной степени определяет эффективность и экономичность процесса вид используемой щелочи. Самым эффективными щелочным раствором для улавливания  $\text{NO}_2$  является раствор извести или кальцинированной соды.

Необходимо отметить, что при одновременном присутствии в дымовых газах диоксидов азота и серы применение извести связано с образованием

сульфата и карбоната кальция, что приводит к трудностям в эксплуатации газоочистных аппаратов. Известковый способ обеспечивает улавливание  $SO_2$  примерно на 85%, а наибольшая степень абсорбции  $NO_2$  не превышает 78% [5].

Совместное удаление оксидов азота и серы путем впрыска сухого сорбента описывается в работе [6]. В качестве сорбента используется известково-мочевинный гидрат, который впрыскивается в верхней части топочной камеры. Требуется выполнение отношения  $Ca:S$ , равное 2, и мочевина: $NO_x$ , равное 0,5. Большая эффективность известково-мочевинного гидрата в отношении улавливания  $SO_2$  достигается при температуре от 850 до 1200°C, а  $NO_x$  – от 850 до 1100°C.

Интерес представляет абсорбционно-каталитический метод очистки дымовых газов (запатентован Иркутским государственным техническим университетом), объединяющий преимущества абсорбционного и каталитического способов, основан на следующем: очищаемый газ пропускается через двухфазную систему вода – катализатор, содержащийся в нем  $SO_2$  поглощается водой и на катализаторе превращается в серную кислоту. Процесс протекает при низкой температуре. Гетерогенный металлокомплексный катализатор состоит из каталитически активных комплексов, полученных на основе ионов металлов переменной валентности (Fe, Mn, Co, Ni и т.д.), и комплексообразователей – микролигандов. Роль носителя выполняет полиэтилен-макролиганд. Такие гетерогенные катализаторы обладают хорошей каталитической активностью в большом интервале концентраций сернистых соединений и температур, механической прочностью на истирание, химической и гидролитической стойкостью. Степень очистки газа от  $SO_2$  может составлять 100% [7].

Следующий метод снижения выбросов оксидов азота и серы базируется на связывании серы топлива адсорбентом, подаваемым с топливом в слой и на снижении содержания  $NO_x$  за счет пониженного уровня температур в зоне горения. Последнее благоприятно для восстановления оксидов азота до безвредного молекулярного азота [8]. Использование данного метода позволяет снизить количество термических оксидов азота даже при сжигании твердого топлива и получить из дымовых газов строительные материалы [9].

Другой метод представляет собой денитрификацию дымовых газов путём их обработки хлорсодержащим водным раствором, в котором в качестве хлорсодержащего вещества применяют хлорную известь (содержит поверхностно-активные вещества). Процесс ведут в условиях интенсивной диспергации жидкости в газ [10]. Этот метод позволяет очищать газы от оксидов азота до 90 %.

Ученые из Томского политехнического университета для очистки дымовых газов от оксидов азота и серы разработали еще один сорбционный метод [12–15]. В качестве сорбента предлагается использовать цеолиты и золовой унос, которые несут в своей основе алюмосиликатную составляющую.

Природные цеолиты позволяют сорбировать  $NO_x$  и  $SO_2$ , а также обладают большой адсорбционной емкостью. Равновесная адсорбционная емкость

цеолита, в зависимости от его вида (соотношения  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) для оксидов азота находится в пределах от 6 до 18 кг  $\text{NO}_x$  на 100 кг цеолита [11].

Использование цеолитов и золы (уноса) в качестве сорбентов позволяет осуществить очистку дымовых газов сразу от нескольких вредных составляющих [13, 14].

На основе проведенного анализа представим классификацию эффективных способов и методов очистки дымовых газов от вредных веществ в виде схемы (см. рис. 1).



Рис. 1. Классификация способов и методов очистки дымовых газов энергетических котлов

**Вывод.** Существует многочисленное разнообразие обоснованных способов денитрификации и десульфуризации дымовых газов, но широкое применение нашли только экономически выгодные и технологически несложные. Большинство из них были рассмотрены в данной работе, а эффективные представлены в виде схемы на рисунке 1. Они являются базовыми, их редко можно встретить в первоизданном виде. В настоящее время используют комбинированные методы, которые состоят из индивидуального симбиоза данных методов для каждого конкретного энергетического предприятия.

#### Список литературы:

1. Сарв Г. Образование и подавление оксидов азота в стационарных системах сжигания // Электрические станции. – 1994. – № 5. – С. 60–65.
2. Котлер В.Р., Пейн Р. Снижение газообразных выбросов без очистки дымовых газов на ТЭС: опыт США // Электрические станции. – 1994. – № 7. – С. 65–71.
3. А.с. 1590118 СССР, ВО1Д 53/36. Способ очистки отходящих газов от оксидов азота / М.А. Гликин, Л.И. Черномордик, З.Н. Намедляев и др. – Оpubл. 1987.
4. Кривицкий Г.В., Дупенин В.П. Новые методы пылегазоочистки дымовых газов для создания экологически чистых ТЭЦ и котельных // Электрические станции. – 1994. – № 3. – С. 2–5.

5. Ходаков Ю.С. Новые и усовершенствованные технологии очистки дымовых газов ТЭС // Экология и промышленность России – 2005. – № 2. – С. 26–29.
6. Teague M.E., Thompson R.E., Muzio L.J. // Mod. Power Syst. – 1989. – № 12. – Р. 47, 49, 51.
7. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. – Новосибирск: СО РАН, ГПНТБ, 1996. – Вып. 40. – 156 с.
8. Котлер В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 144 с.
9. Снижение оксидов серы и азота в топочных газах / В.И. Смола, С.М. Легостаев, Д.Т. Аземов, Л.Е. Сафарова // Цв. Metallургия. – 1994. – № 3. – С. 34–39.
10. А.с. 835478 СССР, кл ВО1Д 53/34. Способ очистки отходящих газов от окиси азота / Е.М. Некрич, Н.Н. Кувалдина, Н.А. Демченко и др. – Оpubл. 1981.
11. Купрюнин А.А. Разработка технологических основ использования природного цеолита для денитрации дымовых газов котельных установок: дис. ... канд. техн. наук : 05.14.14 : защищена 28.10.1998 / Купрюнин Алексей Александрович. – Томск, 1998. – 169 с.
12. Buvakov K.V., Kupryunin A.A. Experimental investigations of carry-over ash sorption properties from boiler with waste gas denitrification // 7th International Scientific and Practical Conference of Students-Post-Graduates-and-Young-Scientists: Modern techniques and technology. – Tomsk, 2001. – P. 18–20.
13. Буваков К.В. Свойства минеральных сорбентов применительно к технологиям топливосжигания: дис. ... канд. техн. наук : 05.14.14 : защищена 25.05.2007 / Буваков Константин Владимирович. – Томск, 2007. – 159 с.
14. Патент РФ № 2166981. МКИ В 01 Д 53/56. Устройство для сорбентной очистки дымовых газов от оксидов азот / О.И. Будилов, А.С. Заворин, А.А. Купрюнин, К.В. Буваков. – Оpubл. 2001.
15. Kupryunin A.A., Buvakov K.V. Experimental researches of sorption properties of carry-over ashes // VIth International Scientific and Practical Conference of Students, Post-Graduates and Young: Modern techniques and technology. – Tomsk, 2000, P. 46–49.