

Моргунов В.В.

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ.
СИСТЕМА N₂ – O₂ – NO**

Введение. Очистка дымовых газов от оксидов азота и серы – насущная экологическая проблема. Решить эту проблему позволяет технология электронно-лучевой очистки (ЭЛО) дымовых газов. Суть технологии ЭЛО [1] заключается в следующем: дымовые газы облучаются ускоренными электронами (с энергиями до 1 МэВ), перед облучением в газы подаются пары аммиака; в результате радиационно-химических и химических реакций вредные газообразные вещества, в частности, NO_x, SO₂ переводятся в сульфаты-нитраты аммония. Преимущество технологии ЭЛО перед химическими очистками заключается в следующем: одновременная очистка дымовых газов от NO_x, SO₂, полиароматических углеводородов, летучих органических соединений; компактность; высокая степень очистки (степень очистки дымовых газов от NO_x и SO₂ может достигать 90 %); в результате очистки дымовых газов образуются соли сульфат-нитрат аммония, которые могут быть использованы, как сельскохозяйственные удобрения.

Технология ЭЛО разрабатывается на протяжении последних 30-ти лет. Построены промышленные и опытно-промышленные установки в Китае, Польше, Болгарии. Но, несмотря на сравнительно длительное изучение этой технологии, полного понимания механизма кинетики удаления NO_x, SO₂ и других загрязняющих веществ пока еще нет. Для этой цели разработана математическая модель и программный комплекс «ELO» [2, 3], собрана база данных радиационно-химических и химических реакций (более чем 2000 реакций) для более чем 500 химических веществ. Программный комплекс «ELO» обладает следующими возможностями: на основе начального состава дымовых газов составлять механизм химических реакций; составлять и решать систему обычных дифференциальных уравнений, описывающую процессы ЭЛО дымовых газов; рассчитывать вклад отдельных химических реакций в образование или удаление тех или иных химических веществ; строить графики концентраций химических веществ в зависимости от времени облучения.

В статье представлены результаты выполненных исследований для смеси газов N₂ – O₂ – NO.

1. Моделирование ЭЛО дымовых газов для смеси N₂ – O₂ – NO

Исходными данными для проведенных расчетов являлись следующие показатели: начальная концентрация NO – 250 ppmv, концентрация O₂ – 3 %, N₂ – баланс, температура 393,15°K. График степени удаления NO в зависимости от дозы облучения показан на рис. 1. На рис. 2. представлены графики изменения концентрации NO, NO₂ и N₂O в зависимости от поглощенной дозы. Полученные результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными [4].

1.1. Удаление и образование NO

Результаты расчетов по вкладам в удаление NO теми или иными химическими реакциями представлены на рис. 3. Из рис. 3. видно, что наибольшее количество NO удаляется при помощи реакции



Продуктами данной реакции являются молекулярный азот и атом кислорода, который впоследствии окисляет NO до NO₂:



Следующая реакция также принимает участие в удалении NO из смеси N₂ – O₂ – NO:



Около 30 % NO удаляется при помощи этой реакции.

Около 5 % NO удаляется при 10 кГр (типовая поглощенная доза для технологии ЭЛО) с помощью следующей реакции:



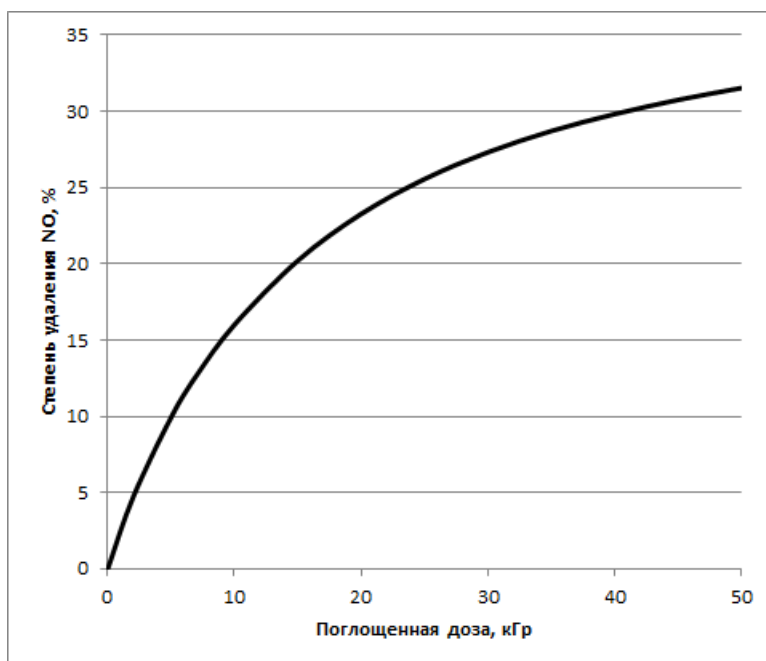


Рисунок 1 – Степень удаления NO в зависимости от поглощенной дозы

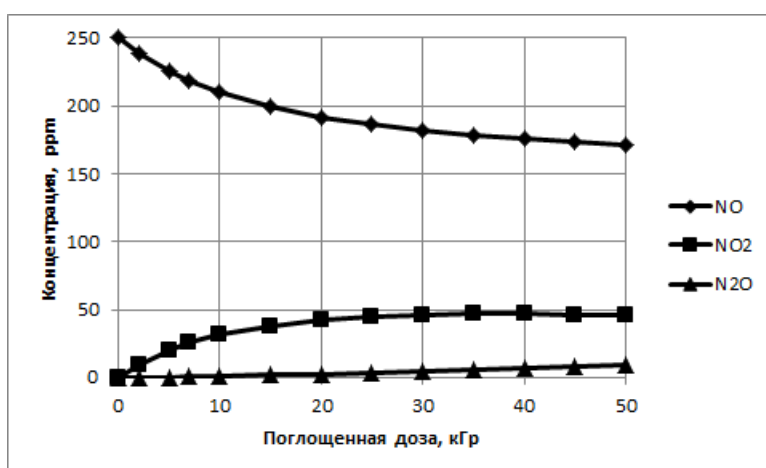


Рисунок 2 – Зависимость изменения концентрации NO, NO₂ и N₂O в зависимости от поглощенной дозы

В основном, NO образуется в равных пропорциях при 10 кГр в процессе электронно-лучевой очистки газов в следующих реакциях:



Эти реакции являются нежелательными, так как приводят к образованию NO и таким образом, уменьшают эффективность очистки газов от NO. Поэтому, для повышения эффективности очистки дымовых газов от NO желательно эти реакции (R5, R6, R7) подавлять. Подавление этих реакций может быть осуществлено путем снижения концентраций O₂ и O или стимулированием реакций, активно потребляющих эти химические вещества.

1.2. Удаление и образование NO₂

Исходя из наших расчетов, около 65 % NO₂ потребляется реакцией (R5). И около 25 % NO₂ потребляется следующей реакцией:



Вклад реакций в образование NO₂ представлен на рис. 4. Видно, что основными источниками NO₂ являются реакции:



1.3. Образование и расходование O

Около 50 % атомов кислорода образуются в реакции (R1). Примерно, по 20 % O образуются в реакциях O(¹D) + N₂ = O + N₂ и N(²D) + O₂ = NO + O.

При 10 кГр (рабочие дозы технологии ЭЛО) около 37 % атомов O участвуют в реакции образования озона (O + O₂ + N₂ = O₃ + N₂), около 34 %, 21 %, 8 % в реакциях (R2, R5, R8), соответственно.

1.4. Образование и расходование N.

Около 87 % атомов азота образуется при радиолизе N₂ и около 12 % N образуются в реакции тушения возбужденных атомов азота. Основным потребителем атомов азота (более 90 % потребления N в диапазоне поглощенной дозы до 45 кГр) является реакция (R1).

1.5. Образование и расходование NO₃.

Почти все количество NO₃ образуется в реакции (R8). Также, почти все количество NO₃ расходуется в реакции (R11).

1.6. Образование и расходование N₂O.

Более 99 % N₂O образуется в реакции:



Около 92 % N₂O расходуется в реакции N₂O + N = NO + N₂ и почти 7 % – в реакции N(²D) + N₂O = NO + N₂.

2. Пути повышения эффективности электронно-лучевой очистки дымовых газов от NO

Исходя из анализа кинетики образования и удаления NO можно сделать следующие выводы: с одной стороны, образование атома кислорода O является нежелательным, т.к. после окисления NO до NO₂ идет образование NO за счет реакции R5 с участием O. С другой стороны, атом кислорода участвует в окислении NO до NO₂. Снизить отрицательное влияние реакции R5 на эффективность очистки газов от NO можно за счет снижения концентрации атомов кислорода. Так как около 50 % атомов O, образуется из молекулярного кислорода, то одним из путей снижения концентрации атомов кислорода является снижение концентрации молекулярного кислорода в дымовых газах. Снизить содержание кислорода можно, например, за счет предварительной обработки дымовых газов ультрафиолетом [5] с длиной волны

$\lambda=146$ нм (при такой длине волны сечение поглощения ультрафиолета молекулами кислорода максимально). Таким источником ультрафиолетового излучения могут быть эксимерные источники на основе криптона. Пик излучения такого источника приходится как раз на $\lambda=146$ нм. В результате такой предварительной обработки под действием ультрафиолета с вышеуказанной длиной волны молекулы O₂ диссоциируют на атомы кислорода. Далее, образующиеся атомы кислорода окисляют NO до NO₂ и вследствие того, что концентрация молекул кислорода после предварительной обработки ультрафиолетом снизилась, то, в результате ЭЛО газов, NO₂, в основном, расходуется в реакции R8 с образованием NO₃. И таким образом, негативное влияние реакции R5 на эффективность ЭЛО газов может быть снижено. Также, вследствие того, что в результате ультрафиолетовой обработки газов с длиной волны $\lambda=146$ нм, концентрация кислорода снижается, то негативное влияние реакций R6 и R7 на степень очистки газов от NO уменьшается.

Выводы. В смеси газов N₂ – O₂ – NO при электронно-лучевой обработке степень очистки газов от NO не превышает 35%, при этом образуется до 50 ppm NO₂ и меньше 10 ppm N₂O. Наибольший вклад в удаление NO вносят реакции NO + N = N₂ + O, NO + O₃ = NO₂ + O₂, NO + O + N₂ = NO₂ + N₂, NO + NO₃ =

2NO_2 . Реакция $\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$ является нежелательной, т.к. уменьшает эффективность удаления NO из смеси газов. Около 21% промежуточных атомов кислорода расходуется в этой реакции. Одним из способов уменьшения влияния этой реакции на эффективность очистки – введение в дымовые газы или образование в дымовых газах химических веществ, активно взаимодействующих с O, другим способом уменьшения влияния этой реакции на эффективность очистки дымовых газов от NO является снижение концентрации кислорода в дымовых газах. Снижение содержания молекул кислорода в дымовых газах может быть достигнуто, например, в предварительной обработке дымовых газов ультрафиолетом с длиной волны $\lambda=146$ нм. Источником такого ультрафиолетового излучения могут быть эксимерные источники на основе криптона.

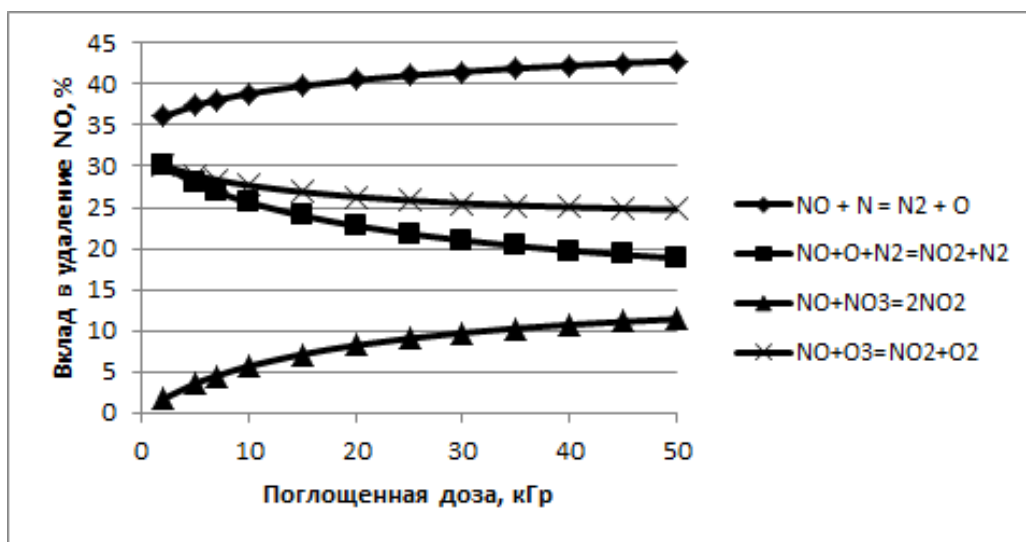


Рисунок 3 – Вклад реакций в удаление NO

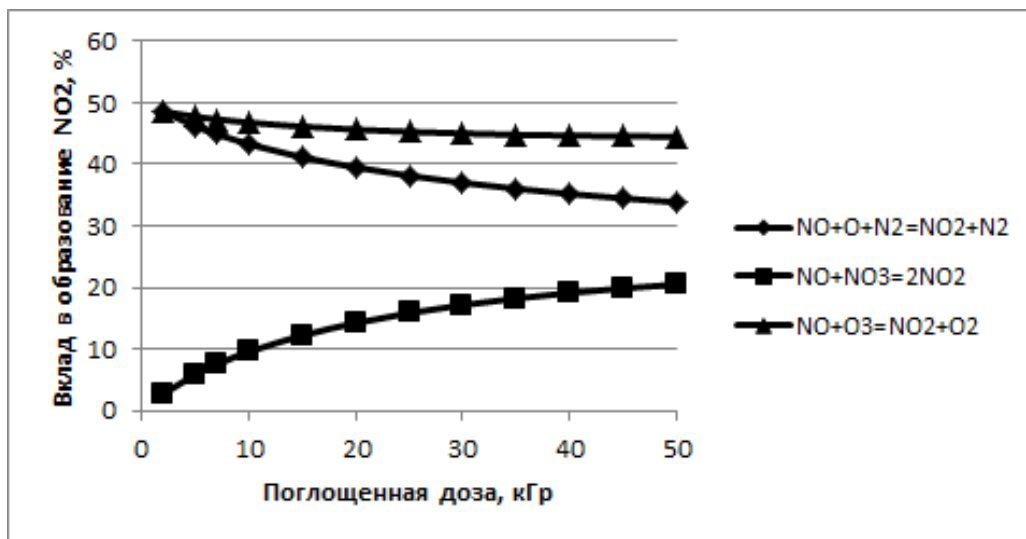


Рисунок 4 – Вклад реакций в образование NO₂

Выражаю благодарность Шкилько А.М. и Файнштейну А.Л. за полезное обсуждения и сделанные замечания.

Литература

1. Fainchtein O.L. Developing wet variants of electron-beam removal of NO_x, SO₂ and particulate from flue gas [Text] / O.L. Fainchtein, V.V. Piotrovskiy, M.V. Sagaidak / Ed. by Kevin E. O'Shea William J. Cooper, Randy D. Curry. – [S. l.] : Wiley-Interscience, 1998. – P. 123–138.

2. Morgunov V. Mathematical model of the processes of electron-beam cleaning of flue gas from SO₂, NO_x, PAHs, VOCs [Text] / V. Morgunov, A. Feinstein, A. Shkilko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2011. – Vol. 3/11(51). – P. 25–30.

3. Morgunov V. Numerical simulation of physical and technical processes under electron beam flue gas cleaning [Text] / V. Morgunov, A. Shilko // Integrated Technologies and Energy Conservation. – 2011. – Vol. 3. – P. 48–50.

4. Radiation treatment of exhaust gases – I. oxidation of NO and reduction of NO₂ [Text] / Okihiro Tokunaga, Koichi Nishimura, Sueo Machi, Masamitsu Washino // The International Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 1978. – Vol. 29, No. 2. – P. 81–85.

5. Моргунов В.В. О возможности применения ультрафиолета для очистки дымовых газов от NO_x и SO₂. [Текст] / В.В. Моргунов, А.М. Шкилько // Сборник тезисов V Международной научно-практической конференции «Качество технологий – качество жизни» (8–12 сентября 2012 г.г. Солнечный берег, Болгария) – Харьков, УИПА, 2012. – 128 с.

УДК 519.6 : 544.54 : 537.5

Моргунов В.В.

**ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНО-ПРОМЕНЕВОГО ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ.
СИСТЕМА N₂ – O₂ – NO**

На основі розробленого авторами програмного комплексу «ELO» розрахована ступінь видалення NO в діапазоні від 0 до 50 кГр для суміші газів N₂ – O₂ – NO. Одержано залежність внеску реакцій в ступінь видалення і освіти наступних хімічних речовин: NO, NO₂, N, O, NO₃, N₂O.

Morgunov V.V.

**NUMERICAL SIMULATION OF FLUE GAS TREATMENT UNDER ELECTRON-BEAM
PURIFICATION. N₂ – O₂ – NO SYSTEM**

On the base of the software developed by authors the efficiency of NO removal from N₂ – O₂ – NO system was simulated in the dose range 0 – 50 kGy. The dependencies of formation and sink of following species: NO, NO₂, N, O, NO₃, N₂O by various reactions were received.