

Моргунов В.В.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ. СИСТЕМА $N_2 - O_2 - H_2O - NO$

Введение. Проблему очистки дымовых газов от оксидов азота и серы позволяет решить технология электронно-лучевой очистки (ЭЛО) дымовых газов. Преимущества технологии ЭЛО перед химическими очистками заключается в следующем: одновременная очистка дымовых газов от NO_x , SO_2 , полиароматических углеводородов, летучих органических соединений; компактность; высокая степень очистки; в результате очистки дымовых газов получают сельскохозяйственные удобрения. Суть технологии ЭЛО [1, 2] 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 вещества, в частности, NO_x , SO_2 переводятся в сульфаты-нитраты аммония, которые можно использовать в качестве сельскохозяйственных удобрений. 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 , SO_2 и других загрязняющих веществ из дымовых газов пока еще нет. Для этой цели автором была разработана математическая модель и программный комплекс «ELO» [3–5], собрана база данных радиационно-химических и химических реакций (более чем 2000 реакций) для более чем 500 химических реакций. Программный комплекс «ELO» обладает следующими возможностями: на основе начального состава дымовых газов составлять механизм химических реакций; составлять и решать жесткую систему обычных дифференциальных уравнений методом Гира в представлении Нордсика, 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.

Вопросу численного моделирования процессов ЭЛО посвящены работы [6–8]. В основном, в этих работах кроме перечня радиационно-химических и химических реакций, участвующих в моделировании приведены результаты по расчетам степени удаления в зависимости от поглощенной дозы.

Уменьшение энергозатрат для технологии ЭЛО является актуальной задачей на данный момент, и решение этого вопроса будет способствовать широкому распространению этой перспективной технологии в промышленности.

Для понимания путей повышения эффективности с точки зрения энергозатрат следует изучить механизм кинетики удаления и образования в процессе ЭЛО газообразных вредных веществ, загрязняющих дымовые газы, т.е. другими словами, понять, на что расходуется введенная в газы энергия электронного пучка. Одним из вариантов решения этой задачи является изучение вклада радиационно-химических и химических реакций в удаление и образование этих вредных веществ. Работ, посвященных этим вопросам практически нет. Следует выделить лишь работу [8], в которой даны результаты расчетов вкладов радиационно-химических реакций по образованию и стоку радикалов OH , ответственных за удаление газообразных вредных веществ из газов.

Цель данной работы заключается в определении вклада химических и радиационно-химических реакций в образование в ходе ЭЛО и удаление газообразных веществ, содержащихся в дымовых газах для системы $N_2 - O_2 - H_2O - NO$.

Математическая модель, описывающая процессы ЭЛО и ее программная реализация

Математическая модель процессов ЭЛО, подробно описана в [3] и приведена в табл. 1.

Для расчета вклада отдельных химических реакций в удаление и образование тех или иных химических веществ в процессе ЭЛО применяется следующий подход. Скорость элементарной химической реакции или же скорость образования (удаления) химического вещества описывается следующим выражением (для случая бимолекулярной реакции):

$$V_n = k_n[A][B],$$

где V_n – скорость n-ой элементарной химической реакции или скорость образования (удаления) химического вещества, моль/с; k_n – константа скорости химической реакции $m^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$; $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагентов элементарной химической реакции, моль/ m^3 .

Таблица 1 – Математическая модель процессов, происходящих во время ЭЛО газов

№ п/п	Процесс	Основные характеристики и образующиеся продукты	Математическое описание процесса
1.	Прохождение первоначально нерасходящегося пучка ускоренных электронов через газ	Распределение мощности дозы от времени	$\dot{D} = \frac{D_0}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-0.5\left(\frac{t-\tau/2}{\sigma}\right)^2}$
2.	Физические и физико-химические процессы при прохождении через дымовые газы	Возбужденные молекулы, ионы, радикалы	$\frac{dn_i}{dt} = G_{n_i} \dot{D} x_i \rho$
3.	Химические реакции промежуточных и конечных продуктов	Стабильные химические соединения	$\frac{dn_i}{dt} = n_i \sum_n k_{ik}^{(n)} \prod_{k=1}^n n_k$ При заданных начальных концентрациях: $n_i(0) = n_{i0}$
4.	Рост температуры газов вследствие поглощения энергии ускоренных электронов	Рост температуры газа со временем	$dT(t) = \frac{dD(t)}{c}$

здесь, \dot{D} – мощность дозы облучения, Гр/с; D – доза облучения, Гр; τ – общее время облучения, с; σ – параметр, влияющий на ширину кривой Гауссиана мощности дозы, с; n_i – концентрация i -ой компоненты, моль/м³; G_{n_i} – радиационно-химический выход i -ой компоненты газа, моль/Дж; x_i – мольная доля i -ой компоненты газа; ρ – средняя плотность газа, кг/м³; $k_{ik}^{(n)}$ – константа скорости n -го порядка химической реакции между i -ой компонентой и k -ыми компонентами газа, м³/(моль·с); n_k – концентрация k -го компонента, моль/м³, n_{i0} – начальная концентрация i -го компонента; $dD(t)$ – поглощенная доза, Гр; c – удельная теплоемкость газовой среды, Дж/(кг·К).

Определение вклада в образование или удаление заданного химического вещества происходит по следующему алгоритму:

- Vn суммируется по всему времени облучения для каждой реакции, участвующей в образовании или удалении заданного химического вещества;
- Рассчитывается относительный вклад каждой реакции в образование или удаление заданного химического вещества;
- Результаты вычислений записываются в электронную таблицу MS Excel, для последующей обработки данных;
- Определяются реакции, вносящие существенный вклад в образование или удаление химического вещества.

Как уже упоминалось, для моделирования процессов, происходящих при ЭЛО дымовых газов была собрана и проверена база данных, содержащая более 500 химических веществ и данные для более 2000 радиационно-химических и химических реакций. Для решения жесткой систем ОДУ, описывающей процессы ЭЛО дымовых газов, был выбран метод Гира в представлении Нордсика и создана компьютерная программа «ELO».

Оценка точности реализации выбранного метода решения проводилась при помощи тестовых задач [9]. Результаты тестирования совпадают с результатами тестовых задач.

Результаты численных экспериментов процессов ЭЛО

Расчеты проводились для следующих типичных параметров ЭЛО дымовых газов: доза облучения – 10 кГр, температура дымовых газов –120 °С, начальная концентрация O₂ – 8 %, H₂O – 6 %, NO – 250 ppm, N₂ – баланс.

Удаление NO. В таблице 2 приведены результаты моделирования по вкладу химических реакций в удаление NO в ходе ЭЛО

Таблиця 2 – Результати расчетов по вкладу реакций в удаление NO

№ п/п	Реакция	Вклад в удаление, %
1.	$\text{NO} + \text{OH} = \text{HONO}$	32,27 %
2.	$\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$	16,55 %
3.	$(\text{O}_2)^{\cdot-} \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{NO} = \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	11,98 %
4.	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	10,58 %
5.	$\text{NO}_3^- + \text{NO} = \text{NO}_2^- + \text{NO}_2$	8,46 %
6.	$\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$	5,71 %
7.	$\text{NO} + \text{NH} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	5,55 %
8.	$\text{NO} + \text{NO}_3 = 2\text{NO}_2$	3,16 %
9.	$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$	2,21 %

Из таблицы 2 видно, что около трети удаленного NO приходится на реакцию $\text{NO} + \text{OH} = \text{HONO}$, подтверждая таким образом положение о том, что радикалы OH являются ответственными за удаление загрязняющих веществ. Следует заметить, что около 10 % NO разлагается на молекулу азота и атом кислорода (реакция $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$).

Образование NO. Для того чтобы понимать как можно увеличить эффективность технологии ЭЛО с точки зрения энергозатрат, необходимо понимать как образуется NO в ходе ЭЛО.

В соответствии с проведенными вычислениями, в ходе ЭЛО газов образуется около 25 ppm NO или около 10 % от первоначальной концентрации NO. В таблице 3 приведены данные расчетов по образованию в ходе ЭЛО молекул NO.

Таблиця 3 – Результаты расчетов по вкладу реакций в образование NO

№ п/п	Реакция	Вклад в удаление, %
1.	$\text{N}(^4\text{P}) + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	39,91 %
2.	$\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$	16,54 %
3.	$\text{O}_2 + \text{NH} = \text{NO} + \text{OH}$	13,93 %
4.	$\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}_2 = 2\text{NO}$	10,92 %
5.	$\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	5,72 %
6.	$\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_6 + \text{NO}_2^- = 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{OH}$	3,21 %

Как видно, из таблицы 3, около 40 % и 11 % вновь образуемого NO происходит в реакциях $\text{N}(^4\text{P}) + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$ и $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}_2 = 2\text{NO}$, соответственно. $\text{N}(^4\text{P})$ и $\text{N}(^4\text{S})$ образуется при радиолитическом разложении дымовых газов. Избежать образования этих возбужденных состояний атома азота при облучении газов с типичными параметрами для ЭЛО затруднительно. 3 и 4 реакции в таблице 3 также относятся к реакциям, которые образуются в ходе радиационно-химических процессов (амидоген NH, участвующий в качестве реагента в реакции № 3 таблицы 3 образуется в радиационно-химической реакции $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH} + \text{OH}$).

Образование и удаление NO₂. В реальных дымовых газах концентрация NO₂ составляет около 5 % концентрации NO. Поэтому кратко рассмотрим образование и удаление NO₂ во время процессов ЭЛО.

Около 40 % NO₂ расходуется в реакции $\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{HONO}$, по 10 % NO₂ расходуется в следующих реакциях $\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO}_3$, $\text{NO}_2 + \text{NO}_2^- = \text{NO}_3^- + \text{NO}$, $\text{O}_2^{\cdot-} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 = \text{NO}_2^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, в следующих реакциях $\text{NO}_2 + \text{OH} = \text{HOONO}$, $\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$, $\text{N}(^4\text{S}) + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{O}$ расходуется по ≈ 5 % NO₂.

Около 30 % NO₂ формируется в реакции $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$. По 15 % NO₂ образуется в реакциях $(\text{H}_3\text{O})^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_6 + \text{NO}_3^- = 7\text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{OH}$ и $\text{NO}_3^- + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{NO}_2^-$. Около 12 % NO₂ формируется в реакции $\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{NO}_2 + \text{OH}$. 7 % и 6 % диоксида азота образуется соответственно, в реакциях $\text{HONO} + \text{OH} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NO} + \text{NO}_3 = 2\text{NO}_2$.

Образование OH. Гидроксил-радикал OH является одним из мощных окислителей (табл. 4). Современные окислительные технологии очистки жидких и газообразных сред используют для разложения органических и неорганических загрязнителей, главным образом, гидроксил радикалы OH [11].

Таблица 4 – Окислительные потенциалы наиболее сильных окислителей [10]

№ п/п	Окислитель	Окислительный потенциал, эВ
1.	F	3,6
2.	ОН	2,7
3.	Cl	2,2
4.	O3	2,1
5.	H ₂ O ₂	1,8
6.	ClO ₂	1,2

Образование ОН. Наибольшее количество (около 18 %) гидроксил-радикалов (табл. 5) получается из реакции $(H_3O)^+ \cdot (H_2O)_6 + NO_3^- = 7H_2O + NO_2 + OH$. Протонированный кластер воды $(H_3O)^+ \cdot (H_2O)_6$ образуется в результате реакций

Таблица 5 – Результаты расчетов по вкладу реакций в образование ОН

№ п/п	Реакция	Вклад в удаление, %
1.	$(H_3O)^+ \cdot (H_2O)_6 + NO_3^- = 7H_2O + NO_2 + OH$	17,62 %
2.	$N(^2D) + H_2O = OH + NH$	14,85 %
3.	$NO + HO_2 = NO_2 + OH$	14,52 %
4.	$H_2O^+ + H_2O = H_3O^+ + OH$	12,48 %
5.	$(H_3O)^+ \cdot (OH) + H_2O = (H_3O)^+ \cdot (H_2O) + OH$	8,74 %
6.	$(H_3O)^+ \cdot (H_2O)_5 + NO_3^- = 6H_2O + NO_2 + OH$	4,93 %

$(H_3O)^+ \cdot (H_2O)_n + H_2O = (H_3O)^+ \cdot (H_2O)_{n+1}$, где $n = 0 \dots 5$. В свою очередь кластер $H_3O^+ \cdot H_2O$ является результатом реакций $H_3O^+ + H_2O = (H_3O)^+ \cdot H_2O$ (эта реакция является источником около 95 % $H_3O^+ \cdot H_2O$) и $H_3O^+ \cdot OH + H_2O = H_3O^+ \cdot H_2O + OH$. Источником аниона NO_3^- являются следующие реакции: $O_2^- \cdot H_2O + NO = NO_3^- + H_2O$ (около 50 % в образовании NO_3^-), $NO_2^- + HNO_3 = NO_3^- + HNO_2$ (около 38 % в образовании NO_3^-) и $NO_2^- + NO_2 = NO_3^- + NO$ (около 12 % в образовании NO_3^-).

Около 15 % ОН образуется в реакции $N(^2D) + H_2O = OH + NH$. Возбужденная молекула азота $N(^2D)$ образуется в результате радиолитического распада дымовых газов.

Также около 15 % ОН образуется в реакции $NO + HO_2 = NO_2 + OH$. Источником 95 % молекул HO_2 является реакция $O_2 + H = HO_2$.

Около 12 % радикалов ОН дает реакция $H_2O^+ + H_2O = H_3O^+ + OH$. Катион H_2O^+ , в основном, является продуктом реакций обмена положительного заряда, а также образуется в результате радиолитического распада паров воды, содержащихся в дымовом газе.

В реакции $(H_3O)^+ \cdot (OH) + H_2O = (H_3O)^+ \cdot (H_2O) + OH$ образуется около 9 % радикалов ОН. Катион $(H_3O)^+ \cdot (OH)$, в основном, образуется в реакции $O_2^- \cdot H_2O + H_2O = (H_3O)^+ \cdot (OH) + O_2$.

И менее 5 % гидроксил-радикалов ОН образуется в реакции $(H_3O)^+ \cdot (H_2O)_5 + NO_3^- = 6H_2O + NO_2 + OH$.

Потребление ОН. 67 % образовавшихся радикалов ОН потребляются реакцией $NO + OH = HONO$. Около 20 % гидроксил-радикалов расходуется в реакции $NO_2 + OH = HNO_3$. Около 8 % радикалов ОН потребляются реакцией $HONO + OH = NO_2 + H_2O$ и около 4 % – $NO_2 + OH = HOONO$. Очевидно, что реакция $HONO + OH = NO_2 + H_2O$ является нежелательной, так как приводит к образованию вредных веществ, а именно диоксида азота NO_2 .

Выводы и направления дальнейших исследований. В результате численных экспериментов получены данные по нежелательным реакциям, которые уменьшают эффективность электронно-лучевой очистки.

Также, из результатов моделирования следует, что энергия электронов, расходуется не только на очистку газов от газообразных вредных примесей дымовых газов, но и на образование новых вредных примесей (до 10 % от типичного начального содержания NO в дымовых газах), что снижает эффективность очистки. Избежать образования новых оксидов азота во время ЭЛО не представляется возможным, т.к. поглощение энергии ускоренных электронов осуществляется всеми компонентами газа. Повышение эффективности очистки дымовых газов можно достичь при условии селективного поглощения энергии. Такое селективное поглощение можно достичь, например, при использовании ультрафиолетового облучения дымовых газов с определенной длиной волны, что и будет предметом дальнейших исследований.

Литература

1. Fainchtein, O.L. Developing wet variants of electron-beam removal of NOX, SO₂ and particulate from flue gas [Текст] / O. L. Fainchtein, V. V. Piotrovskiy, M. V. Sagaidak et al. // In: Cooper W.J., Curry R.D., O'Shea K.E. (Eds.) Environmental Application of Ionizing Radiation. New York : Wiley, 1998. – С. 123–138. – ISBN 0-471-17086-0.
2. Fainchtein, O.L. On problems of reducing energy consumption for irradiation of flue gas in the electron beam gas treatment technology [Текст] / O.L. Fainchtein, M.V. Sagaidak, V.V. Morgunov // Radiation Physics and Chemistry. – 2002. – №65. – С. 405–414.
3. Моргунов В.В. Математическая модель процессов электронно-лучевой очистки дымовых газов от SO₂, NOX, ПАУ, ЛОС [Текст] / В.В. Моргунов, А.Л. Файнштейн, А.М. Шкилько // Восточно-европейский журнал передовых технологий – 2011 – №3/11. – С. 25–29.
4. Моргунов В.В. Численное моделирование физико-химических процессов, происходящих при электронно-лучевой очистке дымовых газов [Текст] / В.В. Моргунов, А.М. Шкилько // Інтегровані технології та енергозбереження – 2011. – №3 – С. 48–51.
5. Morgunov V.V. Numerical simulation of flue gas purification from NOX, SO₂ by electron beam [Текст] / V.V. Morgunov, O.L. Fainchtein, A.M. Shkilkko / тез. докл. 12-ой симпозиума по радиационной химии «Tihany» (27 августа–1 сентября 2011 г., г. Залакарош, Венгрия). – С. 103
6. Mätzing, H. Chemical kinetics of flue gas cleaning by irradiation with electron [Текст] / H. Mätzing // Advances in Chemical Physics. – 1991. – Т. LXXX. – С. 315–402.
7. Nishimura K. Radiation treatment of exhaust gases, xiv. analysis of no oxidation and decomposition in dry and moist NO-O₂-N₂ mixtures by computer simulation [Текст] / Nishimura K., Suzuki N. // J. Nucl. Sci. Technol. – 1981. – Т. 18. – С. 878–886.
8. Schmitt K. Towards a consistent chemical kinetic model of electron beam irradiation of humid air [Текст] / K. Schmitt, D. Murray, T. Dibble // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2009. – Т. 29. – С. 347–362.
9. Хайпер Э., Ваннер Г. Решение обыкновенных дифференциальных уравнений. Жесткие и дифференциально-алгебраические задачи [Текст] / Ваннер Г., Хайпер Э. – Т.2. : М.: Мир, 1999. – С. 685.
10. Wardman P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution [Текст] / P. Wardman // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – Т. 18. –С. 1637–1755.
11. Oppenlander T. Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts [Текст] / T. Oppenlander // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – С. 368.

УДК 519.6 : 544.54 : 537.5

Моргунов В.В.

**ЧИСЕЛЬНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ОЧИЩЕННЯ
ДИМОВИХ ГАЗІВ. СИСТЕМА N₂-O₂-H₂O-NO**

У статті розглядається результати чисельного моделювання радіаційно-хімічних процесів, що відбуваються при електронно-променевому очищенні (ЕЛЮ) димових газів для системи N₂ – O₂-H₂O-NO з використанням методу Гіра в поданні Нордсіка для вирішення жорстких систем звичайних диференціальних рівнянь (ЗДР). Отримані внески радіаційно-хімічних і хімічних реакцій в утворення та видалення основних хімічних речовин, що беруть участь у моделюванні. Продемонстровано можливість проведення чисельного експерименту з метою вивчення радіаційно-хімічних процесів з точки зору підвищення ефективності очищення.

Morgunov V.V.

**NUMERICAL SIMULATION OF ELECTRON BEAM FLUE GAS TREATMENT.
SYSTEM N₂-O₂-H₂O-NO**

In the article the results of numerical modeling of radiation-chemical processes in electron beam treatment (ELO) flue gas system N₂-O₂-H₂O-NO using the Gear method in Nordsieck representation for solving stiff systems of ordinary differential equations (ODE) are given. Received contributions of radiation, and chemical reactions in the formation and removal of the main chemicals involved in the simulation. The possibility of numerical simulation to study the radiation-chemical processes in terms of improving the efficiency of treatment.