

УДК 621.181.12

СОВМЕСТНОЕ СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА И СЕРЫ НА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯХ

Достанко А.С.

Научный руководитель – д.т.н., профессор Жихар Г.И.

Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева разработан и испытан карбамидный метод, позволяющий очищать дымовые газы от оксидов азота более чем на 95 % и практически полностью удалять оксиды серы. Процесс не требует предварительной подготовки газов. Величина pH абсорбционного раствора колеблется в пределах 5 – 9, что не вызывает коррозии аппаратуры. Эффективность метода практически не зависит от колебаний входных концентраций оксидов азота и серы.

На степень очистки газов существенно влияет pH абсорбционного раствора. В случае эквимольной смеси оксидов азота удовлетворительная степень очистки (более 80 %) достигается в интервале $pH = 5 - 9$, наилучшая (более 95%) – при $pH = 5 - 6$.

Одним из наиболее важных параметров очистки является степень окисленности оксидов азота. Взаимодействие NO_x с карбамидом протекает через стадию их растворения в воде с образованием азотистой кислоты. Для ее образования требуется эквимольное соотношение $NO : NO_2$, близком к 1, степень абсорбции NO_x максимальна. В случае, когда в газах присутствует только NO_2 , при растворении образуется смесь азотной и азотистой кислот, т.е. лишь 50 % NO_2 переходит в азотистую кислоту, которая легко разлагается карбамидом. Моноксид азота практически не растворим в воде, но, возможно, образует с карбамидом аддукт, который затем при высокой температуре разлагается на N_2 , CO_2 и H_2O . При этом около 15 % NO из газов улавливается. В смеси оксидов азота, где преобладает диоксид, сначала поглощаются NO и NO_2 как эквимольная смесь, а затем поглощается оставшаяся часть NO_2 . Если же концентрация NO_2 меньше концентрации NO , то весь NO_2 поглотится вместе с NO как эквимольная смесь, а оставшийся NO поглотится не более чем на 15 %.

Изучение зависимости степени очистки дымовых газов от NO_x от концентрации карбамида показало, что уже при его содержании 40 г/л достигается 95 %-ная степень очистки от оксидов азота. При дальнейшем увеличении концентрации карбамида степень очистки увеличивается незначительно – до 98 % при концентрации 100 г/л. При концентрации карбамида 5 г/л степень очистки составляет 70 %. Ее увеличение с ростом концентрации карбамида, очевидно, связано с возрастанием скорости диффузии молекул последнего к границе раздела фаз. Отмечено также, что при содержании оксидов азота более 1 г/м³, степень очистки не зависит от их концентрации и составляет 98 – 99 %. Степень очистки возрастает с 63 до 95% при изменении содержания NO_x с 40 до 200 мг/м³, при дальнейшем его увеличении до 1000 мг/м³ степень очистки возрастает незначительно – с 95 до 98 %. Вероятно, это связано со снижением скорости диффузии в газовой фазе при малых концентрациях оксидов азота.

Для очистки дымовых газов от оксидов азота более чем на 95 % время пребывания газов в аппарате должно составлять 0,5 – 1,5 с. Степень очистки возрастает с увеличением времени пребывания, однако при малых скоростях газа (менее 0,2 м/с) она снижается вследствие возрастания толщины диффузионного подслоя. При больших скоростях газа наблюдается проскок неочищенного газа. Необходимая плотность орошения – от 0,3 до 1 л на 1 м³ газа.

Взаимодействие диоксида серы с карбамидом протекает через стадию гидролиза до карбамита аммония. Температурная зависимость степени очистки дымовых газов от SO_2 от температуры показывает, что как и при очистке от оксидов азота наблюдается минимум при температуре 50 – 60 °С. В интервале от 20 до 55 °С степень очистки от диоксида серы снижается вследствие уменьшения растворимости газа в жидкости. При повышении

температуры более 55 °С эффективность процесса начинает возрастать и при 80 °С достигает 98 %. При температурах ниже 50 °С в растворе обнаруживаются сульфит-ионы, образующиеся при растворении SO_2 , при более высоких температурах обнаружить его не удастся. По-видимому, карбамид образует с диоксидом серы аддукт, что приводит к резкому возрастанию степени очистки.

При температуре 80 °С степень очистки от SO_2 резко возрастает с изменением pH от 6,5 до 10. При pH , меньше 3, очистки вообще не происходит. В ходе абсорбции SO_2 значение pH раствора уменьшается с 8 до 5,5 – 6 и долго остается на этом уровне. Проведение процесса при более высокой температуре приводит к увеличению pH раствора до 8,5 – 8,7 вследствие медленного разложения карбамида с выделением аммиака. При температурах 70 – 95 °С раствор карбамида оказывается буферным.

Зависимости степени очистки от концентраций карбамида и диоксида серы имеют тот же характер, что и в случае оксидов азота. С изменением концентрации карбамида от 5 до 40 г/л степень очистки возрастает с 82 до 98 %, а в интервале 40 – 100 г/л практически не изменяется. При концентрации SO_2 выше 200 мг/м степень очистки от SO_2 не зависит от концентрации последнего.

При очистке дымовых газов от диоксида серы в абсорбционном растворе образуется сульфат аммония. Исследования показали, что накопление $(NH_4)_2 SO_4$ в растворе вплоть до содержания 350 г/л практически не влияет на степень очистки. Так, при концентрации сульфата аммония 20 г/л она составляет 99 %, при 350 г/л – 95 %. При содержании сульфата аммония 400 г/л происходит некоторое снижение степени очистки, что связано с изменением физических свойств раствора: увеличиваются плотность и вязкость, что приводит к снижению скорости диффузии в растворе.

Наряду с реакциями непосредственного взаимодействия оксидов азота и серы с карбамидом возможно их взаимодействие между собой.

Совместное присутствие оксидов азота и серы способствует повышению степени очистки. Заметное влияние на степень очистки оказывает изменение соотношения $SO_2 : NO_x$. При растворении газов в зависимости от этого соотношения возможно образование различных продуктов. Побочные реакции, приводящие к образованию NO , N_2O или HNO_3 , ухудшают степень очистки, т.к. эти газы плохо улавливаются абсорбентом. При соотношении $SO_2 : NO_x$, большем или равном 3, очистка будет улучшаться. Экспериментально было показано, что изменение соотношения $SO_2 : NO_x$ от 0,5 до 3 при прочих равных условиях способствует изменению степени очистки SO_2 от 89 до 99 %, NO_x – от 63 до 98 %.

Для испытания метода в промышленных условиях на Змиевской ГРЭС была построена опытно-промышленная установка. Установка состояла из бака для раствора карбамида емкостью 18 м³, насоса производительностью 30 м³/ч (напор 40 м в.ст.), для подачи раствора в абсорбер, вентилятора МВ-18А производительностью 100 тыс. м³/ч, для подачи дымового газа в адсорбер, адсорбера диаметром 3 м и высотой 8 м, производительностью 60 м³/ч с двумя ступенями вихревого контакта и степенью орошения с 12-ю форсунками, установленными на выходе из адсорбера, под каплеотбойником.

Исследования были проведены при сжигании топлива различного рода, (мазут, уголь, газ) и различных режимах работы установки. Проверка карбамидного метода очистки на опытно-промышленной установке в условиях действующего энергооборудования Змиевской ГРЭС показала, что степень очистки газов от оксидов азота достигает 98 % при практически полном удалении диоксида серы. Процесс не требует предварительной подготовки газов, применения специальных коррозионностойких материалов и не зависит от колебаний входных концентраций оксидов азота и серы. Отработанные абсорбционные растворы могут быть утилизированы с получением сульфата аммония или гипса.