

УДК 541.15

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОЧИСТКЕ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЭС

Г.Я. Герасимов, Т.С. Герасимова, С.А. Фадеев

(Институт механики МГУ)

Рассмотрены вопросы, связанные с численным моделированием кинетических процессов, протекающих в дымовых газах тепловых электростанций при облучении их ускоренными электронами. Проанализированы основные пути радиационно-химического окисления NO. Показано, что важную роль в этом процессе играет пострadiационное гетерогенное взаимодействие продуктов газофазного окисления NO с аммиаком.

В настоящее время в большинстве промышленно развитых стран усиливается внимание к проблеме загрязнения атмосферы выбросами тепловых электростанций (ТЭС) и других промышленных предприятий.

Дымовые газы ТЭС характеризуются большими объемами скоростями их выброса в атмосферу и относительно малыми концентрациями содержащихся в них вредных примесей (оксидов азота и серы). Это затрудняет их очистку обычными методами и является причиной того, что в энергетике по сравнению с другими отраслями промышленности хуже всего обстоит дело с защитой атмосферы от загрязнения.

В последние годы в связи с разработкой новой техники и повышением ее эффективности предложены новые физико-химические методы для очистки промышленных газов от вредных примесей. В основе этих методов лежит получение в газе небольших количеств активных компонентов (атомов O, H, N, радикалов OH, NO₂ и молекул O₃ и H₂O₂), которые реагируют с NO и SO₂, превращая их в пары азотной и серной кислот. Активные компоненты

образуются при воздействии на макромолекулы газовой смеси (N₂, O₂, CO₂ и H₂O) ионизирующего излучения, электрического разряда, светового излучения, плазменного факела и т.д. При добавлении в облучаемый газ аммиака происходит связывание паров азотной и серной кислот в твердые соли аммония, которые удаляются из газа с помощью сухих пылеуловителей.

Наиболее эффективным и разработанным среди физико-химических методов в настоящее время является метод радиационной обработки газа электронным пучком. Как показали экспериментальные исследования [1, 2], этот метод имеет ряд преимуществ перед традиционными: одновременное удаление NO и SO₂, простота и надежность в работе, сравнительно небольшие капитальные и эксплуатационные затраты, возможность использования побочных продуктов и др.

1. При радиационном воздействии потока ускоренных электронов в дымовых газах ТЭС, содержащих небольшую примесь аммиака, протекает множество различных физико-химических процессов, которые можно разделить на

следующие группы: а) газофазные, индуцированные ионизирующим излучением; б) гетерогенные, индуцированные ионизирующим излучением; в) термические, обусловленные взаимодействием аммиака и диоксида серы [3]. Исследование основных закономерностей этих процессов проводилось различными авторами [4 – 8], однако полного понимания их механизма до настоящего времени не достигнуто.

В [9] на основе анализа существующих кинетических схем газофазного радиационно-химического окисления NO и SO₂ [6, 8], содержащих до 750 химических реакций, построен оптимальный механизм процесса, состоящий из 30 компонент и 34 элементарных химических реакций. При этом был использован генератор кинетических моделей среды автоматизированной системы научных исследований АВОГАДГО [10]. Генератор проводит решение пробной задачи с анализом чувствительности целевой функции и при заданном пороге чувствительности принимает решение о том, какие компоненты и химические реакции необходимо учесть в модели среды, а какие можно отбросить. В качестве пробной задачи для данного процесса была выбрана пространственно однородная нестационарная задача, а в качестве целевых функций – концентрации NO, SO₂, NO₂ и N₂O. Небольшое число реакций и компонент позволяет, с одной стороны, проанализировать влияние отдельных элементарных стадий на динамику процесса, а с другой – определить наиболее уязвимые места кинетической схемы, требующие дальнейшей проработки.

На рис. 1 результаты расчета процесса образования и преобразования азотсодержащих компонентов с использованием кинетической схемы [9] сравниваются с экспериментальными данными [11] для системы, содержащей N₂ (79,8 %), O₂ (12 %), H₂O (8 %), NH₃ (1500 см³/м³), NO (250 см³/м³). Температура процесса равна 120°. Наблюдается достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по зависимости концентраций NO, NO₂ и N₂O от дозы облучения D. На рис. 1 (кривая 4 показаны также расчетные данные по парам азотистой кислоты HNO₂, которые в эксперименте не фиксировались.

В [12] предпринята попытка проследить основные пути радиационно-химического превращения азотсодержащих компонентов в газе с использованием "меченого" оксида азота, содержащего изотоп ¹⁵N. Оптимальный кинетический механизм [9] позволяет провести аналогичный численный эксперимент. При этом система дополняется новым набором химических компонентов, в которых вместо атомов ¹⁴N присутствуют атомы ¹⁵N в различных сочетаниях с имеющимися в системе атомами ¹⁴N и новым набором химических реакций, в которых участвуют новые химические соединения.

В таблице приведены результаты численного моделирования и их сравнение с экспериментальными

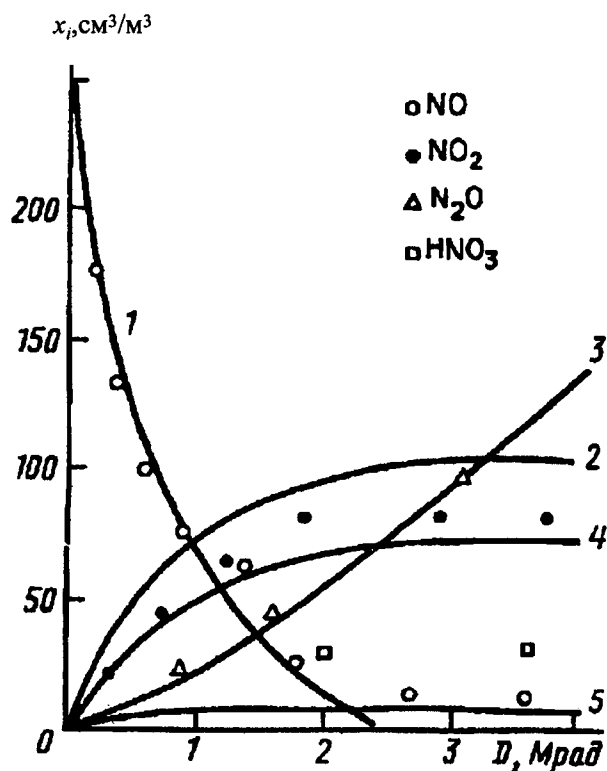


Рис. 1. Зависимость концентрации азотсодержащих компонентов x_i от дозы облучения D . Начальное содержание NO = 250 см³/м³, температура процесса $T = 120^\circ$. Точки - экспериментальные данные (11). 1 - NO, 2 - NO₂, 3 - N₂O, 4 - HNO₂, 5 - HNO₃

результатами [12]. Расчет и экспериментальные данные получены при следующих условиях: ¹⁵NO (250 см³/м³), O₂ (16 %), H₂O (10 %), N₂ (74 %), NH₃ (690 см³/м³), температура процесса 80°, время процесса 2,4 с, интенсивность облучения 0,58 Мрад/с. Экспериментально исследуемый газ содержал также небольшое количество диоксида серы (250 см³/м³), на окисление которого в серную кислоту расходуется некоторое количество энергии излучения. Тем не менее, как показывают экспериментальные данные, при температурах порядка 80° и ниже наличие SO₂ в газе слабо влияет на процесс преобразования NO [1]. Это связано с тем, что в присутствии паров воды H₂SO₄ быстро конденсируется, инициируя тем самым цепное жидкофазное окисление SO₂, на которое практически не тратится энергия излучения [13].

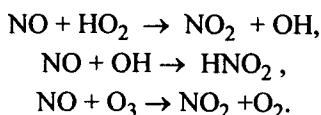
Из таблицы видно, что в эксперименте по радиационно-химическому преобразованию оксида азота основная часть атомов ¹⁵N, первоначально содержащихся в ¹⁵NO, переходит в нитрат ¹⁵NO₃⁻ (около 60 %). Суммарное количество ¹⁵NO, перешедшее в нитрат и ¹⁵NO₂, составляет 193 см³/м³. В расчете основная часть атомов ¹⁵N превращается в H¹⁵NO₃, ¹⁵NO₂, H¹⁵NO₂ (162 см³/м³).

Анализ кинетической схемы [9] показывает, что окисление оксида азота при взаимодействии его с ак-

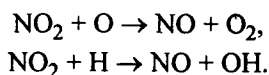
Концентрация азотсодержащих компонентов в продуктах радиолиза газа после поглощения дозы облучения $D = 1,4$ Мрад. Исходная концентрация ^{15}NO $250 \text{ см}^3/\text{м}^3$

Компонент	$C, \text{ см}^3/\text{м}^3$		Компонент	$C, \text{ см}^3/\text{м}^3$
	эксперимент	расчет		
$^{15}\text{NO}_3$	142	–	NO_3	–
H^{15}NO_3	–	17	HNO_3	7
^{15}NO	9	1	NO	1
$^{15}\text{NO}_2$	51	73	NO_2	47
^{15}NN	32	57	N_2O	10
^{15}NNO	15	30	HNO_2	15
$^{15}\text{N}^{15}\text{NO}$	5	0	–	–
H^{15}NO_2	0	72	–	–

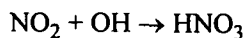
тивными компонентами можно представить в виде



Обратный процесс образования NO идет при взаимодействии NO_2 с атомами O и H .

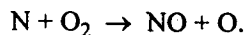


К сожалению, данная кинетическая схема, как и другие существующие, не содержит кинетического (механизма дальнейшего превращения образующихся NO_2 и HNO_2 в нитрат аммония. Реакция

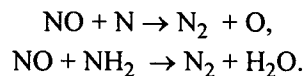


как показывают расчеты, не оказывает заметного влияния на кинетику процесса.

Некоторое количество азотсодержащих компонентов генерируется из азота воздуха при взаимодействии атомов N , образовавшихся в результате радиационного воздействия, с молекулами кислорода

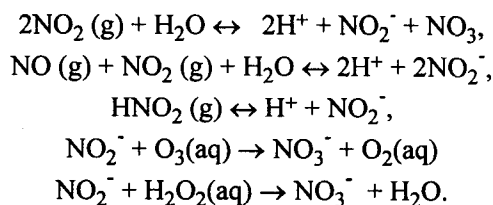


Оно равно примерно тому же количеству оксида азота, которое преобразуется в молекулярный азот



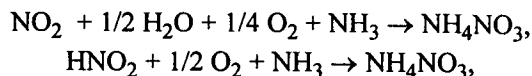
Сравнение экспериментальных и расчетных данных, приведенных в таблице, показывает, что в азот воздуха переходит следующее количество NO : 32 (в эксперименте) и $57 \text{ см}^3/\text{м}^3$ (в расчете). Из азота воздуха генерируется (вторая колонка таблицы): 49 (в эксперименте) и $90 \text{ см}^3/\text{м}^3$ (в расчете) азотсодержащих компонентов.

2. Среди возможных путей преобразования NO_2 и HNO_2 в NO_3^- можно назвать жидкофазное окисление этих газовых компонент в каплях аэрозоля, образующихся при бинарной конденсации паров воды и серной кислоты в зоне облучения [14] или при впрыскивании воды в поток перед зоной облучения [15]. Кинетическую схему процесса можно представить в виде следующей цепочки реакций [16]:



Как показывают результаты проведенных расчетов, молекулы O_3 и H_2O_2 присутствуют в газе только в зоне облучения. Поэтому указанный механизм является радиационно-химическим процессом и отсутствует, если нет радиационного воздействия на газ.

Эксперименты по двухступенчатому облучению газа электронным пучком, проведенные в [17], показали, что процесс превращения NO_2 и HNO_2 в присутствии аммиака в нитрат аммония протекает в основном в пострадиационной зоне и может быть описан глобальными реакциями вида



причем время, характерное для протекания процесса, составляет $\sim 0,01$ с. Так как это время примерно на три порядка выше характерного времени газофазного термического взаимодействия диоксида азота с аммиаком, в [17] сделан вывод о том, что процесс образования нитрата аммония при электронно-лучевой обработке газа идет в основном на поверхности аэрозольных частиц, образующихся в результате нейтрализации серной кислоты аммиаком в каплях раствора.

В настоящей работе проведено численное моделирование двухступенчатого облучения газа с использованием кинетической схемы [9]. При этом считалось, что к моменту начала второй стадии облучения продукты радиационно-химического окисления NO в первой стадии (диоксид азота и азотистая кислота) выведены из системы, т. е. в соответствии

с результатами экспериментальных исследований превратились в нитрат аммония, который не участвует в дальнейших химических превращениях. Результаты численного моделирования и их сравнение с экспериментальными данными [17] приведены на рис. 2. Доза облучения D , поглощенная газом в одноступенчатом процессе, делится пополам между первой и второй стадиями в двухступенчатом процессе.

аммиаком в присутствии кислорода и паров воды в каплях аэрозоля.

В заключение хотелось бы отметить, что разработка математической модели радиационно-химического преобразования оксидов азота при электронно-лучевой очистке дымовых газов ТЭС от вредных примесей должна включать соответствующую модель преобразования диоксида серы, который в достаточно большом количестве содержится в дымовых газах пылеугольных ТЭС ($\sim 1000 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и более) и продукты преобразования которого, как отмечено выше, должны играть важную роль в пострadiационных процессах. Важным этапом при разработке такой модели является выяснение механизма и определение кинетических параметров гетерогенного взаимодействия диоксида азота и азотистой кислоты с аммиаком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawamura K., Katayama T., Kawamura K. et al. // Radiat. Phys. Chem. 1981. 18. P. 389.
2. Frank N., Hirano S., Kawamura K. // Radiat. Phys. Chem. 1988. 31. P. 57.
3. Герасимов Г.Я., Герасимова Т.С., Токмачева И.П. и др. // Химия высоких энергий. 1991. 25. С. 99.
4. Eokunaga O., Suzuki N. // Radiat. Phys. Chem. 1984. 24. P. 145.
5. Paur H.R., Jordan S. // Radiat. Phys. Chem. 1988. P. 9
6. Person J.C., Ham D.O. // Radiat. Phys. Chem. 1988. 31. P. 1
7. Busi F., D'Angelantonio M., Mulazzani Q.O. et al. // Radiat. Phys. Chem. 1988. 31. P. 101.
8. Matzing H. // Tech. Report KFK 4494. Karlsruhe. 1989.
9. Герасимов : Г.Я., Герасимова Т.С., Макаров В.Н. и др. // Химия высоких энергий. 1996. 30. С. 34.
10. Левицкий А.А., Лосев С.А., Макаров В. З. // Математические методы в химической кинетике. Новосибирск, 1990. С. 7.
11. Tokunaga O., Nishimura K., Suzuki N. et al. // Radiat. Phys. Chem. 1978. 11. P. 299.
12. Namba H., Tokunaga O., Suzuki R. et al // Appl. Radiat. Isot. 1990. 41. P. 569.
13. Huie R.E., Neta P. // Atmospheric Environmtnt 1987. 21. P. 1743.
14. Герасимова Т.С., Герасимов Г.Я., Токмачева И.П. и др. // Химия высоких энергий. 1992. 26. С. 142.
15. Yermakov A.N., Zhitomirsky D.M., Sozurakov D.M. et al. // Radiat. Phys. Chem. 1995. 45. P. 3071.
16. Pandis S.N., Seinfeld J.H. // J. Geoph. Res. 1989. D94. P. 1105.
17. Namba H., Tokunaga O., Sato S. et al // U.S. Patent 5.244.552. Sep. 14, 1993. Int. Cl. B01D53/00.

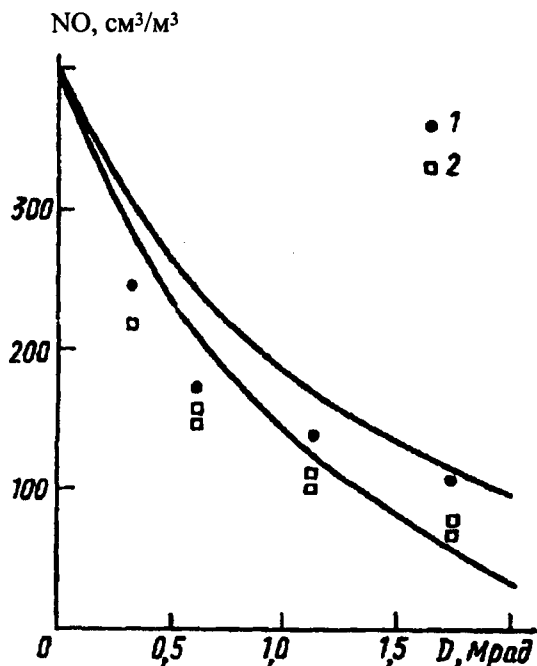


Рис. 2. Результаты численного моделирования одноступенчатого (1) и двух ступенчатого (2) облучения газа в зависимости от дозы облучения D и сравнение их с экспериментальными данными [17]. Начальное содержание NO составляло $400 \text{ см}^3/\text{м}^3$

Анализ результатов численного моделирования показывает, что выведение из системы продуктов газофазного окисления NO после завершения первой стадии процесса увеличивает степень окисления NO, что находится в соответствии с экспериментальными результатами, полученными в [17]. Этот факт подтверждает вывод о том, что основную роль в образовании конечного продукта радиационно-химического преобразования NO (нитрата аммония) играет пострadiационный процесс гетерогенного взаимодействия диоксида азота и азотистой кислоты с

Поступила в редакцию 05.10.95