

## ЕКОЛОГІЧНІ НАСЛІДКИ ЕМІСІЇ ОКСИДІВ АЗОТУ У АТМОСФЕРУ

*Доповідачі – Лога Антон, ст., Корнієвський В., маг.,  
Харківський автомобільно-дорожній університет  
loga@gmail.com*

Найбільшими джерелами  $\text{NO}_2$  є двигуни внутрішнього згорання, теплові електростанції і, в меншій мірі, заводи з переробки целюлози. Бутанові газові обігрівачі та печі є також джерелами  $\text{NO}_2$ . У побуті, гасові обігрівачі та газові обігрівачі є джерелами діоксиду азоту. Діоксид азоту утворюється, також, і в результаті ядерних випробувань.

Діоксид азоту дуже отруйний при вдиханні. Однак, інгаляцій зазвичай можна уникнути, адже його легко виявити по запаху, навіть при низьких концентраціях. В лабораторіях одним з джерел  $\text{NO}_2$  є димна азотна кислота, яка розкладається при температурі вище  $0^\circ\text{C}$ . Одним з симптомів отруєння є набряк легенів, який, як правило, з'являється через кілька годин після вдихання низьких, але потенційно небезпечних доз  $\text{NO}_2$ . Крім того, низькі концентрації (4 проміле) можуть призвести до затримки дихання. Існує ряд доказів, які свідчать, що довгостроковий вплив  $\text{NO}_2$  при концентраціях вище  $40\text{--}100\text{ мкг/м}^3$  може знизити функцію легенів і збільшити ризик виникнення респіраторних захворювань.

Разом із оксидом  $\text{NO}$  (так звані оксиди  $\text{NO}_x$ ), діоксид азоту є одним з найбільших забруднювачів атмосфери, в декількох районах землі його концентрація досягає  $30\text{ мкг/м}^3$ , що лише на декілька одиниць менше ніж гранично допустима концентрація. Діоксид азоту відіграє важливу роль в хімії атмосфери, в тому числі в утворенні тропосферного озону. У 2005 році учені з Університету Каліфорнії припускали взаємозв'язок між рівнем  $\text{NO}_2$  і синдромом раптової дитячої смертності.

Методи зниження утворення оксидів азоту спрямовані на придушення «термічних», а при необхідності також і «паливних»  $\text{NO}_x$ .

Викиди оксидів азоту в перерахунку на залежать від багатьох чинників. По-перше, від технології спалювання. Також, маса викидів залежить від режиму роботи енергетичної установки. Так, під час її роботи на низькому навантаженні зменшується температура процесу горіння палива, завдяки чому скорочується викид азоту.

Третій чинник має назву «первинні режимно-технологічні заходи». Метод рециркуляції димових газів. Цей метод набув поширення наприкінці 70-х років ХХ ст. і з тих пір широко застосовується в котельній техніці. Зазвичай димові гази з температурою  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  відбираються перед повітропідігрівником та спеціальним рециркуляційним димососом подаються в топкову камеру. У результаті максимальна температура в топці знижується на  $120\text{--}130^\circ\text{C}$  та, крім того, падає концентрація кисню в зоні горіння, що також зменшує утворення

паливних NOx. При цьому к.к.д. котла знижується порівняно мало (0,01–0,03% на 1% рециркуляційних газів).

Найбільше поширення отримало введення димових газів рециркуляції в суміші з дуттьовим повітрям. Подача рециркуляційних газів з паливом більш ефективно знижує вихід оксидів азоту, ніж підмішування їх у дуттьове повітря. При однаковій мірі рециркуляції, наприклад при спалюванні газу, в першому випадку вихід NOx знижується на 45,4 %, а у другому – на 22,7 %. Це має істотне значення, оскільки застосування рециркуляції призводить до зниження к.к.д. котлів пропорційно кількості поданих газів рециркуляції. Так, при збільшенні ступеня рециркуляції з 20 до 30 % к.к.д. котла знижується відповідно на 0,5 і 0,75 %.

Застосування рециркуляції пов'язане з певними труднощами, до яких відноситься необхідність у спеціальному рециркуляційному вентиляторі та в газоходах. Крім того, підвищується опір повітряного тракту, можливі порушення стабілізації полум'я або поява сажі при надмірній ступені рециркуляції. У даний час рециркуляція газів застосовується в потужних котлах енергоблоків, що працюють на вугільному пилу, мазуті та природному газі. Дуже широко використовується рециркуляція газів і в закордонних котлах. За результатами досліджень впливу подачі газів рециркуляції в дуттьове повітря на вихід NOx, проведених Інститутом газу НАНУ, подача газів рециркуляції в кількості 20 % об'єму повітря, необхідного для горіння, дозволяє в 2 рази знизити вихід оксидів азоту, але при цьому к.к.д. котла знижується на 0,64 %.

Зниження утворення «термічних» NOx можна досягти шляхом дії головним чином на максимальну температуру горіння, що забезпечується введенням газів рециркуляції, води і пари в зону горіння або в дуттьове повітря, а також двота триступінчатим спалюванням палива, яке знижує максимальну температуру та вміст кисню в зоні максимальних температур. Вихід «паливних» NOx в меншій мірі залежить від максимальної температури, але сильно залежить від надлишку повітря, тому тут більш ефективним є ступеневе горіння.

При спалюванні газу часто вдається істотно зменшити вихід «термічних» NOx, наблизивши їх концентрації до рівня «швидких» або до 100–120 мг/м<sup>3</sup> при холодному дуттьовому повітрі та до 150–200 мг/м<sup>3</sup> при гарячому повітрі.

Крім того, через перевантаження пристроїв при максимальному навантаженні котла, де вихід оксидів азоту найбільший, рециркуляція часто не використовується або використовується недостатньо.

Ступеневе спалювання палива. Сутність цього методу придушення утворення оксидів азоту полягає в тому, що в первинну зону горіння подається повітря менше, ніж необхідно теоретично ( $\alpha = 0,70–0,95$ ), решта повітря, необхідного для повного спалювання палива, подається далі на одному або декількох рівнях по довжині факелу, в результаті чого знижуються максимальна температура в зоні горіння, вміст кисню в ядрі факела, зменшуються швидкості реакції утворення оксиду азоту, збільшується довжина та світність факела. Найважливішою особливістю ступеневого спалювання є наявність відновної зони, де через нестачу повітря з'являються продукти неповного згоряння – CO та

$\text{N}_2$ , а оксид азоту не утворюється. Цей основний принцип – формування в факелі відновної зони – в даний час широко застосовується також при розробці малотоксичних пальників. При ступеневому спалюванні концентрація  $\text{NO}$  у відновній зоні знижується, а при триступінчатому спалюванні оксид азоту, що надійшов з окислювальної зони, навіть відновлюється до молекулярного азоту.

Українськими вченими розробляються також малотоксичні пальники для пилувугільних котлоагрегатів. Так, в Інституті вугільних енерготехнологій НАНУ створена і відпрацьована технологія термохімічної підготовки вугілля. Термохімічна підготовка – це процес високошвидкісного нагрівання вугільного пилу високотемпературним газоподібним теплоносієм (продукти згоряння будь-якого палива, плазма), в результаті якого вугільний пил нагрівається, змінюється його дисперсний склад та пориста структура внаслідок термічного розтріскування і розробки пір, відбуваються піроліз та часткова газифікація. Процес спалювання такого вугільного пилу супроводжується зменшенням виходу оксидів азоту, оскільки їх нагрів відбувається у середовищі продуктів згоряння, тобто при нестачі кисню. При цьому з'єднання азоту розкладаються з утворенням не оксидів, а молекулярного азоту. Така термообробка скорочує час затримки запалення вугільних частинок, підвищує повноту їх вигорання, що особливо актуально для антрациту підвищеної зольності, який періодично спалюється на ТЕС України.

На основі цієї технології Харківським центральним конструкторським бюро «Енергопрогрес» розроблено робочі проекти пальників котлоагрегатів ТПП 210А Трипільської ТЕС і котла ТП 170 Дарницької ТЕЦ. ВАТ «Центренерго» виготовлено пальник тепловою потужністю 70 МВт з термохімічною підготовкою антрациту. Цей пальник забезпечує скорочення в 3–5 разів використання природного газу на підсвічування та зниження викидів оксидів азоту до 40%. На технологію спалювання та конструкцію пальника отримані патенти України. В даний час пальник успішно проходить промислові випробування на Трипільській ТЕС.

Четвертій чинник – це застосування азотоочисних установок.

Процеси хімічного відновлення оксидів азоту. Оксид азоту здатний відновлюватися до  $\text{N}_2$  або до  $\text{N}_2\text{O}$  метаном, воднем, оксидом вуглецю та аміаком. З цих відновників тільки аміак здатний реагувати з діоксидом азоту в присутності кисню, який завжди міститься у викидах пристроїв для спалювання палива. Решта в першу чергу реагують з киснем, тому їх використання у ряді випадків неефективне. В середовищі оксиди азоту можуть відновлюватися аміаком, що призводить до його додаткового витрачання. Конструктивно аміачно-каталітична очистка (ВКВ-процес) здійснюється наступним чином. До потоку димових газів, зазвичай між економайзером та повітропідігрівником котла, вводиться колектор – перфорована труба, через отвори якої виходить аміак. На відстані 0,5–1,5 м від неї розташована касета з каталізатором ( $\text{V}_2\text{O}_5$  або інші). При цьому одна з головних проблем – зменшення опору каталізатора.

У США, ФРН та особливо в Японії з кінця 1970-х років аміачно-каталітичний метод досить широко застосовується для очищення від  $\text{NO}_x$

димових газів котлів енергоблоків і ряду міських ТЕЦ. Ступінь відновлення аміаком зазвичай складає 70–95%. При очищенні з продуктами згоряння викидається надлишковий аміак, що трохи підвищує токсичність продуктів згоряння і є недоліком методу. Опір шару каталізатора зазвичай невисокий і складає 245–392 Па. Застосовуються різні каталізатори у вигляді пластин, пігулок та стільників. Знижена ступінь відновлення, яка іноді спостерігається, пояснюється тим, що поряд з азотом (найбільш вірогідна реакція) в помітних кількостях утворюється  $N_2O$ .

Другим напрямком в очищенні димових газів від оксидів азоту є пряме вдування аміаку в топкову камеру, що дає найбільший ефект в області температур 950–1000°C. Цей процес, розробка якого вперше розпочата фірмою «ЕССО», дозволяє позбутися каталізатора. Дослідження, проведені при безпосередньому введенні аміаку в топкову камеру в області температур 850–1200°C, показали, що ступінь відновлення  $NO$  залежить від ряду факторів, основні з яких: а) температура, б) співвідношення  $NH_3/NO$ ; в) концентрація  $NO$ ; час реакції. Цей процес був відкритий Р. Лайоном в 1978 р. і називається селективним некаталітичним процесом відновлення (СНКВ). З точки зору хімічного механізму в процесі СНКВ можуть бути використані як аміак, так і аміачна вода, оскільки в реакційній зоні в обох випадках присутній газоподібний аміак.

Вперше СКВ-процес був реалізований в Японії наприкінці 70-х років минулого століття та широко використовується в нинішній час, причому дослідження цього процесу тривають і спрямовані в основному на збільшення ресурсу традиційних каталізаторів та розробку принципово нових каталітичних систем.

Загальне число СКВ-установок в світі в даний час тільки на ТЕС перевищує 400. СКВ-метод очищення від оксидів азоту широко застосовується як для котлів, так і для газових турбін, двигунів внутрішнього згоряння, сміттєспалювальних установок.

Процеси очищення димових газів від оксидів азоту також мають широке застосування. При поєднанні різних технологічних процесів очищення в одному циклі можна домогтися істотного зниження викидів  $NO_x$ .

Таким чином, для зниження викидів токсичних речовин в атмосферу та підвищення енергоекологічної ефективності теплоенергетики реалізуються декілька напрямів, серед яких можна виділити виконання природоохоронних заходів; використання заходів з енергозбереження; впровадження екологічного моніторингу; стимулювання розвитку наукових досліджень та практичного застосування новітніх наукових досягнень та науково-технічних розробок.

На закінчення слід підкреслити, що витрати на очищення газів від оксидів азоту, включаючи каталітичні методи, щонайменше на 1–2 порядки перевищують вартість методів, які знижують їх утворення. Тому очищення слід застосовувати після використання наявних методів придушення, якщо потрібно більш істотне зниження концентрації  $NO_x$ .