

О ВОЗМОЖНОСТИ СОВМЕСТНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Моргунов В.В., Шкилько А.М.

Украинская инженерно-педагогическая академия, г. Харьков, Украина

В статье рассмотрена возможность применения фотокаталитического способа очистки дымовых газов совместно с электронно-лучевым. Предложена технологическая схема совместного использования электронно-лучевого и фотокаталитического методов очистки дымовых газов от газообразных вредных примесей.

Ключевые слова: NO_x , SO_2 , электронно-лучевая очистка, фотокаталитическая очистка, дымовые газы.

Введение

Проблему очистки дымовых газов от оксидов азота и серы позволяет решить технология электронно-лучевой очистки (ЭЛО), имеющая следующие преимущества перед химическими очистками: 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 удаления NO_x , SO_2 и других загрязняющих веществ из дымовых газов пока еще нет. Для этой цели 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 веществ. 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 более 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 ОН, ответственных за удаление газообразных вредных веществ из газов.

Основным недостатком ЭЛО-технологии является, то что часть энергии (около 10-20%) тратится на затраты энергии, не связанные с очисткой дымовых газов: образование фотонов, возбуждение и ионизация молекул маточного газа, которые не приводят к удалению из дымовых газов газообразных вредных компонент (NO_x , SO_2 , полиароматические углеводороды, летучие органические соединения).

Цель данной работы – поиск путей повышения эффективности технологии ЭЛО.

Основная часть

Как показало численное моделирование процессов ЭЛО дымовых газов ТЭС [9], гидроксил-радикал ОН является главным «виновником» удаления вредных газообразных веществ из дымовых газов (рис. 1). Так, в соответствии с результатами численного моделирования [9] гидроксил-радикал приводит к преобразованию около 16% NO в HNO_2 , 80% NO_2 в HNO_3 , 84% HNO_2 в NO_2 .

Одним из современных методов, позволяющим получать гидроксил-радикалы ОН является использование фотокатализаторов, например, на основе TiO_2 . Суть данного метода заключается в следующем. Фотокатализатор на основе TiO_2 облучают ультрафиолетовым светом, а фотокатализатор на основе TiO_2 , допированного ионами переходных металлов – видимым светом [10]. В

результате такого облучения в диоксиде титана образуются электроны (e^-) и дырки (h^+) (рис. 2 [11]). Для перевода электрона из связанного состояния в

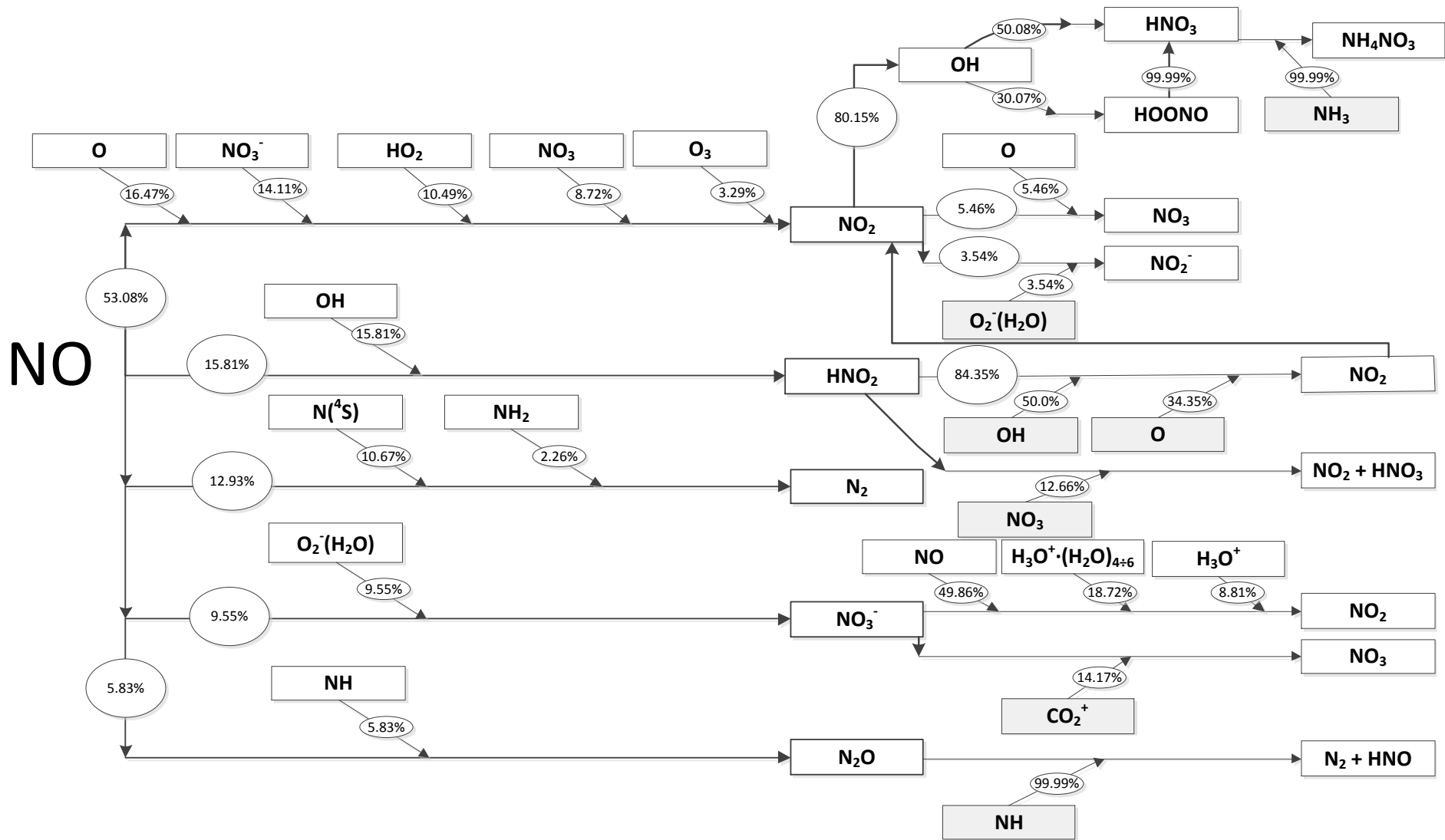


Рис. 1. Схема удаления NO, NO₂, HNO₂, N₂O. В овалах приведены данные (в процентах) по степени вклада химических реакций в удаление соответствующих химических веществ.

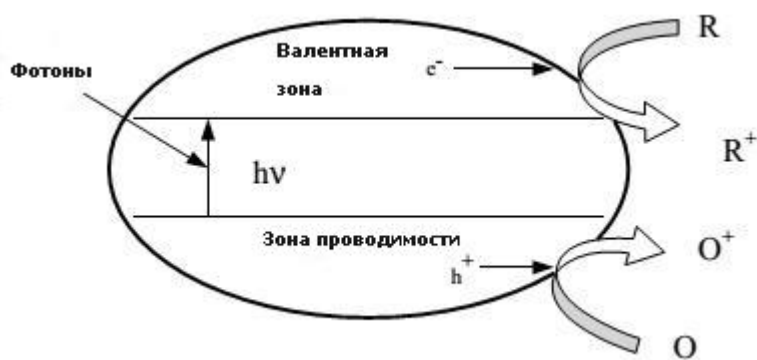
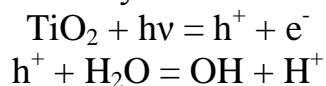


Рис. 2. Схема образования дырок и электронов на поверхности TiO_2 под действием света [11].

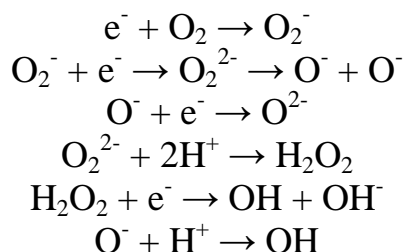
свободное требуется энергия более 3,2 эВ, что соответствует длине волны фотона $\lambda < 390$ нм.

Электроны и дырки – достаточно подвижные образования, и двигаясь в объеме TiO_2 , часть из них рекомбинирует, часть из них выходит на поверхность. Дырки h^+ и электроны e^- являются мощными окислителями и восстановителями, соответственно.

Влага, содержащаяся в воздухе, при взаимодействии с h^+ , образует радикалы OH по следующему механизму:



Электроны взаимодействуют с молекулами кислорода по следующему механизму:



В результате обработки поверхности TiO_2 фотонами образуются высокоактивные элементы, такие как гидроксил-радикал OH , супероксид-радикал O_2^- , гидроген-пероксид H_2O_2 . Образовавшиеся во время облучения поверхности TiO_2 ультрафиолетом, электроны и дырки, также являются высокореактивными. Таким образом, поверхность TiO_2 является сильнейшим окислителем.

Как показали численные эксперименты [9], в процессе ЭЛО дымовых газов образуются также фотоны и вторичные (дельта) электроны, которые можно использовать для повышения эффективности электронно-лучевой очистки. Схема предлагаемого метода приведена на рис.3.

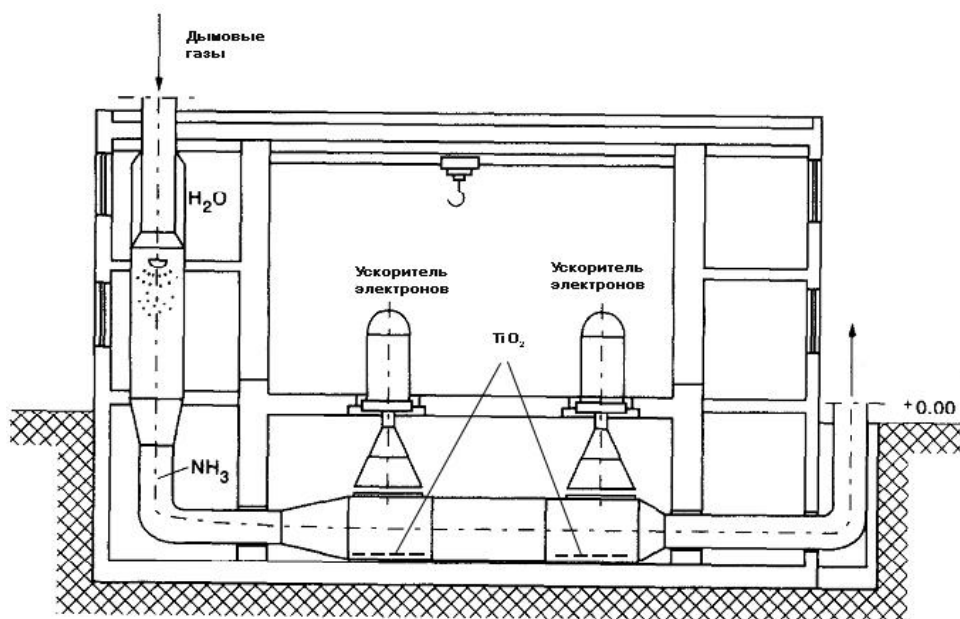


Рис. 3. Схема совместного использования электронно-лучевого и фотокаталитического методов очистки дымовых газов.

Схема комбинированного способа очистки, приведенная на рис.3, позволяет работать без источника ультрафиолетового источника света, т.к. в процессе электронно-лучевой очистки образуются фотоны и вторичные электроны с энергиями, достаточными для активации поверхности фотокаталитического фильтра на основе TiO_2 . Также, расположение фотокатализаторов в нижней части газохода позволит увеличить степень очистки газов, находящихся именно в нижней части газохода, т.к. из практики ЭЛО известно [12], что нижние слои газов получают меньшую, по сравнению с верхними, поглощенную дозу облучения ускоренными электронами, и соответственно, в этой части газохода наблюдается недостаточная очистка от NO_x .

Выводы

В статье рассмотрено применение фотокаталитического способа очистки дымовых газов совместно с электронно-лучевым. Применение фотокаталитического способа очистки позволяет увеличить степень очистки дымовых газов от вредных газообразных веществ. Показано, что возможно применение фотокатализаторов без их активации ультрафиолетовым источником света. Предложена схема совместного применения фотокаталитического и электронно-лучевого способов очистки дымовых газов от вредных газообразных веществ. Дальнейшее исследование совместного использования фотокаталитического и электронно-лучевого способов очистки дымовых газов от вредных газообразных веществ является перспективной и актуальной задачей и следует продолжить изучение данного направления, как с теоретической, так и экспериментальной точек зрения.

Литература

1. Fainchtein, O.L. Developing wet variants of electron-beam removal of NO_x , SO_2 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.

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 SO_2 , NO_x , ПАУ, ЛОС [Текст] / В.В. Моргунов, А.Л. Файнштейн, А.М. Шкілько // 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. Шкілько // Інтегровані технології та енергозбереження 2011. – № 3 – С. 48–51.

5. Morgunov V.V. Numerical simulation of flue gas purification from NO_x , SO_2 by electron beam [Текст] / V.V. Morgunov, O.L. Fainchtein, A.M. Shkilko / 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 $\text{NO-O}_2\text{-N}_2$ 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. Моргунов В.В. Численное моделирование процессов электронно-лучевой очистки дымовых газов. Система $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-NO-SO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ [Текст] / В.В. Моргунов // Весник НТУ ХПІ. 2013. – в печати.

10. Kitano, M. Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts [Текст] / M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo // Applied Catalysis A: General. 2007. – Т. 325, № 1, С. 1–14.

11. Zhao J. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review [Текст] / J. Zhao, X. Jang // Building and Environment. 2003. – Т. 38, С. 645 – 654.

12. Chmielewski A.G. Dose distribution effect on optimal geometry for industrial flue gas treatment system [Текст] / A.G. Chmielewski, A. Dobrowolski, B. Tyminski // Radiation Physics and Chemistry, 1999. – Т. 56, С. 509 – 518.

Моргунов В.В., Шкілько А.М.

ПРО МОЖЛИВІСТЬ СПІЛЬНОГО ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНОГО МЕТОДІВ ОЧИЩЕННЯ ДИМОВИХ ГАЗІВ

У статті розглянута можливість застосування фотокаталітичного способу очищення димових газів спільно з електронно-променевим. Запропоновано технологічну схему спільного використання електронно-променевого та фотокаталітичного методів очищення димових газів від газоподібних шкідливих речовин.

Ключові слова: NO_x, SO₂, електронно-променеве очищення, фотокаталітичне очищення, димові гази.

Morgunov V.V., Shkilko A.M.

ON THE POSSIBILITY OF SIMULTANEOUS USE OF ELECTRON-BEAM AND PHOTOCATALYTIC METHODS OF FLUE GASES PURIFICATION.

The paper considers the simultaneous application of photocatalytic and electron beam methods for flue gases purification. A flow chart of simultaneous electron-beam and photocatalytic methods of flue gases purification from gaseous contaminants is given.

Keywords: NO_x, SO₂, electron-beam flue gas purification, photocatalytic purification, the flue gases.

Сведения об авторах:

Моргунов Владимир Викторович

Научный сотрудник

Кафедра физики, теоретической и общей электротехники

Украинская инженерно-педагогическая академия

Ул. Университетская, 16, г. Харьков, Украина, 61003

Контактный телефон: (057) 7337810

E-mail: volodymyr.morgunov@gmail.com

Шкилько Анатолий Максимович,

Кандидат физ.-мат. наук, профессор

Кафедра физики, теоретической и общей электротехники

Украинская инженерно-педагогическая академия

Ул. Университетская, 16, г. Харьков, Украина, 61003

Контактный телефон: (057)7337854

E-mail: kafedra@oef.uipa.kharkov.ua