

УДК 621.181.122

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА**Мракин А.Н., Агеев М.А.***ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
Саратов, e-mail: anton1987.87@mail.ru*

Защите окружающей среды от вредных веществ котельных агрегатов уделяется особое внимание. Негативное влияние оксидов азота дымовых газов сказывается на живых организмах. Возникает необходимость в разработке перспективных методов удаления оксидов азота из дымовых газов. Существующие методы снижения концентрации оксидов азота не обеспечивают необходимой степени очистки. Радикальным решением является пристройка к котельному агрегату системы глубокой очистки дымовых газов на основе селективного каталитического восстановления оксидов азота. Эта система обеспечивает конверсию оксидов азота около 100%. Предложена математическая модель для описания реактора селективного каталитического восстановления оксида азота аммиаком. При помощи этой модели можно описать процессы, проходящие на поверхности катализатора и в потоке дымовых газов. На основе математической модели разработан алгоритм расчета. Полученные результаты можно использовать в экономико-математической модели для оптимизации состава оборудования и рабочих параметров для системы очистки дымовых газов энергетических котлов.

Ключевые слова: топливо, окружающая среда, котел, дымовые газы, очистка, оксид азота, катализатор**MATHEMATICAL MODEL OF THE REACTOR OF SELECTIVE CATALYTIC RESTORATION OF NITROGEN OXIDES****Mrakin A.N., Ageev M.A.***Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, e-mail: anton1987.87@mail.ru*

Protect the environment from harmful substances of boilers are given special attention. Negative impact of nitrogen oxides of flue gases affecting living organisms. There is a need to develop promising methods for removal of nitrogen oxides from flue gases. Existing methods of reducing the concentration of nitrogen oxides do not provide the required degree of purification. The radical solution is the extension to the boiler unit of the system for deep cleaning of flue gases based on the selective catalytic reduction of nitrogen oxides. This system provides conversion of nitrogen oxides by about 100%. The mathematical model for the description of the reactor of selective catalytic restoration of nitrogen oxide is offered by ammonia. By means of this model it is possible to describe the processes which are taking place on a surface of the catalyst and in a stream of combustion gases. On the basis of mathematical model the algorithm of calculation is developed. The received results can be used in economic-mathematical model for optimization of structure of the equipment and working parameters for system of purification of combustion gases of power coppers.

Keywords: fuel, environment, boiler, combustion gases, cleaning, nitrogen oxide, catalyst

В соответствии с «Энергетической стратегией России» на период до 2020 г. необходимо увеличить на 35–50% производство электроэнергетики на тепловых электрических станциях. При этом необходимо увеличить долю твердого топлива в топливном балансе с 25,8 до 44,4% [1]. Все это приведет к радикальному пересмотру сложившегося отношения к негативному воздействию на внешнюю среду твердотопливных электрических станций. С экологической точки зрения, тепловая электростанция представляет из себя непрерывно действующий источник.

Уменьшение образования оксидов азота можно обеспечить путем подавления их образования при «нестехиометрическом сжигании», применение топок МЭИ с перекрещивающимися струями, вихревых топок ЦКТИ, γ -топок ВТИ, трехсту-

пенчатого сжигания [2], а также другие решения. Особого внимания заслуживают также решения по селективному некаталитическому и каталитическому восстановлению оксидов азота в пределах котельного агрегата путем дозированного добавления в дымовые газы аммиака [3, 4]. В первом случае подвод аммиака осуществляется в зону температур 1000–1100 °С, во втором – при температурах дымовых газов 300–400 °С с последующей установкой в дымоходе за экономайзером решетки с катализатором.

Все представленные методы имеют одно существенное преимущество – они относительно малозатратные. Наряду с этим их использование может быть связано с уменьшением тепловой эффективности котлоагрегата, а также связано с этим появление побочных реакций и других

негативных явлений. При использовании этих методов в отходящих дымовых газах остается остаточное содержание вредных ингредиентов, что в сочетании с большими объемами выбрасываемых газов на мощных ТЭС вызывает значительные выбросы вредных веществ в атмосферу. В этих условиях радикальным решением является пристройка к котельному агрегату системы глубокой очистки дымовых газов на основе селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота.

В основу процесса СКВ заложена способность аммиака к избирательному восстановлению NO_x на поверхности катализатора. Восстановление оксидов азота осуществляется по следующим реакциям:



На основании полученных экспериментальных данных [5], доля оксида азота при сжигании угольной пыли в топочных камерах котлов составляла 98,5–99% от суммарного количества оксидов. В результате основное внимание для последующего анализа и описания уделяется соотношениям реакции (1). Величина теплового эффекта реакции для изобарного процесса определяется:

$$\Delta H_t = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT, \quad (3)$$

где ΔH_{298} – тепловой эффект реакции при температуре 298 К и давлении 101,3 кПа, кДж/кмольNO; ΔC_p – изменение мольных изобарных теплоемкостей компонентов реакции по стехиометрическим соотношениям, кДж/(кмоль×К); T – температура реакции восстановления оксидов азота, К.

Величина теплового эффекта для реакции (1) при температуре 298 К и давлении 101,3 кПа составляет – 449227 кДж/кмольNO. Из этого следует, что восстановление оксида азота аммиаком проходит с поглощением тепла. Это необходимо учитывать при составлении математического описания реактора СКВ.

В основе конструкции используется соотопная структура катализатора блочного типа с размерами ячеек 3×3, 5×5 или 7×7 мм. Перегородки между ячейками катализатора привязаны к размерам самих ячеек. Активность нанесенного ванадий-титанового катализатора представленной структуры была экспериментально исследована в Институтах физической химии и газа НАН Украи-

ны [6] и признана хорошей (степень конверсии NO около 100%).

На основании теории гетерогенного катализа кинетическое уравнение для скорости химической реакции можно представить в следующем виде:

$$W = W_r \cdot s = \frac{dc}{d\tau} = k \cdot c_{\text{NH}_3}^{n_1} \cdot c_{\text{NO}}^{n_2} \cdot s, \quad (4)$$

где $d\tau$ – время протекания реакции, с; k – константа скорости реакции, 1/с; $c_{\text{NH}_3}^*$, c_{NO}^* – соответствующие концентрации NH₃, NO, моль/м³; n_1 , n_2 – порядок реакции по NH₃, NO; s – удельная поверхность катализатора, м²/м³.

На основании экспериментальных данных представленных в [6] установлено, что скорость реакции восстановления NO имеет первый порядок по NO и нулевой порядок по NH₃. Тогда уравнение (4) примет вид

$$\frac{dc}{d\tau} = k \cdot c_{\text{NO}}^*, \quad (5)$$

где c_{NO}^* – концентрация NO на поверхности катализатора, кмоль/м³.

Также экспериментально [5] были выявлены эмпирические уравнения для скорости реакции восстановления оксида азота на поверхности катализатора:

$$\text{при } t \leq 300 \text{ }^\circ\text{C}: \frac{dc}{d\tau} = 19,8 \cdot \exp\left(\frac{-178,5}{R \cdot t^*}\right) \cdot c_{\text{NO}}^*;$$

$$\text{при } t > 300 \text{ }^\circ\text{C}: \frac{dc}{d\tau} = 1449,85 \times \exp\left(\frac{-10887,5}{R \cdot t^*}\right) \cdot c_{\text{NO}}^*, \quad (6)$$

где t – температура газового потока, °C; t^* – температура на поверхности катализатора, °C.

Скорость, с которой оксиды азота подводятся из газового потока к поверхности катализатора может быть определена:

$$\frac{dc}{d\tau} = \beta \cdot (c - c^*) \cdot s, \quad (7)$$

где β – коэффициент массоотдачи, моль/(м²·с·моль/м³); c – концентрация NO в ядре газового потока, моль/м³; c^* – концентрация NO на поверхности катализатора, моль/м³.

Используя идеальную модель вытеснения для реактора, уравнение теплового баланса и теплоотдачи для стационарных условий можно записать в виде:

$$k \cdot c^* \cdot q_{\text{энд}} = \alpha \cdot (t - t^*) \cdot s. \quad (8)$$

В результате представленных выше зависимостей система уравнений для описания процесса восстановления оксида азота

на поверхности катализатора примет следующий вид [7]:

$$\begin{cases} k \cdot c^* = \beta \cdot (c - c^*); \\ k \cdot c^* \cdot q_{\text{энд}} = \alpha \cdot (t - t^*) \cdot s; \\ \frac{dc}{dl} = \frac{k \cdot c^*}{u}; \\ \frac{dt}{dl} = \frac{k \cdot c^* \cdot q_{\text{энд}}}{u \cdot c_p}, \end{cases} \quad (9)$$

где α , β – коэффициенты тепло- и массоотдачи между потоком газа и поверхностью катализатора, кВт/(м²·К), моль/(м²·с·моль/м³); c , c^* – концентрации NO в потоке и на поверхности катализатора, моль/м³; T , T^* –

температура газового потока и катализатора, К; s – удельная наружная поверхность катализатора, м²/м³; u – скорость газового потока, м/с; c_p – удельная изобарная теплоемкость газового потока, кДж/(м³·К); $q_{\text{энд}}$ – тепловой эффект реакции, кДж/кмольNO; l – высота слоя катализатора, м.

По представленной математической модели на рис. 1 и 2 показаны результаты расчета для следующих интервалов изменения исходных данных: температура дымовых газов перед реактором 250–350 °С, скорость газового потока в каналах катализатора 10–30 м/с, размеры ячеек катализатора 0,003–0,007 м. Во всех случаях начальная концентрация оксида азота в дымовых газах 0,348 г/м³, конечная – 0,0099 г/м³.

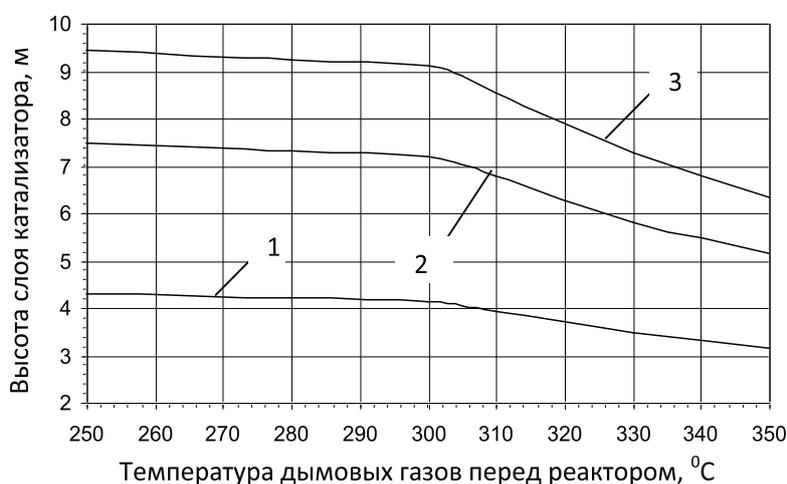


Рис. 1. Зависимость высоты катализаторного слоя от температуры дымовых газов (при размере ячейки 5×5 мм): 1 – 10 м/с; 2 – 22 м/с; 3 – 30 м/с

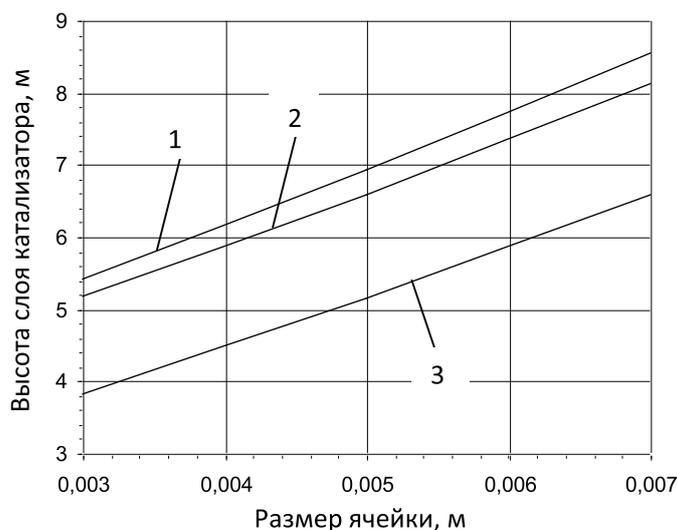


Рис. 2. Зависимость высоты реакторного блока от размера ячеек (при скорости дымовых газов 15 м/с): 1 – 250 °С; 2 – 300 °С; 3 – 350 °С

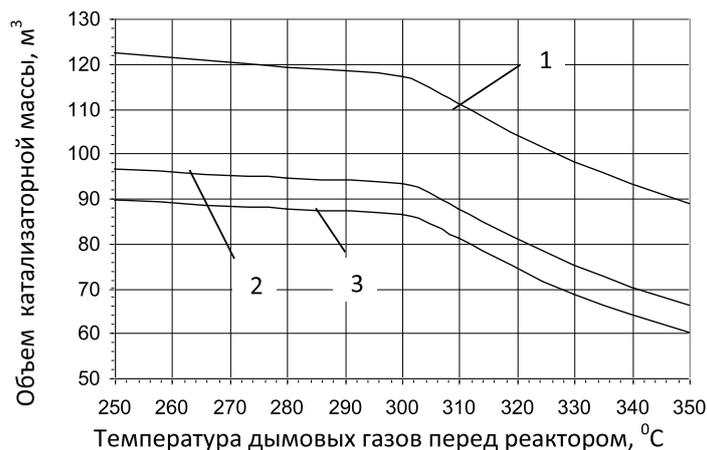


Рис. 3. Зависимость объема используемой катализаторной массы от температуры перед реактором (размер ячейки 5×5 мм): 1 – 10 м/с; 2 – 22 м/с; 3 – 30 м/с

Как видно из рис. 1, увеличение температуры перед реактором селективного каталитического восстановления оксида азота приводит к уменьшению высоты реакторного блока сотовой конструкции. Это вызвано изменением кинетических характеристик реакций восстановления оксида азота аммиаком на поверхности катализатора в соответствии с четвертым уравнением системы (9). Увеличение скорости дымовых газов в каналах катализатора оказывает противоположное воздействие, что связано с меньшим влиянием скорости на интенсивность теплообмена на поверхности катализатора (первое и второе уравнения системы (9)), чем на время пребывания газового потока в пределах реактора (вторые два уравнения системы (9)). Также на высоту катализаторного слоя существенное влияние оказывает размер ячеек сотового катализатора. Как видно на рис. 2, переход от ячеек 3×3 мм к ячейкам 7×7 мм приводит к увеличению высоты реактора более чем на 70%. При этом необходимо иметь в виду, что изготовление мелкоячеистого катализатора обходится дороже.

Рис. 3 показывает, как влияет температура дымовых газов перед реактором на объем используемой для изготовления сотовых блоков катализаторной массы при различных значениях скорости дымовых газов.

Из рис. 3 следует, что, несмотря на увеличение высоты реактора с увеличением скорости газов, объем катализаторной массы и, следовательно, стоимость реактора уменьшается. При этом легко могут быть оценены дополнительные издержки на электроэнергию для привода дымососов.

Разработанная математическая модель реактора селективного каталитического вос-

становления оксида азота аммиаком используется для определения конструктивных характеристик аппарата. На основании этой модели, с экономической точки зрения, можно обосновать рабочие параметры реактора.

Выводы

1. Представлена математическая модель для реактора селективного каталитического восстановления оксида азота аммиаком. Модель описывает процесс, который осуществляется на поверхности ванадий-титанового катализатора и в потоке дымовых газов.

2. Математическая модель СКВ может быть использована в экономико-математической модели при оптимизации конструктивных и рабочих параметров системы для очистки дымовых газов котлов.

Список литературы

1. Гаврилин А.С. Об «Энергетической стратегии России на период до 2020 г.» и структурной реформе в электроэнергетике // Энергетическая политика. – 2001. – Вып. 1. – С. 3–14.
2. Котлер В.Р. Оксиды азота в дымовых газах котлов. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 144 с.
3. Ходаков Ю.С. Применение СНКВ-технологии для снижения выбросов NOx котельными установками // Теплоэнергетика. – 2004. – № 5. – С. 53–59.
4. Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Очистка дымовых газов от оксидов азота методом селективного каталитического восстановления // Проблемы тепло- и массообмена в современной технологии сжигания и газификации твердого топлива. – Минск: ИТМО АН БССР, 1988. – С. 146–153.
5. Титов С.П., Бабий В.И., Барбараш В.М. Исследования образования NOx из азота топлива при горении пыли каменных углей // Теплоэнергетика. – 1980. – № 3. – С. 64–67.
6. Марценюк-Кухарук М.Г., Марченко Г.С. Разработка процесса СКВ для очистки отходящих газов от оксидов азота // Химическая промышленность. – 1996. – № 4. – С. 29–33.
7. Тимербаев Н.Ф., Сафин Р.Г., Садрутдинов А.Р. Моделирование процесса очистки дымовых газов, образованных при сжигании органических отходов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 243–246.