

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ

Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

М.В.Кравцова

(подпись)

(И.О. Фамилия)

« _____ » _____ 20__ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН
бакалаврской работы**

Студента: Макушева Сергея Сергеевича

по теме: «Снижение антропогенного воздействия печи риформинга агрегатов
аммиака по оксидам азота на ОАО «ТольяттиАзот»»

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Введение	20.03.2016			
Теоретический анализ	16.04.2016			
Мероприятия по снижению антропогенного воздействия	12.05.2016			
Заключение	2.06.2016			

Руководитель бакалаврской работы

_____ (подпись)

С.В. Афанасьев

_____ (И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

_____ (подпись)

С.С. Макушев

_____ (И.О. Фамилия)

АННОТАЦИЯ

Бакалаврскую работу выполнил: Макушев С.С.

Тема бакалаврской работы: «Снижение антропогенного воздействия печи риформинга агрегатов аммиака по оксидам азота на ОАО «Тольяттиазот»»

Научный руководитель: Афанасьев С.В.

Бакалаврская работа изложена на 41-ом листе, включает 5 таблиц, 5 рисунков, 60 литературных источников.

Цель бакалаврской работы – снижение содержания оксидов азота в дымовых газах печей риформинга агрегатов аммиака ОАО «Тольяттиазот»

Актуальность данной темы обусловлена тем, что в процессе производства в печи риформинга агрегатов аммиака образуются дымовые газы, содержащие в себе окислы азота и оксиды азота, оказывающие антропогенное воздействие на окружающую среду, а также необходимостью снижения их количества.

Задачи бакалаврской работы: проанализировать технологическую схемы печи риформинга ОАО «Тольяттиазот» и её антропогенного воздействия на окружающую среду, оценить влияние оксидов азота на окружающую среду и человека; предложить внедрение в производство эффективного способа очистки дымовых и отходящих газов от оксидов азота.

Во введении обосновывается актуальность проводимого исследования. В первой главе рассмотрена технологическая схема печи риформинга агрегатов аммиака и её антропогенного воздействия на организм человека и окружающую среду. Во второй главе рассмотрены мероприятия по снижению антропогенного воздействия, проведен патентный поиск изобретений и предложено технологическое решение по способу очистки дымовых газов от оксидов азота.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	8
1.1 Описание производства аммиака	8
1.2 Описание печи риформинга	10
1.3 Анализ количественных выбросов загрязняющих веществ	11
1.4 Источники загрязнения	12
1.5 Характеристика соединений оксидов азота	13
1.6 Влияние оксидов азота на организм человека и окружающую среду	15
ГЛАВА 2. МЕРОПРИЯТИЯ ПО СНИЖЕНИЮ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	19
2.1 Очистка дымовых газов на ОАО «ТольяттиАзот»	19
2.2 Основные способы снижения антропогенного воздействия	19
2.3 Патентный поиск	27
2.4 Сравнительный анализ изобретений	28
2.5 Описание предложенного способа очистки дымовых газов от оксидов азота	32
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	35
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	36
ПРИЛОЖЕНИЯ	42

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В процессе производства аммиака на этапе конверсии в печи риформинга агрегатов аммиака образуются дымовые газы, содержащие в себе окислы азота и оксиды азота, оказывающие антропогенное воздействие на окружающую среду, поэтому необходимо снижение их количества.

ОАО «Тольяттиазот» находится в Северном промышленном узле г.о. Тольятти, по адресу: Самарская область, г.о. Тольятти Поволжское шоссе, 32в, схема расположения предприятия представлена на рисунке 1. Основным видом деятельности предприятия является производство удобрений и азотных соединений. Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1200-03 ОАО «Тольяттиазот» по санитарной классификации относится к I классу и имеет размер СЗЗ -1000 м по всем направлениям.



Рисунок 1 – Схема расположения ОАО «ТольяттиАзот»

Аммиак является продуктом химической промышленности, используется для получения азотной кислоты, аммиачной селитры.

Карбамид (мочевина)– химическое соединение, использующееся в агропромышленном комплексе как эффективная белковая добавка к кормам для животных, а также для получения искусственных смол, пластмасс, клеев, паков, для очистки нефтепродуктов.

Карбамидоформальдегидный концентрат (КФК) – выпускающийся двумя марками: 1-я марка –используется для обработки гранулируемых азотных удобрений; 2-я марка - применяется для изготовления высококачественной смолы.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

1.1 Описание производства аммиака

Подача природного газа происходит из межцехового коллектора под давлением 4,4-5,1 МПа (44-51 кг·с/см²). В цехе, у входа установлена запорная арматура: кран «Камерон» с электрозадвижкой с дистанционным управлением. Природный газ поступает из коллектора в теплообменник, где газ подогревается до температуры не менее 120 °С за счет охлаждения и конденсации перегретого водяного пара P=0,35 МПа. Конденсат с нижней части теплообменника поступает в емкость. Нагретый до 120°С газ направляется в трубопровод природного газа с нагнетания компрессора на сероочистку.[12,13,40,45,60]

1.1.1 подача топливного газа давлением 1,7 Мпа

Природный газ давлением 1,7 МПа через сепаратор и подогреватель поступает на компримирование до давления 4,3 МПа и на сжигание.

1.1.2 Компрессия природного газа

В случае отсутствия природного газа высокого давления производится сжатие природного газа до давления не превышающим 4,3 МПа (43 кг·с/см²).

В первой ступени компрессора природный газ компримируется до давления не выше 2,4 МПа (24 кг·с/см²) и нагревается до температуры не более 175 °С. Межступенчатое охлаждение газа осуществляется в холодильнике с воздушным охлаждением.

Пройдя затем сепаратор, природный газ отправляется на всасывание второй ступени компрессора.

Выделившийся конденсат сбрасывается в дегазатор

После первой ступени компрессора, природный газ без охлаждения под давлением не более 4,3 МПа (43 кг·с/см²) и температурой не более 150 °С направляется на сероочистку.

1.1.3 Сероочистка природного газа

Природный газ очищается от сернистых соединений в две ступени:

- первая ступень – в ней происходит гидрирование органических соединений серы в сероводород на алюмокобальтовом катализаторе.

- вторая ступень - окисью цинка поглощается H_2S .

Для осуществления гидрирования органических соединений серы в сжатый природный газ дозируется азотоводородная смесь, которая отбирается после первой ступени компрессора.

В период пуска и при остановке компрессора азотоводородная смесь поступает из общезаводской сети по трубопроводу в нагнетательный коллектор после первой ступени компрессора и дозируется перед компрессором природного газа.

Смесь газов, состоящая из природного газа и азотоводородной смеси, направляется в змеевики огневого подогревателя, нагреваясь там до температуры 360-400 °С дымовыми газами, которые образуются при сжигании природного топливного газа с воздухом в инжекционных горелках.

Пройдя огневой подогреватель, газовая смесь поступает в реактор гидрирования, в который загружен алюмокобальтовый катализатор. Температура, необходимая для процесса гидрирования органических соединений серы в сероводород, составляет 360-400 °С.

Удаления сероводорода происходит следующим образом; смесь газов после процесса гидрирования переносится последовательно через два адсорбера, в которых загружен поглотитель - окись цинка. Пройдя сероочистку, смесь газов, состоящая из природного газа и азотоводородной смеси направляется на конверсию метана.

1.1.4 Риформинг (конверсия метана)

Процесс риформинга происходит в два этапа:

- 1-й этап - паровая каталитическая конверсия в трубчатой печи (первичный риформинг);

- 2-ой этап - паровоздушная каталитическая конверсия в шахтном

конверторе (вторичный риформинг).[8,20,59]

Первичный риформинг

Очищенная от серы смесь газов перед тем как попасть в трубчатую печь, смешивается с водяным паром, затем отправляется в два подогревателя, работающих параллельно, которые располагаются в камере конвекции трубчатой печи. Там, благодаря дымовым газам, её температура поднимается до 520 °С. Пройдя подогреватели, смесь газов смешанная с паром направляется в реакционные трубы, расположенные в двух камерах радиации трубчатой печи, где при температуре не более 830 °С происходит процесс паровой конверсии углеводородов газа.

Концентрация метана после трубчатой печи поддерживается изменением температуры конвертированного газа на выходе из реакционных труб печи, которая регулируется количеством тепла передаваемого реакционным трубам в камерах радиации трубчатой печи. Тепло, необходимое для процесса паровой конверсии метана, получается за счет сжигания топливного газа в горелках, расположенных в камере радиации

Для сжигания в горелках камер радиации и конвекции трубчатой печи используется природный газ с добавкой продувочных газов отделения синтеза аммиака и аммиачно-морозильной установки и топливной фракции с установки «Монсанто».

Природный газ для сжигания поступает из коллектора топливного газа, нагревается дымовыми газами в подогревателе трубчатой печи до температуры не более 200 °С. Продувочные газы, поступающие на сжигание, также нагреваются дымовыми газами в подогревателе трубчатой печи до температуры не более 210 °С.

1.2 Описание печи риформинга

Печь риформинга - это блок технологических систем, относящийся к опасным производственным объектам, так как в них обращаются горючие вещества, способные возгораться от источника зажигания и самостоятельно

гореть после его удаления. В пользу такого отнесения свидетельствует перечень опасных производственных объектов, утвержденный Государственным техническим надзором.

Процесс паровой конверсии метана в трубчатой печи является основным для получения синтез газа в крупнотоннажных производствах аммиака, метанола и органического синтеза. Прохождение реакции проходит при высокой температуре до 100 °С, и давлении до 42 кг/см², способствует увеличению объема парогазовой смеси в реакционных трубах, в процессе увеличивается сопротивление, металл подвергается растягивающим механическим напряжениям, появление дополнительных (стохастических) видов переноса тепла внутри катализаторной трубы.

Печи риформинга для каталитической конверсии это установки с большим числом вертикальных труб, длиной в поперечнике 90-130 мм и обогреваемой частью длиной 10-13 м. Внутреннее пространство печей изготовлено из огнеупорного кирпича; обогрев печей осуществляется дымовыми газами, возникающими при сжигании углеводородных газов в специальных горелках.

Система газоподводящих и газоотводящих труб обеспечивает оптимальное распределение потока исходного газа по трубам, заполненным катализатором, и сбор конвертированного газа. В конвективном теплообменнике происходит вторичное использование тепла дымовых газов, выходящих из печи.

См. ПРИЛОЖЕНИЕ А Технологическая схема Риформинг.

1.3 Анализ количественных выбросов загрязняющих веществ

Валовое количество выбросов загрязняющих веществ от источников ОАО «ТольяттиАзот» составляет 9091,934930 т/год (431,202772 г/с). В атмосферный воздух от основной промышленной площадки ОАО «ТольяттиАзот» выделяются вредные вещества.

В производстве аммиака имеются постоянные и периодические выбросы, а также выбросы при нарушении технологического режима.

Постоянно в атмосферу сбрасываются: дымовые газы после трубчатой печи и подогревателя природного газа, газ из факельной установки. В факельной установке постоянно сжигается отпарной газ и газообразные углеводороды из дегазатора.

Углекислый газ сбрасывается в атмосферу, если не используется в производстве карбамида и углекислоты.

Вредными компонентами в вырабатываемых газах являются: окись углерода, окислы азота.

Периодически, в аварийных случаях, в атмосферу сбрасываются выбросы от предохранительных клапанов и воздушников.

Количество отпарного газа до 199 кг/час, газ насыщен парами воды и содержит углекислоту, аммиак, следы органических соединений.

1.4 Источники загрязнения

При разогреве катализатора и поглотителей, а также вывода на нормальный технологический режим сероочистных аппаратов, на факельную установку сбрасывается до 25000 нм³/час природного газа с содержанием до 80 мг/нм³ сернистых соединений (в пересчете на серу) или смеси природного газа с азотоводородной смесью.

При нарушении технологического режима на факельную установку может сбрасываться до 40000 нм³/час природного газа с содержанием до 80 мг/нм³ сернистых соединений.

Источником выделения загрязняющих веществ в атмосферу на первой стадии конверсии метана является трубчатая печь, где в горелках, расположенных в камерах конверсии и радиации для получения тепла необходимого для проведения процесса конверсии, осуществляется процесс сжигания топливного природного газа и частично продувочных газов отделения синтеза и аммиачно-холодильной установки с предварительным их

подогревом до 200 °С в подогревателе трубчатой печи. Количество образующегося NO_x в дымовых газах составляет 2,296 г/с (194,374кг/ сутки). При сжигании технологического газа на факеле в период аварийной остановки агрегата разовый выброс в воздушный бассейн NO_x составляет 432 кг в сутки без учета выбросов печи.

В настоящее время на ОАО «ТольяттиАзот» работает в среднем 5 – 6 агрегатов аммиака, в процессе деятельности которых образуется большое количество дымовых газов, содержащих в себе диоксид азота (NO₂) и окись азота (NO).

Ниже в таблице – 1 представлено количество газовых выбросов оксидов азота от предприятия:

Таблица 1 – Количество газовых выбросов от предприятия

№ п/п	Наименование ингредиента	Предельно – допустимый выброс, т/год	Фактический выброс, т/год	Превышение на т/год
1.	Диоксид азота (NO ₂)	1887	3662	1775
2.	Оксид азота (NO)	307	578	271

1.5 Характеристика соединений оксидов азота

В результате деятельности человека высокие концентрации оксидов азота образуются в городах и окрестностях промышленных предприятий. Большое количество оксидов азота выделяют производство азотной и серной кислот, в частности во время процесса риформинга агрегатов аммиака.

Сами по себе оксиды азота имеют физиологическую активность, например: N₂O в высоких концентрациях вызывает удушье. NO – негативно действует на центральную нервную систему и в больших количествах в организме способствует превращению оксигемоглобина в метгемоглобин; NO₂ и N₂O₄ - совершают разрушительное действие на легких, и в особо тяжелых случаях вызывают отек, а также понижают кровяное давление. При

длительной работе в помещении или среде, которая содержит оксиды азота, развиваются различные хронические заболевания.[6]

1.5.1 Химико - физическая и токсикологическая характеристика оксида азота

Оксид азота является несолеобразующим оксидом азота. При нормальных условиях это бесцветный газ, плохо растворимый в воде. Сжижению подвергается с трудом; в жидком и твердом агрегатном состоянии имеет голубой цвет. Данный оксид азота можно получить только непосредственно из свободных элементов соединением азота с кислородом при температуре 1200 – 1300 °С или при помощи электрического разряда. В природе его образование происходит в атмосфере при грозовых разрядах.

Физико-химические свойства оксида азота:

$$\rho = 1,3402 \text{ г/дм}^3;$$

t плавления - минус 163,7 °С;

t кипения - минус 151,8 °С.

Кислород воздуха окисляет оксид азота до диоксида азота. В воздухе оксид азота находится в виде паров.

Оксид азота не взаимодействует с водой и разбавленными растворами и щелочей. При нормальных условиях быстро окисляется до NO₂, при этом при повышении температуры скорость реакции замедляется, также окисляется хроматами и перманганатами до азотной кислоты.

С солями многих металлов оксид азота образует нитрозокомплексы, такой как нитропруссид Na₂[Fe(NO)(CN)₅] – который является важным аналитическим реагентом.

Токсикологическая характеристика:

Оксид азота имеет также название – кровяной яд, оказывает негативное влияние на ЦНС, преобразует оксигемоглобин в метгемоглобин. ПДК оксида азота в воздухе рабочей зоны установлена как максимальная ПДК и составляет 5,0 мг/м³. Оксид азота имеет III-й класс опасности.[7,26]

1.5.2 Химико-физическая и токсикологическая характеристика диоксида азота

Двуокись азота – это бурый газ с удушливым запахом. Сильный окислитель. Является взрывоопасным в сочетании с CO, CH₄, C₄H₁₀, NH₃, H₂S. Многие органические соединения под его воздействием воспламеняются. При высокой температуре (при пожаре) происходит разложение с образованием более токсичной окиси азота.

Физико-химические свойства диоксида азота:

$$\rho = 1,491 \text{ г/дм}^3;$$

t плавления - минус 11,2 °С;

t кипения - минус 20,7 °С.

При температуре, превышающей 150 °С, диоксид азота диссоциирует на оксид азота и кислород. Растворим в воде, а также взаимодействует с ней. В воздухе находится в виде паров.

Диоксид взаимодействует с растворами щелочей и кислот, образуя NOCl–хлорид нитрозила, (NO)HSO₄ – нитрозилсерная кислота и NO₂F – фторид нитрила.

NO₂ является промежуточным продуктом в производстве HNO₃.

Токсикологическая характеристика:

Диоксид азота обладает хорошо выраженным раздражающим действием на дыхательные пути, в некоторых случаях приводя к отекам легких, а также обладает общетоксическим действием. ПДК NO₂ в воздухе рабочей зоны – 2,0 мг/м³. Относится к III-ему классу опасности. [30,42]

1.6 Воздействие оксидов азота на человека и окружающую среду

При вдыхании небольшого количества оксида азота приводит к снижению болевой чувствительности, из-за этого действия его часто применяют в смеси с кислородом в качестве наркоза. В небольших количествах оксид азота способствует возникновению чувства опьянения

(отсюда название «веселящий газ»). При вдыхании очищенного NO быстро появляется наркотическое состояние и удушье.

Две разновидности оксидов в воздухе встречаются вместе, из-за этого часто проводят оценку их совместного воздействия на организм человека. В процессе риформинга агрегатов аммиака примерно 90% оксидов азота образуется в виде монооксида азота, остальные 10% приходятся на NO₂. Химические реакции способствуют превращению значительной части NO в N₂O - это соединение значительно опаснее. Монооксид азота не вызывает раздражения дыхательных путей, и поэтому человек не сможет его ощутить. При вдыхании, монооксид образует связь с гемоглобином. При этом появляется нестойкое нитрозное соединение, быстро переходящее в метгемоглобин, при этом Fe²⁺ переходит в Fe³⁺. Ион Fe³⁺ не может обратимо связывать кислород и, следовательно, выходит из процесса переноса кислорода. Высокое содержание метгемоглобина в крови (60 – 70%) является смертельной, но такое предельное значение возникает только в закрытых помещениях. По мере отдаления от источника выброса NO превращается в NO₂. Диоксид азота оказывает сильное раздражение слизистой оболочки дыхательных путей.

Диоксид азота вызывает сенсорные, функциональные и патологические эффекты. Сенсорные эффекты: обонятельные и зрительные реакции организма при воздействии NO₂. Даже при малых концентрациях, которые составляют всего 0,23 мг/м³, человек чувствует этот газ. Данная концентрация является порогом обнаружения диоксида азота. Способность организма обнаруживать NO₂ исчезает спустя 10 минут вдыхания, но при этом остается ощущение чувства сухости и першения в горле. Таким образом, NO₂ ослабляет обоняние.

Диоксид азота ослабляет ночное зрение – ухудшает способность глаза к адаптации в темноте. Эффект наблюдается при концентрации 0,14 мг/м³, и находится ниже порога обнаружения. Функциональный эффект, при вдыхании диоксида азота, это повышенное сопротивление дыхательных

путей. Увеличиваются усилия, которые затрачиваются на дыхание. Эта реакция наблюдалась у здоровых людей при концентрации NO_2 всего $0,056 \text{ мг/м}^3$, что в четыре раза ниже порога обнаружения. А люди, имеющие хронические заболевания легких, испытывают затрудненность дыхания уже при концентрации $0,038 \text{ мг/м}^3$. Патологические эффекты проявляются в том, что человек становится более восприимчив к патогенам, которые развивают болезни дыхательных путей. Люди, которые подверглись воздействию высоких концентраций NO_2 , чаще всего имеют катар верхних дыхательных путей, бронхиты, и воспаление легких. Диоксид азота может стать причиной заболеваний дыхательных путей. Когда диоксид азота попадает в организм человек, начинается образование азотистой и азотной кислоты, которые в дальнейшем начинают разъедать стенки альвеол легких. Стенки альвеол и кровеносных сосудов становятся настолько проницаемыми, что они начинают пропускать сыворотку крови в полость легких. В этой жидкости растворяется вдыхаемый воздух, образуя пену, препятствующую дальнейшему газообмену, а затем появляется отек легких, который часто приводит к смертельному исходу. При длительном воздействии оксидов азота расширяются клетки в корешках бронхов (тонкие разветвления воздушных путей альвеол), ухудшается сопротивляемость легких к бактериям, а также расширяются альвеолы.

Диоксид азота, поступая в атмосферу вместе с дымовыми газами от предприятий, смешивается с кислородом и водой, образуя азотную кислоту, которая затем выпадает на землю с осадками. Азотная кислота оказывает разрушительное воздействие на жилые дома и различные сооружения, участвует в образовании смога. [33]

Попадая в воду, диоксид даёт хороший прирост в разрастании водной растительности, повышается кислотность водоёмов, вследствие чего нарушается биологический баланс, что приводит к гибели флоры и фауны.

Поступая в почву, NO_2 способствует нарушению в ней кислотности и приводит к нарушению биологического равновесия.

Растения начинают получать избыточное количество азота, из-за чего, их способность к нормальному росту и продолжительности существования изрядно сокращается. [21,55,56]

Воздействие оксидов азота на окружающую среду и организм человека представлено схемой на рисунке 2.



Рисунок 2 – Схема воздействия оксидов азота на окружающую среду и организм человека

ГЛАВА 2. МЕРОПРИЯТИЯ ПО СНИЖЕНИЮ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

2.1 Очистка дымовых газов на ОАО «ТольяттиАзот»

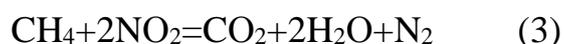
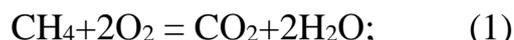
В настоящее время на ОАО «ТольяттиАзот» в процессе производства аммиака не проводится очистка дымовых газов от оксидов азота, поэтому необходимо проанализировать существующие методы очистки, выявить достоинства и недостатки, а также провести патентный поиск по наиболее эффективным способам очистки для дальнейшего внедрения одного из них в производство.

2.2 Основные способы снижения антропогенного воздействия

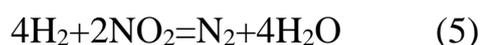
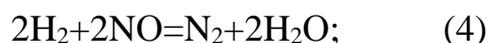
2.2.1 Разложение окислов азота в присутствии катализаторов

Сущность этого способа заключается в том, что окислы азота восстанавливаются газом – восстановителем (водородом, метаном, окисью углерода и др.) в присутствии катализатора.

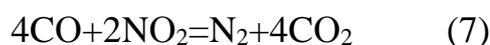
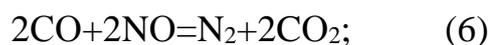
Если восстановитель – метан, процесс характеризуется реакциями:



В случае применения для этой цели водорода происходят реакции:



При использовании окиси углерода протекают реакции:



Расход горючего газа зависит от количества окислов азота и кислорода.

В исходном газе скорость «сгорания» кислорода больше скорости

восстановления окислов азота. Разложение последних начинается, когда «сгорает» весь кислород. Этому способствует еще и то, что реакция «горения» катализируется добавками двуокиси азота NO_2 : ускорение дают добавки 0,1 % NO_2 и менее. Практически отношение метана к кислороду должно составлять 0,9:1. В таблице 2 представлены жидкие поглотители окислов азота.[3,18,47]

Таблица 2 - Жидкие поглотители окислов азота

Поглотитель	Реакция
Поглотители NO_2	
Вода H_2O	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$
Едкий натр NaOH	$2\text{NaOH} + 2\text{NO}_2 = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Едкий калий KOH	$2\text{KOH} + 2\text{NO}_2 = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Сода Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{NO}_2 = \text{NaNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$
Карбонат калия K_2CO_3	$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{NO}_2 = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$
Гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{NO}_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Гидроокись марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 3\text{NO}_2 = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
Раствор иодистого калия KJ	$2\text{KJ} + 2\text{NO}_2 = 2\text{KNO}_2 + \text{J}_2$
Аммиачная вода и аммиак (газ) NH_3	$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 = \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_2$
Поглотители N_2O_3	
Вода H_2O	$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{HNO}_2$
Соль Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{CO}_2$
Водные раствора бисульфита NaHSO_3 и сульфита натрия Na_2SO_3	$2\text{NaHSO}_3 + 2\text{NO} = \text{N}_2 + 2\text{NaHSO}_4$; $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NO} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2$
Гидрат окиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$
Селективные поглотители	
Сульфат закиси железа FeSO_4	$\text{FeSO}_4 + \text{NO} = \text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$
Серная кислота H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}_2 = \text{HNSO}_5 + \text{HNO}_3$; $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{HNSO}_5 + \text{H}_2\text{O}$
Водные растворы перманганата калия KMnO_4	$\text{KMnO}_4 + \text{NO}_2 = \text{KNO}_3 + \text{MnO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Водные растворы карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$2(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 6\text{NO} = 5\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$

На каждый процент прореагированного кислорода приходится повышение температуры на 130 – 140 °С. Если реакция начинается при 380 – 400 °С, для обеспечения термической стойкости катализатора содержание кислорода в газе не должно превышать 3,0 – 3,5 %, так как при этом температура в зоне катализа возрастает до 700 – 780 °С. Для более высокой концентрации кислорода служит двухступенчатый катализатор с промежуточным охлаждением.

В качестве катализаторов применяют различные металлы, нанесенные на огнеупорные материалы (носители). К наиболее эффективным и распространенным относятся палладий, платина, радий, никель. В таблице 3 представлена характеристика катализаторов, применяемых при разложении окислов азота.[32]

Таблица 3 - Характеристика катализаторов, применяемых при разложении окислов азота

Катализатор	Газ - восстановитель	Температура процесса, °С	Степень очистки газов, %
Платинированная никелевая фольга	$N_2:O_2 = 1,7$	300 - 500	99
Платинированная никель – хромовая фольга	Водород	300 - 500	99
Никель – хромовая фольга	Водород	400	99
Окись алюминия с тонко измельченным каолином	Метан	520 - 540	95
Платиновый слой и слой дунита	Ретурные газы цехов медно – аммиачной очистки	600 - 780	100
Двухслойный: цеолит с окисью палладия	$N_2:O_2 = 0,6$ (давление 1-8 атм.)	450 – 550 (для I слоя) 700 (для II слоя)	99 - 100

Продолжение таблицы 3

Катализатор	Газ - восстановитель	Температура процесса, °С	Степень очистки газов, %
Двухслойный: платина или палладий и никель на окиси алюминия	Водород или метан	540 - 755	100
Никель или медь, нанесенные на огнеупорный носитель	Окись углерода, водород, метан	815 - 1040	100
Кобальт, никель или железо, нанесенные на силикагель или окись алюминия	Аммиак	200 - 427	100
Кобальт, меди и никель	Метан	400 - 500	100
Никель, нанесенный на окись алюминия с проторами из некоторых щелочно – земельных металлов	Окись углерода	296 – 760	100
Медь, нанесенная на окись кремния	Водород, окись углерода	450 – 500	99 - 100
Хром, цинк, медь, нанесенные на нержавеющую сталь	Водород	375 – 425	100
Медь, серебро, палладий, нанесенные на окись алюминия	Окись углерода	400 – 425	100
Марганец, никель, серебро и медь	Окись углерода	400 – 600	100

Катализатор	Газ - восстановитель	Температура процесса, °С	Степень очистки газов, %
Губчатое железо	Метан, водород, окись углерода	400 – 700	100
Окислы редкоземельных металлов	Метан, водород	400 – 1000	100
Окислы меди и окислы хрома	Окись углерода, водород, метан	300 – 400	90
Двуокись кобальта, окись меди и гидрат окси алюминия	Окись углерода	480 – 500	90
Сп – хромовый, промотированный барием	Окись углерода	500	90
Окислы меди, хрома, кобальта и алюминия	Метан	700	100

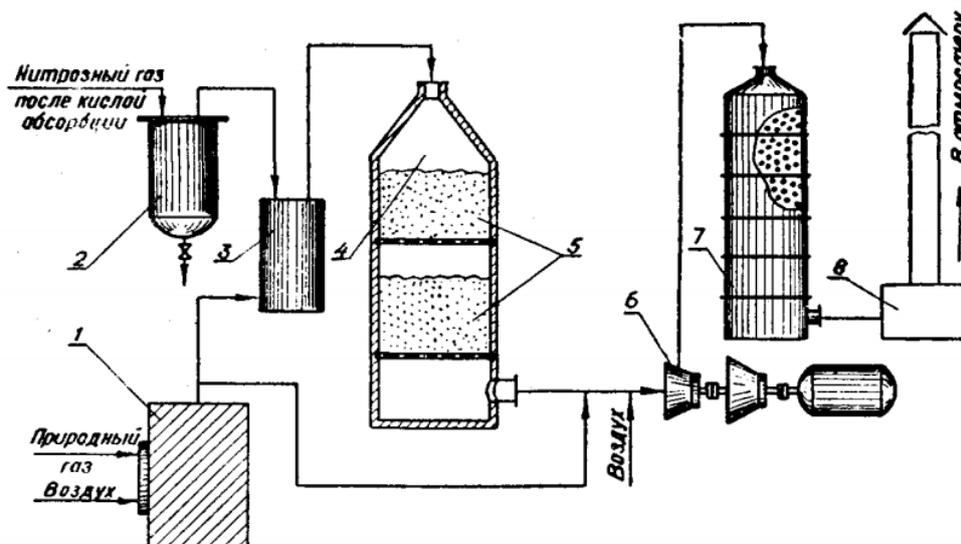
Носители для катализаторов – окись алюминия, силикагель, керамика, металлическая лента из никельхромового сплава и др. От типа носителя в основном зависят механическая прочность катализатора, максимально допустимая температура в зоне контактирования, стоимость и т.д.

Вывод по катализаторам: в настоящее время наиболее эффективным считается палладиевый катализатор (от 0,5 до 2 % вес.), нанесенный на окись алюминия. Объемная скорость газа колеблется в широких пределах от 20000 до 130000 ч⁻¹; температура начала контактирования при восстановлении метаном 400 – 470 °С.[39,49]

2.2.2 Высокотемпературная каталитическая очистка

Этот способ каталитической очистки от окислов азота с применением палладированного катализатора показан на рисунке 3. Хвостовые газы, содержащие 0,1 – 0,3 % окислов азота и 3 – 5 % кислорода, подогреваются топочными газами до 400 – 450 °С. Газ – восстановитель – природный газ. Меняя его количество, регулируют температуру за камерой горения. Воздух в камеру подается с коэффициентом избытка 1,05. Топочные и хвостовые нитрозные газы смешиваются в камере смешения и направляются в реактор с двумя слоями катализатора: верхний – палладированная окись алюминия, нижний – активная окись алюминия. Газ – восстановитель окисляется, а окислы азота восстанавливаются до элементарного азота. Температура на выходе из реактора достигает 700 – 780 °С в зависимости от содержания кислорода в исходных газах.

Хвостовые газы после реактора смешиваются с воздухом и топочными газами камеры горения газотурбинного агрегата и при температуре 700 °С попадают в газовую турбину под давлением 6,4 – 6,8 атм. Постоянство температуры газовой смеси (700 °С) на входе в газовую турбину обеспечивается регулированием подачи природного газа. Очищенные от окислов азота хвостовые газы подаются на лопатки газовой турбины, расположенной на одном валу с осевым компрессором воздуха. Здесь они расширяются и давления их падает до 1,06 атм., а температура снижается до 395 – 400 °С. Из газовой турбины газы направляются в котел- утилизатор, в котором образуется пар с давлением 13 атм. температурой 230 – 250 °С. Газы охлаждаются до 185 °С. Пройдя экономайзер котла, газы через выхлопную трубу выбрасываются в атмосферу. Содержание окислов азота при этом составляет 0,005 %. Энергия газовой турбины расходуется на сжатие воздуха и аммиака, а также для других нужд цеха. [2,11,14,19,28,35]



1 – печь для сжигания метана; 2 – сепаратор; 3 – смеситель; 4 – конвертор; 5 – катализатор; 6 – газотурбинный агрегат; 7 – котел-утилизатор; 8 – выхлопная труба

Рисунок 3 – Схема каталитической очистки газов от окислов азота под давлением 7,3 атмосфер

2.2.3 Низкотемпературная каталитическая очистка

Процесс происходит в вертикальных цилиндрических реакторах. Катализатор – ванадиевый, температура 260 – 280 °С, давление 3,5 атм. Восстановитель – аммиак. При низкотемпературной очистке хвостовых газов от окислов азота нет необходимости в их подогреве, в наличии котельного оборудования и деаэрационной установки.

Хвостовые газы (в случае производства слабой азотной кислоты) из подогревателей передаются в смесители, где смешиваются с предварительно подогретым до 100 °С аммиаком представлена на рисунке 4.

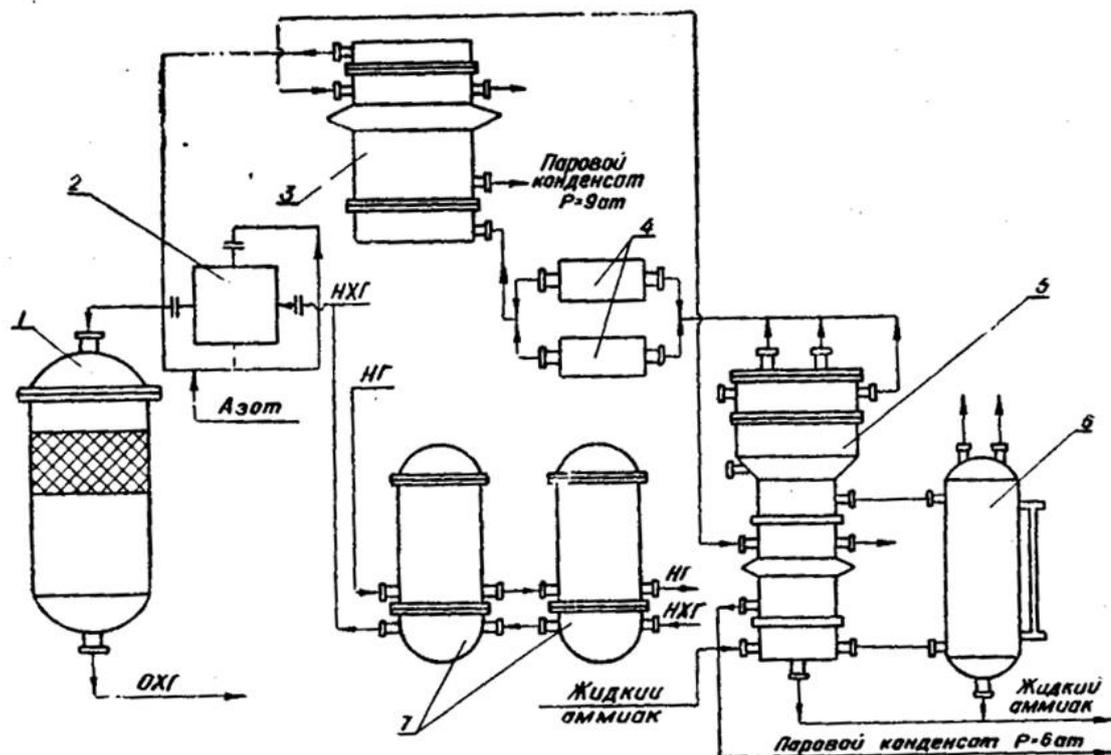
Смесь подается в реактор каталитической очистки. Здесь окислы азота взаимодействуют с аммиаком и служат реагентом для их восстановления:



Очищенные хвостовые газы затем направляются в турбодетандеры компрессоров цеха азотной кислоты.

Газообразный аммиак, необходимый для процесса, получают испарением жидкого аммиака в испарителе. После этого он поступает в фильтр, а далее в подогреватель, где его температура при помощи водяного пара под давлением 9 атм. Повышается до 100 °С и, наконец, - в смеситель.

Недостаток описанного метода – значительный расход дорогостоящего аммиака. [15,16,31,34,36]



1 – реактор каталитической очистки; 2 – смеситель; 3 – подогреватель аммиака; 4 – фильтр; 5 – испаритель жидкого аммиака; 6 – уравнильный сосуд; 7 – подогреватели хвостовых газов; НГ – нитрозные газы; НХГ – неочищенные хвостовые газы; ОХГ – очищенные хвостовые газы

Рисунок 4 – Схема каталитической очистки газов от окислов азота под давлением 3,5 атмосфер

2.3 Патентный поиск

Данная бакалаврская работа посвящена изучению снижения антропогенного с печи риформинга агрегатов аммиака ОАО «ТольяттиАзот».

С целью выявления достижений в области способов очистки газов от оксидов азота, был осуществлен патентный поиск.

Поиск проведен в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам.

Глубина поиска составила 15 лет (1990 - 2005 г.г.)

2.3.1 Перечень патентов и авторских свидетельств

Результаты патентного поиска приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Патенты и авторские свидетельства

Название изобретения	Регистрационный номер заявки патента, авт. свидетельств и дата	Классификационный индекс
Катализаторная загрузка реактора очистки отходящих газов от оксидов азота и способ очистки отходящих газов	92003103/04 04.11.92	B01J23/86 B01J53/56
Катализатор для очистки газовых выбросов от оксидов азота	93020105/04 19.04.93	B01J23/86
Система автоматического регулирования процесса очистки продуктов горения от оксидов азота с	98118031/12 25.09.1998	B01D53/34

Продолжение таблицы 4

ограничением концентрации аммиака в очищенных газах		
Способ регулирования процесса очистки дымовых газов от оксидов азота	4928647/26 18.04.91	B01D53/34
Способ снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах	95111808/25 24.07.95	B01D53/54
Способ очистки дымовых газов от оксидов азота	2005124644/15 03.08.2005	B01D53/56 B01D59/86 B01J23/16

2.4 Сравнительный анализ изобретений.

Для выявления достоинств и недостатков приведенных патентов необходимо провести сравнительный анализ изобретений, который представлен ниже в таблице 5.

Таблица 5 - Сравнительный анализ изобретений

Название изобретения	Достоинства	Недостатки
Катализаторная загрузка реактора очистки отходящих газов от оксидов азота и способ очистки отходящих газов	Данный способ с многокомпонентным катализатором, который представляет из себя смесь СТК (ТУ-03-317-86), в состав которого входят 88 мас. % Fe ₂ O ₃ и 7 мас. % Cr ₂ O ₃ и НТК -10-1 (ТУ 113-01-31-44-87) с составом: CuO (≈ 40 мас. %),	Недостатками способа являются: высокая температура процесса (700-730 °С), невозможность проведения процесса в две стадии, использование в первом слое катализатора, содержащего 2% Pd, а также невозможность его применения для

Продолжение таблицы 5

Название изобретения	Достоинства	Недостатки
	<p>ZnO (≈ 30 мас. %), NiO (≈ 5 мас. %) и Al₂O₃ (≥ 17 мас. %) взятых в отношении (0,5-5,0) : 1, позволяет в одностадийном процессе очистки достичь практически 100 %-ной конверсии оксидов азота при содержании их в очищаемом газе в количестве 0,04 – 0,14 об. % в присутствии 20 об. % кислорода, как в окислительном, так и в восстановительном режимах, в интервале температур 200 – 400 °С. Оптимальное соотношение CH₄/O₂ = 0.06-0,60.</p>	<p>обезвреживания газов с содержанием кислорода более 3 об. %.</p>
<p>Катализатор для очистки газовых выбросов от оксидов азота</p>	<p>В данном изобретении присутствует дополнительное содержание оксидов бария и железа, использование в качестве носителя оксида кремния, а также содержание соотношений следующих компонентов: оксид никеля 3,5-5,1; оксид хрома 16,0-18,0; оксид бария 0,05-0,15; оксид железа 0,03-0,25; оксид кремния – остальное.</p>	<p>-//-/-</p>

Продолжение таблицы 5

Название изобретения	Достоинства	Недостатки
	Катализатор обладает повышенной активностью, особенно при применении в качестве восстановителя водного раствора мочевины.	
Система автоматического регулирования процесса очистки продуктов горения от оксидов азота	Система содержит нелинейный элемент, который выполнен учитывающим функциональную зависимость между нагрузкой и валовым выбросом NOx. Использование данной системы даёт возможность повышения эффективности автоматического регулирования процесса очистки продуктов горения от оксидов азота при эффективном ограничении проскока аммиака	-//-/-
Система регулирования процесса очистки дымовых газов от оксидов азота	Данный способ повышает степень очистки дымовых газов от оксидов азота при колебаниях температуры дымовых газов от 950 до 1100 °С, максимально на 54 %, что значительно снижает количество выбросов оксидов азота в атмосферу.	-//-/-

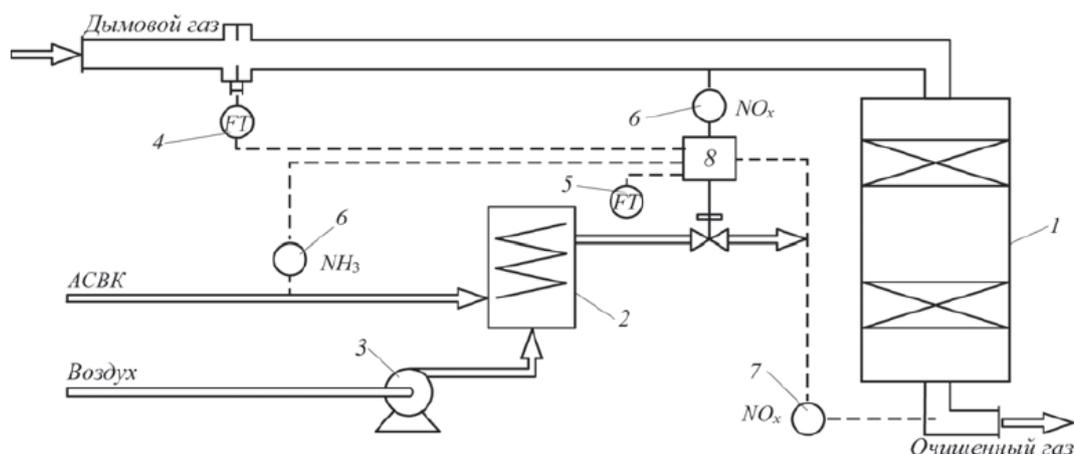
Продолжение таблицы 5

Название изобретения	Достоинства	Недостатки
<p>Способ снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах</p>	<p>1) Дополнительное восстановление оксидов азота путем контактирования дымовых газов с нагретым коксом позволяет обеспечить полное восстановление оксидов азота, что позволяет повысить степень очистки</p> <p>2) Сжигание топлива в присутствии окислов железа позволяет уменьшить расход воды, что существенно повышает коэффициент использования теплоты, благодаря чему еще больше удешевляется процесс очистки отходящих дымовых газов от оксидов азота</p> <p>3) Поддержание водотопливного отношения в диапазоне 0,01-0,15 кг/г обеспечивает наиболее эффективное снижение образования оксидов азота</p>	<p>-//-/-</p>
<p>Способ очистки дымовых газов от оксидов азота</p>	<p>Степень очистки нитрозных газов регулируется скоростью их подачи в зону реакции, а также составляет 91 %.</p>	<p>-//-/-</p>

Вывод: сравнительный анализ изобретений по способам очистки дымовых газов от оксидов азота показал, что целесообразно и наиболее эффективным является изобретение, где в качестве восстановителя используется аммиак, а степень очистки нитрозных газов регулируется их подачей в зону реакции и составляет 91 %.

2.5 Описание предложенного способа очистки дымовых газов от оксидов азота

С целью очистки дымовых газов аммиачного производства от оксидов азота был разработан оригинальный способ, схема которого представлена на рисунке 5.



1 – реактор; 2 – теплообменник; 3 – воздуходувка; 4 – датчик расхода дымового газа; 5 – датчик расхода АСВК; 6 – газоанализатор содержания аммиака; 7 – газоанализатор содержания оксидов азота; 8 – блок управления

Рисунок 5–Принципиальная технологическая схема очистки дымовых газов от оксида азота

Поток очищаемых газов смешивается с воздухом и аммиакосодержащим восстановительным компонентом (АСВК), в качестве которого используют танковые газы производства аммиака, а селективное

каталитическое восстановление осуществляют в реакторе при температуре 250-450 °С на катализаторе блочного типа.

В отличие от известных методов очистки дымовых газов от оксидов азота предусмотрено их смешение с воздухом и АСВК, в качестве которого взяты танковые газы производства аммиака следующего состава, об. %:

NH ₃	20-30;
CH ₄	18-24;
H ₂	25-35;
Ar	3,8-4,8;
N ₂	остальное

а селективное каталитическое восстановление оксидов азота дымовых газов проводят в реакторе при температуре 250-350 °С на вольфрам-ванадиевом оксидном катализаторе.

Эффективность удаления NO_x на данном катализаторе может достигать 90 % и более с проскоком аммиака ниже 50 ppm, в то время как некаталитические методы характеризуются гораздо меньшей степенью очистки, а проскок аммиака с трудом может быть отрегулирован на приемлемом уровне.

Важно отметить, что в случае предлагаемого способа очистки наряду с аммиаком оксиды азота взаимодействуют и с другими компонентами восстановительной системы, в частности с водородом и метаном.

При этом протекают каталитические химические реакции, конечными продуктами которых являются азот, вода и двуокись углерода:



Также найдено, что при полном окислении аммиака, метана и водорода потенциальный рост температуры в зоне реакции составляет 5-10 °С.

В соответствии с приведенной схемой дымовые газы с трубчатых печей риформинга, содержащие: кислород – 6,2-8,2 об. %; вода – 10,0-13,0 об. %; оксиды азота – 200-700 мг/м³; углекислый газ – 4,9-6,9 об. %; угарный газ – 70-150 мг/м³; оксид серы (IV) – 4,9-11,3 мг/м³; азот – остальной объем, и имеющие температуру 290-300 °С, смешиваются с воздухом и подогретым до этой же температуры АСВК вышеуказанного состава и направляются в реактор селективного каталитического восстановления. Выбранная температура является оптимальной, так как при её снижении возможно образование смеси нитрита и нитрата аммония, а в случае более высокой – снизится селективность работы катализатора.

Необходимое массовое соотношение между оксидами азота в дымовых газах и аммиаком в АСВК регулируется датчиками расхода, а также газоанализаторами содержания аммиака и оксидов азота, выведенных на блок управления установки. Объем реакторного блока и масса катализатора рассчитываются, исходя из количества очищаемых дымовых газов. Расход воздуха преимущественно зависит от содержания монооксида азота в дымовых газах и достигается с помощью воздуходувки.

К достоинствам предлагаемого способа следует отнести то, что степень очистки нитрозных газов регулируется скоростью их подачи в зону реакции и отношением объема дымовых газов к АСВК. [38]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной бакалаврской работе было проанализировано производство аммиака, в частности технологическая схема печи риформинга, в результате деятельности которой образуются дымовые газы с содержащимися в них оксидами азота.

Рассмотрены мероприятия по снижению антропогенного воздействия со стороны печи риформинга.

В результате проведенного патентного поиска и исследования способов снижения воздействия выбросов оксида азота был предложен высокоэффективный способ нейтрализации оксидов азота от стационарных источников (в данном случае – печи риформинга).

Внедрение данной технологии на ОАО «ТольяттиАзот» положительно отразится на улучшении экологической обстановки в регионе.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алиев Г.М.-А. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов// Справочное издание. М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
2. Андрианов Е.И., Вальдберг А.Ю., Гоник А.Е., Русанов А.А. Очистка отходящих газов. Аналитический обзор. // М.: ВНИИЦентр, 1989. - 72 с.
3. Армор Х.Т. // Применение катализаторов. 1992. -т.1. - с. 221.
4. Афанасьев С.В., Трифионов К.И. Физико – химические процессы в техносфере. Учебник/Самара. Изд-во Сам.научн. Центр РАН 2014. 195 с.
5. Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. Москва: Химия, 1991. - 256 с.
6. Бесков В.С. Общая химическая технология – М.: ИКЦ «Академкнига», 2005.
7. Блаженнова А.Н., Ильинская А.А. Рапопорт Ф.М. Анализ газов в химической промышленности. // М.: Госхимиздат, 1954.
8. Борисенко А.С., Когтев С.Е., Доронин Г.С., Овчинников П.Б., Авенян В.А. Конверсия NO_x и СО в реакторах с каталитическими трубками. //Химическая промышленность. 2001. - №8.
9. Бочкарев В.В. Теоретические основы технологических процессов охраны окружающей среды. Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 320 с.
- 10.В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров,Г.А. Носов, В.В Захаренко, Т.В. Зиновкина, А.Л. Таран, А.Е. Костанян. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Кн 1. М. Химия 1999 учебное пособие 1 (ЭБС «Лань»)
- 11.В.Е. Майзлиш, А.В. Величко., Ф.П. Снегирёва и др./ Способ очистки отходящих газов от оксида азота / Б.И. 1990 - № 45.

12. Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеродов. Теоретические основы, катализаторы, оборудование, системы управления. – М.: Химия, 2011. – 480 с.
13. Ведерников М.И. Производство аммиака из природного газа. Киев. Техника. 1970 г. 230с.
14. Власенко В.М.; Каталитическая; очистка газов. Киев.: Техника, 1973. - 199с.
15. Власов Е.А. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота/ Материалы научно-практической конференции, посвященной 182-й годовщине образования/ Е.А. Власов, А.В. Федорова, Ю.В. Александрова // СПбГТИ (ТУ), 2010г.-С.103.
16. Гладкий А.В. Очистка газовых выбросов от оксидов азота. Обзорная информация / А.В. Гладкий, С.К. Федорова, Е.Н. Артемонова // Промышленная и санитарная очистка газов. - М.: ЦИНТИнефтемаш, 1989. - 281 с.
17. ГН 2.1.6.695-98 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест», М., Минздрав России, 1998 г.
18. Голодец Г.И. Пятницкий Ю.И. //Катализ и катализаторы. 1968. - №4. - с.25.
19. Жидков Б.А. и др. Каталитическая очистка газов, Алма-Ата: Наука, 1985, ч.1.
20. Заботин Л.И. Каталитический риформинг. Учебно-методическое пособие. — Самара: СамГТУ, 2009. — 52 с.
21. Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. М., Химия, 1991.
22. Зелькович Я.Б., Садовников П.Я., Оранк-Каменский Л.Я. Окисление азота при горении. - М. - Недра. - 1974.

23. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии - М. Химия 1971.- 784 с.
24. Коузов П.А. Очистка от пыли газов и воздуха в химической промышленности / П.А. Коузов, А.Д. Мальгин Л.: Химия, 1982. - 256 с.
25. Кузьмина Р.И. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов углерода и азота / Р.И. Кузьмина, В.П. Севостьянов / Росс. хим. журн. 2000. -Т. 44, №1.
26. Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г. Общая химическая технология: учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003.
27. Леонов В.Т. Влияние технологических параметров на процесс каталитического окисления оксида азота // Хим. пром. сегодня 2008, №7.
28. Лунев Н.К. Очистка газовых выбросов от окислов азота методом каталитического восстановления // Роль химии в охране окружающей среды: Сб. научн. тр. Киев: Наук, думка. – 1983.
29. Лунин В.В., Тундо П., Локтева Е.С. (ред.) Зеленая химия в России. Сборник статей. М.: Издательство МГУ, 2004. – 230 с.
30. Мальчевский И.А. и др. Химическая технология 1984, N 1, с. 18-19.
31. Матрос Ю.Ш., Носков А.С., Чуманенко В.А. Каталитическое обезвреживание отходящих газов промышленных производств. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 124 с.
32. Моисеев М. М., Ефремов В. Н., Голосман Е. З., Леонов В. Т. Катализаторы очистки отходящих газов от оксидов // Теория и практика массообменных процессов химической технологии: тезисы докладов 3-й всероссийской научной конференции. Уфа, 2006.
33. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия. Учебник серии «Библиотека факультета почвоведения МГУ»/— М.: Изд-во МГУ, 2013 — 304 с

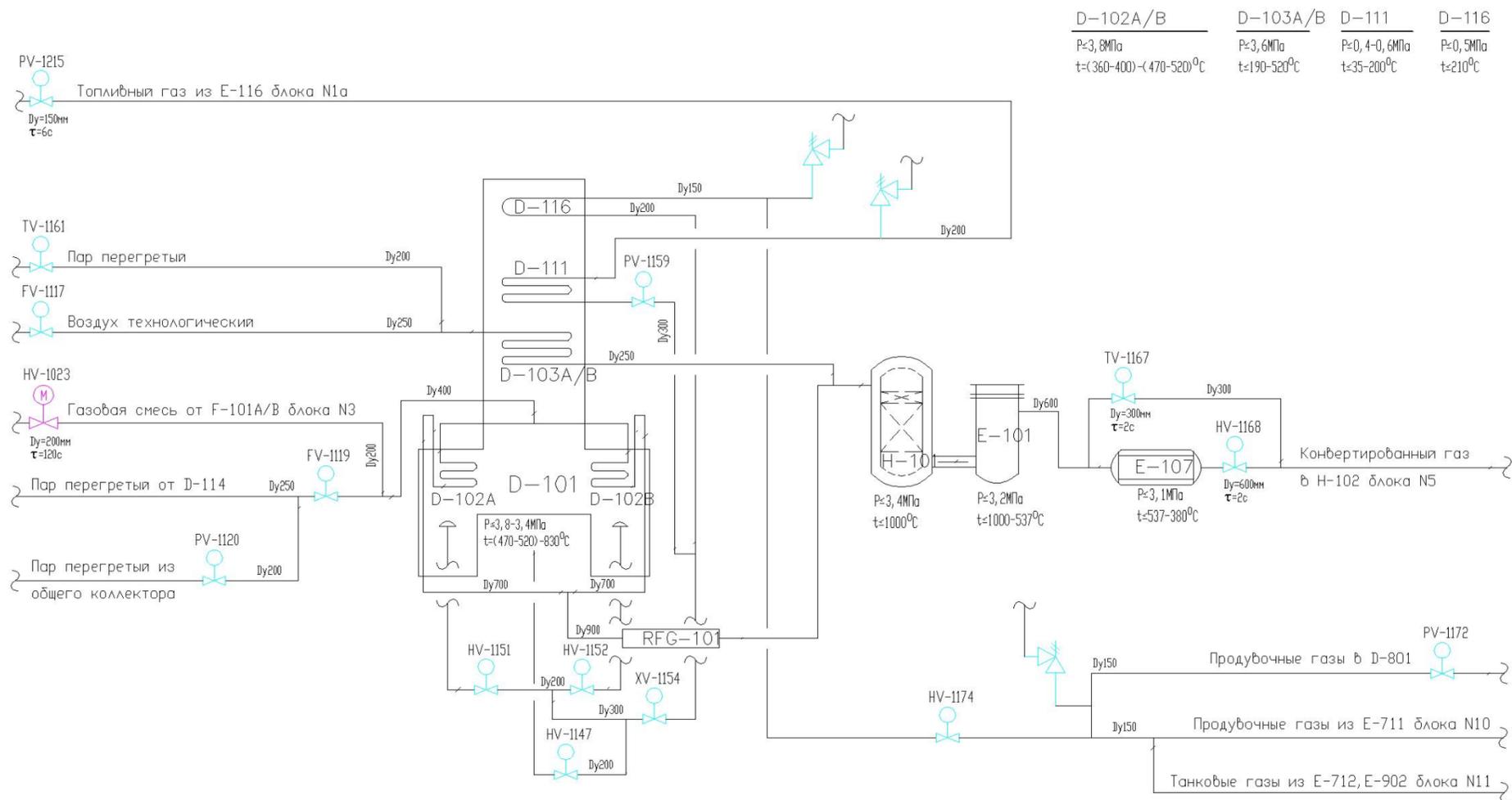
34. Мухутдинов А.А. «Способы очистки газов от диоксида серы и оксидов азота», учебное пособие.- Казань, КГТУ-2002г.
35. Мухутдинов А.А., Сольяшинова О.А. «Технология очистки газов», учебное пособие.- Казань, КГТУ-2007.
36. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н.А. Теория и практика каталитической очистки отходящих газов. Уфа: Изд-во Гилем, 2002. - 252 с.
37. Остроушко А.А. Защита атмосферы от выбросов токсичных веществ. Екатеринбург, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, 2007. - 177 с.
38. Патент на изобретение RU №2296000 России, МПК В01D53/56, В01D53/86, В01J23/16. Способ очистки дымовых газов от оксидов азота.
39. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств.- М.: Химия, 1991.
40. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / Под ред. А.Г. Лейбуш. – М. Химия, 1971. – 288 с.
41. Процессы и аппараты химической технологии: в 5 т. Т. 1: Основы теории процессов химической технологии / под ред. А.М. Кутепова. – М.: Логос, 2000.
42. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие // Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
43. Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. Технологические процессы экологической безопасности. Учебник для студентов технических и технологических специальностей. 3-е изд. перераб. и доп. — Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2000. — 800 с.
44. Родионов А.И., Кузнецов Ю.П., Соловьев Г.С. Защита биосферы от промышленных выбросов. Основы проектирования технологических процессов. Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений/— М.: Химия, КолосС, 2005. — 392 с.

45. Семенов В.П. Производство аммиака М.: Химия, 1985. - 368 с.
46. Семенова Т.А. Очистка технологических газов / Т.А. Семенова, И.Л. Лейтес, Ю.В. Аксельрод и др. // Изд. 2-е, пер. и доп. М.: Химия, 1977.
47. Скипин Ю.А. Промышленная эксплуатация катализаторов риформинга. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985. – 64 с.
48. Соколов Э.М., Москвичев Ю.А. и др. Утилизация отходов производства и потребления. Учеб. пособие: / Э. М. Соколов, Ю.А. Москвичев, Е.А. Фролова, Н.С. Яманина, О.П. Филиппова, Н.И. Володин, В.М. Макаров./ – Ярославль: Изд-во ЯрГТУ, 2006.– 388 с.
49. Справочник азотчика. Изд. 2-е переработанное. М.: Химия, 1986
50. Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода./ Пер. с англ. под. ред. В.П. Семенова. Л.: Химия, 1973. 245 с.
51. Страус В. Промышленная очистка газов: Пер. с англ. - М.: Химия, 1981. — 616 с.
52. Тимонин А.С. «Инженерно-экологический справочник», Том 1.-Калуга, Изд-во Бочкаревой Н. - 2003г.
53. Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере. Учебник. — М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. — 240 с.
54. Ужов В.Н., Вальдберг А.Ю. Подготовка промышленных газов к очистке. М.: Химия, 1975, 216 с.
55. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. Учебное издание /пер. с нем. — М.: Мир, 1997. — 232 с
56. Фокин А.В. Защита окружающей среды и химическая экология // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, вып. 3.
57. Чернышев В.В. Караваев М.М. Очистка промышленных газов от оксидов азота.// Журнал Всесоюз. Хим. О-ва им Д.И. Менделеева. - 1979. 24 №1
58. Чернышев А.К. Очистка газов от оксидов азота / А.К. Чернышев, Н.Д. Заичко // Азотная промышленность. М: НИИТХИМ, 1975. - 90 с

- 59.Шварц А.Л., Брук Л.Г. Конверсия метана в технологические газы. Учебное пособие. - Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2012. - 32 с.
- 60.Эпштейн Д.А. Химия в промышленности. 3-е изд. перераб. — М.: Просвещение, 1983. — 190 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Принципиальная технологическая схема блока Риформинг



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

ОПИСАНИЕ И АНАЛИЗ ПАТЕНТОВ

Катализаторная загрузка реактора очистки отходящих газов от оксидов азота и способ очистки отходящих газов

Использование: при каталитическом обезвреживании отходящих газов различных производств. Катализатор очистки отходящих газов от оксидов азота методом восстановления их горючими газами на основе окислов хрома, железа, меди, цинка, никеля и алюминия, представляющий собой механическую смесь промышленных контактов СТК и НТК 10:1, взятых в соотношении (0,5 - 5,0): 1. На данном катализаторе в одну стадию достигается практически 100% конверсия оксидов при 200–400 °С в присутствии большого количества кислорода (до 20 об.). Отношение количества подаваемого газа-восстановителя к содержанию кислорода в отходящих газах находится в пределах 0,06/0,80.

Изобретение относится к катализаторам и способам очистки газов от оксидов азота методом каталитического восстановления их горючими газами и может быть широко использовано при каталитическом обезвреживании отходящих газов различных производств.

Катализаторная загрузка реактора очистки отходящих газов от оксидов азота, включающая окислы хрома, меди, алюминия, отличающаяся тем, что она представляет собой механическую смесь промышленных окисных катализаторов: железохромового марки СТК и медь-цинк-никель-алюминиевого марки НТК-10-1, взятых в объемном соотношении 0,5 : 5,0 : 10 соответственно.

Способ очистки отходящих газов от оксидов путем смешивания отходящих газов с газом – восстановителем, в качестве которого используют горючие газы с последующим пропуском полученной смеси газов через реактор с загрузкой катализатора при повышенной температуре,

отличающийся тем, что отношение содержания газа восстановителя к содержанию кислорода в отходящих газах при смешивании составляет 0,60:0,80, в качестве катализатора используют механическую смесь промышленных окисных катализаторов: железохромового марки СТК и медь-цинк-никель-алюминиевого марки НТК-10-1, взятых в объемном соотношении 0,5:5,0:1,0, а температуру газовой смеси поддерживают в диапазоне 200 – 400 °С.

Катализатор для очистки газовых выбросов от оксидов азота

Изобретение относится к катализаторам для очистки газовых выбросов от оксидов азота. Сущность изобретения: катализатор содержит, мас. %: оксид хрома 16,0 - 18,0; оксид никеля 0,5 - 5,1; оксид бария 0,05 - 0,15; оксид железа 0,03 - 0,25, оксид кремния - остальное.

Изобретение относится к средствам защиты окружающей среды от токсичных промышленных выбросов, а именно к катализаторам для подавления оксидов азота в выхлопных газах двигателей.

Катализатор для очистки газовых выбросов от оксидов азота, включающий оксиды кремния, хрома и никеля, отличающийся тем, что он дополнительно содержит оксиды железа при следующем соотношении компонентов мас. %:

Оксид хрома	16,0 – 18,0
Оксид никеля	0,5 – 5,1
Оксид бария	0,05 – 0,15
Оксид железа	0,03 – 0,25
Оксид кремния	остальное

Система автоматического регулирования процесса очистки продуктов горения от оксидов азота с ограничением концентрации аммиака в очищенных газах.

Изобретение относится к области автоматизации процессов химической очистки продуктов горения от оксидов азота. Система содержит нелинейный элемент, который выполнен учитывающим функциональную зависимость между нагрузкой и валовым выбросом NO_x . Он расположен между исполнительным регулятором подачи реагента и датчиком сигнала по нагрузке котла. Основной корректирующий регулятор через сумматор соединен с датчиком сигнала по концентрации NO_x в очищенных газах и нелинейным элементом. Источник дополнительного корректирующего сигнала выполнен в виде дополнительного корректирующего регулятора, соединенного с датчиком концентрации NH_3 в очищенных газах. Переключатель выполнен двухпозиционным, один его вход подключен к выходу основного корректирующего регулятора, другой - к выходу дополнительного корректирующего регулятора, выход переключателя - к исполнительному регулятору, а переключающий элемент переключателя соединен с релейным элементом, имеющим установки срабатывания на подключение к исполнительному регулятору дополнительного корректирующего регулятора при достижении предельного значения концентрации NH_3 в очищенных газах и основного корректирующего регулятора при снижении концентрации NH_3 в очищенных газах до допустимого уровня. Использование данной системы дает возможность повышения эффективности автоматического регулирования процесса очистки продуктов горения от оксидов азота при эффективном ограничении проскока аммиака.

Изобретение относится к области химической очистки продуктов горения и может быть использовано для автоматизации процесса их очистки от оксидов азота путем некаталитического восстановления последних

реагентом в виде аммиака или соединений, образующих аммиак при термическом разложении.

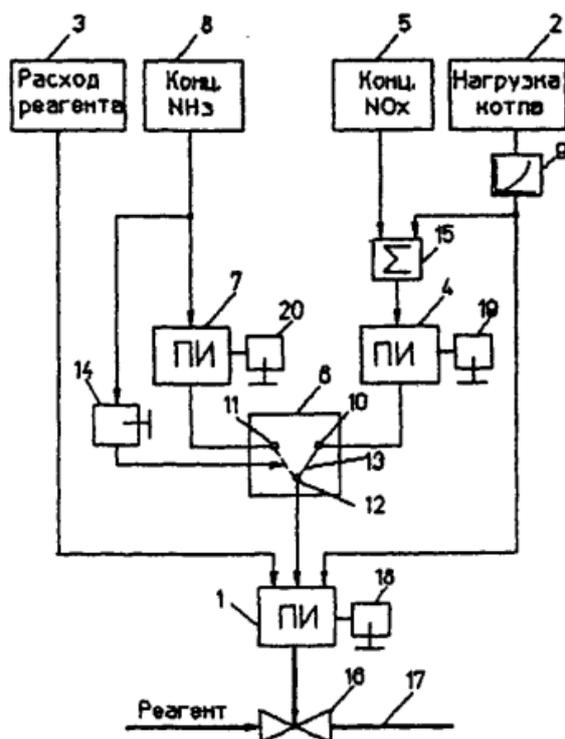
На рисунке 6 схематично изображена схема предлагаемой системы автоматического регулирования.

Она содержит исполнительный регулятор 1 подачи реагента, соединенный с датчиком 2 сигнала по нагрузке котла и датчиком 3 сигнала по расходу реагента, основной корректирующий регулятор 4 по ограничению NO_x в очищенных газах, источник дополнительного корректирующего сигнала для ограничения проскока NH_3 в очищенные газы и переключатель 6 для ступенчатого изменения корректирующего сигнала. Основным корректирующим регулятором 4 соединен с датчиком 5 сигнала по концентрации NO_x в очищенных газах и датчиком 2 сигнала по нагрузке котла. Источник дополнительного корректирующего сигнала по проскоку NH_3 выполнен в виде дополнительного корректирующего регулятора 7, соединенного с датчиком 8 концентрации NH_3 в очищенных газах. Датчик 2 сигнала по нагрузке подключен к регуляторам 1 и 4 через нелинейный элемент 9, учитывающий функциональную зависимость между нагрузкой и валовым выбросом NO_x . Переключатель 6 выполнен двухпозиционным, один его вход 10 подключен к выходу основного корректирующего регулятора 4, другой 11 - к выходу дополнительного корректирующего регулятора 7 по ограничению проскока NH_3 , выход 12 переключателя - к исполнительному регулятору 1, а переключающий элемент 13 переключателя соединен с релейным элементом 14, имеющим уставки срабатывания на подключение к исполнительному регулятору 1 дополнительного корректирующего регулятора 7 при достижении предельного значения концентрации NH_3 в очищенных газах и основного корректирующего регулятора 4 при снижении концентрации NH_3 в очищенных газах до допустимого уровня. Выход нелинейного элемента 9 и датчик 5 сигнала по концентрации NO_x в очищенных газах подключены к основному корректирующему регулятору 4 через сумматор 15. Выход исполнительного регулятора 1 соединен с

механизмом изменения проходного сечения вентиля 16 на линии 17 подачи реагента в топку котла (на чертеже не показан). Исполнительный регулятор 1 и корректирующие регуляторы 4, 7 снабжены задатчиками соответственно 18, 19, 20 контролируемых значений регулируемых параметров.

Работа системы автоматического регулирования осуществляется следующим образом.

В основном режиме исполнительный регулятор 1 воздействует на механизм изменения проходного сечения вентиля 16 под воздействием трех сигналов: сигнала от датчика 2 по нагрузке котла, преобразуемого с помощью нелинейного элемента 9 в сигнал, пропорциональный валовому выбросу NO_x , сигнала обратной связи от датчика 3 по расходу реагента и сигнала от основного корректирующего регулятора 4, поддерживающего в заданных пределах валовый выброс NO_x . Дополнительный корректирующий регулятор 7 по ограничению проскока NH_3 в этом режиме работы исполнительного регулятора 1 отключен, но датчик 8 концентрации NH_3 в очищенных газах через релейный элемент 14 имеет параллельное соединение с переключающим элементом 13 переключателя 6. При достижении предельно допустимого значения концентрации NH_3 релейный элемент 14 переставляет переключающий элемент 13 с входа 10 на вход 11 с переводом исполнительного регулятора 1 на сигнал от дополнительного корректирующего регулятора 7. При этом независимо от валового выброса NO_x регулирование подачи реагента производится только из условия недопустимости превышения предельной величины проскока в окружающую среду NH_3 , более токсичного, чем NO_x . После снижения концентрации NH_3 в очищенных газах до заданной допустимой величины производится автоматическое переключение исполнительного регулятора 1 на работу с основным корректирующим сигналом по режиму поддержания в заданных пределах валового выброса NO_x .



1 – регулятор подачи реагента; 2 – датчик сигнала по нагрузке котла; 3 – датчик сигнала по расходу реагента; 4 – корректирующий регулятор; 5 – датчик сигнала по концентрации оксидов азота; 6 – переключатель; 7 – доп. корректирующий регулятор; 8 – датчик концентрации NH₃; 9 – нелинейный элемент; 10 – вход переключателя; 11 – вход переключателя; 12 – выход переключателя; 13 – переключающий элемент; 14 – релейный элемент; 15 – сумматор; 16 - механизм изменения проходного сечения вентиля; 17 – линия подачи реагента; 18, 19, 20 – датчики.

Рисунок 6 – Схема автоматического регулирования

Способ регулирования процесса очистки дымовых газов от оксидов азота

Использование: при автоматизации управления процессами высокотемпературной очистки дымовых газов от оксидов азота теплоэнергетических установок. Цель - повышение степени очистки дымовых газов от окислов азота при изменении температуры дымовых газов. Способ включает измерение расхода дымовых газов, измерение содержания

в очищаемых дымовых газах оксидов азота, определение оптимального соотношения оксидов азота и аммиака при заданной расчетной оптимальной температуре, измерение текущей температуры, подачу аммиака в виде водного раствора аммиакосодержащего восстановителя, измерение расхода упомянутого раствора, регулирование подачи раствора для поддержания оптимального соотношения оксидов азота и аммиака и при превышении температуры расчетной оптимальной температуры, регулирование содержания воды в растворе.

Изобретение относится к области очистки дымовых газов и может быть использовано при автоматизации управления процессами высокотемпературной очистки дымовых газов от оксидов азота различных теплоэнергетических установок.

Известен способ очистки дымовых газов от оксидов азота высокотемпературным восстановлением их аммиаком, при котором в конце зоны восстановления помещают металлические пластины для снижения выброса аммиака. Однако при использовании указанного способа степень очистки при отклонении температуры очищаемых дымовых газов выше оптимального значения резко снижается.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ очистки дымовых газов, когда к основному газопроводу подсоединяют обводной канал с денитрирующим устройством, состоящим из двух степеней. В первой ступени устанавливают устройство подачи и распределения NH_3 и аппарат с фонтанирующим слоем частиц катализатора, а во второй ступени систему пылеулавливания. Указанный способ не дает возможности достижения высокой степени очистки при отклонении температуры от оптимальной ($950\text{ }^\circ\text{C}$), а также не позволяет автоматически регулировать процесс и стабилизировать степень очистки дымовых газов от оксидов азота.

Цель изобретения – повышение степени очистки дымовых газов от оксидов азота при изменении температуры дымовых газов.

Цель достигается тем, что в способе регулирования процесса очистки дымовых газов от оксидов азота, включающем измерение расхода очищаемых дымовых газов, содержания в них оксидов азота, определение оптимального расхода водного раствора аммиакосодержащего восстановителя, пропорционального измеренным значениям расхода дымовых газов, содержания в них оксидов азота и заданного соотношения оксидов азота и аммиака при заданной расчетной оптимальной температуре дымовых газов, в камере (зоне) высокотемпературного восстановления оксидов азота, измерение текущей температуры очищаемых дымовых газов в восстановительной камере, подают аммиак в восстановительную камеру в виде аммиакосодержащего восстановителя заданной концентрации, измеряют расход водного раствора аммиакосодержащего восстановителя и регулируют его подачу в высокотемпературную зону очистки для поддержания оптимального соотношения оксидов азота и аммиака, а также корректируют подачу воды в раствор аммиакосодержащего восстановителя пропорционально измеренной температуре дымовых газов. В качестве аммиакосодержащего восстановителя используют выпускаемый промышленностью 25%-ный водный раствор аммиака или водный раствор карбамида, который при высокой температуре разлагается на аммиак и двуокись углерода.

Сущность предложенного технического решения заключается в том, что за счет корректировки подачи дополнительной воды в процесс пропорционально измеренной температуре дымовых газов в камере высокотемпературного восстановления оксидов азота производят стабилизацию температуры дымовых газов. Температурный диапазон очищаемых дымовых газов соответствует оптимальным пределам, при которых происходит наибольшее восстановление оксидов азота аммиаком.

Известных технических решений, характеризующихся предложенной совокупностью признаков и позволяющих повысить степень очистки дымовых газов от оксидов азота при колебаниях температуры очищаемых

дымовых газов, в научно-технической и патентной литературе не обнаружено, что позволяет сделать вывод о новизне и существенных отличиях предложенного технического решения.

На рисунке 7 приведен пример реализации предлагаемого способа регулирования процесса очистки дымовых газов от оксидов азота.

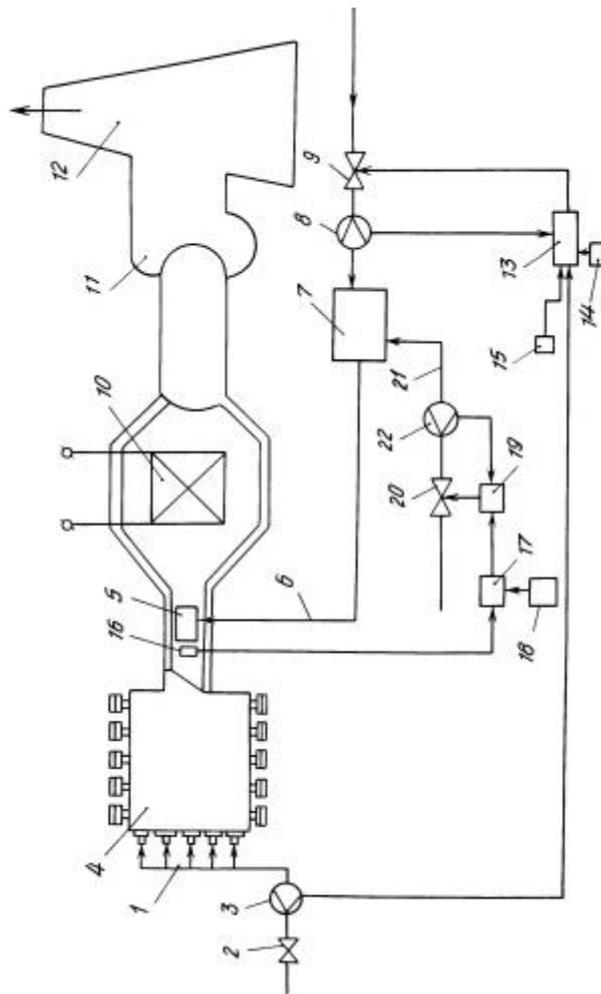
Топливо по трубопроводу 1, снабженному регулирующим клапаном 2 и расходомером 3, поступает в горелки радиационной камеры 4. После сжигания топлива подлежащие очистке дымовые газы, содержащие оксиды азота, из радиационной камеры 4 поступают в камеру очистки 5. В эту же камеру 5 по трубопроводу 6, снабженному смесителем 7, расходомером и регулирующим клапаном 9 поступает водный раствор аммиаксодержащего восстановителя. В камере 5 происходит высокотемпературное восстановление оксидов азота до образования газообразного азота и воды. Очищенные от оксидов азота дымовые газы поступают в конвективную камеру 10, утилизирующую тепло, и дымососом 11 выбрасываются через дымовую трубу 12 в атмосферу. Расход дымовых газов определяют по расходу топлива в соответствии с сигналами, поступающими от расходомера 3. Оптимизацию количества аммиаксодержащего восстановителя, подаваемого в камеру 5, осуществляет блок 13 управления, воздействуя на регулирующий клапан 9 водного раствора аммиаксодержащего восстановителя в соответствии с сигналами, полученными от задатчика 14, расходомеров 3, 8 и сигналом концентрации оксидов азота в дымовых газах, определяемым задатчиком 15 в соответствии с характеристиками радиационной камеры 4. Задатчик 14 устанавливает необходимое соотношение между количеством аммиаксодержащего восстановителя, подаваемым в камеру 5, и концентрацией NO_x в дымовых газах.

При изменении расхода топлива, подаваемого на сжигание в радиационную камеру 4, изменяется температура дымовых газов в камере 5 и нарушается температурный режим восстановления оксидов азота аммиаком, в результате чего снижается степень очистки дымовых газов. Значение

температуры дымовых газов на входе в камеру 5 измеряют термопарой 16, сигнал от которой поступает в блок 17 коррекции. В блок 17 поступает также сигнал с датчика 18. Блок коррекции 17 вырабатывает сигнал коррекции, который через блок 19 управления воздействует на регулирующий клапан 20 подачи дополнительной воды в процесс в соответствии с сигналом расходомера 22. Блок коррекции 17 вырабатывает сигнал коррекции только в случае превышения температуры дымовых газов по отношению к заданной оптимальной температуре, определяемой сигналом датчика 18. Дополнительное количество воды поступает в смеситель 7 по трубопроводу 21.

Таким образом, при увеличении расхода топлива увеличивается температура дымовых газов в камере 5, и регулирующий клапан 20 увеличивает подачу дополнительной воды в камеру 5, не изменяя количество поступающего в камеру 5 аммиаксодержащего восстановителя.

Проводились испытания по определению степени очистки дымовых газов от оксидов азота водным раствором аммиаксодержащего восстановителя (водный раствор аммиака или карбамида) при колебаниях температуры очищаемых газов на входе камеры 5 в диапазоне 950 - 1100°С с подачей дополнительной воды в процесс и без нее.



1 – трубопровод; 2 – регулирующий клапан; 3 – расходомер; 4 – горелки радиационной камеры; 5 – камера очистки; 6 – трубопровод; 7 - смеситель; 8 – расходомер; 9 – регулирующий клапан; 10 – конвективная камера; 11 – дымосос; 12 – дымовая труба; 13 – блок управления; 14 – задатчик; 15 – задатчик; 16 – термопара; 17 – блок коррекции; 18 – задатчик; 19 – блок управления; 20 – регулирующий клапан подачи дополнительной воды; 21 – трубопровод; 22 – расходомер

Рисунок 7 – Технологическая схема очистки дымовых газов от оксидов азота

Способ снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах

Использование: касается теплоэнергетики, химической промышленности, производства строительных материалов. Сущность: способ снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах при сжигании углеводородного топлива при коэффициенте избытка воздуха 1,05-1,40 в присутствии воды с последующим дополнительным контактированием дымовых газов с нагретым коксом.

Изобретение относится к области экологии и может быть использовано в теплоэнергетике, химической промышленности, производстве минеральных удобрений, производстве строительных материалов, т.е. там, где в отбросных газах присутствуют оксиды азота.

Известен способ снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах при сжигании углеводородного топлива, заключающийся в подаче воды и пара в зону горения топлива. Однако путем подачи воды и пара можно достичь снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах не более чем на 25%. Кроме того, подача большого количества воды существенно снижает коэффициент полезного использования теплоты. Известен способ снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах при сжигании углеводородного топлива, заключающийся в подаче пара в топку в смеси газообразного топлива.

Однако путем подачи пара можно достичь снижения концентрации оксидов азота в отходящих газах не более чем на 25% кроме этого, подача большого количества пара существенно уменьшает коэффициент использования тепла, а также снижает устойчивость процесса воспламенения факела.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению является способ снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах при сжигании углеводородного топлива при коэффициенте избытка воздуха 1,05-1,40 в присутствии воды при соотношении топлива и воды, равном от 1:0,05

до 1:0,25 с последующим восстановлением оксидов азота при контактировании дымовых газов с углеграфитной тканью при 20-250 °С.

Недостатком данного способа является низкая степень очистки на выходе токсичных продуктов сгорания топлива из-за отсутствия контактирования дымовых газов с нагретым коксом. Другим недостатком данного способа является высокая его себестоимость, т.к. он предусматривает организацию дополнительного дорогостоящего процесса получения углеграфитной ткани. Технико-экономический анализ данного способа показал, что его промышленная реализация приведет к удорожанию процесса сжигания топлива на 35-44 %. Третьим недостатком данного способа является невозможность его реализации в непрерывном режиме, т.к. ткань не является расходным материалом и требует периодической замены на новую, пропитанную углеграфитной смесью.

Целью изобретения является повышение степени очистки на выходе токсичных продуктов сгорания топлива и повышение экономичности процесса очистки отходящих дымовых газов от оксидов азота.

Указанная цель достигается тем, что в способе снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах при сжигании углеводородного топлива при коэффициенте избытка воздуха 1,05-1,40 в присутствии воды согласно изобретению оксиды азота дополнительно восстанавливают путем контактирования дымовых газов с нагретым коксом. Кроме того, в зону сжигания подают окислы железа.

Кроме того, воду подают в зону максимальных температур факела.

Кроме того, водотопливное отношение поддерживают в диапазоне 0,01-0,15 кг/кг.

Кроме того, кокс нагревают до температуры 360-410 °С.

Кроме того, в качестве кокса используют отходы процесса коксования угля, содержащие не менее 76 мас. углерода.

Кроме того, в качестве воды используют продукты процесса разделения компонентов водошламосодержащих отходов металлургического производства.

Кроме того, содержание окислов железа в воде поддерживают в диапазоне 2,2-5,4 мас.

Выполненный патентный поиск по странам СНГ, России, США, ФРГ, Франции, Великобритании и Японии за 1955-1995 годы не выявил технических решений, отличительные признаки которых совпадают с отличительными признаками предложенного способа.

Дополнительное восстановление оксидов азота путем контактирования дымовых газов с нагретым коксом позволяет обеспечить полное восстановление оксидов азота, что позволяет повысить степень очистки на выходе токсичных продуктов сгорания топлива. Причем в сравнении с прототипом себестоимость процесса восстановления снижается в десятки раз, т.к. данный способ не предусматривает дополнительную организацию дорогостоящего процесса получения углеграфитной ткани, что повышает экономичность процесса. Другим достоинством предлагаемого способа (в сравнении с прототипом) является то, что он реализуется в непрерывном режиме, т.к. кокс является расходуемым материалом.

Сжигание топлива в присутствии окислов железа позволяет уменьшить расход воды, что существенно повышает коэффициент использования теплоты, благодаря чему еще более удешевляется процесс очистки отходящих дымовых газов от оксидов азота. Кроме того, наряду с восстановлением оксидов азота дополнительно восстанавливаются двуокись углерода и водяной пар соответственно до окиси углерода и водорода. Полученная таким образом газовая смесь может использоваться в качестве газа-восстановителя, что еще больше удешевляет процесс восстановления оксидов азота.

Подача воды в зону максимальных температур факела позволяет снизить максимальную температуру факела, благодаря чему уменьшается

образование оксидов азота, вследствие чего процесс их восстановления еще более удешевляется. Кроме того, сохраняется стабильность воспламенения топлива, благодаря чему удешевляется процесс восстановления оксидов азота, а также повышается степень очистки на выходе токсичных продуктов сгорания топлива.

Поддержание водотопливного отношения в диапазоне 0,01-0,15 кг/кг обеспечивает наиболее эффективное снижение образования оксидов азота и позволяет повысить коэффициент использования тепла, благодаря чему еще более удешевляется процесс восстановления оксидов азота. Указанный диапазон установлен экспериментальным путем. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке 8.

Кривая 1 показывает характер снижения коэффициента использования теплоты в зависимости от величины водотопливного отношения. Из рассмотрения кривой видно, что при величине водотопливного отношения, меньшей 0,15 кг/кг, подача воды не ведет к существенному снижению коэффициента использования теплоты. Увеличение водотопливного отношения сверх 0,15 кг/кг ведет к резкому снижению коэффициента использования теплоты и повышается степень очистки на выходе токсичных продуктов сгорания топлива.

Кривая 2 характеризует закономерность изменения содержания оксидов азота в дымовых газах в зависимости от величины водотопливного отношения. Из рассмотрения кривой следует, что при величине водотопливного отношения, меньшей 0,01 кг/кг, оксиды азота практически не восстанавливаются. Увеличение водотопливного отношения сверх 0,01 кг/кг ведет к существенному снижению содержания оксидов азота в дымовых газах. Однако увеличение водотопливного отношения сверх 0,15 кг/кг практически не изменяет содержания оксидов азота в дымовых газах.

Таким образом, водотопливное отношение необходимо поддерживать в диапазоне 0,01-0,15 кг/кг, что повысит степень очистки на выходе токсичных продуктов сгорания топлива.

При нагреве кокса до температуры 360-410 °С процесс восстановления оксидов азота идет с максимальной эффективностью, что еще более удешевляет процесс. Кокс нагревается за счет теплоты отходящих дымовых газов, поэтому использования внешних источников теплоты не требуется. Поддержание температуры кокса в указанном диапазоне гарантируется установкой коксовых регенераторов в соответствующей зоне дымового тракта.

Предлагаемый диапазон установлен экспериментальным путем. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 6.

Из рассмотрения таблицы 6 следует, что температуру кокса в коксовых регенераторах необходимо поддерживать в диапазоне 360-410 °С.

Использование в качестве кокса отходов процесса коксования угля вместо промышленного кокса еще более повышает экономичность процесса восстановления оксидов азота. Однако содержание углерода в отходах должно быть не менее 76% что следует из графика, представленного на рисунке 9.

Из рассмотрения графика следует, что при содержании углерода в коксовом продукте менее 76% восстановление оксидов азота протекает неэффективно, что объясняется влиянием золы в коксовом продукте.

Использование в качестве воды продукта процесса разделения компонентов водомаслошламодержащих отходов металлургического производства еще более удешевляет процесс восстановления оксидов азота, поскольку в данном случае вода содержит окислы железа в необходимом количестве.

Поддержание содержания окислов железа в воде в диапазоне 2,2-5,4 мас. обеспечивает наиболее эффективное снижение выбросов оксидов азота и позволяет повысить коэффициент использования тепла, благодаря чему еще больше удешевляется процесс восстановления оксидов азота и повышается степень очистки на выходе токсичных продуктов сгорания топлива.

Предлагаемый диапазон установлен экспериментальным путем. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице 7.

Из рассмотрения таблицы 7 следует, что содержание окислов железа в воде целесообразно поддерживать в диапазоне 2,2-5,4 мас.

Предлагаемый способ осуществляется следующим образом. В топку подают углеводородное топливо (природных газ или мазут) и сжигают при коэффициенте избытка воздуха, равном 1,05-1,40, в присутствии воды. Вода служит для снижения максимальной температуры факела, что ведет к уменьшению образования оксидов азота. Образующиеся дымовые газы направляют в коксовые регенераторы, где осуществляется реакция восстановления оксидов азота до молекулярного азота с образованием двуокси углерода.

Совместно с водой в зону сжигания топлива подают и окислы железа, которые, с одной стороны, снижают температуру факела, с другой стороны, взаимодействуют с оксидами азота и восстанавливают их до молекулярного азота.

Воду целесообразно подавать в зону максимальных температур факела. При этом существенно повышается эффективность использования воды, а именно, при меньшем расходе воды достигается максимальный эффект по уменьшению образования оксидов азота. Расход воды регулируют таким образом, чтобы водотопливное отношение поддерживалось в диапазоне 0,01-0,15 кг/кг, что обеспечивает наиболее эффективное снижение образования оксидов азота и позволяет повысить коэффициент использования теплоты.

В процессе реализации предлагаемого способа температуру кокса поддерживают в диапазоне 360-410 °С, что позволяет процесс восстановления оксидов азота вести с максимальной эффективностью.

Для снижения себестоимости реализации способа в качестве кокса целесообразно использовать отходы процесса коксования угля, причем содержание углерода в этих отходах должно быть не менее 76 % мас.

Для снижения себестоимости реализации способа целесообразно также в качестве воды использовать продукты процесса разделения компонентов водомаслошламосодержащих отходов металлургического производства. При этом достигается двойной эффект, т.к. вода содержит и окислы железа в необходимом количестве.

Для эффективной реализации способа целесообразно также содержание окислов железа в воде поддерживать в диапазоне 2,2-5,4 мас.

Чем выше температура факела, тем более интенсивно протекают процессы образования оксидов азота. Для снижения максимальной температуры факела сжигание топлива ведут в присутствии воды, которую подают через форсунки в зону максимальных температур. Расход воды поддерживают на уровне 52,13 кг/ч. Таким образом, водотопливное соотношение составляет 0,07 кг/кг.

В качестве воды используют продукты процесса разделения компонентов водомаслошламосодержащих отходов металлургического (в частности прокатного) производства. Промышленная установка для разделения побочных продуктов металлургической промышленности выделяет воду, насыщенную окислами железа, находящимися в высокодисперсном состоянии ("мутная" вода). В топку подают воду с содержанием окислов железа 3,5 мас. Таким образом, расход окислов железа составляет 1,82 кг/час. Восстановление оксидов азота протекает в соответствии с реакцией: $\text{NO} + \text{NO}_2 + 9\text{FeO}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{N}_2$. Таким образом, оксиды азота восстанавливаются до молекулярного уровня. Вследствие этого, содержание оксидов азота уменьшается на 8-10%. Затем дымовые газы направляют в коксовые регенераторы, в которые загружены отходы коксования угля (содержание углерода 88%). Проходя через кокс, дымовые газы нагревают его до температуры 385 °С, причем температура поддерживается в автоматическом режиме без использования системы автоматического регулирования. Восстановление оксидов азота протекает в соответствии с реакцией: $2\text{NO} + \text{C} = \text{CO}_2 + \text{N}_2$. На выходе из коксовых

регенераторов дымовые газы не содержат оксидов азота. Т.е. предлагаемый способ обеспечивает 100%-ю очистку.

Важнейшим достоинством предлагаемого способа является низкая себестоимость его реализации, что повышает экономичность описанного способа.

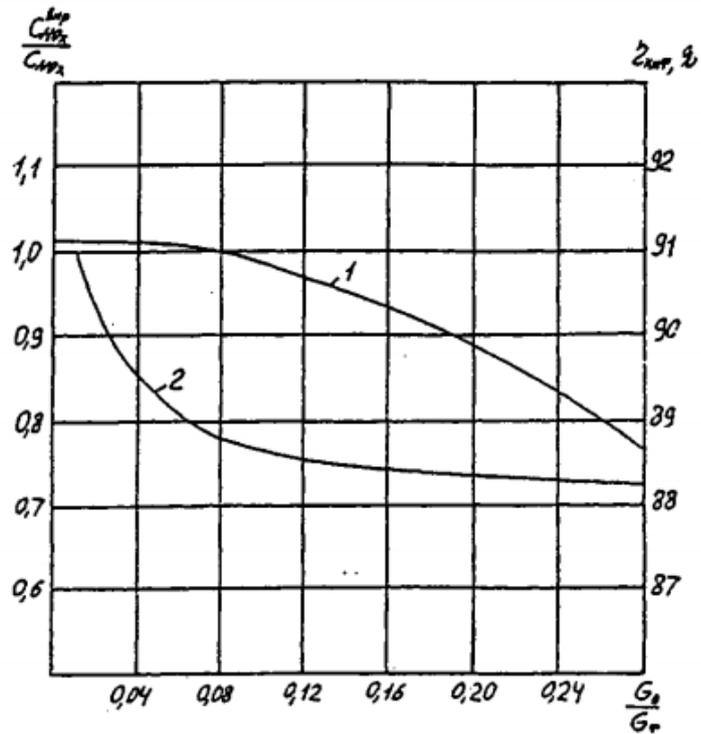


Рисунок 8 - Характер снижения коэффициента использования теплоты в зависимости от величины водотопливного отношения

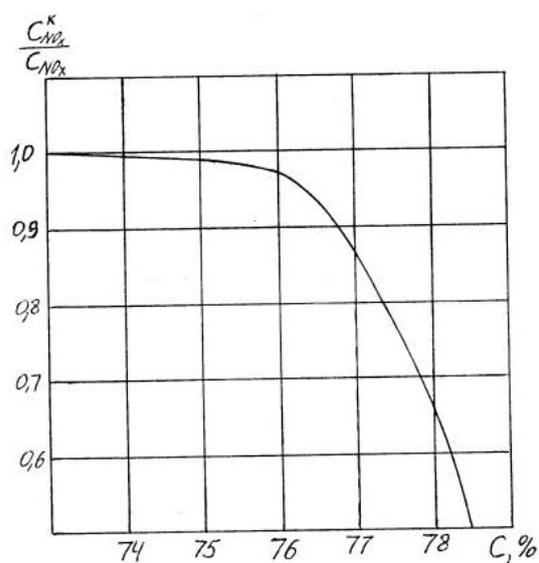


Рисунок 9 - Закономерность изменения содержания оксидов азота в дымовых газах в зависимости от величины водотопливного отношения

Таблица 6 – Содержание оксидов азота в зависимости от температуры кокса

Температура кокса, °С	Содержание NO _x , г/нм ³	
	до коксового регенератора	после коксового регенератора
330	0,378	0,063
340	0,382	0,041
350	0,381	0,034
360	0,380	0,016
370	0,379	0,002
380	0,381	0
390	0,380	0,003
400	0,379	0,013
410	0,381	0,022
420	0,380	0,045
430	0,378	0,057
440	0,381	0,073

Таблица 7 – Содержание оксидов железа в воде и оксидов азота

Содержание оксидов железа в воде, мас. %	Содержание NO _x , г/нм ³	Снижение коэффициента использования тепла, %
2,0	0,023	0,108
2,1	0,015	0,087
2,2	0,005	0,038
2,5	0,004	0,033
3,0	0,003	0,029
3,5	0,002	0,022
4,0	0	0,02
4,5	0,004	0,033
5,0	0,005	0,036
5,3	0,006	0,038
5,4	0,007	0,039
5,5	0,026	0,095
5,6	0,037	0,115

Способ очистки дымовых газов от оксидов азота

Изобретение относится к способам очистки от оксидов азота отходящих дымовых газов трубчатых печей, применяемых в энерготехнологических установках производства аммиака. Способ заключается в смешивании дымовых газов с воздухом и аммиаксодержащим восстановительным компонентом. В качестве аммиаксодержащего восстановительного компонента используют танковые газы производства аммиака состава, об. %: аммиак 20-30, метан 18-24, водород 25-35, аргон 3,8-4,8, азот - остальное. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота дымовых газов проводят в реакторе при температуре 250 – 450 °С на вольфрамованадиевом оксидном катализаторе. Изобретение позволяет достичь степень очистки дымовых газов выше 91%.

Вывод: патентное исследование помогло в достаточной мере узнать, насколько изучены и проработаны меры по снижению выбросов оксидов азота с агрегатов аммиака. Найдена информация по способам снижения выбросов.

В данной бакалаврской работе по снижению антропогенного воздействия оксидов азота с агрегатов аммиака найден оптимальный способ очистки дымовых газов от оксидов азота, который позволит рекомендовать его для внедрения в производство.