

5. Пат. 2154081 Российская федерация, МПК7 C09D163/02, C09D5/02. Способ получения эпоксидной эмульсии / Манеров В.Б., Сапрыкин М.В., Куликова О.А. и др. ; заявитель и патентообладатель – ОАО «Ярославский научно-исследовательский институт лакокрасочной промышленности», ОАО «Лакокраска». – 99100041/04, заявл. 12.01.1999, опубл. 10.08.2000, Бюл. № 21.

Abstract

At present the most widely used and accessible filming agents for the water dispersion systems are the emulsions of acrylic polymers. The high atmosphere resistance and adhesion to the various substrates characterize their coating. However, they have small fade index, furrow and rigidity resistance. The aim of the work was the emulsions obtaining on the basis of epoxy resin in the water by disperse method; stabilization of dispersions obtained; and material optimization according to the sediment and coagulating stability. As a result the disperse technology of obtaining of epoxy resin emulsions was improved. In particular, the stabilizer with the optimal meaning of hydrophilic-lipophilic balance was chosen; the modes of dispersion were optimized using the method of the full factorial experiment. The rheological compatibility was analyzed. On the basis of stabilized emulsion the composition coating was made. It is characterized by the high adhesion to mineral, metal and plastic substrates. Thus, the method of stable emulsions obtaining of epoxy resin of disperse type was created. The materials may be used as filming agents to create rigid and wear-resistant coatings. In case of combination with acrylic elements one may use them for the high atmospheric resistance coating

Key words: emulsification, epoxy emulsion, temperature mode optimization, coating hardening

Наведено дані експериментальних досліджень процесу адсорбції оксидів нітрогену із суміші, що моделює склад димових газів вугільних енергоагрегатів, із застосуванням механічної активації адсорбенту. Проведено порівняння техніко-економічних показників розроблюваного процесу та існуючих технологій

Ключові слова: димові гази, адсорбція оксидів нітрогену, механічна активація адсорбенту, технологія очищення димових газів

Представлены данные экспериментальных исследований процесса адсорбции оксидов азота из смеси, моделирующей состав дымовых газов угольных энергоагрегатов, с применением механической активации адсорбента. Проведено сравнение технико-экономических показателей разрабатываемого процесса и существующих технологий

Ключевые слова: дымовые газы, адсорбция оксидов азота, механическая активация адсорбента, технология очистки дымовых газов

УДК 66.074.5

ТЕХНОЛОГІЯ ВИЛУЧЕННЯ ОКСИДІВ НІТРОГЕНУ З ДИМОВИХ ГАЗІВ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МЕХАНІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ

С.О. Кудрявцев

Кандидат технічних наук

Кафедра технології органічних речовин,
палива і полімерів

Технологічний інститут Східноукраїнського національного
університету ім. В. Даля (м. Сєверодонецьк)

пр. Радянський, 59а, м. Сєверодонецьк,

Луганська обл., Україна, 93400

E-mail: koodryavthev@mail.ru

Контактний тел.: +38 (095) 796-35-76

1. Вступ

В Україні проблеми викидів теплоелектростанцій (ТЕС), які працюють на вугільному паливі, є актуальними для суспільства, оскільки вони виробляють ~ 50 % усієї електроенергії, забруднюючи атмосферу.

Сучасний стан ТЕС України слід розглядати як критичний. Устаткування, уведене в експлуатацію в 60–70ті рр. і запроєктоване по нормах 50-х рр. минулого сторіччя. Воно відробило ресурс, фізично й

морально застаріло. Устаткування в подібному стані представляє величезну екологічну небезпеку. Викиди оксидів нітрогену, сульфору та монооксиду карбону практично на кожному з подібних енергоагрегатів перевищують 1000 ppm при об'ємі газових викидів з одного казану типа ТП-100 на рівні 1,2-2 млн м³/годину. Газові викиди, що виходять із димової труби висотою понад 100 м, розсіваються на відстань 20 км.

Оксиди нітрогену, які виникають у топках ТЕС при високих температурах (при звичайних темпера-

турах азот не взаємодіє з киснем атмосфери) є джерелом для утворення кислотних опадів. ТЕС на вугіллі, що виробляє електроенергію потужністю 1 ГВт, щорічно споживає 3 млн вугілля, викидаючи в навколишнє середовище 7 млн т CO₂, 120 тис. т SO₂, 20 тис. т оксидів нітрогену (в перерахунку на NO₂), 10 тис. т монооксиду карбону 750 тис. т золи.

У світлі введення нових екологічних нормативів у Європейському Союзі з 2016 року все це робить неможливим інтеграцію енергосистеми України в загальну європейську енергосистему. Вітчизняні ТЕС мають одні з найнижчих техніко-економічних і екологічних показників у Європі. Щоб усунути негативні явища в тепловій енергетиці й забезпечити її розвиток, треба орієнтуватися не тільки на продовження термінів служби встаткування ТЕС шляхом ремонту й заміни окремих вузлів парових турбін і котлоагрегатів і маловитратні заходи, що швидко окупаються, а й на відновлення встаткування із застосуванням перспективних технологій.

Але новітні технології очищення потребують від підприємств додаткових капітальних вкладень на рівні до 30% від вартості основного устаткування, що суттєво підвищує собівартість електроенергії. Тому актуальним стає завдання пошуку нової екологічно та енергетично ефективної технології видалення токсикантів (в т. ч. і оксидів нітрогену) з димових газів ТЕС.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Перелік найбільш розповсюджених методів видалення оксидів нітрогену з димових газів та аналіз

можливих переваг та недоліків їх застосування на вугільних ТЕС наведений в таблиці 1.

Таблиця 1

Порівняльна характеристика методів знешкодження оксидів нітрогену стосовно до енергоагрегатів ТЭС, що працюють на вугіллі [2]

Назва методу та короткий опис	Переваги	Недоліки
Абсорбційні методи		
Абсорбція водою	Низька вартість сорбенту	Низька абсорбційна здатність NO потребує витрат води у великих кількостях
Абсорбція водою із додаванням H ₂ O ₂	Висока ступінь вилучення як NO, так і NO ₂	Великі витрати H ₂ O ₂ призводять до збільшення експлуатаційних витрат
Абсорбція розчинами лугів та солей		Великі витрати дорогих абсорбентів та їх забруднення золюю з димових газів. Процес є ефективним за концентрацій NO _x більше за 1%.
Абсорбція розчином аміаку з подальшим розкладанням нітриту амонію NH ₄ NO ₂ = N ₂ + H ₂ O	Можливість регенерації сорбенту та його рециркуляції	Температура процесу 20 ⁰ C, що збільшує витрати на охолодження та наступне перегрівання димових газів після очищення
Селективна абсорбція FeSO ₄ + NO = Fe(NO)SO ₄	Утворення сульфату амонію, який можна використати як добриво	
Комплексне очищення лугами від SO ₂ + NO _x	Адсорбційні методи	
Очищення активованим вугіллям	Порівняно низькі капітальні витрати	Можливість спалахування сорбенту. Низька поглинаюча здатність до NO
Очистка силікагелями	Міцність сорбенту та стабільний режим його експлуатації	Низька економічна ефективність методу
Очистка цеолітами	Висока здатність до поглинання	Процес є ефективним тільки за високих (більше 1%) концентрацій NO _x
Очистка аніонітами		
Твердофазне каталітичне очищення газів від NO _x		
Високотемпературне каталітичне відновлення на металах платинової групи або на Ni, Cr за допомогою газів-відновників.	Відсутність необхідності в додатковій теплообмінній апаратурі. Простота хімічних перетворень.	Отруєння каталізатора сполуками сульфурю. Велика витрата газів-відновників із-за високого вмісту кисню в димових газах, що на 25-30% збільшує витрати цільового виробництва.
Селективне каталітичне відновлення аміаком	Високий ступінь очищення від NO _x (95%) в середовищі кисню.	Пори каталізатора закупорюються золюю з димових газів. Вартість каталізатора 30% від затрат на очищення.
Розкладання NO _x гетерогенними відновниками C + NO = CO + 0.5N ₂	Просте технічне оформлення	Процес неефективний для вугільних енергоагрегатів в необхідному інтервалі концентрацій NO _x

Загальними перевагами адсорбційних методів очищення газів є: 1) глибоке очищення газів від токсичних домішок; 2) порівняна легкість регенерації цих домішок з перетворенням їх у товарний продукт або поверненням у виробництво; у такий спосіб здійснюється принцип безвідхідної технології.

Абсорбція дозволяє досягти високого ступеня очищення (95-96%), однак, через утворення рідких стоків,

необхідності охолодження газової суміші до температури нижче 100°C , громіздкості апаратурного оформлення, енергоємності неможливо застосувати даний метод для очищення настільки великої кількості газів, що відходять із енергоагрегату. Адсорбція скасовує вище перераховані недоліки, однак, характеризується циклічністю (адсорбція - десорбція) і виділені при десорбції гази вимагають подальшого знешкодження. У каталітичних методах у якості каталізаторів використовуються метали платинової групи, необхідні значні витрати газів-відновників, що теж обмежує застосування даного методу.

Після аналізу існуючих методів очищення димових газів від оксидів нітрогену як найбільш перспективний представляється комбінований метод. Пропонується реалізувати процес адсорбції у виброслідженому шарі з механічною активацією МА сорбенту та його рециркуляцією на стадію десорбції, а після десорбції направити сконцентрований потік токсикантів на стадію абсорбції або деструкції. Даний метод здатний забезпечити досить високий ступінь очищення димових газів від CO , NO_x .

Промислові адсорбенти мають ряд істотних недоліків: дефіцитність і висока вартість більшості сорбентів, горючість деяких з них, низька механічна міцність, неможливість одночасного витягу CO , SO_2 , NO_x . Аналіз роботи ТЕС показав, що зола здатна адсорбувати усі токсиканти. Тому в якості сорбенту пропонується використовувати золу, яка утворюється при спалюванні кам'яного вугілля. Але необхідно підвищити адсорбційну ємність золи та збільшити швидкість адсорбції.

Аналіз нового методу реалізації технологічних процесів – аерозольного нанокаталізу [2] – показав, що застосування механічної активації дозволяє збільшити до 100 разів швидкість хімічних перетворень в розрахунку на об'єм реакційної апаратури. Сорбція реагентів або інтермедіатів на активному центрі є невід'ємною стадією каталізу, відповідно чого було зроблене припущення, що застосування механічної активації може інтенсифікувати процес адсорбції.

Відмінністю методу, що пропонується для підвищення адсорбційної ємності золи, є безперервна активація поверхні сорбенту твердим матеріалом, що рухається. Адсорбер виброслідженого шару дозволяє регулювати інтенсивність МА поверхні адсорбенту безпосередньо в адсорбері при робочих умовах процесу. Даний метод забезпечить рівномірну доступність активної поверхні сорбенту. Це збільшує ефективність сорбції і ємність сорбенту. Є також наступні переваги адсорбції у виброслідженому шарі в порівнянні з адсорбцією в нерухливому шарі: значна швидкість процесу внаслідок великої питомої поверхні зіткнення й інтенсивності перемішування, що прискорює масопередачу; можливість здійснювати процес безупинно. Запропонована технологія забезпечує можливість одночасного витягу SO_x , NO_x .

3. Мета та завдання дослідження

Метою проведених досліджень було створення основ нової технології знешкодження димових газів від оксидів нітрогену у виброслідженому шарі адсорбенту.

Дослідження вирішує наступні завдання:

- оцінка адсорбційної здатності золи спалювання кам'яного вугілля й можливості застосування її в якості сорбенту;
- експериментальне дослідження впливу основних параметрів ведення процесу: температури, часу контакту, а також специфічного - частоти коливань виброслідбера на ефективність сорбції, адсорбційну ємність золи;
- на базі отриманих даних і аналізу існуючих технологій оцінити ефективність промислової реалізації даної технології.

4. Експериментальна частина та аналіз отриманих даних стосовно можливого їх застосування в промислових умовах

Лабораторна установка для дослідження процесу очищення димових газів від оксидів нітрогену адсорбцією представлена на рис. 1. Принцип її дії є аналогічним установці, описаній в [3].

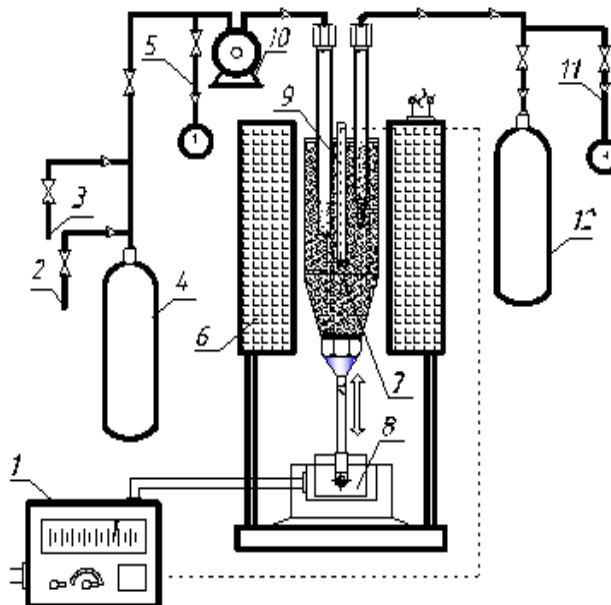


Рис. 1. Лабораторна установка для дослідження адсорбції оксидів нітрогену з механічною активацією адсорбенту: 1 – блок керування; 2 – обладнання дозування оксидів сульфуру, нітрогену й монооксиду карбону; 3 – обладнання для введення повітря; 4 – ємність із газовою сумішшю; 5, 11 – крапки відбору газової суміші на аналіз; 6 – електрообігрівач; 7 – адсорбер; 8 – віброприлад; 9 – термокишеня; 10 – компресор; 12 – приймач адсорбованих газів

Ємність 4 перед початком експерименту заповнюють сумішшю повітря, оксидами нітрогену, діоксином карбону – аналог димових газів ТЕС. Отримана газова суміш надходить в адсорбер 7 зверху. Адсорбер заповнений сорбентом – золою й матеріалом, що активує адсорбент - скляними кульками середнім діаметром 1-1,2 мм. Температура в адсорбері підтримується електрообігрівачем 6, вимірюється термопарою,

розташовані в термокишені 9 і контролюються мільвольтметром. Активація в адсорбері здійснюється примусовими механічними коливаннями за допомогою вібропристрою 8. Температура в реакційній зоні й інтенсивність активації задається й підтримується блоком керування 1. При русі адсорбера з певною частотою й амплітудою відбувається утворення вибросідженого шару диспергуючих часток і механохімічна активація поверхні сорбенту. На виході з адсорбера розташований металоволокнистий фільтр, що запобігає віднесенню часток сорбенту з адсорбційного об'єму. Вихідні з адсорбера газу надходять у приймач 12. Перекачування газової суміші з ємності 4 в 12 здійснюється компресором 10. На установці є дві точки відбору газової суміші на аналіз: перед адсорбером (5) і в приймачі (11).

Об'єм лабораторного адсорбера 8 см^3 , ємність для газів має об'єм 10 л . При середній швидкості подачі газу 10 л/год .

Аналіз концентрації оксидів нітрогену здійснювався газоаналізатором "ОКСІ-5 М-Н", який підключався періодично.

Час контакту розраховано по формулі:

$$\tau = \frac{V_{p.св.}}{V_{ГС}} \cdot \frac{t_p}{t_n} \cdot 3600, [c] \quad (1)$$

де: $V_{p.св.}$ – вільний об'єм реактора, л;

$V_{ГС}$ – витрата газової суміші, л/ч;

t_p – температура реактора, К;

t_n – температура зовнішня, К.

Об'ємна швидкість розраховано по формулі:

$$\psi = \frac{V_{ГС}}{V_p}, [1/год] \quad (2)$$

де $V_{ГС}$ – витрата газової суміші, л/ч;

V_p – об'єм реактора, л.

Ефективність сорбції розраховується по наступній формулі:

$$\delta = \frac{\theta_{поч} - \theta_{кін}}{\theta_{поч}} \cdot 100, [\%] \quad (3)$$

де $\theta_{поч}$ – вихідна концентрація токсиканта у газовій суміші, ppm;

$\theta_{кін}$ – концентрація токсиканта в адсорбованих газах, ppm.

Сорбційна ємність золи розраховується по формулі:

$$\epsilon = \frac{V_{г.п.} \cdot (\theta_{поч} - \theta_{кін})}{10^6 \cdot M}, [л CO(NO_x)/г] \quad (4)$$

де $V_{г.п.}$ – об'єм газової проби;

M – маса навішення золи, г.

Експериментальні дані представлені в таблиці 2.

За відсутності МА ступінь поглинання оксидів нітрогену складала $72,7\%$ (строчка 6 табл. 2). Такий режим не є прийнятним для організації процесу очищення в промислових умовах для газів вугільних енергоагрегатів, бо нерухомий шар адсорбенту буде поглинати золу, що міститься в газах. Внаслідок цього

буде підвищуватись гідравлічний опір апарату, який вийде з ладу за короткий проміжок часу. А ретельне очищення газів від пилу потребує додаткових енерговитрат.

Застосування механічної активації дозволило знайти режим, в якому ефективність сорбції складала $86,3\%$ (строчка 1 табл. 2). При цьому вдалось підняти адсорбційну ємність золи майже в 2,5 рази. Для промислового процесу це буде означати відповідне скорочення необхідної кількості адсорбенту.

Досліди були проведені в широкому діапазоні початкових концентрацій NO_x – від 125 до 650 ppm. Для найменшої початкової концентрації (строчка 9 табл. 2) ефективність сорбції залишилась достатньо великою – на рівні $79,6\%$. Подібна гнучкість процесу дозволить в промисловості організувати ефективну систему видалення оксидів нітрогену за різних умов згорання вугілля в енергоагрегаті.

Таблиця 2

Результати експериментальних досліджень адсорбції оксидів нітрогену золю в адсорбері з механічною активацією адсорбенту

	Т, К	f, Гц	Концентрація NO_x , ppm		$V_{ГС}$	τ , с	ψ , год ⁻¹	δ , %	ϵ , л NO_x /г
			$\theta_{поч}$	$\theta_{кін}$					
1	473	4	584	80	12	1,04	1500	86,3	0,0040
2	473	2	181	52	17	0,73	2143	71,3	0,0031
3	373	2	307	75	8	2,11	938	75,6	0,0056
4	473	2	140	48	8	1,56	1000	65,7	0,0017
5	473	2	650	112	12	1,04	1500	82,8	0,0022
6	473	0	150	41	12	1,04	1500	52,7	0,007
7	473	2	245	80	12	1,04	1500	67,3	0,0026
8	473	4	240	75	12	1,04	1500	68,8	0,0026
9	473	6	125	26	11	1,14	1364	79,2	0,0016
10	473	8	295	68	11	1,09	1429	76,9	0,0036

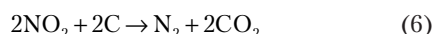
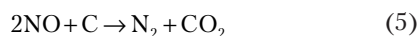
Важливим фактом є те, що висока ступінь поглинання була досягнута за температури газової суміші 200°C (строчки 1,2,5 табл. 2), в той час як більшість відомих адсорбційних технологій працюють за температур не більше 100°C . В масштабах промислової установки це буде означати можливість проведення процесу очищення димових газів від оксидів нітрогену без додаткових витрат на охолодження газів, які за стандартних умов ведення процесу згорання палива мають температуру $135-180^\circ\text{C}$ перед виходом з установки в атмосферу.

Таким чином, МА не тільки спроможна інтенсифікувати процес адсорбції, але і зробити можливим адсорбцію за умов високої концентрації золи в димових газах, яка не тільки не перешкоджатиме процесу, але, доведена за допомогою МА до активного стану, зможе активно поглинати оксиди нітрогену.

5. Перспективи подальших досліджень з проблематики роботи

Результати досліджені показали високу ефективність застосування МА щодо процесу адсорбції оксидів нітрогену, але димові гази вугільних ТЕС містять в своєму складі ще монооксид вуглецю та оксиди сульфуру, що також є токсикантами. В роботі [3] вивчали адсорбцію оксидів сульфуру із застосуванням адсорберу з виброзрідженого шаром адсорбенту і також отримали гарні результати щодо інтенсифікації швидкості адсорбції та адсорбційної ємності золи. Тому перспективним є вивчення процесу одночасного поглинання SO_x та NO_x з метою розроблення технології комплексного видалення токсикантів з димових газів енергоагрегатів, що працюють на вугільному паливі.

Наявність домішок вуглецю в складі золи може призводити до додаткового збільшення ефективності вилучення оксидів нітрогену внаслідок перебігу хімічних перетворень за реакціями:



Підтвердження або спростування цього факту також є метою подальших досліджень.

7. Висновки

1. Видалення оксидів нітрогену з димових газів вугільних енергоагрегатів шляхом реалізації адсорбції NO_x у виброзрідженому шарі адсорбенту, яким є зола від спалення цього ж самого вугілля, з механічною активацією МА сорбенту та його рециркуляцією на стадію десорбції є перспективним процесом, що має покращені техніко-економічні показники в порівнянні із існуючими промисловими технологіями знешкодження токсикантів.

2. Застосування МА не тільки підвищує ступінь вилучення оксидів нітрогену на 10-15% та збільшує адсорбційну ємність золи до 2,5 разів, але і робить можливим адсорбцію за умов високої концентрації золи в димових газах, яка за такої організації процесу не тільки не перешкоджатиме адсорбції, але, доведена за допомогою МА до активного стану, зможе активно поглинати оксиди нітрогену.

Література

1. Родионов А.И. Техника защиты окружающей среды / Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. // - М.: Химия, 1989 – 512 с
2. Гликин М.А. Аэрозольный катализ / М.А. Гликин // Теоретические основы химической технологии. – 1996. – Том 30, № 4. – 430–434 с.
3. Глікін М.А. Адсорбція SO_x за умови безперервної механохімічної активації адсорбенту / Глікін М.А., Осипова Н.Л., Кудрявцев С.О., Глікіна І.М. // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. Науковий журнал, №6(148), частина 2, 2010, - С. 27-32

Abstract

The combined method is considered the most promising, after the analysis of existing methods of furnace gases cleaning of coal power units from nitrogen oxides. It is suggested to implement the process of adsorption in vibroliquefied layer of mechanically activated sorbent and its recycling to the stage of desorption, and after desorption to direct the concentrated stream of toxicants on the stage of absorption or destruction. Adsorber of vibroliquefied layer allows you to adjust the intensity of the mechanical activation of the adsorbent surface directly into the absorber at operating conditions. This method will provide uniform access of the active surface of the sorbent. This increases the efficiency of sorption capacitance of the sorbent. This method can provide a high degree of purification of furnace gases from NO_x and improvement of techno-economic performance in comparison with existing industrial technologies of toxicants neutralization. Application of mechanical activation enhances the removal of nitrogen oxides by 10-15% and increases the adsorption capacity of ash to 2.5 times, as well as makes it possible to adsorb under high concentration of ash in the furnace gases. Such concentration will not prevent the adsorption but, driven by mechanical activation to an active state, can actively absorb nitrogen oxides

Key words: *furnace gases, adsorption of nitrogen oxides, mechanical activation of the adsorbent, furnace gases cleaning technology*