



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ - ВАРНА

инж. Мая Димитрова Стефанова

**РЕДУКЦИЯ НА ЕМИСИИТЕ НА
ПАРНИКОВИЯ ГАЗ ДИАЗОТЕН ОКСИД
ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА АЗОТНА
КИСЕЛИНА**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за получаване на образователна и научна степен „ДОКТОР“

по научна специалност: шифър 02.22.05

„Системи и устройства за опазване на околната среда“

Научен ръководител: доц. д-р инж. Розалина Чутуркова

Рецензенти:

1.....

2.....

гр. Варна, 2016 г.

Дисертационният труд е обсъден на 10.05.2016 г. в катедра “Екология и опазване на околната среда” на разширен катедрен съвет, сформиран със Заповед на Ректора № 272/26.04.2016 г. и насочен за защита.

Автор: инж. Мая Димитрова Стефанова

Заглавие: РЕДУКЦИЯ НА ЕМИСИИТЕ НА ПАРНИКОВИЯ ГАЗ ДИАЗОТЕН ОКСИД
ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА АЗОТНА КИСЕЛИНА



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ - ВАРНА

инж. Мая Димитрова Стефанова

**РЕДУКЦИЯ НА ЕМИСИИТЕ НА
ПАРНИКОВИЯ ГАЗ ДИАЗОТЕН ОКСИД
ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА АЗОТНА
КИСЕЛИНА**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за получаване на образователна и научна степен „ДОКТОР“

гр. Варна, 2016 г.

Дисертационният труд съдържа 145 страници, включително 74 фигури и 15 таблици, оформени в 4 глави, общи изводи и списък на използваната литература от 141 заглавия, от които 56 на кирилица и 85 на латиница.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на г. отч. в на открито заседание на жури, сформирано със Заповед на Ректора №/..... г.

Материалите по защитата (дисертацията, рецензиите и становищата) са на разположение на интересувашите се във ФД „Докторанти“, стая 318 НУК.

ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

АКТУАЛНОСТ НА ПРОБЛЕМА

Глобалният характер на климатичните промени изисква най-широко възможно сътрудничество от всички страни за постигане на стабилизация на концентрациите на парникови газове в атмосферата на ниво, което би предотвратило опасна антропогенна намеса върху климатичната система.

Диазотният оксид N_2O е парников газ, съгласно Анекс А на Протокола от Киото, заедно с 3 други газа (въглероден диоксид CO_2 , метан CH_4 , серен хексафлуорид SF_6) и две групи газове (хидрофлуорокарбони HFCs и перфлуорокарбони PFCs). Диазотният оксид има потенциал за глобално затопляне, 298 пъти по-голям от този на въглеродния диоксид, поради което е един от основните причинители на глобалното затопляне.

Производството на азотна киселина се нарежда сред основните индустриални източници на N_2O . Считано от 1 януари 2013 г., емисиите N_2O от производството на азотна киселина са включени в обхвата на Европейската схема за търговия с квоти за емисии на парникови газове. На практика, това обвързва инсталациите за производство на азотна киселина на територията на Европейския съюз с количествените ангажименти на Европейската общност за 20 % намаляване на емисиите на парникови газове до 2020 г. спрямо нивата им от 1990 г.

При извършването на оценка на качеството на атмосферния въздух, не се отчита съдържанието на N_2O и към момента няма разработени специфични софтуерни продукти за моделиране на разпространението на емисиите на този замърсител в приземните атмосферни слоеве. Разработването на дисперсионни модели е необходимо за извършването на количествена оценка на замърсяването на атмосферния въздух с емисии N_2O и илюстриране на ефекта от внедряване на каталитични мерки за редукция в производствени условия.

ФОРМУЛИРАНЕ НА ПРОБЛЕМА

Дисертационният труд разглежда проблема, свързан с редукция на емисиите N_2O при производство на азотна киселина чрез високотемпературна каталитична декомпозиция. Необходимо е да се изследват факторите, които влияят върху ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор, с цел постигане на високи нива на редукция на емисиите N_2O . За оценяване на ефекта от прилагането на мерки за редукция на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух, е необходимо адаптиране на практически утвърден софтуерен продукт, с помощта на който да се разработят модели за разпространение на емисиите на N_2O в приземния слой на атмосферата при отчитане на специфичните топографски и метеорологични условия в района на емисионния източник.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Цел на дисертационния труд е да се изследва ефективността на каталитичната редукция на емисиите N_2O от инсталация за производство на азотна киселина, да се

определят условията за оптимизиране функционалната активност на катализатора и да се проучи въздействието на постигнатите и прогнозните нива на редукция върху качеството на атмосферния въздух в района на източника.

Основните задачи на дисертационния труд са:

- Определяне на факторите, които влияят върху редуktionния потенциал на вторичния декомпозиращ катализатор;
- Определяне на параметрите за оптимизиране функционалната активност на вторичния декомпозиращ катализатор и изчисляване на прогнозните нива на редукция;
- Изследване въздействието на редукцията на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух в района на източника чрез дисперсионно моделиране;
- Анализ на ефекта от прилагането на мерки за постигане на по-високи нива на редукция върху концентрациите на N_2O в приземния атмосферен слой в района.

ОБЕКТ, ПРЕДМЕТ И МЯСТО НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Изследването, обект на дисертационния труд, е извършено в инсталация за производство на азотна киселина с капацитет 363000 t/годишно, разположена в индустриалната зона на гр. Девня. Инсталацията е тип комбинирано налягане и е базирана на процеса на Освалд. В инсталацията е внедрен неплатинов вторичен катализатор, преобразуващ N_2O в кислород и азот, които имат нулев потенциал за глобално затопляне. Предмет на дисертационния труд е изследване ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор и определяне на факторите, които влияят върху неговия редуktionен потенциал, както и изследване въздействието на постигнатите нива на редукция на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух в района.

МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

За постигане на целите и основните задачи на дисертационния труд, са прилагани аналитичен и системен подход към изследователската дейност. Извършен е задълбочен анализ на възможните методи за изследване, приложими към поставените цели и задачи. За определяне на факторите, които влияят върху редуktionния потенциал на вторичния декомпозиращ катализатор и параметрите за оптимизиране на неговата функционална активност, са извършени теоретични изследвания на база емпирични данни. За изследване въздействието на редукцията на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух в района на източника, е избран подходът на теоретични изследвания, основани на математическо моделиране. За определяне адекватността на изготвените дисперсионни модели, е приложено съчетаване на теоретични изследвания с анализ на експериментални данни.

НАУЧНА НОВОСТ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Моделиране на разпространението на емисиите N_2O в приземния атмосферен слой се извършва за пръв път в България, като резултатите от него позволяват изготвянето на количествена оценка на замърсяването на атмосферния въздух с емисии N_2O от индустриални източници и илюстрират ефекта от внедряването на каталитични мерки за редукция на N_2O в производствени условия.

В национален мащаб липсват утвърдени методики за определяне на атмосферните концентрации на N_2O . Поради това, е извършено адаптиране на методиката, утвърдена с Наредба № 12 от 15.07.2010 г. за норми за серен диоксид, азотен диоксид, фини прахови частици, олово, бензен, въглероден оксид и озон в атмосферния въздух, по отношение измервания на концентрациите на N_2O в атмосферни проби.

ПРАКТИЧЕСКА ЦЕННОСТ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Определянето на факторите, които увеличават ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор и параметрите, чрез управлението на които се повишават нивата на редукция на емисиите N_2O в инсталацията за производство на азотна киселина, е от изключително практическо значение за постигане на високи нива на редукция на емисиите N_2O в производствени условия. Извеждането на зависимост между дебелината на вторичния катализаторен слой и постигнатите нива на редукция на емисиите N_2O , може да се използва в практиката при планиране на модификации в съществуващи инсталации за производство на азотна киселина с цел редукция на емисиите N_2O .

Подходът, използван в дисертационния труд за изследване на пълния цикъл на замърсяването с емисии на парниковия газ N_2O : източник → причини → мерки за намаляване → разпространение → подобряване качеството на атмосферния въздух → принос към количествените ангажименти за борба с климатичните промени, може да се прилага и по отношение на останалите парникови газове, особено SF_6 , $HFCs$, $PFCs$.

АПРОБАЦИЯ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

Резултатите от изследването са докладвани на Трета национална конференция с международно участие „Екологично инженерство и опазване на околната среда“, състояла се на 13-14.06.2013 г. в гр. София. Изнесен е доклад на тема „Методи за редукция на емисиите на диазотен оксид в производствени условия“.

ПУБЛИКУВАНЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ

Резултатите от изследването са публикувани в български и международни научни издания:

- Environment Protection Engineering, ISSN: 0324-8828, indexed and abstracted in Thomson Reuters, Science Citation Index Expanded (SCIE), Journal Citation Reports

(JCR), EBSCO Information Services, Chemical Abstracts, Compendex, BazTech, IF 2014: 0.652;

- Polish Journal of Environmental Studies, ISSN: 1230-1485, indexed and abstracted in CAB International (Oxon, U.K.), Ulrich's International Periodicals Directory (Bowker, USA), Environmental Abstracts & Congressional Information Service (Maryland, USA), ELSEVIER Bibliographic Databases, Sciences Citation Index Expanded, EBSCO Information Services, IF 2014: 0.871;
- International Journal of Research in Engineering and Technology, pISSN: 2321-7308, eISSN: 2319-1163, indexed and abstracted in CrossRef, Google Scholar, Index Copernicus International, Academia.edu, Directory of Science, Scribd, IF 2014: 1.962;
- Journal Scientific and Applied Research, ISSN: 1314-6289, indexed and abstracted in EBSCO Information Services;
- Устойчиво развитие, pISSN: 1314-4138, eISSN: 2367-5454, indexed and abstracted in Google Scholar, eijasr.com, jifactir.org, oaji.net;
- Journal of Balkan Ecology, ISSN: 1311-0527;
- Екологично инженерство и опазване на околната среда, ISSN: 1311-8668.

СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Глава 1. СЪСТОЯНИЕ НА ПРОБЛЕМА

1.1. Стратегическа рамка за борба с изменението на климата

Изменението на климата на Земята и неблагоприятните последици от това са едни от най-значимите проблеми в съвременния свят. Основната цел на международните усилия за борба с климатичните промени е стабилизация на концентрациите на парникови газове в атмосферата на ниво, което би предотвратило опасна антропогенна намеса върху климатичната система. Основополагащ международен императив за постигането на тази цел е Рамковата конвенция на Обединените нации по изменение на климата РКОНИК. Понастоящем конвенцията е ратифицирана от 196 страни. Изпълнението на целите на Рамковата конвенция се регламентира впоследствие с Протокола от Киото. Крайната цел на страните по Протокола е поотделно или заедно да осигурят, техните съвкупни антропогенни емисии на парникови газове да не превишават определените обеми с оглед намаляване на общите емисии на тези газове с поне 5 % под нивата от 1990 г. За по-ефективно изпълнение на задълженията по Рамковата конвенция и Протокола от Киото, Европейската общност прилага широк набор от законодателни мерки спрямо държавите-членки с цел създаване на европейски пазар за търговия с квоти за емисии на парникови газове.

България е част от международните усилия за борба с изменението на климата от самото начало на процеса, страна е по Рамковата конвенция и е поела количествени, обвързващи ангажименти по Протокола от Киото. Основните аспекти на европейската политика за намаляване на емисиите парникови газове и ограничаване на неблагоприятните въздействия на климатичните промени върху околната среда са транспонирани в съответния законодателен пакет на България.

1.2. Динамика на емисиите N₂O от различни категории източници

Основните източници на емисии N₂O в Европа са земеделието и животновъдството, като общият дял на емисиите от селскостопанския сектор надхвърля 70 %. Други значителни емитери са транспортът, индустриалните производства и изгарянето на фосилни горива за получаване на енергия.

В България доминиращ източник също е секторът на селското стопанство, където е регистрирано най-значителното нарастване на годишните емисии N₂O - от 5200 t през 2000 г. до 23210 t през 2013 г. На второ място се нареждат природните източници, като там се наблюдават относително постоянни, но трайно високи нива на N₂O - от 13330 t през 2000 г. до 14519 t през 2013 г. Значителен принос в общите годишни емисии N₂O има производството на топло- и електроенергия - през 2000 г. са отчетени 5158 t, като с незначителни флукуации количеството постепенно нараства до 6134 t през 2013 г. Сумарно емисиите N₂O от тези три сектора съставляват почти 97 % от общите емисии на N₂O в България за периода на наблюдение и определят фокуса на националната стратегия за борба с климатичните промени. Тенденция за намаляване на общите годишни емисии N₂O се наблюдава в секторите „Обработка и складиране на твърди отпадъци“ и „Пътен транспорт“. В сектора на производствените процеси е налице по-голяма динамика - намаляване на емисиите до 2003 г. включително спрямо нивото от 2000 г., дължащо се на икономическия спад в страната, след което започва постепенно нарастване на емисиите до достигане на 194 t през 2006 г. След влизане в сила на регулаторните режими за комплексно предотвратяване и контрол на замърсяването от индустриалните производства, се забелязва значително намаляване на емисиите N₂O от сектора до 81 t през 2010 г. и последващо нарастване до 98 t през 2013 г. В сектора на битовото горене се наблюдават относително постоянни нива на емисиите N₂O - от 96 t през 2000 г. до 141 t през 2012 г. Количеството на емисиите от сектор „Друг транспорт“ е пренебрежимо малко.

Налице е обезпокоителна тенденция за увеличаване на общото годишно количество на емисиите N₂O в страната - от 25333 t през 2000 г. до 45191 t през 2013 г. Ето защо, ограничаването на емисиите N₂O чрез съответните политики, подходящи пакети от мерки и адекватни количествени ангажименти е важна стъпка в борбата с глобалното затопляне.

1.3. Емисии на N₂O при производство на азотна киселина

Производството на азотна киселина има висок потенциал за отделяне на емисии N₂O, което го нарежда сред най-мащабните индустриални източници на N₂O. Основната част от промишлените инсталации за производство на азотна киселина са базирани на процеса на Освалд, който обхваща три химични реакции.

Първият етап на процеса е каталитично окисление на амоняк NH_3 до азотен оксид NO . Като нежелани странични продукти от тази реакция се образуват диазотен оксид N_2O и азот N_2 . Следващата химична реакция е окисление на азотния оксид NO до азотен диоксид NO_2 . Финалната стъпка на процеса е абсорбция на азотния диоксид NO_2 във вода до образуване на азотна киселина HNO_3 .

1.4. Методи за редукция на емисиите N_2O при производство на азотна киселина

Според литературни източници, методите за редукция на емисиите N_2O при производство на азотна киселина се разделят на 4 основни групи: първични, вторични, третични и последващи техники.

Първични мерки са тези, които оказват влияние върху образуването на N_2O по време на каталитичното окисление на амоняк. Като първични мерки се разглеждат техниките за оптимизиране на конвенционалния платинов катализатор, оптимизиране процеса на окисление на амоняк и използване на алтернативен оксидиращ катализатор. Модифициране формата на платиновия катализатор може да доведе до по-висока степен на преобразуване на амоняка в NO и/или намаляване образуването на N_2O с 30-50 %. Използването на алтернативен оксидиращ катализатор може да доведе до формирането на 80-90 % по-малко N_2O .

Вторични мерки са тези, които се вземат по отношение на потока на процесния газ, формиран в етапа от окисляващия катализатор към абсорбционната колона. Тук се отнасят хомогенна декомпозиция, високотемпературна каталитична декомпозиция и др. Хомогенната декомпозиция се основава на увеличаване продължителността на престой в реактора при високи температури и може да доведе до 70-85 % редукция на N_2O , тъй като газът е нестабилен при висока температура и се разлага до азот и кислород. Високотемпературната декомпозиция се базира на факта, че N_2O може да се разгради до азот и кислород веднага след образуването си чрез използване на подходящ декомпозиращ катализатор, с което се постига 80-90 % редукция на емисиите.

Третични мерки са тези, които могат да се предприемат по отношение на процеса, протичащ между абсорбционната колона и експандера. Нискотемпературната каталитична декомпозиция се основава на използването на катализатор, инсталиран в секцията за оползотворяване на енергията между абсорбционната колона и експандера, и води до намаляване на емисиите с 80-90 %. Селективната каталитична редукция предвижда внедряването на катализатор, съдържащ въглеродороди, желязо и зеолит, и може да доведе до намаляване на емисиите N_2O с 80-90 % при едновременно намаляване на емисиите на NO_x . Неселективна каталитична редукция на NO_x и N_2O се осъществява чрез реакция на редуциращ агент (гориво) с азотните оксиди до получаването на азот и вода при наличие на катализатор. Постига се намаляване на емисиите N_2O с поне 95 % и едновременно намаляване на концентрациите на NO_x .

Някои от гореописаните третични мерки могат да се прилагат след експандера при атмосферно налягане (селективна каталитична редукция, каталитична декомпозиция) и се обединяват в групата на т. нар. последващи техники за редукция

на емисиите N_2O и NO_x . С прилагането на последващи техники може да се постигне намаляване с 80-97 % на емисиите N_2O .

Продължава процесът за разработване на нови и/или усъвършенстване на съществуващите методи за намаляване на емисиите N_2O при производството на азотна киселина. Като експериментални разработки в тази област могат да се посочат два проекта - разработване на реактор с обратен поток и биологична редукция на N_2O .

1.5. Оценка на ефекта от внедряване на мерки за редукция на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух

При разграждане на N_2O в атмосферата, се получават основно азотен оксид NO , азот и кислород. Съдържанието на NO като продукт от разграждане на N_2O оказва влияние върху качеството на атмосферния въздух заедно с емисии на азотни оксиди NO_x от други източници.

При извършването на оценка на качеството на атмосферния въздух, не се отчита съдържанието на N_2O , но продуктите от фотодисоциация и химично разлагане на емисиите N_2O са едни от основните атмосферни замърсители, определящи качеството на въздуха в района на източника.

По данни от Европейската агенция по околна среда, към момента няма разработен специфичен софтуерен продукт за моделиране на разпространението на емисиите N_2O . Това се дължи основно на факта, че N_2O е инертен в тропосферата. Необходимо е да се изследва възможността за адаптиране на практически утвърдени софтуерни продукти за разработване на дисперсионен модел на разпространението на емисии N_2O от организиран източник и оценка на разсейването за различни по продължителност периоди.

1.6. Изводи

1. Диазотният оксид N_2O е един от основните причинители на глобалното затопляне. Най-значимите източници на емисии N_2O са земеделието, транспортът, индустриалните производства и изгарянето на фосилни горива за получаване на енергия. В България за периода 2000–2013 г. се наблюдава обезпокоителна тенденция за увеличаване на общото годишно количество на емисиите N_2O .

2. Производството на азотна киселина е сред основните индустриални източници на N_2O , включени в обхвата на Европейската схема за търговия с квоти за емисии на парникови газове, с произтичащите от това количествени ангажименти за редукция. Разработени са 4 основни групи мерки за редукция на емисиите N_2O при производството на азотна киселина.

3. Внедряването на ефективни мерки за редукция на емисиите N_2O при производство на азотна киселина е въпрос от първостепенно значение за постигане на емисионни нива, които кореспондират с принципа за линейно намаляване на количеството на безплатно разпределените квоти.

4. Редукцията на емисиите N_2O в инсталации за производство на азотна киселина представлява съществен принос към изпълнението на количествените задължения на държавите-членки по Протокола от Киото и стъпка към постигане на

амбициозната цел на Европейския съюз до 2050 г., общите емисии на парникови газове да бъдат намалени с 80 % спрямо нивото им през 1990 г.

5. При извършването на оценка качеството на атмосферния въздух, не се отчита съдържанието на N_2O и към момента няма разработени специфични софтуерни продукти за моделиране разпространението на емисиите на този замърсител в приземните атмосферни слоеве.

6. За оценяване на ефекта от прилагането на мерки за редукия на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух, е необходимо адаптиране на практически утвърден софтуерен продукт, с помощта на който да се разработят модели на разпространението на емисиите N_2O в приземния слой на атмосферата при отчитане на специфичните топографски и метеорологични условия в района на емисионния източник.

7. Разработването на дисперсионни модели ще позволи извършването на количествена оценка на замърсяването на атмосферния въздух с емисии N_2O и ще илюстрира ефекта от внедряването на каталитични мерки за редукия в производствени условия.

1.7. Основни цели и задачи на дисертационния труд

Цел на дисертационния труд е да се изследва ефективността на каталитичната редукия на емисиите N_2O от инсталация за производство на азотна киселина, да се определят условията за оптимизиране функционалната активност на катализатори да се проучи въздействието на постигнатите и прогнозните нива на редукия върху качеството на атмосферния въздух в района на източника.

Основните задачи на дисертационния труд са:

- Определяне на факторите, които влияят върху редукирния потенциал на вторичния декомпозиращ катализатор;
- Определяне на параметрите за оптимизиране функционалната активност на вторичния декомпозиращ катализатор и изчисляване на прогнозните нива на редукия;
- Изследване въздействието на редукията на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух в района на източника чрез дисперсионно моделиране;
- Анализ на ефекта от прилагането на мерки за постигане на по-високи нива на редукия върху концентрациите на N_2O в приземния атмосферен слой в района.

Глава 2. ИЗСЛЕДВАНЕ ЕФЕКТИВНОСТТА НА ВТОРИЧЕН КАТАЛИЗАТОР ЗА РЕДУКИЯ НА ЕМИСИИТЕ N_2O ПРИ ПРОИЗВОДСТВО НА АЗОТНА КИСЕЛИНА

2.1. Основни параметри на процеса на производство на азотна киселина

Изследването, обект на дисертационния труд, е извършено в инсталация за производство на азотна киселина с капацитет 363000 t/годишно, разположена в индустриалната зона на гр. Девня. Инсталацията е тип комбинирано налягане и е базирана на процеса на Освалд.

2.2. Редукция на емисиите N_2O чрез вторичен декомпозиращ катализатор

През м. септември 2005 г. в инсталацията за производство на азотна киселина е внедрен неплатинов вторичен катализатор, преобразуващ N_2O в кислород и азот, които имат нулев потенциал за глобално затопляне. Декомпозиращият катализатор е инсталиран директно под платиновите мрежи във всеки от реакторите. Изработен е от керамични пелети с покритие от ценни метали. Дебелината на катализаторния слой при първоначалното поставяне е приблизително 28 mm.

С течение на времето редукираният потенциал на вторичния катализатор, т.е. способността да разгражда N_2O намалява в условията на продължително функциониране. През м. декември 2009 г. е осъществена цялостна подмяна на вторичния катализатор поради изчерпване на неговия редукирания потенциал. През м. август 2012 г. е извършена реконструкция на реакторите за окисление на амоняк с цел монтиране на нова кошница с по-голяма дълбочина, която позволява увеличаване дебелината на катализаторния слой до 60 mm.

В рамките на настоящото изследване са анализирани данните от мониторинга на емисиите N_2O от инсталацията за производство на азотна киселина в продължение на 15 години – от 2000 до 2014 г. Емисиите на N_2O преди внедряването на катализатора са изчислени на базата на годишното производство на азотна киселина в тонове, умножено по експериментално определен базов емисионен фактор $-5,54 \text{ kg } N_2O$ за тон произведена HNO_3 . След внедряване на вторичния декомпозиращ катализатор, се извършва мониторинг на емисиите N_2O от инсталацията чрез непрекъснато измерване концентрациите на N_2O и параметрите на отпадъчните газове.

Резултатите от извършения анализ показват, че от началото на 2000 г. до м. септември 2005 г., когато е внедрен катализаторът, общото количество на емисиите N_2O е 9027 t. За периода от м. септември 2005 г. до края на 2014 г. е измерено общо количество на емисиите N_2O - 3728 t. Изчислено е, че предполагаемото количество на емисиите през този период без внедрен катализатор би било от порядъка на 14247 t, което означава постигането на значителна редукия - почти 10519 t N_2O . На Фиг. 2.1 е представено сравнение между нивата на емисиите N_2O преди внедряването на катализатора, действително измерените емисии N_2O след монтажа на катализатора и изчислените стойности за емисиите N_2O след м. септември 2005 г. без наличието на катализатор.



Фиг. 2.1. Емисии N_2O t/y за периода 2000 г. – 2014 г. с и без наличие на вторичен декомпозиращ катализатор

Въпреки че постигнатата редукция на емисиите зависи от количеството на произведената азотна киселина за година, анализът на данните показва, че емисиите на N_2O са намалени от 1875 t през 2000 г. (годишно количество произведена азотна киселина 338511 t) на 508 t през 2011 г. (годишно производство на азотна киселина 337597 t), което означава обща редукция на емисиите N_2O почти 73 %.

2.3. Изследване ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор и определяне на факторите, които влияят върху неговия редуционен потенциал

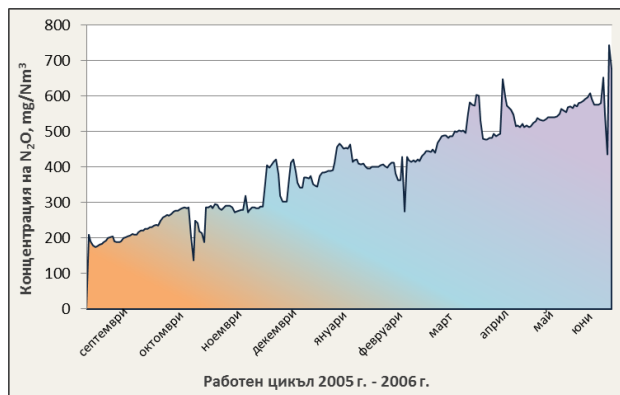
Инсталацията за производство на азотна киселина се експлоатира в режим на непрекъснат производствен процес с цикличен характер. Един работен цикъл (кампания) е периодът на експлоатация, започващ с инсталиране на нов пакет платинови катализаторни мрежи и приключващ с планово спиране на инсталацията за неговата подмяна с цел възстановяване на загубите от платина по време на производствения процес в резултат на високите температури в реактора. Продължителността на един работен цикъл обикновено варира между 8–10 календарни месеца (30–40 седмици), последвани от 2–4 месечен престой за подмяна на платиновите катализаторни мрежи.

В рамките на настоящото изследване е анализирана ефективността на каталитичната редукция на емисиите N_2O . Анализът е извършен въз основа на данни от мониторинга, провеждан в продължение на 10 работни цикъла – от внедряването на вторичния декомпозиращ катализатор през м. септември 2005 г. до последната осъществявана подмяна на платиновите катализаторни мрежи през м. юли 2015 г. Емисиите на N_2O са измервани под формата на средноденонощни концентрации на N_2O в mg/Nm^3 по работни цикли за периода на наблюдение.

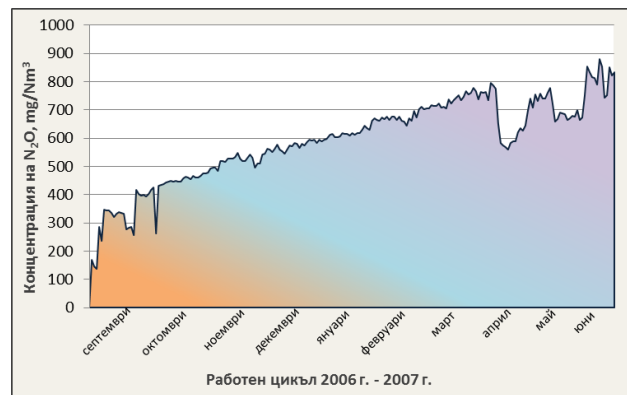
Отделните работни цикли имат различна продължителност в зависимост от програмата за производство и продължителността на периодите за ремонт. Най-краткотраен е работният цикъл 2008 г. – 2009 г. (163) дни, а най-продължителен е последният работен цикъл 2014 г. – 2015 г. (337 дни). За всеки от наблюдаваните

работни цикли е характерна тенденция на постепенно увеличаване на емисиите N_2O с течение на времето. Причина за това е фактът, че по време на реакцията на окисление на амоняк се осъществява унос на част от платината от катализатора поради високите температури в реактора. Загубата на платина води до намаляване ефективността на платиновия катализатор с течение на времето и до увеличаване образуването на N_2O по време на работния цикъл. Дори и при наличието на вторичен декомпозиращ катализатор, увеличеното количество на N_2O в процеса на окисление на амоняк се отразява в увеличаване на емисиите на този замърсител в състава на отпадъчния газ. Тенденцията за нарастване на емисионните нива с всеки изминал работен цикъл свидетелства за изчерпване на редуцирания потенциал на вторичния катализатор. Намалената способност на вторичния катализатор да разгражда N_2O след продължително функциониране се дължи на пасивиране на активния повърхностен слой от ценни метали. Свидетелство за изчерпване на редуцирания потенциал на вторичния катализатор е регистрирането на концентрации на N_2O над 1000 mg/Nm^3 , които са характерни за състава на отпадъчния газ от инсталацията за производство на азотна киселина в отсъствието на декомпозиращ катализатор.

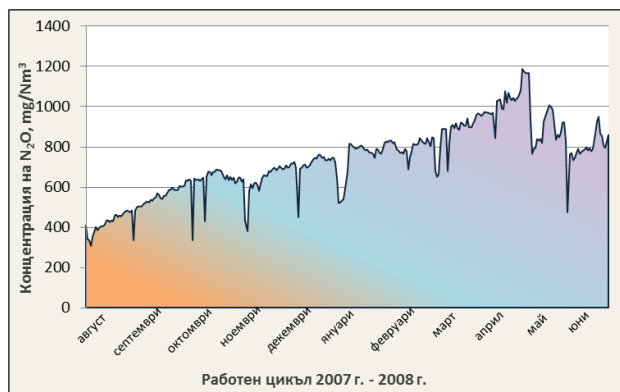
Фигури 2.2 – 2.11 представят изменението на средноденонощните концентрации на N_2O в хода на всеки работен цикъл от периода на наблюдение.



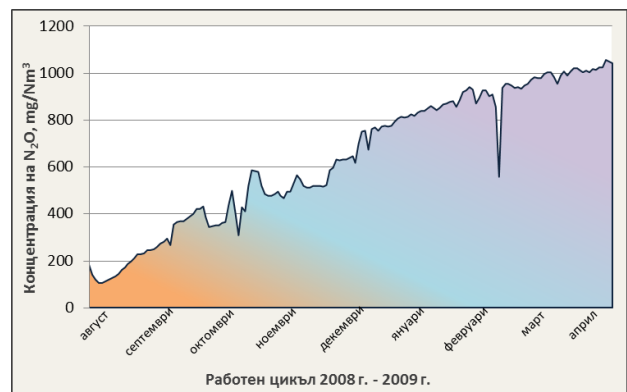
Фиг. 2.2. Средноденонощни концентрации на N_2O за работен цикъл 2005 г. - 2006 г.



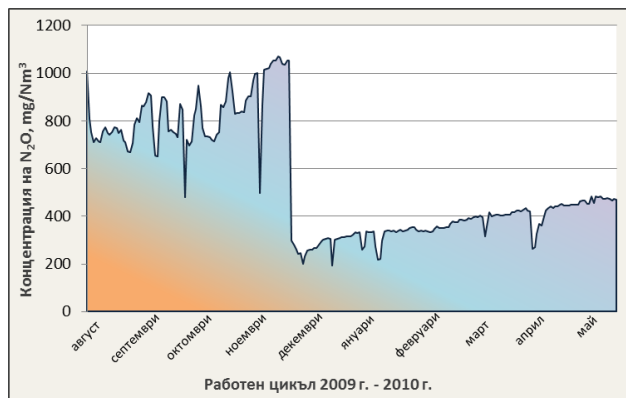
Фиг. 2.3. Средноденонощни концентрации на N_2O за работен цикъл 2006 г. - 2007 г.



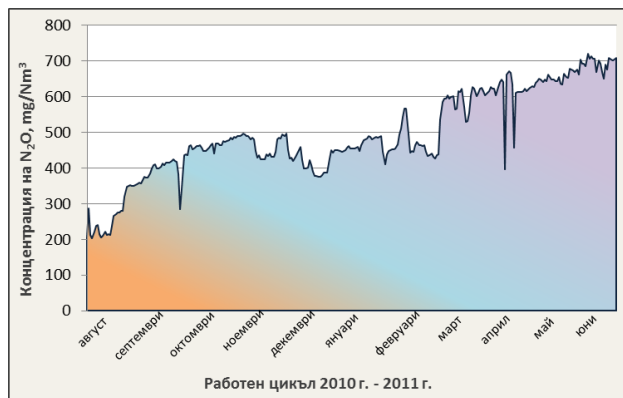
Фиг. 2.4. Средноденонощни концентрации на N_2O за работен цикъл 2007 г. - 2008 г.



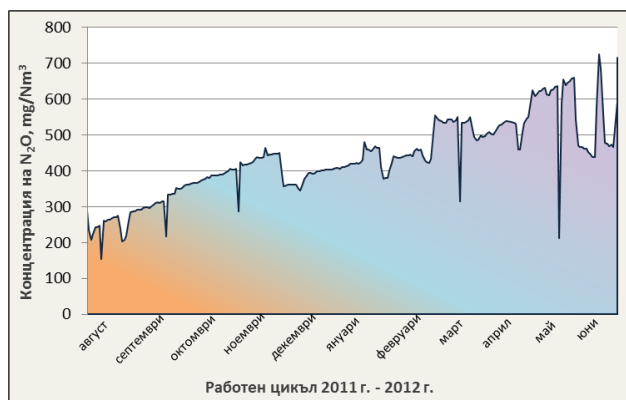
Фиг. 2.5. Средноденонощни концентрации на N_2O за работен цикъл 2008 г. - 2009 г.



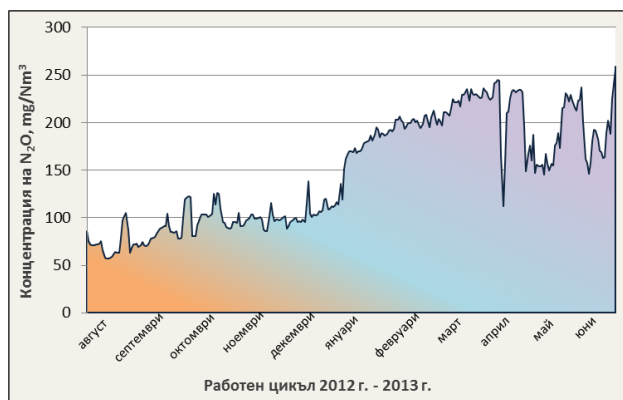
Фиг. 2.6. Средноденонощни концентрации на N₂O за работен цикъл 2009 г. - 2010 г.



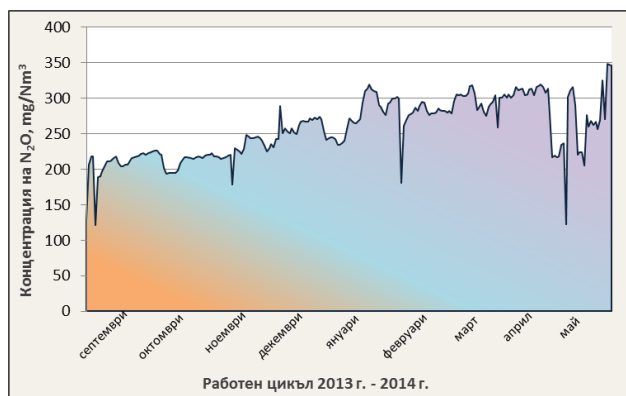
Фиг. 2.7. Средноденонощни концентрации на N₂O за работен цикъл 2010 г. - 2011 г.



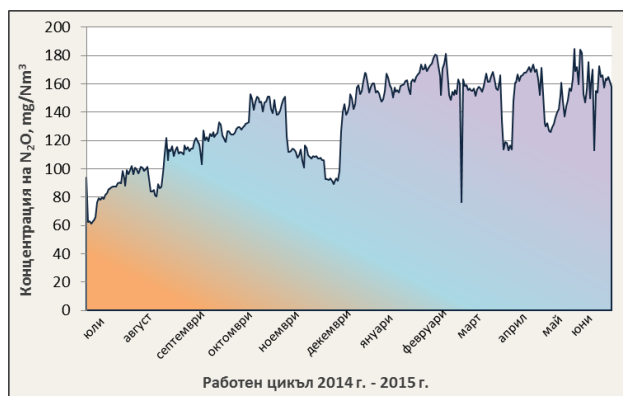
Фиг. 2.8. Средноденонощни концентрации на N₂O за работен цикъл 2011 г. - 2012 г.



Фиг. 2.9. Средноденонощни концентрации на N₂O за работен цикъл 2012 г. - 2013 г.



Фиг. 2.10. Средноденонощни концентрации на N₂O за работен цикъл 2013 г. - 2014 г.



Фиг. 2.11. Средноденонощни концентрации на N₂O за работен цикъл 2014 г. - 2015 г.

Резултатите от извършения анализ на поведението на вторичния декомпозиращ катализатор в продължение на 10 работни цикъла показват, че степента на постигнатата редуция на емисиите N₂O зависи основно от редуцирания потенциал на катализатора. В хода на изследването са дефинирани

следните фактори, оказващи влияние върху способността на катализатора да разгражда N_2O :

➤ Продължителността на пробег. С течение на времето редуцираният потенциал на вторичния катализатор намалява в условията на продължително функциониране поради пасивиране на активния слой от ценни метали върху повърхността на керамичните пелети. Резултатите от извършеното изследване показват, че от първоначалното монтиране на вторичния декомпозиращ катализатор през м. септември 2005 г. до първата осъществена подмяна през м. декември 2009 г. общият пробег (общият брой на отработените дни) на катализатора е 1015 дни. За този период е регистрирано почти 5-кратно нарастване на средноденонощните концентрации на N_2O до стойности над 1000 mg/Nm^3 , което е индикатор за изчерпване на редуцирания потенциал на катализатора. След осъществената пълна подмяна на катализатора през м. декември 2009 г. до следващата подмяна през м. август 2012 г. пробегът на катализатора е 698 дни, в рамките на които средноденонощните концентрации на N_2O нарастват 3,5 пъти до стойности от порядъка на 700 mg/Nm^3 .

➤ Производственият капацитет и технологичните условия на процеса за производство на азотна киселина. Количеството на емисиите N_2O се определя от производственото натоварване на инсталацията, тъй като N_2O се формира като нежелан продукт при окисление на амоняк в реакторите. В този смисъл работа на инсталацията в режим на високо натоварване неминуемо води до образуване и отделяне на по-голямо количество емисии N_2O . Върху формирането на N_2O оказват влияние специфичните параметри на процеса на окисление на амоняк: функционална активност на платиновия катализатор, налягане и температура в реактора, съотношение амоняк/въздух, време на престой в реактора и др. Деактивиране на платиновия катализатор (от замърсен въздух или амоняк), както и загубите на платина в хода на работния цикъл водят до увеличаване образуването на N_2O . Неблагоприятни условия в реактора (като недостатъчно смесване на амоняк с въздух или неравномерно разпределение на газовата смес върху платиновия катализатор) могат да намалят добива на NO и да благоприятстват образуването на по-голямо количество N_2O . В допълнение по-висок добив на NO се постига при ниско налягане и оптимална температура $750\text{--}900^\circ\text{C}$. Удълженият период на престой на газовата смес в реактора при висока температура благоприятства разлагането на N_2O и подобрява ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор. Прилагането на мерки за оптимизиране процеса на окисление на амоняк (първични мерки за редукция) може да доведе до постигане на оптимален добив на NO и минимизиране образуването на N_2O като нежелан страничен продукт, както и до повишаване ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор.

➤ Дебелината на вторичния катализаторен слой. Резултатите от извършеното изследване показват, че след осъществената реконструкция на реакторите през м. август 2012 г. и увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой над 2 пъти до 60 mm е постигната значителна редукция на емисиите N_2O . Средноденонощните концентрации на N_2O намаляват над 7 пъти в началото на работен цикъл 2012 г. – 2013 г. спрямо измерените стойности в края на предходния, а средната концентрация за работен цикъл 2012 г. – 2013 г. намалява

почти 3 пъти спрямо стойността за предходния работен цикъл. Увеличаването дебелината на вторичния катализаторен слой 2 пъти води до 2,6 пъти по-ниски средни концентрации на N_2O , което води до повишаване ефективността на постигнатата каталитична редукция.

2.4. Изводи

1. Внедряването на вторичен декомпозиращ катализатор, разграждащ N_2O до кислород и азот, представлява ефективна вторична мярка за редукция на емисиите N_2O – в инсталацията (обект на настоящото изследване) е постигната обща редукция на емисиите N_2O приблизително 73 %.

2. Извършеното изследване на поведението на декомпозиращия катализатор в продължение на 10 работни цикъла показва, че степента на постигнатата каталитична редукция се определя непосредствено от редуционния потенциал на катализатора, т.е. от неговата способност ефективно да разгражда N_2O . Върху редуционния потенциал на декомпозиращия катализатор оказват влияние продължителността на периода на функционална активност, специфичните особености на технологичния режим на производство и дебелината на вторичния катализаторен слой.

3. Намалената способност на вторичния катализатор да разгражда N_2O след продължително функциониране се дължи на пасивиране на повърхностния активен слой от ценни метали. Резултатите от настоящото изследване сочат, че при средна продължителност на един работен цикъл между 200 и 300 дни се наблюдава изчерпване на редуционния потенциал на вторичния декомпозиращ катализатор в рамките на 3 работни цикъла.

4. В хода на изследването е установено, че влияние върху функционалната ефективност на вторичния катализатор оказват и технологичните параметри на производствения процес. Прилагането на мерки за оптимизиране процеса на окисление на амоняк (първични мерки за редукция) може да доведе до минимизиране образуването на N_2O и до повишаване ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор. При експлоатация на производствената инсталация в режим на намалено натоварване, се наблюдава удължаване на периода, за който се изчерпва редуционният потенциал на катализатора.

5. Резултатите от извършеното изследване показват, че увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой 2 пъти води до 2,6 пъти по-ниски средни концентрации на N_2O , и съответно до повишаване ефективността на постигнатата каталитична редукция.

6. Анализът на данните от мониторинга на концентрациите на N_2O в отпадъчния газ и количеството на отделяните емисии N_2O позволява да се прогнозира продължителността на функционална ефективност на вторичния декомпозиращ катализатор и да се планира необходимостта от неговата подмяна.

7. Извеждането на зависимост между дебелината на вторичния катализаторен слой и постигнатите нива на редукция на емисиите N_2O може да се използва за планиране на модификации в съществуващи инсталации за производство на азотна киселина с цел намаляване емисиите на N_2O и постигане на поетите количествени

ангажменти за редуция на емисиите на парникови газове на национално и европейско ниво.

Глава 3. ДИСПЕРСИОННО МОДЕЛИРАНЕ НА ЕМИСИИТЕ N₂O ОТ ИНСТАЛАЦИЯ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА АЗОТНА КИСЕЛИНА

3.1.Методика и условия на дисперсионното моделиране

По данни от Европейската агенция по околна среда, към момента няма разработен специфичен софтуерен продукт за моделиране разпространението на емисиите N₂O. Анализирани са възможностите за адаптиране на практически утвърден софтуерен продукт за целите на моделиране разпространението на емисии N₂O от организиран източник и оценка на разсейването за различни по продължителност периоди. Избран е софтуерният пакет BREEZE AERMOD/ISC на американската компания Trinity Consultants Inc.

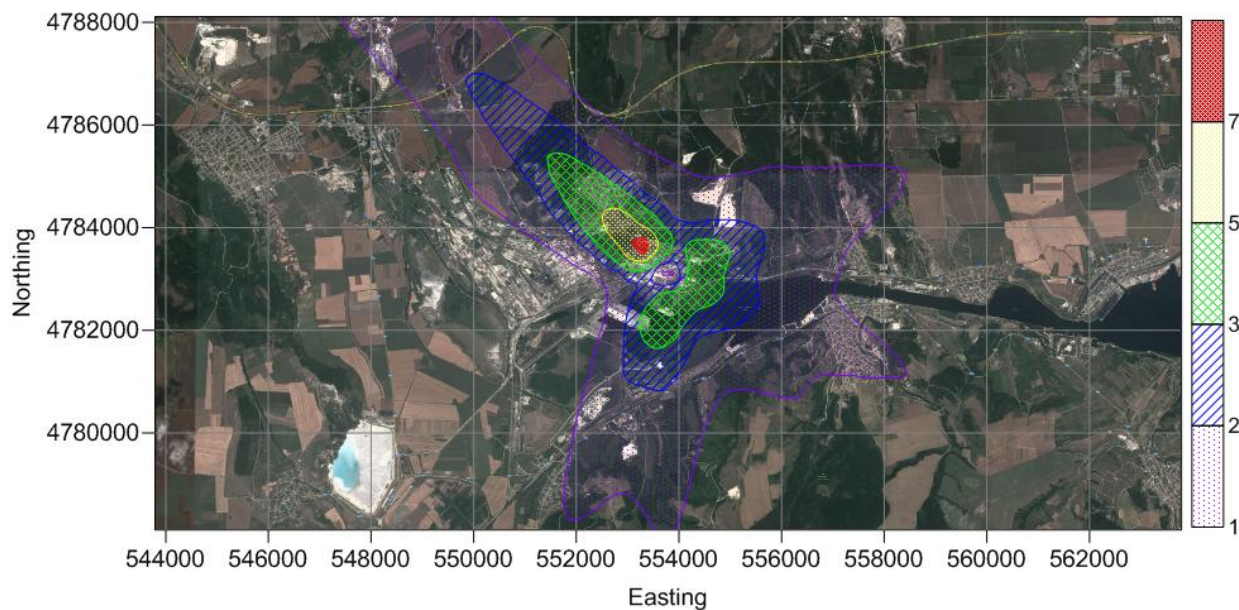
Извършено е дисперсионно моделиране и компютърна симулация на разпространението на емисиите N₂O от инсталацията за производство на азотна киселина. За дефиниране на изследвания период, са избрани две години - 2005 г., до която в инсталацията за производство на азотна киселина няма внедрени мерки за редуция на емисиите N₂O и 2012 г., когато редуцията се осъществява посредством декомпозиращ катализатор. Извършено е моделиране на разсейването на емисиите N₂O при два основни сценария. Единият сценарий разглежда разпространението на емисиите N₂O при наличие на функциониращ декомпозиращ катализатор в инсталацията за производство на азотна киселина, а другият отчита дисперсията на емисиите N₂O в отсъствие на внедрени мерки за редуция. С цел да се сведе до минимум изкривяването на резултатите вследствие вариации на метеорологичните условия, при обработката на данните са разгледани различни варианти на двата основни сценария. Вариантите при сценария с наличие на декомпозиращ катализатор са разработени с използване на почасов емисионен файл за емисиите N₂O през 2012 г. и метеорологични файлове, съответно за 2005 и 2012 години. Вариантите без наличие на внедрена техника за редуция на емисиите N₂O са разработени с данни от еднократно измерване на емисиите N₂O преди монтажа на вторичния декомпозиращ катализатор през 2005 г. и с метеорологични файлове за 2005 и 2012 години. Изчислени са средногодишни, средночасови, средни 8-часови и средноденонощни концентрации на N₂O в приземния слой на атмосферата за всеки от разработените четири варианта.

3.2. Резултати от дисперсионното моделиране на емисиите N₂O

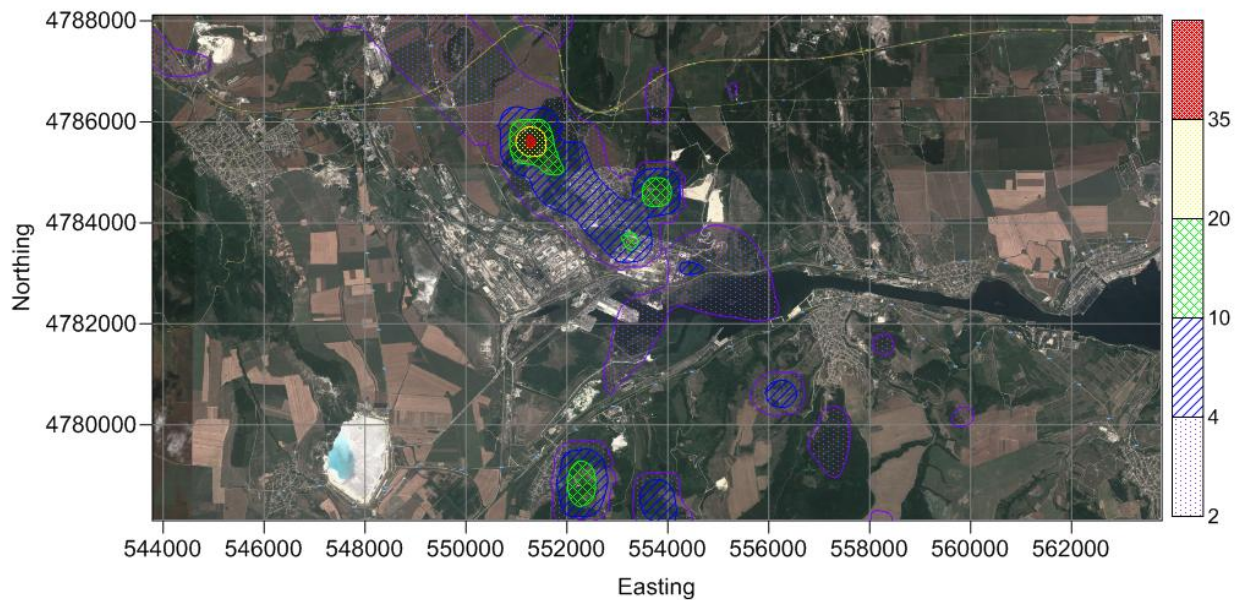
Максималните средногодишни концентрации на N₂O в приземния слой на атмосферата силно се влияят от метеорологичните условия. Тези условия през 2012 г. са по-неблагоприятни за разсейване на N₂O, поради което са регистрирани стойности, повече от четири пъти по-високи в сравнение с максималните концентрации, получени с метеорологичните условия през 2005 г., при заложили еднакви емисионни параметри за двете години. За варианта без наличие на вторичен катализатор с използване на метеорологични данни за 2005 г., средногодишната концентрация на N₂O в атмосферния въздух е 8,93 µg/m³, докато при варианта с

наличие на вторичен катализатор и метеорологични данни за същата година средногодишната концентрация е $2,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$, т.е. над 4 пъти по-ниска. Аналогично при варианта с наличие на вторичен катализатор и използване на метеорологични данни за 2012 г., средногодишната концентрация на N_2O в атмосферния въздух е $9,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$, което е над 5 пъти по-ниско от средногодишната концентрация на N_2O при варианта без наличие на вторичен катализатор и метеорологични данни за 2012 г. – $48,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$. При сравнението на вариантите с и без наличие на вторичен катализатор с използването на метеорологични данни за 2005 г., е изчислена редукция на концентрацията на N_2O 76,4 %, а при сравнение на двата варианта с използване на метеорологични данни за 2012 г., нивото на редукция е 80,2 %.

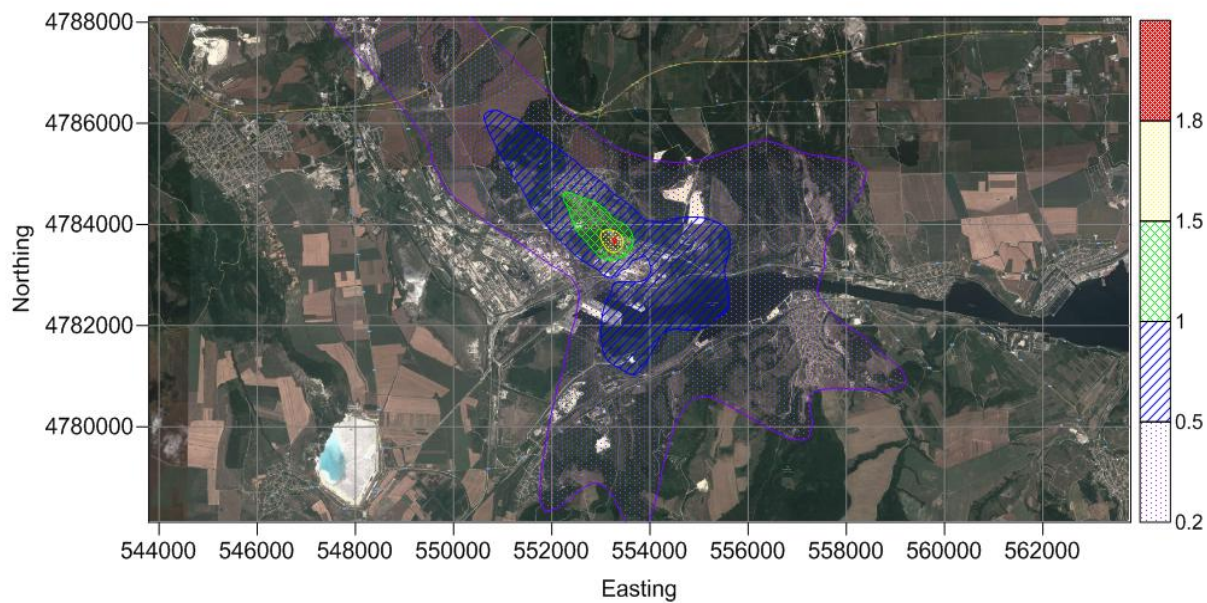
На Фиг.3.1 – 3.4 са представени контурите на средногодишната концентрацията на N_2O ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) в приземния атмосферен слой за всички разработвани варианти.



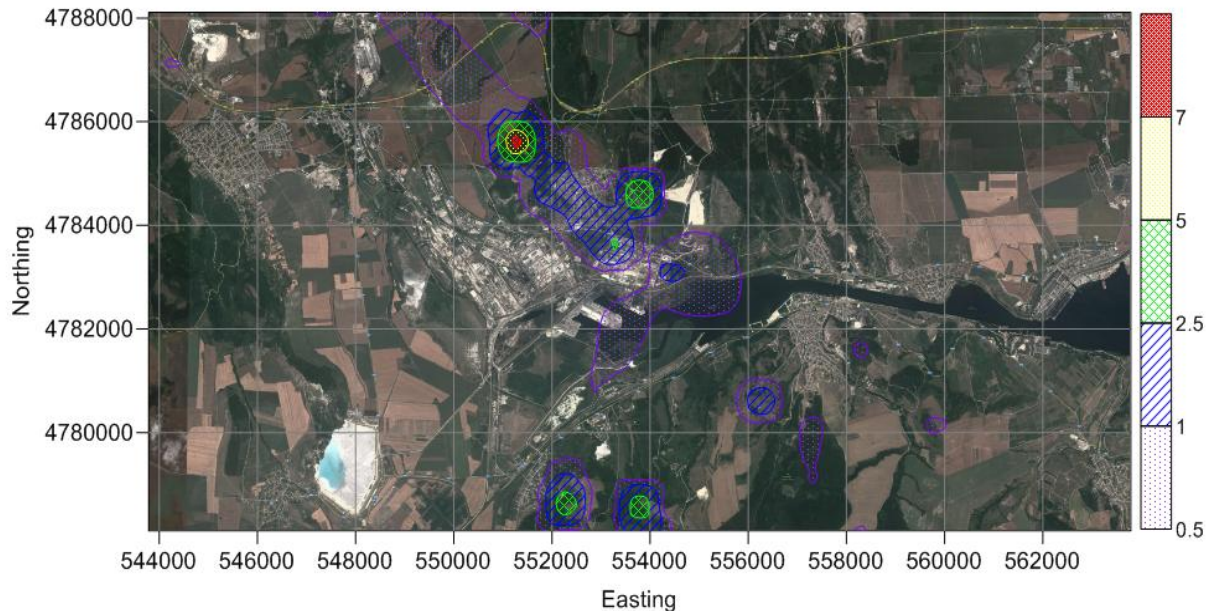
Фиг. 3.1. Средногодишна концентрация на N_2O ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) в атмосферния въздух при вариант без наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2005 г.



Фиг. 3.2. Средногодишна концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант без наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2012 г.



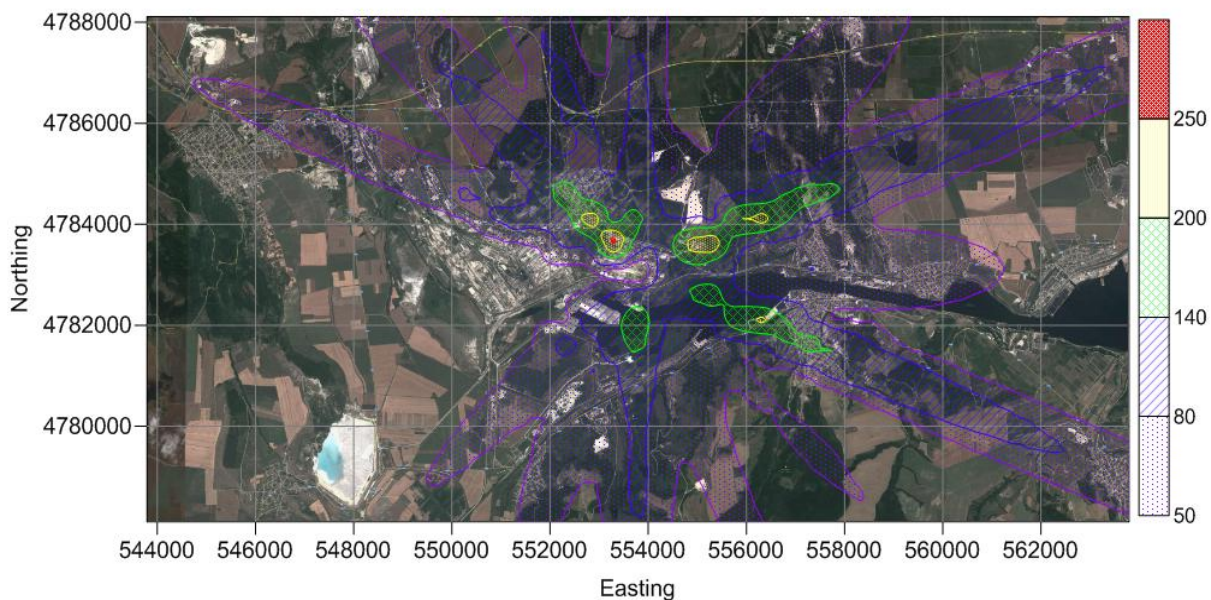
Фиг. 3.3. Средногодишна концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант с наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2005 г.



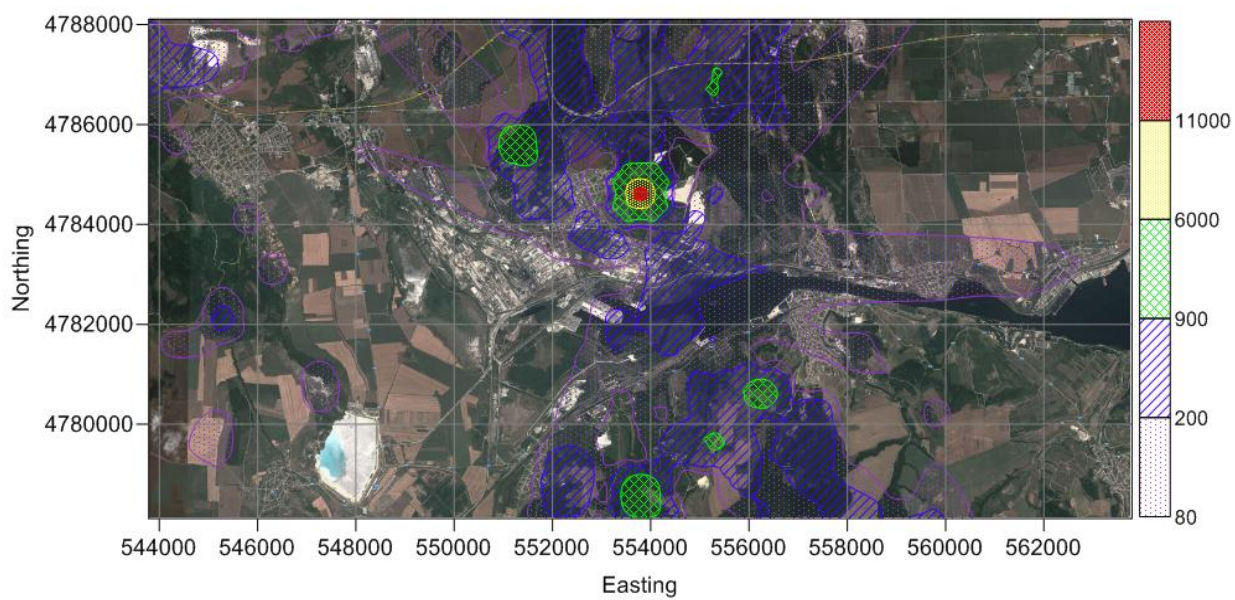
Фиг. 3.4. Средногодишна концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант с наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2012 г.

Налице е значително намаление и на средночасовата концентрация на N_2O в атмосферния въздух след монтиране на вторичния декомпозиращ катализатор. При разработването на варианта без наличие на вторичен катализатор с използване на метеорологични данни за 2005 г., средночасовата концентрация на N_2O в атмосферния въздух е $301,96 \mu g/m^3$, докато при варианта с наличие на вторичен катализатор и метеорологични данни за същата година средночасовата концентрация на N_2O е $117,69 \mu g/m^3$, т.е. над 2,5 пъти по-ниска. За варианта без наличие на вторичен катализатор с използване на метеорологични данни за 2012 г., средночасовата концентрация на N_2O в атмосферния въздух е $16705,49 \mu g/m^3$, докато при варианта с наличие на вторичен катализатор и метеорологични данни за същата година средночасовата концентрация на N_2O е $3126,85 \mu g/m^3$, което представлява над 81% спад на нивата на N_2O .

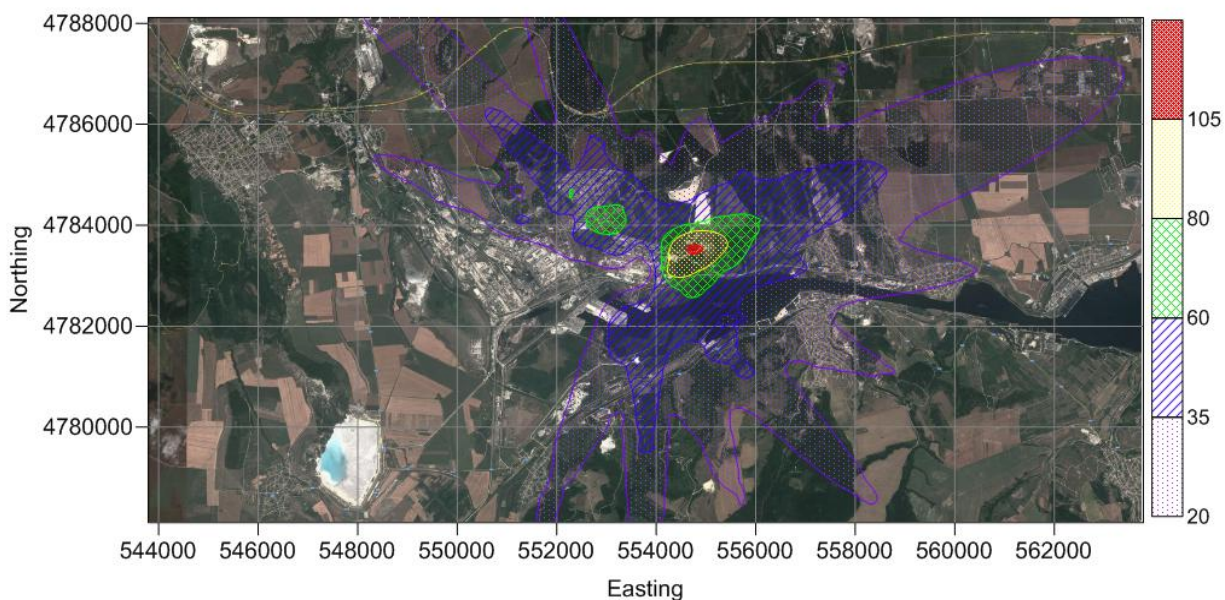
На Фиг.3.5 – 3.8 са представени контурите на средночасовата концентрация на N_2O в приземния слой на атмосферата.



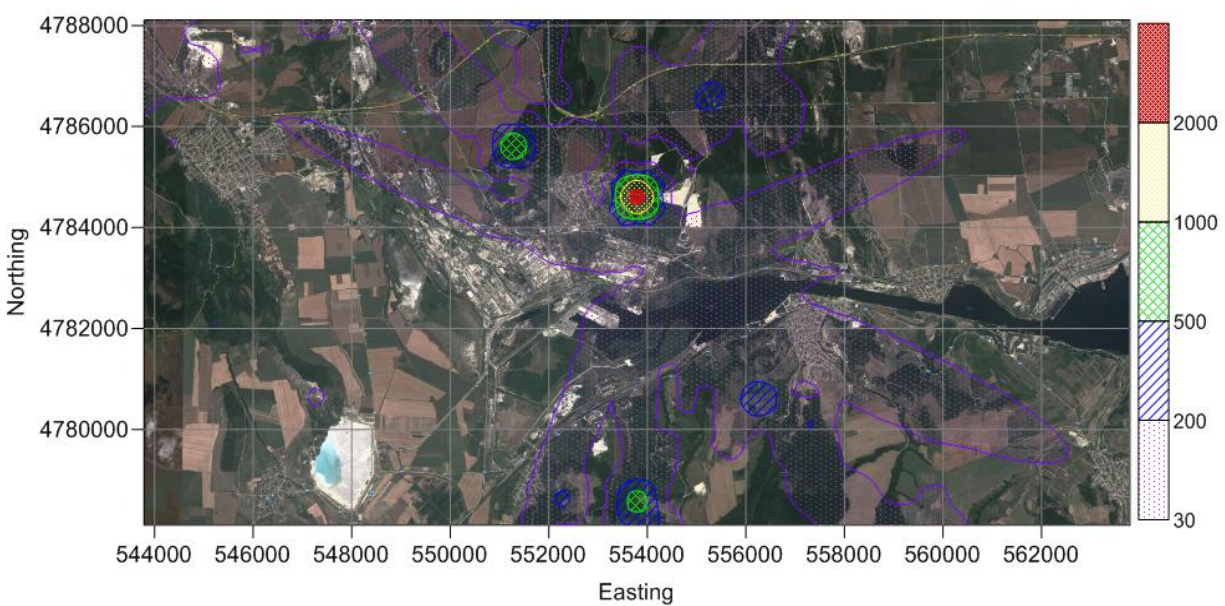
Фиг. 3.5. Средночасова концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант без наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2005 г.



Фиг. 3.6. Средночасова концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант без наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2012 г.



Фиг. 3.7. Средночасова концентрация на N_2O ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) в атмосферния въздух при вариант с наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2005 г.



Фиг. 3.8. Средночасова концентрация на N_2O ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) в атмосферния въздух при вариант с наличие на вторичен катализатор с метеорологични данни за 2012 г.

Освен намаляване на концентрацията, след монтажа на вторичния декомпозиращ катализатор се наблюдава също и намаляване обхвата на териториалното разпространение на N_2O в приземния слой на атмосферата. При

моделиране на средногодишната концентрация на N_2O в атмосферния въздух, концентрации със стойност до $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ са регистрирани на площ над 20 km^2 за варианта без наличие на декомпозиращ катализатор, докато при разработване на варианта с наличие на катализатор, концентрации на N_2O до $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ са регистрирани на незначителна площ, непосредствено около източника на емисии. Средночасовата концентрация със стойност $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ обхваща площ около 29 km^2 при варианта без наличие на вторичен катализатор и само около 2 km^2 при варианта с наличие на катализатор.

3.3. Изводи

1. Към момента няма разработен специфичен софтуерен продукт за моделиране разпространението на емисиите N_2O . В хода на изследването за пръв път е използван софтуерен пакет BREEZEAEROMOD/ISC за разработване на дисперсионни модели на разпространението на емисии N_2O от инсталацията за производство на азотна киселина. Моделът отчита топографията на района и дава възможност за оценка на разсейването за различни по продължителност периоди, като се вземе предвид изменението на метеорологичните условия за всеки час от избрания период на моделиране.

2. При моделирането са разгледани два основни сценария - с и без наличие на вторичен декомпозиращ катализатор. За максимално достоверно отчитане на метеорологичната обстановка в района, всеки сценарий е моделиран с използване на валидирани метеорологични данни за две различни години – 2005 г. и 2012 г. За всеки от разработените 4 варианта са изчислени средногодишни, средночасови, средни 8-часови и средноденонощни концентрации на N_2O .

3. Анализът на резултатите от извършеното моделиране показва значително намаляване на концентрациите на N_2O в приземния слой на атмосферата след внедряването на вторичния декомпозиращ катализатор в инсталацията за производство на азотна киселина – до 81 % редукция на средночасовите концентрации и до 80 % редукция на средногодишните концентрации за разработените варианти в зависимост от конкретните метеорологични условия.

4. Освен намаляване на концентрациите, се наблюдава също и намаляване обхвата на териториалното разпространение на N_2O в приземния слой на атмосферата.

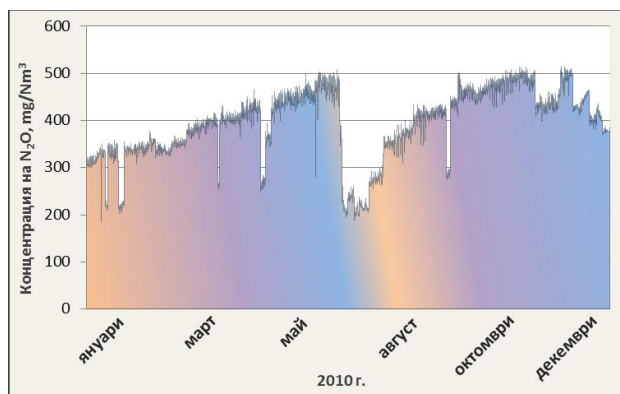
5. Такъв род моделиране се извършва за пръв път в България. Резултатите от моделирането доказват, че прилагането на високотемпературна каталитична редукция на N_2O при производството на азотна киселина има благоприятно въздействие върху качеството на атмосферния въздух в района на източника.

6. Може да се твърди, че инсталации за производство на азотна киселина със сходни параметри на обекта на изследване могат да се ситуират в непосредствена близост до населени места, без да оказват неблагоприятно въздействие върху качеството на въздуха в района, като при извършването на оценка се взема под внимание конкретната топографска характеристика и възможния кумулативен ефект с други налични източници на замърсяване на атмосферния въздух.

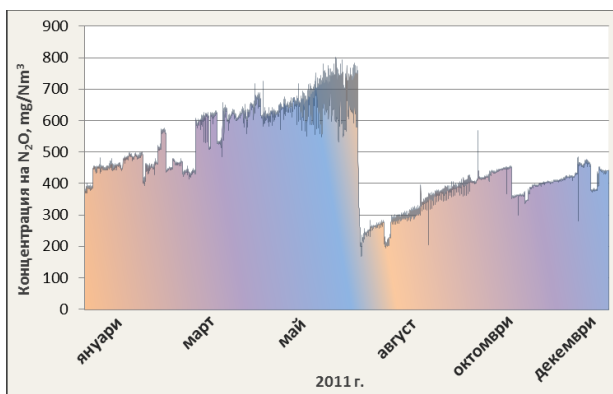
Глава 4. ПРОГНОЗНО МОДЕЛИРАНЕ НА РАЗПРОСТРАНЕНИЕТО НА ЕМИСИИТЕ N₂O СЛЕД УВЕЛИЧАВАНЕ ЕФЕКТИВНОСТТА НА КАТАЛИТИЧНАТА РЕДУКЦИЯ

4.1. Анализ на ефекта от увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой върху каталитичната редукция на емисиите N₂O

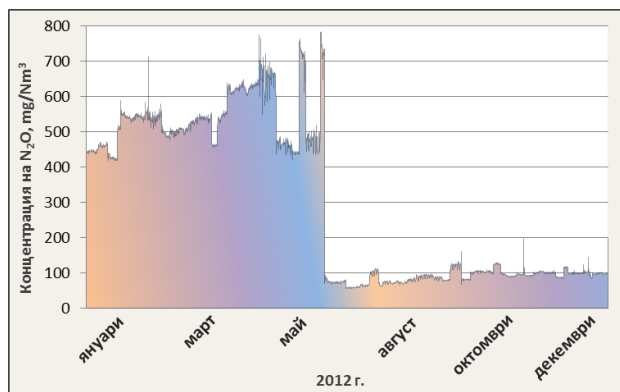
С цел определяне на ефекта от увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой върху постигнатата каталитична редукция на емисиите N₂O, е извършен сравнителен анализ на резултатите от непрекъснат мониторинг на емисиите N₂O от инсталацията за производство на азотна киселина преди и след извършване на реконструкция на реакторите през м. август 2012 г. и увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой. Обхванат е 5-годишен период на наблюдение – от 2010 г. до 2014 г., като данните за периода януари 2010 г. – юли 2012 г. отразяват емисиите N₂O при наличие на вторичен декомпозиращ катализатор с дебелина на слоя 28 mm, а данните за периода август 2012 г. – декември 2014 г. показват нивата на N₂O след извършване на реконструкцията и увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой над 2 пъти (60 mm). Нивата на емисиите N₂O за периода на наблюдение 2010 г. – 2014 г. (средночасови концентрации на N₂O в отпадъчните газове от инсталацията за производство на азотна киселина, mg/Nm³) са представени на Фиг. 4.1 – 4.5.



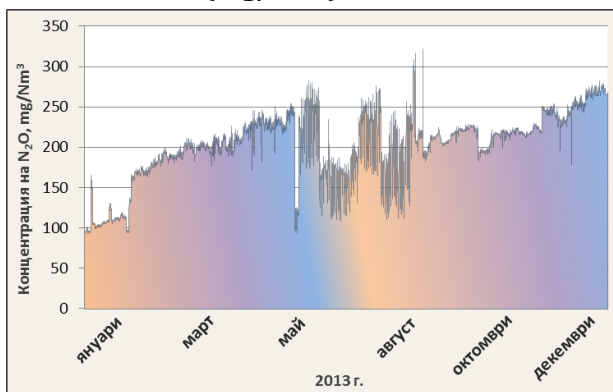
Фиг. 4.1. Средночасови концентрации на N₂O (mg/Nm³) за 2010 г.



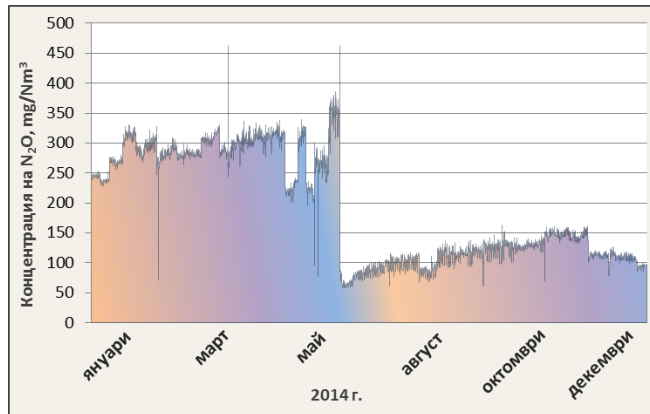
Фиг. 4.2. Средночасови концентрации на N₂O (mg/Nm³) за 2011 г.



Фиг. 4.3. Средночасови концентрации на N₂O (mg/Nm³) за 2012 г.



Фиг. 4.4. Средночасови концентрации на N₂O (mg/Nm³) за 2013 г.

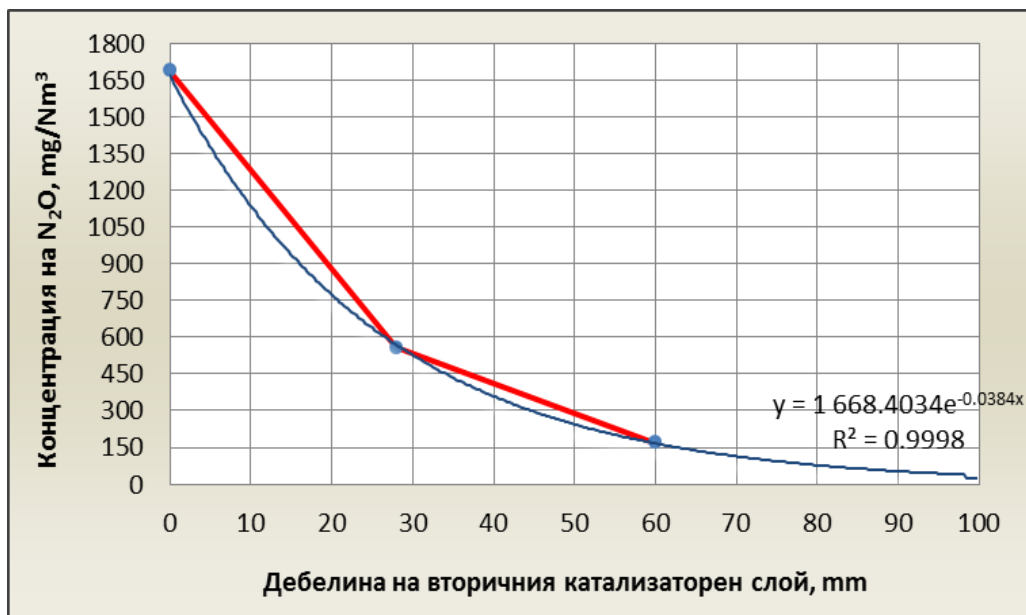


Фиг. 4.5. Средночасови концентрации на N₂O (mg/Nm³) за 2013 г.

Средночасовата концентрация на N₂O за периода януари 2010 г. – юни 2012 г. при дебелина на катализаторния слой 28 mm е 451,83 mg/Nm³, а за периода август 2012 г. – декември 2014 г. при дебелина на катализаторния слой 60 mm е 175,70 mg/Nm³. С увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой 2 пъти, концентрациите на N₂O са 2,5 пъти по-ниски, което води до повишаване ефективността на постигнатата каталитична редукция.

4.2. Изготвяне на прогноза за редукция на емисиите N₂O при увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm

За изчисляване прогнозните концентрации на N₂O след увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm, е извършен сравнителен анализ на данни от измервания на концентрациите на N₂O в отсъствието на вторичен декомпозиращ катализатор и при дебелина на вторичния катализаторен слой 28 mm и 60 mm. С оглед съпоставимост на резултатите, определяща роля при избора на стойности за сравнителен анализ имат данните от извършените единични измервания на концентрациите на N₂O преди внедряването на вторичния катализатор. Измерванията са извършени през м. март 2005 г. и дават информация за емисиите N₂O в 205^{ия} ден от работен цикъл 2004 г. – 2005 г., поради което за сравнителни стойности са избрани средноденонощните концентрации на N₂O в 205^{ия} ден на работните цикли след внедряването на вторичния катализатор. Зависимостта между средноденонощните концентрации на N₂O в 205^{ия} ден на работния цикъл и дебелината на вторичния катализаторен слой е представена на Фиг. 4.6.



Фиг. 4.6. Тренд на средноденонощните концентрации на N₂O в 205^{ия} ден от работния цикъл в зависимост от дебелината на вторичния катализаторен слой

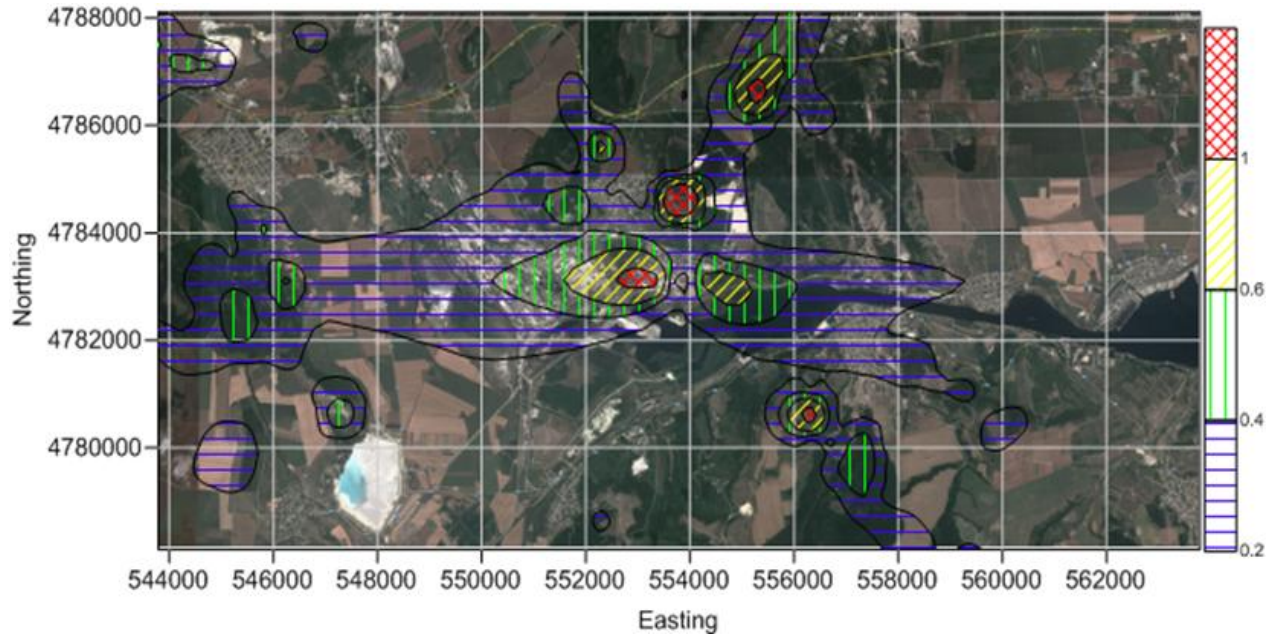
Сравнени са изчислените въз основа на изведената експоненциална зависимост стойности и действително измерените средноденонощни концентрации на N₂O в 205^{ия} ден на работните цикли при различна дебелина на вторичния катализаторен слой. Резултатите показват, че отклонението на изчислените от измерените стойности е минимално, поради което прогнозната концентрация на N₂O при дебелина на вторичния катализаторен слой 90 mm е приета за достоверна. Изчислен е коефициент на редукция (0,315), въз основа на който е разработен прогнозен файл за емисиите N₂O при увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm.

4.3. Прогнозно моделиране на разпространението на емисиите N₂O след увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm

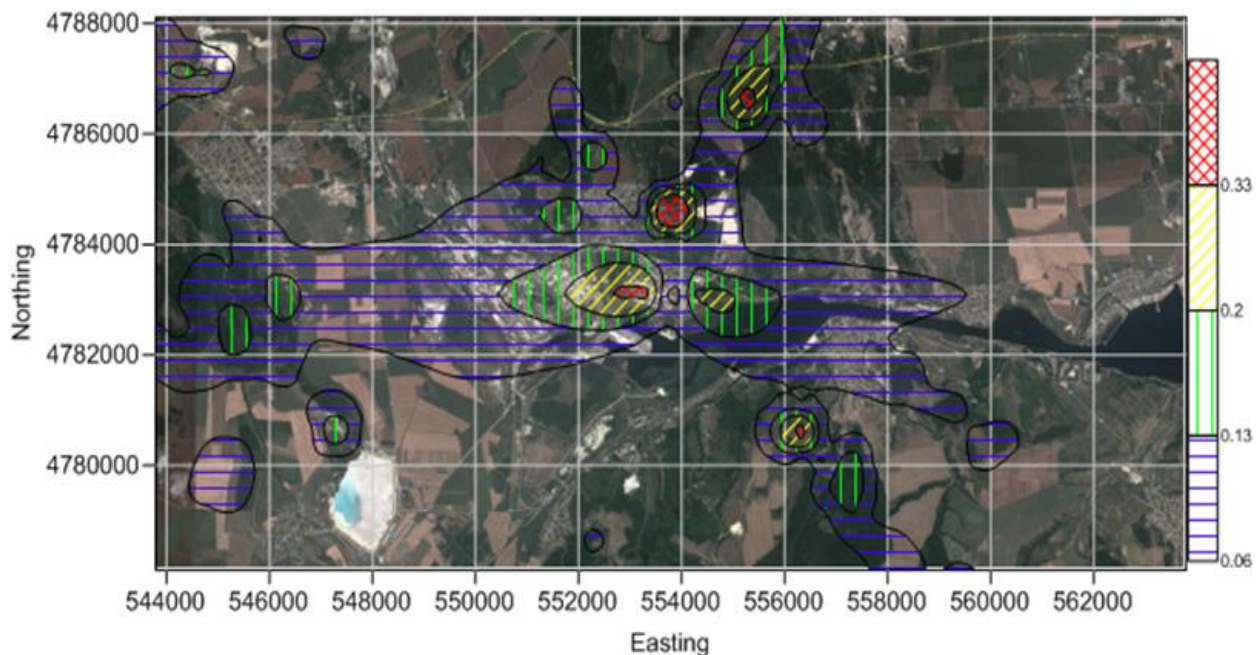
След определяне прогнозното ниво на допълнителна редукция на N₂O вследствие планирано увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm, е извършено дисперсионно моделиране и компютърна симулация на разпространението на емисиите N₂O с цел прогнозно определяне непосредственото въздействие върху качеството на атмосферния въздух в района на източника. Отново е използван утвърденият в световната практика софтуерен пакет за дисперсионно моделиране BREEZE AERMOD, който отчита топографията на района. При обработката на данните, са разгледани два основни сценария. Единият сценарий разглежда разпространението на емисиите N₂O от инсталацията за производство на азотна киселина при дебелина на вторичния катализаторен слой 60 mm, а другият прогнозира дисперсията на емисиите N₂O при планирано увеличаване дебелината на катализаторния слой до 90 mm. Сценарият с дебелина на вторичния декомпозиращ катализатор 60 mm е разработен с използване на почасов емисионен файл за емисиите N₂O през 2013 г. и метеорологичен файл за същата година.

Сценарият с планираното увеличение на дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm разработен с използване на прогнозен почасов емисионен файл за редуцираните емисии N_2O и метеорологични данни за 2013 г. с цел съпоставимост на резултатите. Изчислени са средногодишни, средночасови, средни 8-часови и средноденонощни концентрации на N_2O в приземния слой на атмосферата при двата варианта.

На Фиг.4.7 и 4.8 са представени контурите на средногодишната концентрация на N_2O в приземния атмосферен слой за двата разглеждани варианта – съответно с дебелина на вторичния катализаторен слой 60 и 90 mm.

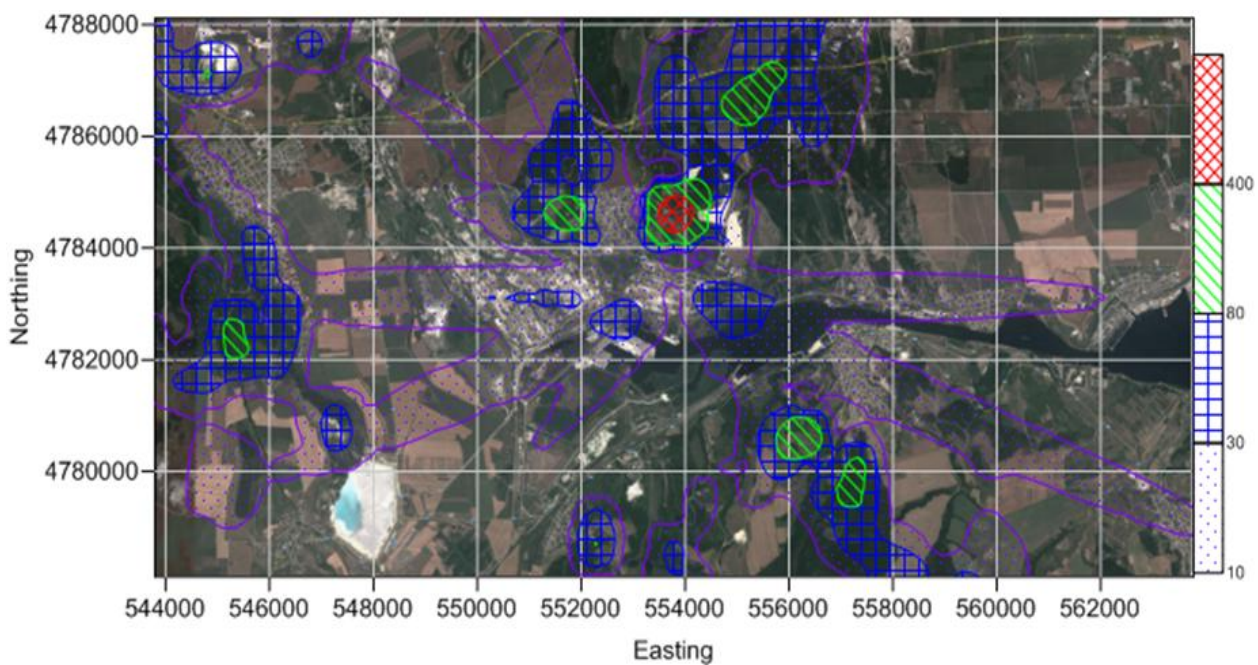


Фиг. 4.7. Средногодишна концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант с дебелина на катализаторния слой 60 mm

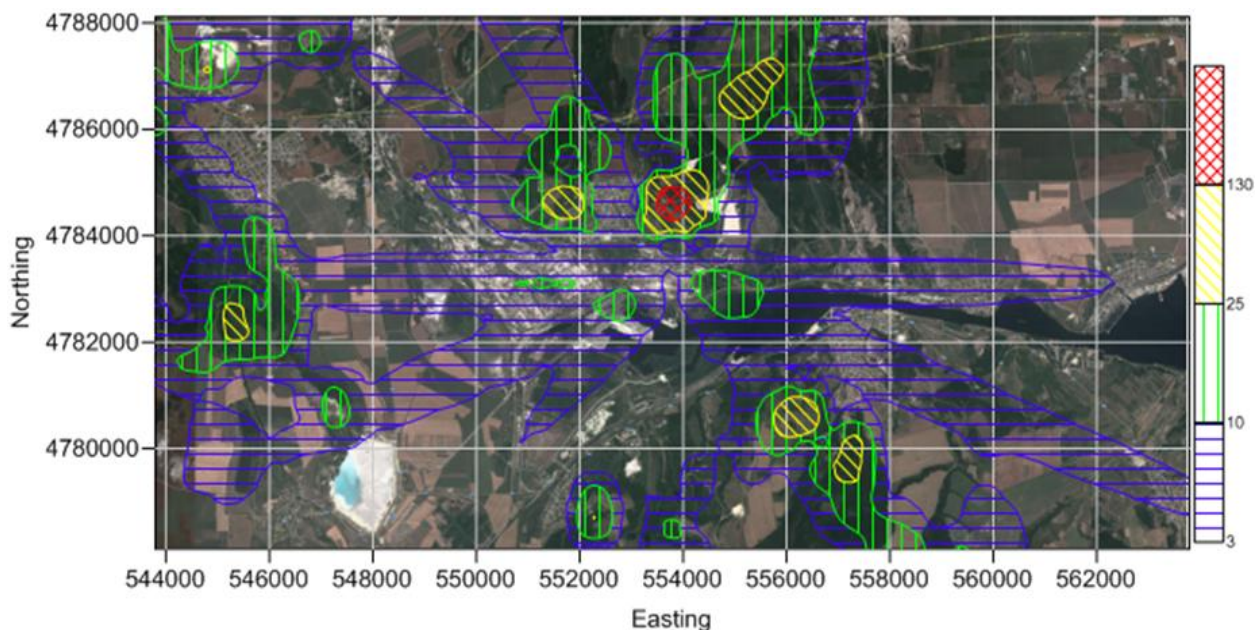


Фиг. 4.8. Средногодишна концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант с дебелина на катализаторния слой 90 mm

На Фиг.4.9 и 4.10 са представени контурите на средночасовата концентрация на N_2O в приземния слой на атмосферата.



Фиг. 4.9. Средночасова концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант с дебелина на катализаторния слой 60 mm



Фиг. 4.10. Средночасова концентрация на N_2O ($\mu g/m^3$) в атмосферния въздух при вариант с дебелина на катализаторния слой 90 mm

След планираното увеличаване на дебелината на катализаторния слой от 60 на 90 mm, средногодишната концентрация на N_2O в приземния слой на атмосферата намалява трикратно от 2,53 до 0,79 $\mu g/m^3$. По отношение на максималните 1-часови концентрации, низходящата тенденция се запазва, като прогнозното намаляване на концентрацията след увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой достига почти 69 %. Поради използването на едни и същи метеорологични данни за моделиране, логично максимумът на средночасовата концентрация на N_2O и при двата варианта се получава в един и същ рецептор, при южен вятър със скорост 2,82 m/s в 6 ч. на 02.07.2013 г.

Контурите на средногодишната концентрация на N_2O покриват еднакви площи в двата разглеждани варианта, но при сценария с планирано увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm, в засегнатите площи се прогнозира три пъти по-ниска концентрация – до 0,33 $\mu g/m^3$.

При изчисляване на средночасовите концентрации на N_2O в приземния въздушен слой, отново се установяват еднакви контури на засегнатите площи, като при варианта с увеличаване дебелината на катализаторния слой до 90 mm, прогнозната концентрация на N_2O е 130 $\mu g/m^3$ и е три пъти по-ниска от средночасовата концентрация при дебелина на катализаторния слой 60 mm.

4.4. Сравнение на прогнозни с експериментални данни за концентрациите на N_2O в атмосферния въздух

При използването на математически модели, е необходимо да се проверитяхната адекватност посредством сравняване на предсказани от модела стойности със съответните измерени стойности. Диазотният оксид N_2O , въпреки действието си на парников газ, не е дефиниран като показател, определящ качеството на атмосферния въздух. Поради тази причина, в национален мащаб се

извършва мониторинг на замърсяването на атмосферния въздух по отношение на N₂O. Резултатите от извършеното моделиране са съпоставени с експериментални данни от измервания на концентрациите на N₂O в атмосферния въздух.

4.4.1. Методика на измерванията

Тъй като в национален мащаб липсват утвърдени методики за определяне на атмосферните концентрации на N₂O, за целите на настоящото изследване са използвани общите критерии и изисквания за оценка качеството на атмосферния въздух и разполагане на пунктовете за мониторинг, посочени в Приложение № 6 към чл. 11 на Наредба № 12 от 15.07.2010 г. за норми за серен диоксид, азотен диоксид, фини прахови частици, олово, бензен, въглероден оксид и озон в атмосферния въздух (обн. ДВ бр. 58 / 2010 г.).

Пунктът за измерване концентрациите на N₂O в атмосферния въздух е определен така, че да съответства на рецептора, в който са регистрирани максимумите на средночасовата стойност на N₂O при моделирането, представено в Глава 4 на дисертационния труд.

Измерването на концентрациите на N₂O в атмосферния въздух е осъществено с преносим газанализатор G200-PACK (производител Bedfont Scientific Ltd., Великобритания), като паралелно са отчетени и основните метеорологични параметри – температура на въздуха, скорост и посока на вятъра.

4.4.2. Резултати от измерванията

От получените резултати е видно, че максимумът на средночасовата концентрация на N₂O в атмосферния въздух е 1033,17 µg/m³ и е измерен на 20.11.2015 г. в 22,00 ч. при вятър с посока юг-югозапад и скорост 2,7 m/s. Условието, при които е регистрирана тази стойност, са почти идентични с условията, при които е изчислена максималната средночасова концентрация при моделирането, представено в Глава 4 на дисертационния труд. Сравнение на условията, при които е изчислена и измерена максималната средночасова стойност на N₂O в атмосферния въздух, е представено в Таблица 4.1.

Таблица 4.1. Условия, при които се получават максималните 1-часови концентрации на N₂O (µg/m³) – изчислени и измерени

Вариант	Изчислена стойност	Измерена стойност
Макс.1-часова конц. на N ₂ O, µg/m ³	1244,23	1033,17
Дебелина на вторичния катализаторен слой, mm	60	60
X, m	553791.95	553791.95
Y, m	4784610.56	4784610.56
Надморска височина, m	155,40	155,40
Дата ГГММДДЧЧ	13/07/02/06	15/11/20/22
Скорост на вятъра, m/s	2,82	2,70
Посока на вятъра	S	SSW
Температура на въздуха, °C	17	17,8

4.4.3. Сравнителен анализ на изчислените и измерени концентрации

Извършено е сравнение на изчислените по модела и измерените стойности на средночасовата концентрация на N_2O в атмосферния въздух. Резултатите от сравнителния анализ са обобщени в Таблица 4.2.

Таблица 4.2. Неопределеност на модела

Показател	Изчислена	Измерена	Грешка
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
Максимална средночасова концентрация на N_2O	1244,23	1033,17	20,43

Анализът на получените резултати показва, че процентът на грешка съответства на допустимата неопределеност, съгласно Приложение № 8 на Наредба № 12 от 15.07.2010 г. за норми за серен диоксид, азотен диоксид, фини прахови частици, олово, бензен, въглероден оксид и озон в атмосферния въздух. Въз основа на резултатите от извършеното сравнение, може да се приеме, че в конкретния случай дисперсионният модел е приложим за извършване на оценка на качеството на атмосферния въздух по отношение на замърсяването с N_2O .

4.5. Изводи

1. Резултатите от извършеното изследване показват, че увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой 2 пъти (от 28 mm до 60 mm) води до над 60 % редуция на максимално еднократните и средногодишни концентрации на N_2O в отпадъчния газ от инсталацията за производство на азотна киселина.

2. Въз основа на получените аналитични резултати, е изведена закономерност, съгласно която увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой още 1,5 пъти до 90 mm може да доведе до допълнителна редуция на емисиите N_2O от порядъка на 68 %.

3. Изготвен е прогнозен файл със средночасови концентрации на N_2O в отпадъчния газ от инсталацията за производство на азотна киселина след планирано увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой до 90 mm.

4. Извършено е моделиране на разпространението на емисиите N_2O за два основни сценария – при дебелина на вторичния катализаторен слой 60 mm и при планирано увеличаване дебелината на слоя до 90 mm. Резултатите от моделирането показват, че при еднакви метеорологични условия увеличаването на дебелината на катализаторния слой води до 69 % редуция на средногодишните концентрации на N_2O в атмосферния въздух. Установено е и намаляване на максималните концентрации на N_2O за периоди на осредняване 1 час, 8 часа и 24 часа.

5. Изготвените дисперсионни модели прогнозират също и намаляване въздействието на емисиите N_2O в обхвата на териториалното разпространение в приземния слой на атмосферата. При изпълнение на планираното увеличаване на дебелината на катализаторния слой, контурите на засегнатите райони запазват площта си, но стойностите на максималните концентрации на N_2O за всички периоди на осредняване са над три пъти по-ниски.

6. Извършено е измерване на средночасовите концентрации на N_2O в атмосферния въздух в пункт, определен така, че да съответства на рецептора, в който са регистрирани максимумите на концентрацията на N_2O , съгласно изготвените модели.

7. При сравняване на измерената и изчислената максимална средночасова концентрация на N_2O , процентът на грешка съответства на допустимата неопределеност. Въз основа на резултатите от извършеното сравнение на прогнозни и експериментални данни, може да се приеме, че в конкретния случай изготвените дисперсионни модели са приложими за оценяване качеството на атмосферния въздух по отношение замърсяването с N_2O .

ОСНОВНИ ИЗВОДИ

Дисертационният труд изследва редукцията на емисиите на парниковия газ диазотен оксид N_2O при производството на азотна киселина чрез високотемпературна каталитична декомпозиция. В изпълнение на поставените цели, са изследвани ефективността на каталитичната редукция на емисиите N_2O и въздействието на постигнатите и прогнозните нива на редукция върху качеството на атмосферния въздух в района на източника.

Резултатите от извършеното изследване могат да се обобщят в следните изводи:

1. Върху редукционния потенциал на декомпозиращия катализатор оказват влияние продължителността на периода на неговата функционална активност, специфичните особености на технологичния режим на производство и дебелината на вторичния катализаторен слой. За поддържането на висок редукционен потенциал на вторичния декомпозиращ катализатор, е необходимо да се прогнозира продължителността на неговата експлоатация и да се планира необходимостта от подмяна.

2. Степента на въздействие на емисиите N_2O от производството на азотна киселина върху качеството на атмосферния въздух зависи от конкретните топографски и климатични условия в района на източника. Чрез моделиране разпространението на емисии N_2O от инсталацията за производство на азотна киселина, е доказано благоприятното въздействие на редукцията на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух в района на източника – дисперсионните модели показват значително намаляване на концентрациите и обхвата на териториално разпространение на N_2O в приземния слой на атмосферата след внедряването на вторичния декомпозиращ катализатор.

3. Увеличаването на дебелината на вторичния катализаторен слой може да се използва за повишаване ефективността на високотемпературната каталитична редукция на емисиите N_2O от производството на азотна киселина. Въз основа на резултатите от извършеното изследване, е изведена закономерност, на базата на която е прогнозирана допълнителна редукция на емисиите N_2O при увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой.

4. Дисперсионното моделиране може да се използва за прогнозна оценка на нивата на N_2O в атмосферния въздух в района на източника в дългосрочен план. На

база прогнозираната редукция на емисиите N_2O при увеличаване дебелината на вторичния катализаторен слой, са изготвени дисперсионни модели, които показват значително намаляване на средногодишните и средночасови концентрации на N_2O в атмосферния въздух, както и намаляване обхвата на териториалното разпространение на N_2O в приземния слой на атмосферата.

5. Диазотният оксид N_2O , въпреки това, че е доказан парников газ, не се включва при изготвянето на оценка на качеството на атмосферния въздух, ето защо използваните в световната практика софтуерни продукти за дисперсионно моделиране не са изцяло пригодени за симулиране разпространението на N_2O в приземния слой на атмосферата. За оценяване адекватността на изготвените модели, е извършено съпоставяне на изчислените концентрации с експериментални данни от измервания на концентрациите на N_2O в атмосферния въздух. При сравняване на измерената и изчислената максимална средночасова концентрация на N_2O в атмосферния въздух, процентът на грешка съответства на допустимата неопределеност. Може да се приеме, че в конкретния случай изготвените дисперсионни модели адекватно отразяват благоприятното въздействие, което редукцията на емисиите N_2O оказва върху качеството на атмосферния въздух в района.

6. Чрез дългосрочно прогнозиране на нивата на редукция, може да се оцени приноса на емисиите N_2O от производството на азотна киселина към общите емисии на парникови газове за следващите периоди на изпълнение на количествените ангажименти на страните-членки по Рамковата конвенция на Обединените нации за изменението на климата РКОНИК. Постигането на високи нива на редукция на емисиите N_2O от производство на азотна киселина доказано води до намаляване концентрациите на N_2O в атмосферния въздух, което представлява ефективна мярка за борба с неблагоприятните изменения на климатичната система.

7. За пръв път се изследват и предлагат решения за пълен цикъл:източник на замърсител (N_2O) → причини за генерирането на N_2O → намиране на решение за тяхното редуциране (намаляване) → разпространение на замърсителя в атмосферния въздух → възможности за подобряване качеството на атмосферния въздух → принос на България към световните програми и мерки, свързани с климатичните промени.

В светлината на приетото на 21^{та} конференция на страните по РКОНИК (30 ноември – 11 декември 2015 г., Париж, Франция) ново глобално споразумение за ограничаване измененията на климата, проблемът с внедряването на ефективни мерки за редукция на емисиите N_2O при производство на азотна киселина придобива първостепенно значение за постигане на емисионни нива, които кореспондират с ангажимента, нетните глобални емисии на парникови газове да намалееят до 0 през втората половина на века.

ПРИНОСИ

Научно-приложни приноси

1. Определени са факторите, които оказват влияние върху редуцирания потенциал на вторичния декомпозиращ катализатор и параметрите, чрез управлението на които се повишават постигнатите нива на редукия на емисиите N_2O в инсталацията за производство на азотна киселина. Поддържането на висок редуцирания потенциал на вторичния декомпозиращ катализатор е ключов фактор за постигане на високи нива на редукия на емисиите N_2O .

2. Изведена е зависимост между дебелината на вторичния катализаторен слой и постигнатите нива на редукия на емисиите N_2O , която може да се използва за планиране на модификации в съществуващи инсталации за производство на азотна киселина с цел редукия на емисиите N_2O и постигане на поетите количествени ангажименти за намаляване на емисиите на парникови газове на национално и европейско ниво.

3. Доказана е адекватността на дисперсионните модели, изготвени с утвърдения в практиката софтуерен пакет за дисперсионно моделиране BREEZAERM0D, чрез съпоставка на изчислените от модела стойности с данни от измервания на концентрацията на N_2O в атмосферния въздух. Дисперсионното моделиране на емисии N_2O може да се използва за извършване на количествена оценка на замърсяването на атмосферния въздух с емисии N_2O от индустриални източници и за доказване на положителния ефект от внедряването на ефективни мерки за редукия на N_2O в производствени условия.

4. Разработен е прогнозен модел, оценяващ въздействието на прогнозираните нива на редукия на емисиите N_2O върху качеството на атмосферния въздух в района на източника. Прогнозните модели могат да се използват за оценка на приноса на емисиите N_2O от производството на азотна киселина към общите емисии на парникови газове в дългосрочен аспект, както и при извършване на годишни инвентаризации на национално и европейско ниво.

Приложни приноси

1. Дефинираните фактори, чрез управлението на които се увеличава ефективността на вторичния декомпозиращ катализатор, могат да се използват в промишлени инсталации за осигуряване и поддържане на оптимални условия за високотемпературна каталитична декомпозиция, с което да се гарантират високи нива на редукия на емисиите N_2O .

2. Дисперсионното моделиране на емисиите N_2O може да се използва в процеса на инвестиционно проектиране на нови инсталации за производство на азотна киселина за определяне въздействието на емисиите N_2O върху качеството на въздуха в района и здравето на експонираното население, като при извършването на оценка се вземе предвид конкретната топографска характеристика и възможния кумулативен ефект с други налични източници на замърсяване на атмосферния въздух.

Методични приноси

1. Адаптирана е методиката за осигуряване качество на данните, качество на измерванията и определяне на броя и разположението на пунктовете за мониторинг, утвърдена с Наредба № 12 от 15.07.2010 г. за норми за серен диоксид, азотен диоксид, фини прахови частици, олово, бензен, въглероден оксид и озон в атмосферния въздух, по отношение измервания на концентрациите на N_2O в атмосферни проби.

2. Подходът, използван в дисертационния труд за изследване на пълния цикъл на замърсяването с емисии на парниковия газ N_2O : източник → причини → мерки за намаляване → разпространение → подобряване качеството на атмосферния въздух → принос към количествените ангажименти за борба с климатичните промени, може да се прилага и по отношение на останалите парникови газове, особено SF_6 , HFCs, PFCs.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Chuturkova R., M. Stefanova. Assessment of NO_x Emissions from Nitric Acid Production and Their Effect upon Ambient Air Quality in Devnya Region. Journal Scientific and Applied Research, ISSN: 1314-6289, vol. 4/2013, pp. 163-170, 2013.
2. Стефанова М. Методи за редукция на емисиите на диазотен оксид в производствени условия. Екологично инженерство и опазване на околната среда, ISSN: 1311-8668, бр. 3-4/2013, стр. 89-100, 2013.
3. Stefanova M. Participation of Bulgaria in Emission Trading Scheme of European Union. Journal of Balkan Ecology, ISSN: 1311-0527, vol. 16, No. 3, pp. 305-312, 2013.
4. Stefanova M., R.Chuturkova. Catalytic Reduction of Nitrous Oxide at a Nitric Acid Plant in Bulgaria. Environment Protection Engineering, ISSN: 0324-8828, vol. 40, No 3, pp. 87-97, 2014 (IF 2014: 0,652).
5. Stefanova M., R.Chuturkova. Research of the Efficiency of a Secondary Catalyst for Nitrous Oxide Emission Reduction at a Nitric Acid Plant in Bulgaria. Polish Journal of Environmental Studies, ISSN: 1230-1485, vol. 23, No. 5, pp. 1875-1880, 2014 (IF 2014: 0,871).
6. Stefanova M., R.Chuturkova, E. Sokolovski, N. Ilieva. Dispersion Modeling of Nitrous Oxide Emissions from a Nitric Acid Plant in Devnya Region, Bulgaria. International Journal of Research in Engineering and Technology, pISSN: 2321-7308, eISSN: 2319-1163, vol. 03, No 05, pp. 448-457, 2014 (IF 2014: 1,962).
7. Стефанова М., Р.Чутуркова. Стратегическа рамка на България за редукция на емисиите на парникови газове и за борба с климатичните промени. Устойчиво развитие, pISSN: 1314-4138, eISSN: 2367-5454, бр. 21, стр. 126-133, 2014.

Сумарен IF: 3,485

Забелязано е едно цитиране на следната публикация:

Chuturkova R., M. Stefanova. Assessment of NO_x emissions from nitric acid production and their effect upon ambient air quality in Devnya region. Journal Scientific and Applied Research, vol. 4/2013, 163-170, 2013.

Статията е цитирана от:

Daulbayeva Almira, Zhetpisbay Dinara, Margarita Filipova. The Spatial distribution of nitrogen dioxide in atmospheric surface layer of Almaty City. Journal Scientific and Applied Research, vol. 5/2014, 195-201, 2014.

ABSTRACT

This dissertation deals with N₂O emission reduction at nitric acid production. Within the research practical results from secondary catalytic reduction of N₂O emissions are analyzed. The research aims to define the factors that affect the functional activity of the secondary decomposing catalyst and to determine the conditions that enhance the achieved levels of reduction as well as to analyze the effect of N₂O emission reduction actual and prognosis levels upon the ambient air quality. Research results might be applied at industrial plants in order to provide and maintain optimal conditions for high temperature catalytic reduction that guarantee high levels of N₂O emission reduction. Mathematical modeling of N₂O emission dispersion might be used for quantitative assessment of atmospheric pollution regarding N₂O emissions from industrial sources and for assessment of the effect of N₂O emissions upon the ambient air quality and the exposed population health condition.

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена проблеме снижения эмиссией парниковых газов N₂O при производстве азотной кислоты. В исследовании были проанализированы практические результаты реализации вторичных каталитических смесей при производстве азотной кислоты с целью снижения выбросов N₂O. Цель исследования было определить факторы, влияющие на функциональную эффективность вторичного катализатора и условий для оптимизации производительности так же проанализировать влияние достигнутых и ожидаемых уровней снижения качество воздуха в регионе источника. Результаты исследования могут быть использованы в промышленности, чтобы обеспечивать и поддерживать оптимальных условия для каталитической редукации, таким, чтобы обеспечить достижение высоких уровней снижения выбросов N₂O. Дисперсное моделирование эмиссии N₂O могут быть использованы для выполнения количественной оценки загрязнения воздуха выбросами N₂O из промышленных источников и определить влияние выбросов N₂O на качество воздуха в регионе и здоровья попавшего под его влияния население.

БЛАГОДАРНОСТИ

Благодаря на научния ми ръководител доц. д-р инж. Розалина Чутуркова за усилията и търпението, вложени при формирането ми като учен, както и за неограничената подкрепа, мъдрите напътствия и творческото вдъхновение в процеса на разработване на дисертационния труд. Благодаря на д-р Евгени Соколовски, д-р Нина Илиева и инж. Ценислав Вълкненски за консултациите във връзка с дисперсионното моделиране. Благодаря на колектива на катедра „ЕООС“ за съдействието и успешната работа по проекти. Благодаря и на всички колеги от „Агрополихим“ АД, без чието съдействие реализацията на този дисертационен труд не би била възможна.