

# КИСЛОТНЫЕ ДОЖДИ И МЕРЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ ПО ИХ ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ

Иванов А.А., Ермаков А.Н.

*Учреждение Российской академии наук Институт энергетических проблем химической физики РАН, 119334, Москва, Ленинский пр. 38, корп.2*

Кислотные дожди. Этот термин постепенно стал, увы, обыденным, перекочевав в повседневную речь из научной литературы. В отличие от проблемы изменения климата, кислотные дожди – явление локальное, региональное. По этой причине и появился этот экологически неблагоприятный феномен на более ранних стадиях интенсификации человеческой деятельности – ещё в середине XIX века. Его губительное действие на леса и озера проявилось в наибольшей мере в развитых странах. Под кислыми принято понимать атмосферные осадки с  $\text{pH} \leq 5,6$ , т.е. ниже, чем для “нормального дождя”, обусловленного растворением в облачной влаге  $\text{CO}_2$ . Источниками кислотных дождей служат обычно выбросы “кислых” газов: оксидов серы и азота ( $\text{SO}_2$  и  $\text{NO}_x$ ), образующиеся при сжигании ископаемых видов топлива.

С начала индустриализации эмиссия в атмосферу “кислых” газов многократно возросла. Это вынужденная плата за технический прогресс и комфортные условия проживания (электричество, горячая и холодная вода, обогрев жилья, и мн. др.). Окислы серы образуются из соединений этого элемента, содержащихся в твердых и жидких видах топлив, и поэтому переход в энергетике на природный газ, который не содержит серы, позволил бы полностью исключить эмиссию  $\text{SO}_2$ . Нет простых решений и в борьбе с  $\text{NO}_x$ , т.к. они образуются в процессе сжигания в побочной реакции соединения азота с кислородом воздуха: причём чем выше температура, тем выше концентрация  $\text{NO}_x$  в выбросах. Тепловая энергетика и автотранспорт являются основными источниками выбросов оксидов азота, и сокращение таких выбросов является ключевой задачей энергетики.

Минимизировать выбросы  $\text{NO}_x$  можно путём более широкого использования высокоэффективных (с высоким КПД) газотурбинных установок (ГТУ) с т.н. “влажными” циклами и с влажной регенерацией тепла, применение которых постоянно растёт во всем мире и в России. Топливом для них служит природный газ, использование которого останется рентабельным и в обозримой перспективе. Известность и применение получили, например, ГТУ с циклом STIG (аббревиатура от английского Steam Injected in Gas). В установках этого типа за счёт тепла выхлопных газов в специальном теплообменнике (котле-утилизаторе) нагревают воду и получают пар, который затем подают в камеру сгорания, откуда он в смеси с продуктами сгорания направляется на лопатки турбины. Благодаря этому возрастает объём рабочего тела, а КПД выработки электроэнергии увеличивается на 10-20 %. Процесс горения при этом происходит при пониженной температуре, что хотя и ведёт к снижению концентрации  $\text{NO}_x$  в продуктах сгорания в несколько раз, но остается по-прежнему на неприемлемом уровне.

Наши исследования показали, что для радикального снижения концентрации  $\text{NO}_x$  необходимо снизить температуру лишь в горячих областях пламени, где происходит наработка оксидов азота, избежав при этом охлаждения “холодных” зон, в которых из-за чрезмерного охлаждения может не догореть СО. Это можно реализовать путем сжигания предварительно подготовленных смесей пара с метаном. При этом с улучшением однородности их перемешивания становится возможным увеличить долю парового «балласта» в смеси с метаном вплоть до  $\approx 80\%$  и добиться ультранизкого содержания в выбросах  $\text{NO}_x$  и СО:  $\approx 5 \text{ ppm}$  (5 частей на миллион). Благодаря этому становится возможным размещение ГТУ подобного типа возле потребителей, т.е. на площадках предприятий или вблизи жилых массивов, и достичь экономии энергоресурсов как за счёт повышения эффективности использования топлива, так и снижения потерь при передаче энергии.

К сожалению, использовать природный газ в качестве универсального энергоносителя повсеместно нельзя. В России во многих регионах широко используют серосодержащие твердые и жидкие виды топлив (уголь, торф, топливный мазут и др.). При этом в перспективе доля угля в энергетике будет нарастать. В таких случаях приходится применять очистку дымовых газов тепловых электростанций (ТЭС) от  $\text{SO}_2$ . Трудности в реализации этого процесса обусловлены огромным объемом выбросов (тысячи кубометров в секунду) и относительно низким содержанием  $\text{SO}_2$  ( $\leq 0.1\%$ ). Несмотря на это в странах, активно проводящих политику защиты природы от воздействия выбросов  $\text{SO}_2$ , достигнуты значительные успехи в оздоровлении окружающей среды благодаря применению т.н. скрубберных установок.

Улавливание  $\text{SO}_2$  из дымовых газов в скруббере происходит за счет поглощения  $\text{SO}_2$  раствором извести и последующего его перевода в товарный гипс (используемый, например, в строительстве) путем окисления молекулярным кислородом. Изучением механизма подобного процесса, но применительно к капельной влаге атмосферных облаков (механизм формирования кислотных дождей) долгое время занимались авторы настоящей работы. Выяснилось, что ключевым элементом процесса окисления является катализ ионами железа, которые появляются в атмосфере в результате выветривания горных пород, а также эмиссии промышленных и энергетических предприятий и мн. др. Каталитически активными при этом являются лишь ионы  $3^{\text{A}}$  валентного железа. Сначала эти ионы и растворенные в облачных каплях молекулы  $\text{SO}_2$  образуют неустойчивый комплекс, который затем распадается с образованием свободного сульфитного радикала –  $\text{SO}_3^-$ . Появление таких активных радикалов инициирует возникновение цепного процесса, который в сочетании с процессами расходования и регенерации активной формы катализатора приводит к самочищению атмосферы от  $\text{SO}_2$ . Принципиально важным оказывается то, что этот процесс ускоряют ионы марганца, которые поступают в атмосферу из тех же источников, что и ионы железа. Ионы марганца и ионы железа вместе образуют синергическую пару, в которой ионы марганца многократно усиливают каталитические свойства ионов железа.

Удивительным и неожиданным является общность механизма процессов окисления  $\text{SO}_2$  в атмосферной капельной влаге и процесса его окислительной абсорбции в скрубберных установках. Сульфитный радикал –  $\text{SO}_3^-$  фигурирует и в цикле фотохимического превращения  $\text{SO}_2$  в капельной влаге облаков. Знания, полученные при изучении процесса формирования кислотных дождей в атмосфере, оказываются совершенно необходимыми и для управления, казалось, далеким от него процессом извлечения из дымовых газов ТЭС окислов серы; фундаментальная и прикладная науки, оказываются, таким образом, тесно переплетенными друг с другом.