NASER Technology

Проект NASER EcoGaz

Очистка токсичных и канцерогенных выбросов в атмосферу методом радиолиза

Радиолиз — разложение химических соединений под действием ионизирующих излучений. При радиолизе могут образовываться как свободные радикалы, так и отдельные нейтральные молекулы.

Актуальность

В настоящее время значительную актуальность получают вопросы экологии и устойчивого развития. Изменения климата и угроза, которую они несут для человеческой цивилизации, заставляют с вниманием относиться к антропогенным факторам, влияющим на экосистему Земли. Одним из ключевых таких факторов являются выбросы в атмосферу значительных и всё возрастающих количеств газов и взвесей различных веществ, многие из которых являются озоноразрушающими, токсичными и/или канцерогенными. В связи с этим задача очистки промышленных и транспортных выбросов становится актуальной, если не сказать первоочерёдной.

Основными загрязняющими агентами промышленных предприятий являются оксиды азота, серы и углерода, а также диоксины и полиароматические канцерогены (бензпирен). Эти соединения чрезвычайно важно разложить на элементарные составляющие, представляющие высокую ценность для промышленности, вместо их выбрасывания и рассеяния. Однако энергия, требуемая для этих процессов, очень высока, к примеру, для разложения полиароматических соединений и диоксинов требуется температура свыше 1000°C. Упомянутые выше оксиды могут быть стабильными вплоть до температуры ионизации молекул.

Основная проблема очистки антропогенных выбросов в атмосферу связана с их большим объёмом при относительно низкой массовой доле загрязняющих веществ. Фильтры, мембраны и сорбенты, применяемые

для решения данной задачи, влекут за собой проблему отходов, в случае если они не рекуперируются, в виде загрязнённых фильтрующих и сорбирующих материалов, и связанную с этим проблему высокой себестоимости данных способов очистки.

Существующие решения

В существующий на сегодня уровень технологий входят решения на основе, например, плазмохимического метода очистки, которые в существенной степени устраняют указанные недостатки. На рынке имеется соответствующие коммерческие решения. Они позволяют очищать большие объёмы газообразных сред, не используя при этом расходные фильтрующие материалы. Однако данные решения характеризуются высоким уровнем энергопотребления, и, как правило, предполагают использование катализаторов, что серьёзно ограничивает минимальный уровень себестоимости.

Решение NASER Technology

Генератор NASER, являющийся основным инструментом нашей компании, с технической точки зрения обладает высоким научно-техническим уровнем и удобен в применении, однако сама его идея не нова. Подобные, хотя и менее эффективные приборы уже некоторое время используются другими компаниями для создания озонаторов и примитивных систем газоочистки. Принцип их действия, схожий с таковым для генератора NASER, заключается в использовании ионизирующих излучений для химического превращения пропускаемых газов, однако их недостатки – высокое энергопотребление, низкая энергоэффективность, большие размеры и — что есть самое главное — невысокая производительность сильно ограничивают их применение. Генератор NASER, с другой стороны, выводит этот принцип на совершенно иной уровень, что подтверждается патентом и проведёнными на данный момент исследованиями.

В связи с этим, возникают предпосылки повышения технико-экономических параметров системы очистки выбросов на базе генератора NASER по сравнению с указанными выше системами плазмохимической очистки вредных выбросов. Кроме существенного (возможно кардинального) повышения энергоэффективности процесса очистки, в качестве результата можно также ожидать устранение потребности в катализаторах. Многолетний опыт изучения

электромагнитных излучений, накопленный компанией NASER Technology, позволил не только заложить теоретические основы применения запатентованного генератора NASER в области решения подобных задач, но и вплотную приблизиться к разработке лабораторной, а затем и опытно-промышленной установки для его практического использования. Настоящий документ представляет собой план первого этапа создания промышленных решений по утилизации вредных газов и взвесей, а также перечень необходимых работ для его осуществления.

Некоторые сведения о принципе работы генератора NASER

Некоторые свойства ионизирующих электромагнитных излучений позволяют успешно использовать их для целей, обозначенных ранее. Так, при прохождении через любое вещество ионизирующие излучения вызывают образование большого количества свободных электронов и положительно заряженных ионов. Под действием ионизирующего излучения могут происходить такие превращения, как например:

- разложение на простые вещества газов — углекислого газа, сернистого газа, сероводорода, хлороводорода, аммиака;
- разложение воды на кислород и водород с образованием некоторого количества перекиси водорода;
- радиационное разложение молекул кислорода и появление атомарного кислорода приводит к озонированию воздуха, из-за чего металлы на воздухе окисляются быстрее;
- превращение аллотропных модификаций в более устойчивые: белого фосфора в красный, белого олова в серое, алмаза в графит;
- полимеризация соединений, содержащих двойные и тройные связи.

Высокая проникающая способность ионизирующего излучения позволяет ему воздействовать на глубинные слои разлагаемого вещества, если оно находится в газовой или мелкодисперсной фазе. Конкретная глубина проникновения зависит от природы излучения, заряда составляющих его частиц и энергии, а также от состава и плотности облучаемого вещества.

На возможность повышения эффективности очистки методом воздействием ионизирующего излучения (радиолиз) относительно плазмохимической и других видов очистки указывают имеющиеся в литературе данные. В частности, в работе «Повышение производительности установок очистки при воздействии на газовую

среду ультрафиолетовым излучением» (В.Д. Сандаков, А.Н. Подрезов, И.М. Валеев. Проблемы энергетики, 2015, № 3–4) показано, что ассистирование процесса плазмохимической очистки УФ-излучением повышает её эффективность на 20–25%.

Излучение генератора NASER, являясь по своей природе ионизирующим излучением, с одной стороны, хорошо проникает в газовую среду и воздействует как на молекулы газа, так и на взвешенные в нём твёрдые частицы, а, с другой стороны, может быть легко остановлено определёнными материалами и не выходить за пределы конструкции разрабатываемой установки, что гарантирует безопасность для конечного пользователя. Генераторы NASER обеспечивают эффективную генерацию излучения длиной волны 0,46 нм, соответствующего мягкому рентгеновскому излучению (диапазон рентгеновского излучения составляет от 1,5 нм до 0,001 нм), энергия квантов которого существенно превышает энергию УФ-квантов. Излучение с указанной длиной волны 0,46 нм хорошо поглощается газовой средой, в силу чего излучение NASER должно обеспечить протекание в рабочем объёме, например указанных в работе плазмохимических процессов, ассистированных радиолизом. Рентгеновское излучение имеет сечение взаимодействия ~1 Å, в отличие от УФ-излучения с длиной волны 10–100 нм (в зависимости от спектра). Главной задачей первого этапа разработки полноценной установки будет достижение различными способами (например, рециркуляцией газов, увеличением плотности расположения излучателей или созданием вихревого газового потока в рабочем объёме) высокой плотности излучения, достаточной для её эффективного поглощения газовой средой с последующим разрушением различных опасных соединений.

Обоснование использования NASER

Предполагаемый принцип работы очистителя газообразных выбросов на основе NASER заключается в использовании эффекта радиолиза. Ионизирующее излучение NASER воздействует как на молекулы опасных веществ, так и на молекулы компонентов воздуха. В первом случае молекулы опасных веществ (бензпирен, соединения азота, CO и др.) поглощают высокоэнергетичный (~2,5 кэВ) квант электромагнитного излучения, под воздействием которого распадаются на более простые компоненты (в силу высокой энергии кванта, кардинально превосходящей энергию одиночной химической связи, распад происходит по механизму коллективного разрушения химических

связей). Также следует отметить, что рентгеновское излучение будет приводить к рентгенолюминесценции с сопутствующими изменениями в электронной структуре молекул. При недостаточной плотности излучения молекулы с ковалентной связью могут не успеть разрушиться после ионизации, а вся энергия уйдёт в излучение, образование новых соединений (в т.ч. эксимеров) и кинетическую энергию движения молекул. Релаксационные процессы в электронной структуре идут с временами ~10^{-14} с, а время химических реакций может достигать от 10^{-14} до 10^{-11} с. Необходимо создать условия, при которых за 10^{-11} с рентгеновские фотоны попадут в молекулу неоднократно, причём чем чаще, тем выше будет вероятность разложения молекулы. Таким образом, основной задачей первого этапа работ будет создание такой плотности потока энергии, которая будет достаточна для разрушения необходимых молекул.

Результаты экспериментальных работ с газами и золой

Практической иллюстрацией могут послужить наши лабораторные исследования, где проводилась обработка газовой смеси пропан-бутан: газовая смесь частично разлагалась на углерод и водород, частично преобразовывалась в ароматические соединения при температуре не более 50°C и потребляемой мощности установки не более 25 Вт, без эрозии материала излучателей и реактора. Данные результаты были подтверждены хроматографией полученных продуктов.

Кроме того, нами проводилась обработка последней негорючей стадии твёрдого зольного остатка, полученного во Всероссийском Теплотехническом Институте (ВТИ), г. Москва, и состоящего преимущественно из оксидов кремния, алюминия, железа и кальция. Было достигнуто снижение массы твёрдого остатка на 89% (начальная масса – 1,569 г, конечная – 0,179 г) при мощности установки не более 5 Вт. Подробный анализ продуктов процесса не производился, но сама возможность работы с материалом, долгое время считавшимся конечным продуктом, который невозможно ни во что преобразовать, заслуживает интереса и открывает определённые перспективы.

Все вышеуказанные работы производились силами специалистов NASER Technology в лаборатории NASER в г. Москва.

Некоторые химические процессы, ожидаемые при работе установки

- Разложение углекислого газа

$CO_2 \rightarrow C\downarrow + O_2$

При использовании установки для разложения CO_2 в пространстве блока обработки между парами излучателей целесообразна установка быстросменных щёток, частично перекрывающих сечение блока. Это позволит улавливать образующиеся частицы аморфного углерода (сажи) из газового потока, уменьшая загрязнение им излучателей. Следует также обратить внимание на то, что в стандартных условиях работы блока обработки (температура менее 100°C и небольшое давление) обратная реакция с рекомбинацией CO_2 маловероятна. Возможно, на выходе из блока обработки также следует установить некоторое количество фильтров грубой и тонкой очистки с возможностью их быстрой (возможно, даже автоматической) замены. Установке потребуется обслуживание со сменой щёток, фильтров и, реже, излучателей. Частота подобного обслуживания будет зависеть от параметров установки и пока что неизвестна.

- Разложение угарного газа

  $2CO \rightarrow 2C\downarrow + O_2$

  При использовании установки для разложения CO потребуется в целом аналогичное исполнение установки с теми же ограничениями по времени работы между обслуживаниями. Скорее всего, от установки потребуется большая мощность работы излучателей, так как молекула CO довольно устойчива за счёт тройной связи. Рекомбинация молекулы CO в стандартных условиях маловероятна.

- Разложение оксидов азота

  $2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$

  $2NO \rightarrow N_2 + O_2$

  $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$

  Предположительно, самое простое исполнение установки. Оба продукта газообразны, а их рекомбинация практически исключена из-за большой устойчивости молекулы N_2. Как и в случае с CO, потребуется несколько большая мощность установки. Кроме того, при наличии паров воды в газе возможно образование следовых количеств HNO_3 по реакции $4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$ или $2NO_2 +$

$O_3 + H_2O \rightarrow HNO_3 + O_2$, так что материалы блока обработки и излучателей должны быть стойки к кислотам и окислительным агентам.

- Разложение сернистого газа

  $SO_2 \rightarrow S\downarrow + O_2$

  Установка может быть выполнена по схеме, аналогичной первой. Щётки и фильтры будут улавливать из воздуха частицы серы, так что им потребуется своевременная замена и очистка. Также стоит учитывать, что SO_2 довольно кислотен, и, помимо этого, под воздействием ионизирующего излучения возможна и реакция $SO_2 + O_3 \rightarrow SO_3 + O_2$, и образующийся SO_3 имеет ярковыраженные кислотные свойства. Из-за этого материалы блока обработки должны быть кислотостойкими.

  Кроме того, установку можно спроектировать таким образом, чтобы сернистый газ не подвергался действию излучателей, а реагировал с озоном (см. далее) с образованием SO_3. В этом случае в качестве дополнительного устройства на выходе из блока обработки стоит добавить водяную ловушку для образования серной кислоты по реакции $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$. В этом случае щётки и фильтры не понадобятся, а водяная ловушка должна охлаждаться и регулярно заменяться.

- Разложение неароматических углеводородов

  $C_xH_{2y} \rightarrow xC\downarrow + yH_2$

  Установка должна быть выполнена аналогично первому пункту и иметь значительную мощность и протяжённость, чтобы избежать промежуточных реакций элиминирования и полимеризации углеводородов, которые могут привести к весьма быстрому засорению фильтров и щёток установки нелетучими продуктами полимеризации. Кроме того, на выходе установки обязательно должно иметься устройство для дожига водорода с образованием воды. С целью избежать окисления остаточных количеств углеводородов в устройстве дожига с образованием CO_2, возможно добавить за устройством дожига ловушку для водяных паров с силикагелем или иным осушителем, а оставшиеся газы пропустить через второй блок обработки с излучателями по схеме первого исполнения установки.

- Разложение ароматических углеводородов (в т. ч. ПАУ)

  Разложение ПАУ – на порядок более сложная задача из-за их относительной стойкости к ионизирующему излучению. Для этого предлагается следующая схема установки: два блока с излучателями устанавливаются параллельно, при этом через одну из них пропускается содержащий ПАУ газ, а через вторую – воздух или чистый кислород, так что она работает фактически в режиме озонатора (см. ниже); затем их выходы объединяются и входят в третий блок, играющий роль реактора. Исполнение последнего блока с излучателями должно быть аналогично первому пункту, так как в нём ожидается, помимо ионизации, интенсивное окисление ПАУ с последующим разложением CO2. Из-за наличия в ПАУ водорода на выход последнего блока должно быть установлено устройство дожига водорода.

- Озонирование

  Блок с излучателями, на вход которой подан воздух или чистый кислород, будет работать в режиме озонатора по реакции $3O_2 \rightarrow 2O_3$. Это может быть использовано в различных исполнениях установки, где требуется предварительное окисление стойких соединений (ПАУ, паров тяжёлых углеводородов, полимеров и иных макромолекул). Она может быть подсоединена ко входу реактора параллельно со входом разлагаемого газа или газовой смеси, возможно, после их предварительной обработки.

- Газовые смеси

  Как показано выше, установка способна разлагать различные индивидуальные газы до простых веществ. Есть основания полагать, что со смесями, включающими в себя как минимум вышеперечисленные газы, она тоже будет способна справиться.

  Так, выхлопные газы ДВС содержат, помимо азота и кислорода воздуха, пары воды, CO_2, CO, сажу, оксиды азота, углеводороды, альдегиды, ПАУ, могут содержать оксиды серы, соединения свинца, хлора, брома. Применение комбинированной установки позволит решить существенную часть проблем, связанных с токсичностью данной газовой смеси.

Азот, несмотря на частичную ионизацию молекулы, полностью рекомбинирует на выходе из установки. Кислород под воздействием ионизирующего излучения будет частично превращаться в озон, что способствует целям очистки газовой смеси и может быть дополнительно усилено за счёт параллельной работы дополнительного блока с излучателями в режиме озонатора с последующим впуском в установку. Пары воды будут разлагаться на водород и кислород, так что на выходе установки потребуется устройство дожига водорода, хотя его необходимость на данный момент не гарантирована. Оксиды углерода будут разлагаться до аморфного углерода (сажи) и кислорода, так что потребуются фильтры и (или) щётки, которые будут улавливать твёрдые углеродные частицы из газового потока. Это заодно позволит избавиться от изначально содержавшейся в смеси сажи. К сожалению, на плазмохимическом уровне избавиться от углерода иным способом пока что представляется затруднительным. Оксиды азота будут большей частью разлагаться до азота и кислорода, но небольшая их часть теоретически может образовывать азотную кислоту, так что внутреннее пространство установки должно быть стойким к кислотам и окислительным агентам, а на выходе установки можно расположить водяную ловушку с раствором щёлочи. Углеводороды будут разлагаться до водорода и опять-таки аморфного углерода, меры их нейтрализации указаны выше. То же будет касаться альдегидов и даже ПАУ при достаточной мощности и протяжённости установки, а особенно при принудительном озонировании смеси. Оксиды серы будут разлагаться до серы и кислорода, но могут давать также следовые количества серной кислоты, меры нейтрализации которой также указаны выше. Соединения свинца (к примеру, тетраэтилсвинец) будут разлагаться до простых веществ, и отложение свинца во внутреннем пространстве установки будет по-настоящему серьёзной проблемой, решать которую будет необходимо экспериментально. Одним из подобных решений видится осуществления процесса окисления свинца до его оксида по реакции $Pb + O_3 \rightarrow PbO + O_2$ с дальнейшим удалением оксида по тому же механизму, что и сажи с серой. Соединения хлора и брома могут повести себя не совсем предсказуемо под воздействием ионизирующего излучения, но можно предположить, что к выходу из установки они так или иначе разложатся до простых веществ,

соответственно, хлор и бром могут быть легко нейтрализованы вышеупомянутой ловушкой со щёлочью.

Таким образом, несмотря на сложность разложения газов в смеси, способность установки осуществить разложение достаточно высока, а текущие проблемы будут решаться экспериментальным путём.

Цель НИОКР

Разработать техническое решение, создать соответствующий экспериментальный образец установки, обеспечивающей эффективную очистку токсичных и канцерогенных выбросов в атмосферу. Техническое решение, в частности, должно позволять масштабирование до уровня рентабельной очистки выбросов в атмосферу в производственных процессах крупных индустриальных предприятий.

В процессе разработки экспериментального и опытного образцов установки очистки будет использован модельный газ, моделирующий основные опасные компоненты промышленных и транспортных выбросов.

Основные риски НИОКР – на текущем этапе не конкретизированы физикохимия и количественные параметры процессов распада и синтеза химических соединений в рабочем объёме рассматриваемой установки. Подбор параметров, необходимых для её успешной работы, и будет основной целью разработки.

Оборудование и персонал

Для успешной разработки установки для очистки газов ионизирующим излучением потребуются определённое оборудование, а также грамотный персонал для его обслуживания. Примерный список необходимого приведён ниже.

- Помещение:
  1. Лаборатория для физико-химических исследований – 1 помещение;
  2. Офис для работы с документацией – 1 помещение.

- Персонал:
  1. Директор – 1 человек (обязанности: управление проектом и надзор за его надлежащим функционированием, закупка

необходимого оборудования, аренда необходимых помещений, ведение документооборота, связи с партнёрами);
2. Помощник директора – 1 человек (обязанности: управление проектом и надзор за его надлежащим функционированием, генерация идей по проекту, помощь в научном и юридическом документообороте);
3. Научный руководитель проекта – 1 человек (обязанности: теоретическое обоснование установки, выполнение настоящего плана и его корректировки в свете новых фактов, устанавливаемых в ходе его осуществления, подготовка необходимой документации для производства и сертификации установки, разработка новых перспективных направлений её применения);
4. Инженер-исследователь – 1 человек (обязанности: изготовление узлов и деталей установки, её монтаж и техническое облуживание, а также поиск и осуществление решений для адаптации под конкретные условия, меняющиеся в ходе работы);
5. Лаборант – 1 человек (обязанности: проведение экспериментов с установкой, поддержание порядка в лаборатории).

- Минимальное оборудование:
  1. источник электроэнергии 220В, 50 Гц;
  2. генератор NASER и электрические провода с совместимыми разъёмами;
  3. электронный вольтамперметр;
  4. вытяжной шкаф;
  5. газоанализатор;
  6. датчики температуры и давления;
  7. видеокамера;
  8. тепловизор;
  9. дозиметр;
  10. счётчик проходящего объёма газа;
  11. газовый насос;
  12. баллоны с исследуемыми газами/смесями газов;
  13. самостоятельно изготавливаемые узлы установки (корпуса, излучатели и т. д.)

На данный момент примерное устройство установки предполагается модульным, с быстрозаменяемыми деталями для лучшей адаптации под условия конкретного эксперимента. Конструкционно установка будет состоять из газового насоса с возможностью регулировки давления газовой смеси, блока с излучателями, подключённого к ней генератора NASER и возможных дополнительных устройств; исполнение этих элементов может зависеть от конкретного газа или смеси газов, которые предполагается разлагать.

Параметры блока обработки, такие как длина, внутреннее сечение, расстояние между парами излучателей, рабочее давление, используемые материалы, необходимость интеграции системы рециркуляции и т. д., требуют соответствующих расчётов и экспериментов, что будет сделано в процессе проводимых работ. Можно с уверенностью утверждать, что, вследствие сильного влияния этих параметров на работу установки, их подбор будет являться задачей первостепенной важности. Для каждого конкретного исполнения установки под задачи конечного пользователя они будут различаться.

План работ

№	Содержание этапа	Сроки	Результаты
1	1.1. Литературный обзор по методам газоочистки выбросов промышленных предприятий, в том числе по плазмохимическим методам. 1.2. Анализ химического состава вредных выбросов, образующихся при промышленном производстве и работе транспорта. 1.3. Подбор химических соединений, моделирующих состав вредных выбросов. 1.4. Проектирование, изготовление и испытание модуля генерации модельного газа. 1.5. Проектирование лабораторной установки для получения экспериментальных данных по кинетике поглощения воздухом мягкого рентгеновского излучения, генерируемого NASER, в стационарных условиях в проточной установке, а также экспериментальных данных по кинетике разрушения модельных соединений в	3 мес.	Литературный обзор, состав модельного газа, модуль генерации модельного газа, техническая документация (ТД) на лабораторную установку очистки газа.

№	Содержание этапа	Сроки	Результаты
	воздухе в стационарных условиях при воздействии излучения NASER.		
2	2.1. Изготовление лабораторной установки по п. 1.5. Исследование режимов работы разработанной установки, включая исследование режимов линейного и вихревого движения газа в рабочей камере установки, исследование влияние конфигурации и расположения в рабочей камере пассивных/активных концентраторов электрического поля/излучателей NASER. Определение коэффициентов поглощения излучения NASER. 2.2. Теоретический анализ процессов разложения химических соединений и образования новых в контексте радиолиза.	4 мес.	Лабораторная установка очистки газа, закономерности работы установки, коэффициенты поглощения излучения NASER, результаты теоретического анализа процессов разложения соединений и образования новых в контексте радиолиза.
3	3.1. Экспериментальное исследование процесса разложения модельных химических соединений в разработанной установке. Экстраполяция основных технико-экономических параметров работы установки для случая промышленного применения. 3.2. Разработка рекомендаций по проектированию опытно-промышленной установки очистки газов, образующихся при промышленном производстве и работе транспорта.	5 мес.	Закономерности разложения модельных химических соединений в разработанной установке, количественные значения технико-экономических параметров работы установки для случая промышленного применения, рекомендации по проектированию опытно-промышленной установки очистки газов, образующихся при промышленном производстве и работе транспорта.

Ожидаемый результат по направлению

Оптимальные параметры излучения (интенсивность, частота) для разложения различных сложных газов.

Лабораторные прототипы соответствующих модульных установок.

Ожидаемый экономический эффект от выполнения работы

Кратное сокращение затрат на решение экологических задач утилизации вредных промышленных газов.

Последующие исследования

Проработка смежных направлений развития технология.

Смета расходов на проведение НИОКР

№ п/п	Перечень работ	Ответственный сотрудник
1	Подготовка помещения лаборатории для проведения экспериментов:	Научный руководитель
1.1	Энергетика	
1.2	Вытяжной шкаф с системой сорбционной фильтрации	
1.3	Лабораторный стол в комплекте	
1.4	Водный скруббер	
1.5	Измерительное оборудование вкл. осциллограф, амперметр и т. д.	
1.6	Приобретение оборудования для сбора газов	Директор
2	Приобретение баллонов с газом (CO_2, NO_x и др.) для отработки технологии их дожига	Директор
3	Проведение работ по отработке технологии дожига газов	Научный руководитель
4	Проведение анализов газов, получаемых в результате дожига в независимой лаборатории.	Научный руководитель
5	Формирование технического задания на проектирование промышленного комплекса по утилизации отходящих газов для нужд согласованного предприятия.	Научный руководитель
6	Изготовление оборудования для проверки возможностей генерации тепловой энергии	Инженер-исследователь
7	Проведение испытаний и замеров по определению удельного расхода электроэнергии на выработку единицы тепловой энергии.	Научный руководитель
	Всего	

NASER Technology
тел: +7 499 705 11 65
веб: https://naser.tech
почта: info@naser.tech