

ДВУХСТАДИЙНЫЙ СЕЛЕКТИВНЫЙ НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА[§]

© 2023 г. О. Н. Кулиш^{1,*}, К. И. Запорожский¹, М. Н. Орлова¹

Поступило 30.06.2022 г.

После доработки 16.11.2022 г.

Принято к публикации 18.11.2022 г.

Работа направлена на развитие процесса некаталитической очистки отходящих газов тепловых агрегатов от оксидов азота. Приведены результаты экспериментальных исследований модифицированного двухстадийного селективного некаталитического процесса восстановления оксидов азота с одновременным вводом восстановителя (карбамида) в каждую стадию в количестве, меньшем стехиометрически необходимого. Показана возможность достижения более высокой и стабильной эффективности очистки газов в сравнении с традиционным одностадийным процессом, а также минимизации образования вторичного загрязнителя—аммиака.

Ключевые слова: оксиды азота, селективное некаталитическое восстановление оксидов азота, дымовые газы

DOI: 10.31857/S2686953522600635, **EDN:** OVTLIU

Увеличение объемов промышленного производства и улучшение качества жизни влекут за собой необходимость увеличения потребления топлива, необходимого для выработки электроэнергии. Сжигание любого вида органического топлива приводит к образованию оксидов азота (NO_x), которые оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду и здоровье человека. Поэтому загрязнение атмосферы NO_x — актуальная экологическая проблема современности.

Классификация оксидов азота, образующихся при сжигании органического топлива. Оксиды азота в зависимости от механизма их образования подразделяются на 3 группы:

- топливные;
- термические;
- “быстрые”.

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина”, 119991 Москва, Россия

*E-mail: olgakulish@yandex.ru

Топливные оксиды азота образуются при сжигании азотсодержащего топлива. Химически связанный азот топлива окисляется до монооксида азота NO. Азот содержится в различных видах топлива (мазут, нефтепродукты, древесина и продукты ее переработки, твердые коммунальные отходы) в количестве от 1 до 3 мас. %.

Термические оксиды азота формируются в зоне высоких температур (более 1000°C) при взаимодействии молекулярного азота с кислородом воздуха. Механизм процесса предложен Я.Б. Зельдовичем [1]:



На образование термических оксидов азота оказывают влияние следующие факторы:

- температура в зоне горения топлива;
- избыток воздуха, подаваемого на сжигание топлива;
- время контакта молекулярного азота и кислорода воздуха в зоне горения.

“Быстрые” оксиды азота образуются при взаимодействии образовавшихся при горении топлива азотсодержащих углеводородных радикалов с атомарным кислородом.

Следует отметить, что при сжигании углеводородного топлива, температура в зоне горения ко-

Таблица 1. Нормативы различных стран по содержанию оксидов азота в отходящих газах котлов

Тип теплового агрегата	Вид топлива	Фактическое содержание NOx (без очистки), мг нм ⁻³	Нормативы содержания NOx, мг нм ⁻³			
			Россия	Европа	Япония	Китай (Пекин) ^б
Котел	Газ	100–800	125	100–300	60–150	30–200
	Жидкое топливо	200–1200	250	100–450	130–180	
	Твердое топливо	500–2000	300–640	150–450	200–300	
Котел, мусоросжигательный завод	Твердые коммунальные отходы	500–600	Не установлены	200	250–450 ^а	

^а При производительности мусоросжигательного котла более 200 кг ч⁻¹ по ТКО (твердым коммунальным отходам). ^б Законодательство КНР позволяет областям и городам утверждать региональные нормативы на содержание загрязняющих веществ в отходящих газах котлов (в том числе использующих ТКО в качестве топлива).

торого составляет 1500°C и выше, подавляющее количество оксидов азота относится к термическим.

Ввиду токсичности оксидов азота и их неблагоприятного воздействия на окружающую среду концентрации оксидов азота в дымовых газах в большинстве стран законодательно ограничиваются. Современные тенденции в нормативно-правовых актах разных стран свидетельствуют о том, что с годами требования по содержанию оксидов азота в дымовых газах тепловых агрегатов ужесточаются. В табл. 1 приведены нормативы ряда стран по содержанию оксидов азота в дымовых газах котельных агрегатов [2–5].

Для снижения выбросов оксидов азота при сжигании топлива используются режимно-технологические мероприятия и химические методы очистки дымовых газов. Режимно-технологические способы основаны на принципе подавления образования оксидов азота за счет снижения концентрации кислорода в зоне горения и/или снижения температуры горения. Такие способы привлекательны своей простотой и невысокой стоимостью, но они не обеспечивают достаточную степень снижения концентрации NOx. Кроме того, к недостаткам режимно-технологических методов следует отнести возможное снижение КПД котла, нарушение режима горения, образование продуктов неполного сгорания [6].

Для повышения эффективности очистки дымовых газов тепловых агрегатов от оксидов азота совместно с режимно-технологическими методами подавления образования NOx применяют методы химической очистки дымовых газов, среди которых наибольшее распространение получили селективное каталитическое восстановление (СКВ) и селективное некаталитическое восстановление (СНКВ) оксидов азота. Эффективность СКВ- и СНКВ-процессов сопоставима, но диапазоны возможной эффективности некаталитиче-

ского восстановления колеблется в широких пределах – от 25 до 90%. Реализация каталитического процесса на тепловом агрегате в 5–10 раз дороже некаталитического. С помощью недорогих режимно-технологических методов, как правило, удается предотвратить образование до 60% оксидов азота [7–10].

Метод СКВ, основанный на восстановлении оксидов азота аммиаком на поверхности катализатора, позволяет достичь высоких показателей эффективности очистки дымовых газов от оксидов азота (до 90%) [11], однако он отличается высокой чувствительностью к содержанию в очищаемом газе сернистых соединений и твердых частиц; кроме этого, метод требует высоких капитальных и эксплуатационных затрат.

Критериями, по которым сравниваются СКВ- и СНКВ-процессы, как правило, являются эффективность очистки и затраты на их осуществление. Выбор восстановителя осуществляется на основании этих критериев. Оксид углерода, углеводороды и другие подобные восстановители относятся к восстановителям неселективного действия. В связи с этим их расход многократно превышает расход селективных восстановителей, к которым относятся аммиак и карбамид. Кроме того, эффективность неселективных восстановителей значительно ниже, поэтому их применение в СКВ-процессе на стационарных тепловых агрегатах не является оправданным.

Метод СНКВ основан на взаимодействии оксидов азота с аминсодержащими восстановителями в газовой фазе и протекает с хорошо выраженной селективностью в отсутствие каких-либо катализаторов; его эффективность не зависит от присутствия в очищаемом газе других соединений.

Суть метода СНКВ состоит в следующем: восстановитель вводится в поток дымовых газов в высокотемпературной зоне теплового агрегата. В качестве восстановителя может использоваться

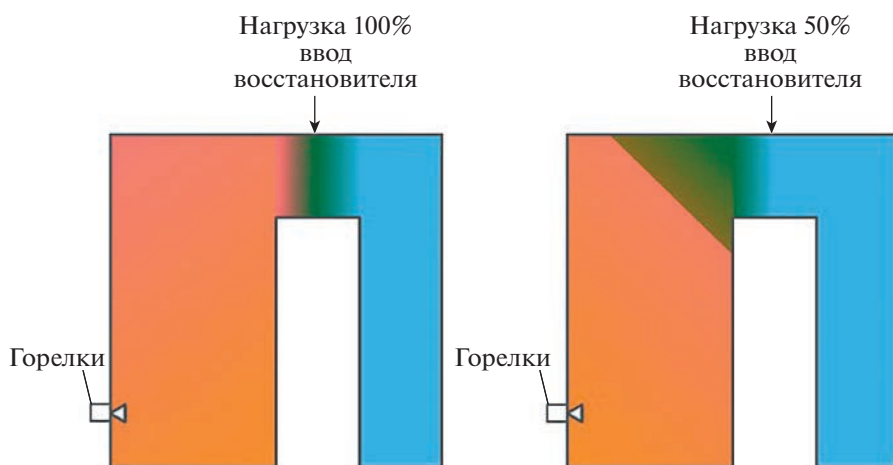
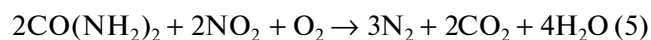
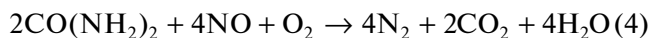


Рис. 1. Смещение температурной зоны газотока котла при изменении нагрузки.

аммиак или карбамид, который в условиях процесса разлагается до аммиака и углекислого газа. Карбамид не является токсичным, безопасен при эксплуатации, и это относится к его ключевым преимуществам перед аммиаком. Процесс восстановления оксидов азота карбамидом можно описать уравнениями:

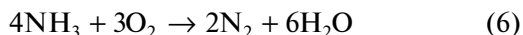


Ввиду своей селективности СНКВ-процесс является универсальным и может использоваться в угольных, мазутных, мусоросжигательных котлах, печах нефтеперерабатывающих заводов, цементных печах и т.д.

В настоящее время предложено множество кинетических моделей процесса СНКВ [12–16].

Механизм СНКВ-процесса — радикально-цепной. Процесс начинается с термодеструкции молекулы карбамида с образованием аммиака и изоциановой кислоты, которые затем трансформируются в азотсодержащие радикалы, и их последующее взаимодействие с оксидами азота приводит к образованию молекулярного азота.

Из механизма процесса следует, что восстановитель взаимодействует и с оксидами азота, и с кислородом, содержащимся в продуктах сгорания, при этом большая часть восстановителя окисляется до молекулярного азота в соответствии с уравнением:



Расчетные и экспериментальные данные показывают, что при оптимальной температуре процесса (950°C) скорость восстановления оксидов азота достаточна для достижения высоких значений конверсии оксидов азота (до 80%), а скорость реакции окисления аммиака невелика.

При снижении температуры процесса скорость реакции восстановления оксидов азота снижается, что ведет к снижению эффективности очистки и увеличению содержания непрореагировавшего аммиака в очищенном газе. При повышении температуры скорость реакции окисления аммиака выше, чем скорость восстановления оксидов азота, поэтому эффективность восстановления оксидов азота также снижается. Для достижения высокой эффективности процесс необходимо проводить в пределах “температурного окна” 900–1000°C; максимальная эффективность достигается при температуре около 950°C [17].

В промышленных условиях при реализации СНКВ-процесса необходимо поддерживать баланс между достаточной эффективностью очистки газов от оксидов азота и низким расходом восстановителя, что на практике сводится к определению оптимальной температурной зоны газотока котла и вводу восстановителя в эту зону. Однако определенная при 100%-й нагрузке оптимальная температурная зона котла смещается при изменении параметров работы теплового агрегата при изменении его нагрузки (рис. 1).

Смещение оптимальной температурной зоны СНКВ-процесса ведет к значительному снижению эффективности очистки дымовых газов от оксидов азота, поэтому эффективность очистки дымовых газов на практике колеблется в широком диапазоне от 25 до 90% при значениях коэффициента расхода восстановителя 1.05–4.00 [7, 8]. Для увеличения эффективности очистки дымовых газов от оксидов азота в случае смещения температурной зоны на практике приходится увеличивать коэффициент расхода восстановителя, что приводит к росту концентрации непрореагировавшего аммиака в очищенном газе и увеличению эксплуатационных затрат.

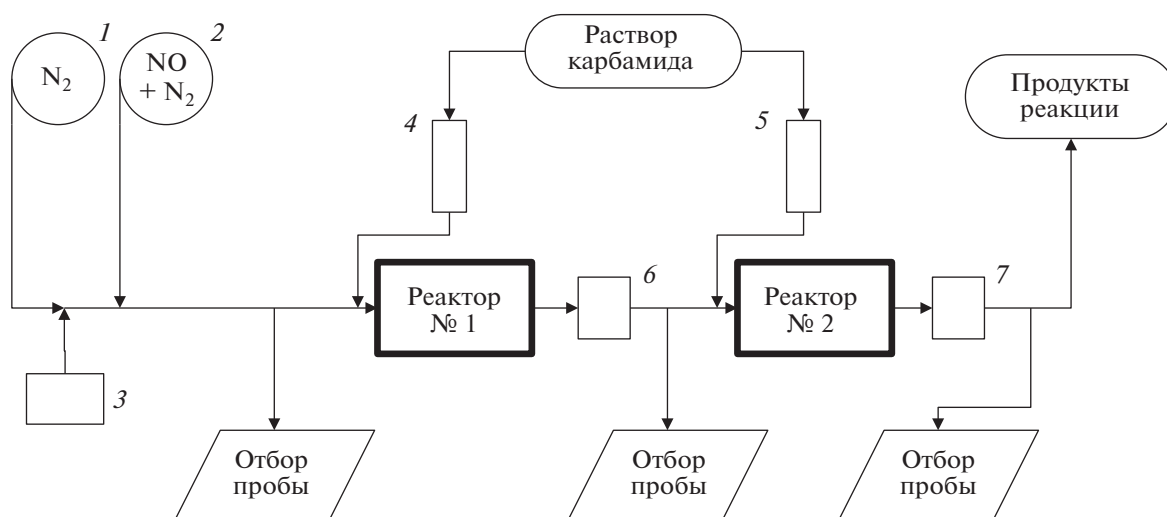


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: 1, 2 – газовые баллоны; 3 – воздушный компрессор; 4, 5 – испарители раствора карбамида; 6, 7 – конденсаторы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования. Для повышения и стабилизации эффективности процесса СНКВ в условиях изменения температуры в зоне ввода восстановителя проведены исследования двухстадийного СНКВ-процесса на двухреакторной экспериментальной установке, которая является измененным вариантом одnoreакторной установки, описанной в работе [18]. Режим работы установки позволял моделировать как одноступенчатый, так и двухступенчатый процесс селективного восстановления оксидов азота.

Авторами предложен и реализован в промышленных условиях СНКВ-процесс с предварительным разложением раствора карбамида вне теплового агрегата. Процесс проводится в реакторе предварительного разложения под действием перегретого водяного пара. После этого парогазовая восстановительная смесь вводится в газодход котла. Такое техническое решение обеспечивает более высокую эффективность очистки.

Экспериментальная установка (рис. 2) по своей конструкции максимально приближена к производственным условиям осуществления СНКВ-процесса. Газовая смесь, поступающая на очистку, получена смешением азота, оксида азота (II) и воздуха (баллоны 1 и 2 и компрессор 3). Расход газов контролировали с помощью реометров. В газовую смесь вводились продукты термодеструкции раствора карбамида (аммиак, углекислый газ, пар), образующиеся в испарителях 4, 5. Парогазовая смесь, преимущественно состоящая из азота, оксида азота (II), аммиака, углекислого газа и кислорода воздуха, поступала последовательно в кварцевые реакторы № 1 и № 2, температура в которых автоматически поддерживалась в диа-

пазоне 700–1100°C. Состав исследуемой газовой смеси на входе и выходе из реактора контролировали с помощью газоанализатора MRU Optima7.

Условия проведения экспериментов:

- температура в реакторах № 1 и № 2 700–1100°C;
- концентрация оксидов азота на входе в реактор около 280 мг нм⁻³;
- расход моделируемой газовой смеси 0.00157 нм³ мин⁻¹;
- время пребывания реакционной смеси в высокотемпературной зоне реакторов 1 сек (в каждом реакторе);
- коэффициент расхода восстановителя в одноступенчатом процессе 1.5;
- суммарный коэффициент расхода восстановителя в двухступенчатом процессе 1.5;
- расход восстановителя (в пересчете на твердый карбамид) 0.40 мг мин⁻¹ для первой ступени; для второй ступени расход определяли в зависимости от температуры процесса и изменяли в пределах 0.20–0.26 мг мин⁻¹;
- концентрация кислорода 6 об. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [19], что эффективность очистки в двухстадийном СНКВ-процессе выше, чем в одностадийном (максимальное значение эффективности очистки 86% в двухстадийном процессе и 73% – в одностадийном). Установлено также, что эффективность очистки в двухстадийном процессе в меньшей степени зависит от температуры проведения процесса (при температуре 850°C эффективность очистки в одностадийном

процессе составила 49 и 68% — в двухстадийном). Кроме того, увеличивается степень использования аммиака: его концентрация в очищенном газе в одностадийном процессе составляла $8-22 \text{ мг нм}^{-3}$, в двухстадийном — $1-5 \text{ мг нм}^{-3}$.

Определены оптимальные параметры СНКВ-процесса:

- температура проведения процесса $900-1000^\circ\text{C}$;
- коэффициент расхода восстановителя — менее стехиометрического (например, 0.9 для первой ступени и 0.9 для второй ступени при пересчете на концентрацию оксидов азота в газовой смеси перед соответствующей ступенью). Его значение может варьироваться для достижения наиболее благоприятного соотношения суммарная эффективность очистки — “пробок” аммиака.

Для осуществления двухстадийного СНКВ-процесса в промышленных условиях рекомендуется:

- предварительно определять оптимальные температурные зоны ($900-1000^\circ\text{C}$) в газопотоке теплового агрегата для двух основных режимов: для номинальной нагрузки агрегата (зона 1), и для 70%-й нагрузки (зона 2);
- осуществлять одновременный ввод восстановителя в обе ступени с коэффициентом расхода менее 1;
- коэффициент расхода восстановителя определять в зависимости от содержания аммиака в очищенном газе.

При изменениях режима работы теплового агрегата, влекущих за собой отклонение температуры в зонах ввода восстановителя, необходимо осуществлять перераспределение расхода восстановителя в каждую ступень.

ВЫВОДЫ

1. Результаты исследований показали, что двухстадийный СНКВ-процесс (с одновременным вводом восстановителя в каждую стадию с коэффициентом расхода ≤ 1) обладает существенными преимуществами по сравнению с традиционным одноступенчатым процессом. Он позволяет достичь высокой и стабильной степени восстановления оксидов азота (до 80% и выше) и минимального содержания аммиака в очищенном газе в широком диапазоне изменения температуры процесса, что эквивалентно условиям работы тепловых агрегатов с переменной нагрузкой.

2. Учитывая то, что эффективность предлагаемого двухстадийного процесса СНКВ сопоставима с эффективностью каталитического процесса (СКВ), а затраты на его реализацию примерно на порядок ниже, целесообразно рассматривать его как полноценную альтернативу СКВ-процессам.

3. На основе результатов настоящей работы считаем целесообразным включить СНКВ-процесс в российский справочник НДТ “Сжигание топлива на крупных установках в целях производства энергии” и ввести в практику его более широкое использование на тепловых агрегатах различного назначения.

4. Полученные результаты планируется использовать в дальнейших исследованиях по изучению гибридного процесса (сочетание некаталитического и каталитического восстановления оксидов азота) и возможному использованию разработанного некаталитического процесса в водородной энергетике.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90155.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я.Б., Садовников П.Я., Франк-Каменецкий Д.А. Окисление азота при горении. М., Л.: Издательство АН СССР, 1947. 145 с.
2. ГОСТ Р 50831-95. Установки котельные. Тепломеханическое оборудование. Общие технические требования. Введ. 25.10.95. М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. 27 с.
3. Directive 2010/75/EU on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) of 24 November 2010. Доступно по: <https://www.eea.europa.eu/policy-documents/directive-2010-75-ec-on>. Ссылка активна на 02.04.2023 г.
4. Regulatory measures against air pollutants emitted from factories and business sites and the outline of regulation-emission standards for soot and dust, and NOx. Ministry of the Environment Government of Japan. Japan, Tokyo, 1998. Доступно по: <https://www.env.go.jp/en/air/aq/air.html>. Ссылка активна на 02.04.2023 г.
5. DB11/139-2015. Emission standard of air pollutants for boilers. Beijing Environmental Protection Bureau. Beijing, China, 2015. Доступно по: <https://ehsfa.com/upload/member/document/11/20200110/0c411cecec40ba24.pdf>. Ссылка активна на 02.04.2023 г.
6. Wood S. Select the right NOx control technology. Chemical engineering progress conference proceedings, USA, Jan. 1994. pp. 32–38.
7. Sorrells J.L., Randall D.D., Fry C.R., Schaffner K.S. Selective noncatalytic reduction. Chapter 1. In: SNCR Cost manual Chapter. 7th Edn. EPA Form 2220-1 (Rev. 4-77). 2016. 70 p. Доступно по: <https://www3.epa.gov/ttn/ecas/docs/SNCRCost-Manualchapter7thEdition2016.pdf>. Ссылка активна на 02.04.2023 г.

8. Кулиш О.Н., Кужеватов С.А., Глейзер И.Ш., Орлова М.Н., Запорожский К.И. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2019. № 1 (286). с. 15–19.
[https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-1\(286\)-15-19](https://doi.org/10.33285/2411-7013-2019-1(286)-15-19)
9. Hwang K.-L., Choi S.-M., Kim M.-K., Heo J.-B., Zoh K.-D. // J. Environ. Manage. 2017. V. 196. p. 710–718.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.071>
10. Krawczyk P. // Pol. J. Chem. Technol. 2018. V. 18. № 4. p. 104–109.
<https://doi.org/10.1515/pjct-2016-0078>
11. Енсен-Хольм Х., Линдерхофф П., Сафронов С. Аспекты проектирования процесса СКВ для снижения выбросов NOx от тепловых электрических станций. HaldorTopsoeA/S. 2017. Доступно по: https://www.topsoe.com/sites/default/files/scr_design_issues_in_thermal_power_plants_russia_power_2017_in_russian.pdf. Ссылка активна на 19.01.2022 г.
12. Glarborg P., Miller J.A., Kee R.J. // Combust. Flame. 1986. V. 65. P. 177–202.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(86\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0010-2180(86)90018-0)
13. Hanson R.K., Salimian S. // Combust. Sci. Technol. 1980. V. 23. P. 225–230.
<https://doi.org/10.1080/00102208008952413>
14. Klippenstein S.J., Harding L.B., Glarborg P., Miller J.A. // Combust. Flame. 2011. V. 158. P. 774–789.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2010.12.013>
15. Skreiberg O., Kilpinen P., Glarborg P. // Combust. Flame. 2004. V. 136. № 4. P. 501–518.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2003.12.008>
16. Lyon K., Cole A. // Combust. Flame. 1990. V. 82. P. 435–443.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90013-H](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90013-H)
17. SNCR plants. Доступно по: <https://www.erc-online.de/en/erc-technik/plants/denox-plants/snscr>; Ссылка активна на 19.05.2022 г.
18. Кулиш О.Н., Запорожский К.И., Кужеватов С.А., Орлова М.Н., Сенявин В.М., Глейзер И.Ш. // Экология и промышленность России. 2020. № 7. С. 8–11.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-7-8-11>
19. Запорожский К.И. // Электрические станции. 2022. № 3 (1088). С. 33–37.
<https://doi.org/10.34831/EP.2022.1088.3.004>

THE TWO-STAGED REDUCTION SELECTIVE NON-CATALYTIC REDUCTION PROCESS OF NITROGEN OXIDES IN THERMAL GENERATION UNIT FLUE GASES

O. N. Kulish^{a, #}, K. I. Zaporozhskii^a, and M. N. Orlova^a

^a National University of Oil and Gas “Gubkin University”, 119991 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: olgakulish@yandex.ru

The basic concern of research presented in the article was a development of selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides in thermal generation units flue gases. The results of the experiments of two-staged selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides with below-stoichiometric urea injection are described. Higher and more stable reducing efficiency with minimal formation of ammonia in treated gases is showed.

Keywords: nitrogen oxides, selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides, flue gases