

«Умные» технологии каталитической очистки выхлопных газов

Вальдемар Линд, Зоя Зимницкая – Emission Partner GmbH & Co. KG

In brief

Smart exhaust gas treatment by catalytic technologies.

Thanks to the European regulations for exhaust gas treatment for medium combustion plants as well as for larger power plants emission control gets the deserved importance. This article gives comprehensive overview about the common catalytic technology available to ensure environmental and personal health. Herewith we will focus on the catalytic conversion of key harmful components without considering some of them, like mercury, which concentration should be reduced as well and might be partially also removed by the so-called

Selective Catalytic Reduction technology used for NO_x reduction. There are 2 types of catalytic technology considered below – oxidation catalyst and selective catalytic reduction. After purification the off-gas would be send to a chimney. However if only a chimney is used without purification, the harmful components are still in the air, but higher in the atmosphere. Described catalytic systems are best suitable for gensets from 0,2 to 10 MW a unit, ensuring minimal loss on backup pressure, stable operation within wide temperature ranges, low operation costs, and up to 98 % conversion rate.

В связи с европейским законодательством по вопросам очистки выхлопных газов электростанций средней и большой мощности все большее значение придается контролю уровней эмиссии. В статье представлен подробный обзор традиционных технологий каталитического подавления выбросов для выполнения действующих экологических требований.

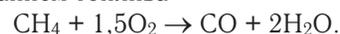
На основе рациональных решений на современном рынке производства электроэнергии эксплуатируется большое количество электростанций средней мощности в качестве замены мощных электростанций или для производства электроэнергии в отдаленных регионах. Такие станции, работающие на природном газе, биогазе, угле или дизельном топливе, очень часто оснащаются компактными и эффективными системами по очистке выхлопных газов для соответствия требуемым экологическим нормам. Выхлопные газы при использовании природных видов топлива могут содержать такие вредные вещества, как SO₂, CO, CO₂, NO_x, HCHO (формальдегид), остаточные углеводороды, ароматические углеводороды и еще более вредные вещества, например, ртуть при использовании угля.

В данной статье мы сосредоточимся на каталитическом преобразовании основных вредных компонентов, концентрация которых должна быть сокращена и частично удалена из выхлопных газов с применением технологий селективного каталитического восстановления, использующихся для снижения уровней эмиссии NO_x. Мы рассматриваем два типа каталитических технологий – каталитическая нейтрализация и селективное каталитическое восстановление. После очистки выхлопные газы направляются в дымоход, но если они не проходят очистку, все вредные вещества попадают в атмосферу.

Системы каталитической очистки оптимально подходят для использования в генераторных установках в диапазоне единичной мощности 0,2...10 МВт. Они имеют минимальные потери противодавления, обеспечивают стабильную работу в широком диапазоне рабочих температур, низкие эксплуатационные затраты и высо-

кий коэффициент конверсии вредных веществ – до 98 %. В Европе требования по конверсии составляют в среднем 85 %, но в ряде регионов и при различных вариантах применения они могут повышаться до 98 %.

При сжигании природного газа или биогаза в стационарных газопоршневых двигателях основная метановая фракция должна быть преобразована в CO₂ и воду. Но несмотря на высокий коэффициент сгорания топлива в камере сгорания, в выхлопных газах остается определенное количество CO в связи с неполным сгоранием топлива



Монооксид углерода, или угарный газ, является высокотоксичным соединением, так как он способен формировать при взаимодействии с железом так называемые карбонилы железа, которые замещают кислород в организме человека, что приводит к асфиксии. В связи с этим необходимо преобразовать этот высокотоксичный газ в менее вредный – например CO₂. Для этого используются окислительные катализаторы, которые традиционно представляют собой керамическую или металлическую основу с покрытием из благородных металлов, таких как платина или палладий. Функция окислительных катализаторов не ограничивается только окислением CO. Еще одним вредным соединением является формальдегид, оказывающий канцерогенное влияние на организм человека.

В соответствии с действующим законодательством Европейского союза допустимый уровень содержания HCHO в выхлопных газах был сокращен до 20 мг/м³. Образование формальдегида зависит от проскоков метана из двигателя – это означает, что не весь объем метана сгорел. Таким образом, окислительные катализаторы не только сокращают содержание HCHO, преобразуют CO в CO₂, но и снижают общее содержание углеводородов в выхлопных газах.

Для очистки выхлопных газов от различных загрязнений используются различные технологии. Эмиссия NO_x приводит не только к образованию NO₃ и, следовательно, к образованию кислоты, но также взаимодействует с лету-

чими органическими соединениями и способствует этим образованию озона, который является химически активным и вредным для организма человека. Очевиден тот факт, что уровень содержания данных веществ должен быть существенно сокращен, что важно для окружающей среды и здоровья людей.

Биогаз, по сравнению с природным газом, содержит намного больше разных загрязнений, включая различные соединения серы. Сера является активным катализаторным ядом и может заметно сократить срок службы катализатора. Поэтому при использовании биогаза в качестве топлива для продления срока службы были разработаны другие катализаторы, менее чувствительные к воздействию серы. Матрица носителя катализатора при применении специальных технологий противодействует накоплению серы, обеспечивая более длительный срок службы катализатора.

Несмотря на использование более стойких катализаторов, нужно отметить, что для продолжительного срока их службы необходима предварительная подготовка газа, например, с использованием активированного угля. В процессе горения соединения серы типа H_2S преобразуются в SO_2 , а затем путем окисления с использованием катализаторов – в SO_3 . В результате образуется серная кислота, которая может повредить оборудование энергоблока.

Другим загрязнителем, характерным для свалочного газа и газа сточных вод, являются силосканы – они могут приводить к заметному сокращению срока службы катализаторов, а также к повреждению двигателя. При высоких температурах силосканы преобразуются в диоксид кремния, оседающий в виде слоя стеклянкой пленки на поверхности катализатора и полностью его нейтрализующий. Таким образом, для обеспечения необходимого срока службы катализаторов необходимо удалять большую часть загрязняющих веществ до подачи топлива в двигатель.

После очистки газ подается в камеру сгорания двигателя и смешивается с воздухом, где образуется достаточное количество кислорода для впрыска топлива. Количество подаваемого воздуха оказывает огромное влияние на образование продуктов горения. Очевидно, что для преобразования углеводородов в CO_2 и воду необходимо обеспечить, по крайней мере, стехиометрическое соотношение топлива и воздуха



Соотношение доступного объема воздуха и объема, необходимого для стехиометрического горения, называется Лямбда-коэффициент.

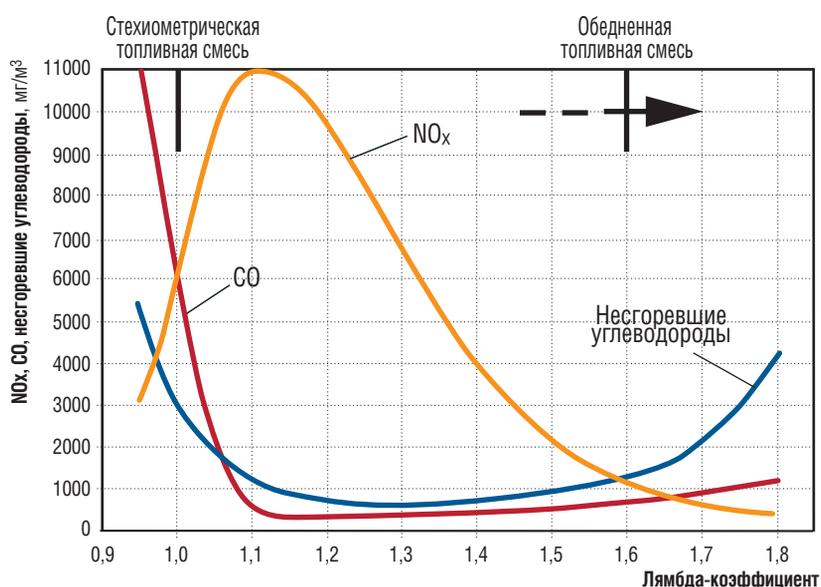


Если объем воздуха достаточно большой для окисления всего объема углеводородов, но и не выше (стехиометрический показатель), Лямбда-коэффициент равен 1, если объем воздуха недостаточен – коэффициент меньше 1. Если объем воздуха превышает необходимый объем для полного сгорания, Лямбда-коэффициент выше 1.

Современные газопоршневые двигатели работают с более высокими значениями Лямбда-коэффициента, что позволяет снизить уровни эмиссии CO и NO_x . Но такой метод сокращения уровней эмиссии путем регулирования параметров двигателя имеет свои ограничения. При значениях коэффициента 1,6

↻ Объединение потоков газа перед каталитической очисткой, мощность двигателя 2 МВт

↻ Рис. 1. Зависимость уровней выбросов от Лямбда-коэффициента



➤ Каталитический корпус
с катализаторами очистки
от NO_x , CO , HCNO , C_2H_4 , HC .
Тепличный комплекс



начинает повышаться количество метановых проскоков, что приводит к повышению расхода топлива. Поэтому рекомендуется работать при значениях Лямбда-коэффициента 1,4 но при этом уровень эмиссии NO_x снова начинает повышаться, и для его снижения необходимо использовать катализаторы СКВ (рис. 1). Как было указано выше, наличие NO_x в выхлопных газах приводит к образованию NO_3 , а затем азотной кислоты, также и к образованию озона путем реакции с летучими органическими соединениями (VOCs). Необходимо дополнительно отметить, что работа с высокими значениями Лямбда-коэффициента исключает применение трехкомпонентных каталитических нейтрализаторов, поскольку при их использовании необходим строгий контроль значений коэффициента на уровне 1.

В связи с этим, если требуется снижение выбросов NO_x , особенно для стационарных дизельных двигателей, применяется впрыск аммиака или мочевины. Мы отдельно обращаем внимание на данный факт, поскольку было отмечено, что системы снижения уровней NO_x иногда предлагаются заказчикам без впрыска аммиака или мочевины. Заказчики всегда должны уточнять, каким образом предлагаемые системы работают.

Безусловно, уровни вредных веществ в выхлопных газах должны быть сокращены из соображений защиты окружающей среды и здоровья людей. Как утверждает всемирная организация здравоохранения, 90 % населения дышит загрязненным воздухом, что в результате ежегодно приводит к 7 млн смертей. Важно

еще раз подчеркнуть, что снижение уровней эмиссии NO_x – насущное экологическое требование. А использование систем подавления вредных веществ (NO_x) в выхлопных газах при значениях Лямбда-коэффициента на уровне 1,4 является не только экологическим, но и экономическим требованием, поскольку позволяет снизить расход топлива на 3–5 % и сократить проскоки углеводородов.

Технология каталитического подавления эмиссии NO_x путем впрыска аммиака была описана и запатентована корпорацией Engelhard Corp. в 1957 году и начала активно использоваться в начале 1970-х гг. За это время ее надежность и эффективность неоднократно подтверждалась. Но несмотря на то что данная технология открыта к использованию, широкого применения на генераторных установках она не нашла. Это обусловлено тем, что, как правило, для каждого проекта необходима точная настройка систем очистки выхлопных газов не только в процессе разработки и производства, но и при пусконаладочных работах. Для стандартных систем селективного каталитического восстановления оксидов азота необходим аммиак в качестве реагента-восстановителя, который впрыскивается в газовый поток, или в поток впрыскивается мочевины – в потоке выхлопных газов она разлагается на аммиак и CO_2 . При выборе смесителя необходимо убедиться, что она обеспечит оптимальное смешивание паров аммиака и газа, предотвращая конденсацию смеси на поверхности катализатора.

Катализаторы системы селективного восстановления более устойчивы к каталитическим ядам, таким как сера или силоксаны. Катализаторы СКВ, которые предлагает компания Emission Partner, обеспечивают селективное преобразование формальдегида. В частности, при температуре 400 °C они преобразуют более 80 % всего объема HCNO . В результате операторы энергоблоков могут устанавливать катализаторы системы выборочного восстановления в качестве стойких окислительных катализаторов, если топливом являются специальные газы с высоким содержанием загрязняющих примесей.

В стандартной конструкции очистки выхлопных газов газопоршневых двигателей используется система впрыска мочевины перед катализаторами восстановления для устранения NO_x , а затем окислительные катализаторы для удаления CO , HCNO , остатков аммиака и углеводородов. Системы подавления выбросов могут модифицироваться в зависимости от требований заказчика и вариантов применения. Катализаторы доступны на металлической или

керамической основе. Перед катализаторами и после них устанавливаются специальные датчики, которые контролируют уровень преобразования NO_x . Получаемые с датчиков данные доступны для операторов и производителей двигателей.

Преимуществом катализаторов на металлической основе является более высокая плотность ячеек (200 cpsi), поэтому необходимый объем катализатора сокращается благодаря большой площади поверхности. Кроме того, катализаторы на металлической основе более устойчивы к высоким температурам – свыше $500\text{ }^\circ\text{C}$, они остаются стабильными и при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. У катализаторов на керамической основе при температурах более $500\text{ }^\circ\text{C}$ испаряется пентооксид ванадия, являющийся активным компонентом катализаторов. Это приводит к потере стабильности керамической матрицы. Происходит это при работе двигателя с частичными нагрузками или нестабильности процесса горения и может привести к полному разрушению катализатора. Недостатком катализаторов на металлической основе являются их большие размеры (диаметр) и масса при оснащении двигателей мощностью более 1,5 МВт.

Компания Emission Partner предлагает отработанные решения в комплекте с глушителями систем каталитического подавления выбросов. При этом каталитический корпус интегрируется в глушитель. Это позволяет сократить зону смешивания путем особого расположения компонентов. В результате системы каталитического подавления вредных веществ становятся более компактными. Кроме интеграции каталитического корпуса в глушитель, компания разработала более компактные каталитические камеры, которые используются при ограниченном пространстве для установки.

Emission Partner предлагает заказчикам полный комплект оборудования для когенерационных установок. Он включает системы каталитического подавления выбросов, глушители и теплообменники. Таким образом, предоставляется комплектная система очистки выхлопных газов, и заказчик не имеет необходимости компоновать ее из блоков различных производителей, когда нет гарантии, что отдельные компоненты будут соответствовать друг другу.

Еще одним вариантом применения оборудования компании Emission Partner являются тепличные комплексы. Поскольку выхлопные газы энергоблоков используются в качестве источника CO_2 для активной вегетации растений, обязательным является применение специальных систем каталитического подавления

вредных веществ в выхлопных газах. Этилен, как и NO_x , содержащийся в выхлопных газах, может принести существенный вред растениям, поэтому необходимо оснащать системы специальными анализаторами для определения содержания этилена в выхлопных газах.

Компания предлагает на рынке решения данной проблемы. Она имеет большой опыт в оснащении стационарных двигателей системами каталитического подавления выбросов, однако поставляет такие системы и для электростанций большой мощности, а также для химических производств.

Основным стимулом для внедрения систем очистки выхлопных газов является существующее законодательство, а также ответственность за загрязнение окружающей среды. В разных странах действуют различные законодательные акты, касающиеся уровней выбросов. В Европейском союзе в данном отношении основным законодательным актом является Директива 2015/2193 Европейского парламента и Европейского совета от 25.11.2015 г. Она устанавливает ограничения по выбросам загрязняющих веществ в атмосферу различными электростанциями. К электростанциям средней мощности относятся станции в диапазоне 1...50 МВт. Директива устанавливает следующие уровни эмиссии вредных веществ для существующих электростанций:

1. Диапазон мощности 1...5 МВт (не двигателя/турбины):

- SO_2 – 200 мг/м³ (биомасса), 300 мг/м³ (солома), 350 мг/м³ (жидкая биомасса), 1100 мг/м³ (твердая биомасса);
- NO_x – 200 мг/м³ (газойль), 250 мг/м³ (газ), 650 мг/м³ (другие виды жидкой и твердой биомассы);
- пыль – 50 мг/м³.

2. Диапазон мощности 5...50 МВт (не двигателя/турбины):

- SO_2 – 200 мг/м³ (биомасса), 300 мг/м³ (солома), 350 мг/м³ (жидкая биомасса), 400 мг/м³ (твердая биомасса);
- NO_x – 200 мг/м³ (газойль, природный газ), 650 мг/м³ (другие виды жидкой и твердой биомассы);
- пыль – 30 мг/м³ (>20 МВт), 50 мг/м³ (5...20 МВт).

Двигатели или турбины:

- SO_2 – 120 мг/м³ (жидкое топливо);
- NO_x – 190...250 мг/м³ (двигатели), 150...200 мг/м³ (газовые турбины);
- пыль – 10 мг/м³ (>20 МВт), 20 мг/м³ (1...20 МВт).

Табл. 1. Уточненный экономический ущерб, связанный с загрязнением атмосферного воздуха (в ценах 2017 года), фунты стерлингов/т

Загрязняющие вещества	Основной экономический ущерб	Затраты низкой чувствительности	Затраты высокой чувствительности
NO _x	6199	634	23153
SO ₂	6273	1491	17861
NH ₃	6046	1133	18867
Летучие органические соединения (VOC)	102	55	205
Твердые частицы (PM)	105836	22588	327928

Табл. 2. Уточненные данные по экономическому ущербу по секторам, связанному с эмиссией NO_x, фунты стерлингов/т

Источники эмиссии NO _x	Основной экономический ущерб	Затраты низкой чувствительности	Затраты высокой чувствительности
Часть А, категория 1	1690	287	5375
Часть А, категория 2	2701	365	9362
Часть А, категория 3	4829	529	17753
Часть А, категория 4	1625	282	5119
Часть А, категория 5	1903	304	6215
Часть А, категория 6	2576	355	8871
Часть А, категория 7	1599	280	5017
Часть А, категория 8	1665	285	5277
Часть А, категория 9	1749	292	5609
Промышленность	5671	593	21070
Коммерческий сектор	13307	1180	51177
Жилой сектор	13950	1229	53711
Дорожный транспорт	10699	980	40896
Воздушный транспорт	11672	1054	44732
Внедорожный транспорт	8656	823	32841
Ж/д транспорт	9009	850	34230
Суда	2506	305	8592
Мусорные полигоны	6766	677	25391
Другие источники	7426	728	27990
Дорожный транспорт, центральный Лондон	57517	4576	255472
Дорожный транспорт, внутренний Лондон	58967	4688	231189
Дорожный транспорт, внешний Лондон	31326	2564	122215
Дорожный транспорт, город с пригородами, внутренняя часть	22005	1848	85468
Дорожный транспорт, город с пригородами, внешняя часть	13200	1172	50754
Дорожный пригородный транспорт, тяжелый	16010	1388	61834
Дорожный пригородный транспорт, средний	10844	991	41465
Дорожный пригородный транспорт, малый	8343	798	31605
С/х техника	4191	480	15237

3. Новые установки.

Не двигатели или турбины:

- SO₂ – 200 мг/м³ (биомасса), 350 мг/м³ (жидкая биомасса), 400 мг/м³ (твердая биомасса);
- NO_x – 100 мг/м³ (природный газ), 200 мг/м³ (газойль), 300 мг/м³ (твердое топливо >5 МВт, жидкое топливо), 500 мг/м³ (твердое топливо 1...5 МВт);
- пыль – 20 мг/м³ (>5 МВт), 30 мг/м³ (биомасса 5...20 МВт), 50 мг/м³ (1...5 МВт).

Двигатели или турбины:

- SO₂ – 120 мг/м³ (жидкое топливо);
- NO_x – 95...225 мг/м³ (двигатели), 50...75 мг/м³ (газовые турбины);
- пыль – 10 мг/м³ (>5 МВт), 20 мг/м³ (1...5 МВт).

Как видно из представленных таблиц, сокращение эмиссии является четко определенной задачей на энергетическом рынке. Для оперативного контроля уровней конкретных загрязняющих веществ их мониторинг в режиме реального времени становится обязательным. В других странах они рассчитываются в зависимости от общего уровня загрязнения в условиях конкретной площадки. Данные нормативы часто не требуют применения дополнительных блоков очистки выхлопных газов, что негативно сказывается на экологической ситуации конкретной площадки.

Однако в ряде случаев применяются строгие экологические нормы, например, допустимое значение NO_x не более 20 мг/м³ в связи с наличием высокого уровня загрязнений в данной местности. С такими требованиями компания Emission Partner столкнулась в ряде регионов, в частности, в России и странах Азии. По мнению экспертов, экологическое законодательство будет отрегулировано во всем мире в течение 3-5 лет. Непрерывный мониторинг уровней эмиссии в режиме реального времени, безусловно, ускорит данный процесс.

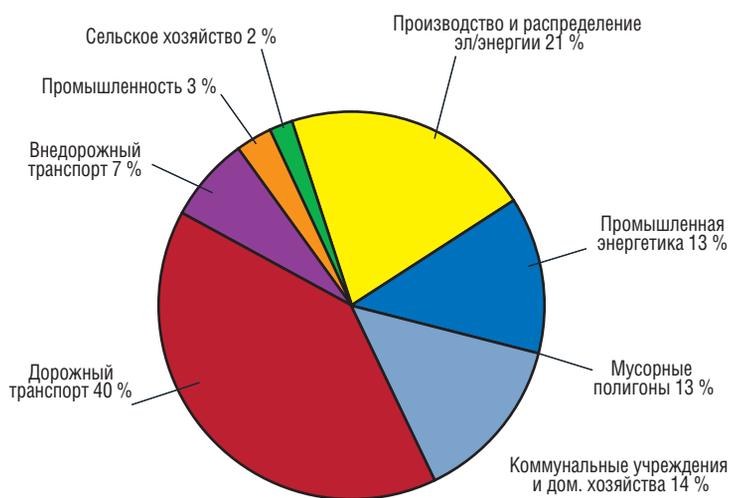
Соответственно, это означает широкое использование технологий каталитической очистки выхлопных газов для соответствия электростанций установленным экологическим нормам. Мы полагаем, что защита окружающей среды во всем мире будут поддержана не только бизнес-сообществом, но и научным сектором, и государственными учреждениями через установленные нормы и соответствующее налогообложение. В течение последних 10 лет системы очистки выхлопных газов существенно оптимизированы в плане их надежности, эффективности и срока службы. Более того, их стоимость

была снижена по крайней мере вдвое в течение указанного периода.

Загрязнение окружающей среды негативно сказывается в различных сферах. Во-первых, это ощутимый вред здоровью людей, во-вторых, наносится серьезный ущерб зданиям в связи с тем, что такие вредные вещества, как SO_2 , NO_2 и O_3 вызывают коррозию и разрушение конструкций. И, наконец, от загрязнения окружающей среды страдают растения, поскольку они очень чувствительны к определенным веществам. В отчете британских ученых «Экономический ущерб от загрязнения атмосферного воздуха» все эти негативные факторы объединены в таблицу (табл. 1). Конечно, ущерб может быть рассчитан более точно отдельно для каждого загрязняющего вещества.

Как видно из табл. 2, существует большое количество возможных источников эмиссии NO_x . Интенсивность выбросов у каждого источника индивидуальная. Таким образом, очень важно проанализировать, каким образом данный уровень может быть снижен. Достаточно часто для этого используется одна и та же технология каталитического подавления выбросов. Отличие будет только в размерах блока и расходе мочевины.

Приведем простой пример. Газопоршневой двигатель электрической мощностью 1500 кВт выбрасывает примерно $6230 \text{ м}^3/\text{ч}$ выхлопных газов. Уровень эмиссии CO при этом составляет $1000 \text{ мг}/\text{м}^3$, $HCNO$ – $110 \text{ мг}/\text{м}^3$ и NO_x – $500 \text{ мг}/\text{м}^3$ (при 5 % O_2). По эмиссии NO_x данный показатель составит 25 тонн ежегодно без использования блоков каталитического подавления вредных веществ. В случае их применения уровень NO_x может быть сокращен до $100 \text{ мг}/\text{м}^3$, или 20 тонн ежегодно. На рис. 2



видно, что большая часть выбросов приходится на дорожный транспорт и электростанции. Соответственно, снижение уровней эмиссии NO_x в секторе энергетики положительно повлияет на окружающую среду.

По данным официальной статистики в Евросоюзе, медицинские затраты, связанные с загрязнением атмосферного воздуха от транспорта, составляют 45 млрд евро в год. Сокращение уровней загрязнения окружающей среды будет становиться все более актуальным в будущем, чтобы предотвратить дальнейшее негативное воздействие на природу.

Компания Emission Partner всегда готова предложить оптимальное решение для любого варианта применения оборудования. Кроме того, предлагаются системы для мониторинга уровней эмиссии в режиме реального времени, которые очень востребованы в ряде стран для анализа и улучшения экологической ситуации в регионе. **TD**

Рис. 2. Выбросы загрязняющих веществ по отраслям промышленности



Оборудование компании «РЭП Холдинг» готово к работе на газопроводе «Сила Сибири».

По газопроводу «Сила Сибири» впервые начались трубопроводные поставки российского газа в Китай. На компрессорной станции «Атаманская» к началу запуска газопровода завершен комплекс шефмонтажных и пусконаладочных работ трех газоперекачивающих агрегатов ГПА-32 Ладога производства АО «РЭП Холдинг».

Агрегаты мощностью по 32 МВт изготовлены в рамках контракта с ПАО «Газпром». ГПА-32 Ладога предназначены для условий эксплуатации любой сложности, имеют высокий КПД, низкий уровень выбросов и значительный ресурс работы.

Equipment of REP Holding is ready for operation at Power of Siberia pipeline.

Three REP Holding GPA-32 Ladoga gas pumping units are installed on the site of Atamanskaya compressor station. The output of each unit is 32 MW. They were manufactured under the contract with Gazprom PJSC.

Новости