

**ОХРАНА
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

РАЗВИТИЕ ТЕХНОЛОГИИ СНКВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

© 2021 г. С. Н. Аничков^{a, *}, А. М. Зыков^a, А. Г. Тумановский^a,
О. Н. Кулиш^{b, **}, К. И. Запорожский^b

^aВсероссийский теплотехнический институт, Автозаводская ул., д. 14, Москва, 115280 Россия

^bРоссийский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Ленинский просп., д. 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: SNAnichkov@vti.ru

**e-mail: com@gubkin.ru

Поступила в редакцию 08.10.2020 г.

После доработки 09.11.2020 г.

Принята к публикации 18.11.2020 г.

Рассмотрены состояние и перспективы развития технологии селективного некаталитического восстановления (СНКВ) оксидов азота в продуктах сгорания органических топлив. Проанализированы ее достоинства и недостатки, факторы, влияющие на эффективность ее применения для очистки газов технологических печей конверсии природного газа, на энергетических и мусоросжигательных котлах. Приведены результаты экспериментальных исследований процесса восстановления оксидов азота продуктами термического разложения карбамида в зависимости от температуры, коэффициента расхода и способа ввода реагента в дымовые газы. Показаны результаты опытно-промышленных испытаний и промышленного внедрения технологии. Обоснована возможность повышения технико-экономических показателей установок СНКВ путем организации многозонного ввода восстановительной смеси в очищаемые газы с коэффициентом расхода меньше стехиометрического, что позволяет достигнуть высокой эффективности технологии при минимальном расходе аммиака. Относительно низкие капитальные затраты на сооружение установок СНКВ, изготовление основного оборудования на отечественных предприятиях, небольшая площадь, требуемая для размещения оборудования, позволяют существенно снизить выбросы оксидов азота в атмосферу даже на работающих котлах в сжатые сроки. Целесообразно широко внедрять технологии СНКВ на пылеугольных ТЭС и предприятиях по термическому обезвреживанию отходов в качестве одной из наилучших доступных технологий.

Ключевые слова: тепловая электростанция, пылеугольный котел, мусоросжигательный завод, оксиды азота, карбамид, некаталитическое восстановление, аммиак, просок аммиака, многозонный ввод восстановителя, эффективность очистки

DOI: 10.1134/S0040363621060011

Оксиды азота (NO_x) являются одним из основных загрязнителей атмосферного воздуха при сжигании органического топлива. На котлах российских ТЭС снижение выбросов NO_x в атмосферу осуществляется только технологическими мероприятиями, внедрение установок азотоочистки имеет единичный характер. Если при сжигании природного газа и отчасти мазута технологические и режимные методы довольно эффективны, то на пылеугольных котлах для достижения современных нормативов требуются дополнительные меры по очистке дымовых газов. Для этого применяют технологии, основанные на реакциях восстановления NO_x до азота и воды.

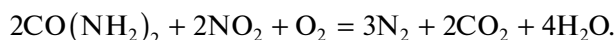
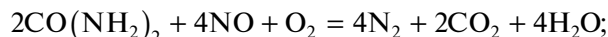
В настоящее время технология селективного некаталитического восстановления оксидов азота нашла широкое применение в мировой прак-

тике для ограничения выбросов NO_x в атмосферу с продуктами сгорания топлив [1–10]. Она включена в справочник [11] в качестве одной из наилучших доступных технологий (НДТ) наряду с технологией каталитического восстановления (СКВ) и режимно-технологическими (первичными) мероприятиями. Главными преимуществами СНКВ-технологии перед каталитической являются отказ от применения катализатора и вследствие этого ее более низкая стоимость.

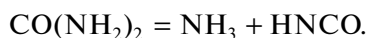
**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ТЕХНОЛОГИИ СНКВ**

Процессы СНКВ основаны на избирательном взаимодействии оксидов азота с аминоксодержащими восстановителями в газовой фазе при температуре 850–1050°C. В качестве восстановителей

оксидов азота используют, как правило, аммиак или карбамид. Предпочтение отдается карбамиду как экологически безопасному реагенту. Продуктами восстановления оксидов азота при его использовании являются азот, водяной пар и диоксид углерода, образующиеся в соответствии с реакциями



Инициирование процесса восстановления оксидов азота с использованием карбамида происходит вследствие его термодеструкции с образованием аммиака и изоциановой кислоты:



Последующее взаимодействие образующихся восстановителей с оксидами азота приводит к снижению их содержания в дымовых газах.

Выполненное авторами [12, 13] кинетическое моделирование показало высокую сходимость расчетных и экспериментальных зависимостей степени восстановления оксидов азота η от температуры t . В соответствии с данными, приведенными на рис. 1, восстановление NO начинается при температуре около 700°C. При коэффициенте расхода восстановителя $\beta = 0.5-1.1$ степень восстановления (степень очистки) достигает максимальных значений при температуре примерно 950°C, дальнейшее повышение температуры приводит к снижению эффективности процесса. Теоретически необходимое время пребывания восстановителя в зоне реакции составляет не менее 0.2 с.

При практическом применении технологии СНКВ ввод восстановителя в тракт котла осуществляется при температуре около 950°C. Степень восстановления оксидов азота зависит от температуры в точке ввода, продолжительности пребывания восстановителя в зоне реакции, расхода восстановителя и качества его распределения

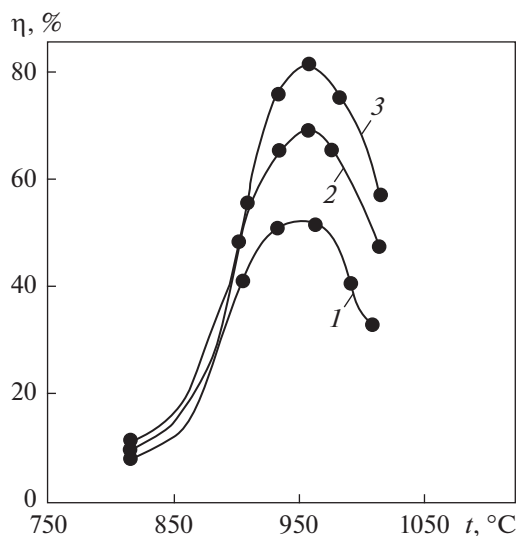


Рис. 1. Расчетная зависимость степени восстановления NO от температуры.
 β : 1 – 0.5; 2 – 0.8; 3 – 1.1

в потоке очищаемых газов. Несмотря на технологические и экономические преимущества некаталитической технологии, она по эффективности при практической реализации в большинстве случаев уступает СКВ-технологии (табл. 1).

Аналогичные результаты получены в многочисленных работах, касающихся использования СНКВ-технологии в странах ЕС [8, 9, 14]. Неудовлетворенность результатами промышленной реализации СНКВ-установок послужила причиной дальнейших исследований и развития этой технологии. Было установлено, что эффективность работы СНКВ-установок существенно зависит от температуры в зоне ввода восстановителя, которая изменяется в зависимости от нагрузки топливосжигающих устройств.

Таблица 1. Эффективность сокращения выбросов NO_x с использованием СНКВ-технологии на различных топливосжигающих установках в США [7]

Категория источников выбросов	Топливо	Восстановитель	Мощность источника выбросов, МВт	β , %
Электростанции	Уголь	Карбамид	320	25
Комбинированное производство электроэнергии и тепла	Древесина, уголь, биомасса, автомобильные шины	»	105	50
Производство бумаги	Древесные отходы в смеси с топливами других видов	»	120	50
Сжигание бытовых отходов	Твердые бытовые отходы	»	80	37
Нагревательные печи НПЗ	Нефтезаводской газ	»	95	60
Различные топливосжигающие установки	Древесина, бытовые отходы, уголь	Аммиак	120	65

ОПЫТ ВНЕДРЕНИЯ УСТАНОВОК СНКВ В РОССИИ

При работе с постоянной нагрузкой (печи риформинга метана, мусоросжигательные котлы) [3, 5, 6, 9] достигается высокая (до 80–90%) степень очистки газов. Данные, полученные на мусоросжигательных котлах, где реализована технология некаталитической очистки дымовых газов от оксидов азота [5, 6], показали, что в зависимости от температуры в зоне ввода восстановителя степень очистки газов существенно меняется (рис. 2). Начальная концентрация оксидов азота в дымовых газах составляла 500–600 мг/м³ (в пересчете на NO₂ в сухих газах). В качестве восстановителя использовали водный раствор карбамида концентрацией 40%. Концентрация NO_x после очистки снижалась до 60–120 мг/м³. При температуре примерно 850°C степень очистки составляет около 60%, с увеличением температуры до 900°C она возрастает до 70% и достигает максимальных значений на уровне 80–90% при температуре 970–990°C.

Недостатком СНКВ-процессов является также образование при восстановлении оксидов азота вторичного загрязнителя — аммиака (проскок аммиака). Для его минимизации приходится уменьшать расход восстановителя, что вызывает снижение эффективности очистки газов. Во многих странах мира продолжают исследования по усовершенствованию СНКВ-процессов, направленные на повышение их эффективности и снижение выброса непрореагировавшего аммиака. Например, предложено несколько уровней ввода восстановителя в котел в зависимости от его нагрузки. Это решение позволяет повысить эффективность очистки и снизить проскок аммиака [14].

В работе [9] рассмотрены различные пути модернизации систем СНКВ:

- совершенствование управления процессом горения в целях выравнивания температурных пиков в зоне ввода восстановителя;

- использование дополнительных уровней ввода восстановителя для улучшения смесеобразования с очищаемыми газами;

- повышение быстродействия управления СНКВ-процессом в целом путем быстрого контроля за содержанием аммиака на выходе из котла (вместо контроля на выходе из дымовой трубы).

В России первая установка СНКВ с использованием аммиака, разработанная в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, была внедрена на печи риформинга метана Невинномысского ОАО “Азот” в 1980 г. В 1988 г. впервые в энергетической отрасли была реализована установка СНКВ с использованием аммиачной воды, разработанная в ОАО ВТИ на пылеугольном котле Кироваканской ТЭЦ. В 1990–1995 гг. установки СНКВ с ис-

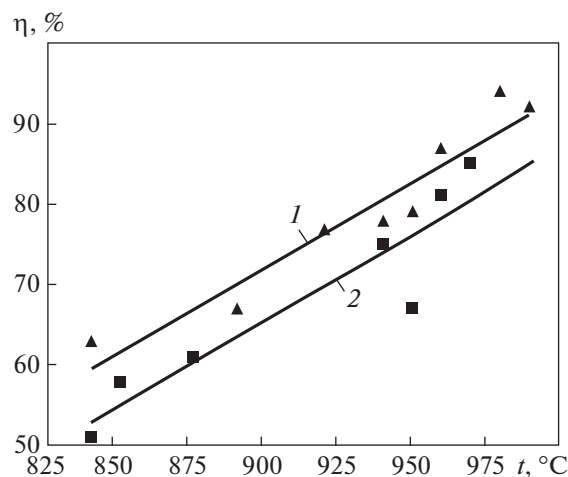


Рис. 2. Зависимость степени очистки газов от оксидов азота η от температуры в зоне ввода восстановителя при расходе восстановителя 14 кг/ч (1) и 8 кг/ч (2)

пользованием аммиака в качестве реагента были размещены на двух котлах ТП-87 Тольяттинской ТЭЦ, работающих на кузнецких углях, что позволило более чем в 2 раза снизить содержание оксидов азота в дымовых газах. Данная работа была удостоена премии Правительства РФ.

В 2009–2010 гг. ОАО ВТИ совместно с РГУ им. И.М. Губкина выполнили оснащение пылеугольного котла П-50Р Каширской ГРЭС установкой СНКВ [10]. В качестве восстановителя использовали раствор карбамида. Реализацию полномасштабной установки с применением карбамида на энергоблоке мощностью 330 МВт осуществляли впервые. Восстановительную смесь подавали в распределительную решетку, размещенную в высокотемпературной зоне котла в рассечке ширмового пароперегревателя.

Время пребывания восстановителя в оптимальной температурной зоне зависит от конструкции агрегата и режима его работы и особенностей ввода восстановителя в высокотемпературную зону. Практически на всех промышленных установках СНКВ в мире в качестве восстановителя используют водные растворы аммиака или карбамида, которые вводятся в высокотемпературную зону в виде капельной фазы с помощью форсунок. Прогрев капель, испарение и разложение раствора восстановителя, протекающие в потоке дымовых газов, требуют определенного времени, что сокращает продолжительность непосредственного взаимодействия оксидов азота с восстановителем (рис. 3, а). Увеличение времени протекания процесса восстановления оксидов азота возможно путем предварительной термообработки водного раствора карбамида в специальном устройстве — испарителе-гомогенизаторе. Устройство располагается вне котла и служит для испарения и тер-

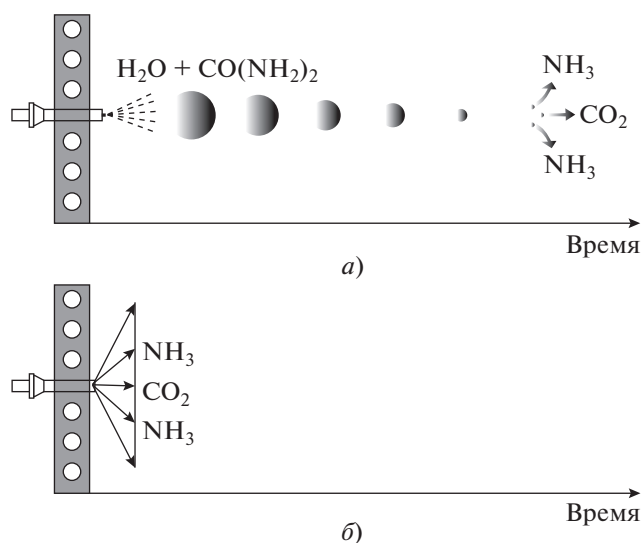


Рис. 3. Схема ввода восстановителя (карбамида) в высокотемпературную зону теплового агрегата в виде водного раствора (капельная фаза) (а) и предварительно подготовленной парогазовой смеси (б)

мического разложения раствора за счет тепла перегретого пара и создания гомогенизированной парогазовой восстановительной смеси, которая затем вводится в расчетное сечение газохода котла (рис. 3, б). Это позволяет увеличить продолжительность реакции восстановления оксидов азота и повысить эффективность очистки газов.

Важно также обеспечить максимально быстрое и равномерное распределение восстановителя в потоке очищаемых газов за ограниченное время нахождения движущегося потока дымовых газов в нужной температурной зоне. Это возмож-

но путем его ввода в дымовые газы с максимально достижимыми (критическими) скоростями. Использование предложенных решений при реализации систем СНКВ на тепловых агрегатах различного назначения привело к существенному повышению эффективности процесса.

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СНКВ

Как показали испытания, эффективность восстановления оксидов азота с помощью установки СНКВ на Каширской ГРЭС составила 50%, что выше заданного проектного показателя 30%. Для повышения эффективности очистки дымовых газов, стабилизации режима работы установки СНКВ при переменных нагрузках и снижения проскока непрореагировавшего аммиака целесообразно использовать многоступенчатую схему ввода восстановителя с подачей его в различные сечения газохода котла, температура газов в которых при различных нагрузках составляет 850–1100°C (рис. 4). Первая ступень ввода восстановителя должна быть размещена перед ширмовым пароперегревателем ШПП-1, вторая ступень – между ШПП-1 и ШПП-2, в качестве третьей ступени целесообразно использовать существующую распределительную решетку, не меняя места ее расположения, а четвертую ступень разместить за ШПП-2 в поворотной камере котла.

Температуры дымовых газов в местах размещения ступеней очистки приведены в табл. 2.

При нагрузке котла 100% высокую эффективность очистки следует ожидать при вводе восстановителя между ШПП-1 и ШПП-2, в существующую распределительную решетку и за ШПП-2. При нагрузке котла 70% ввод восстановителя мо-

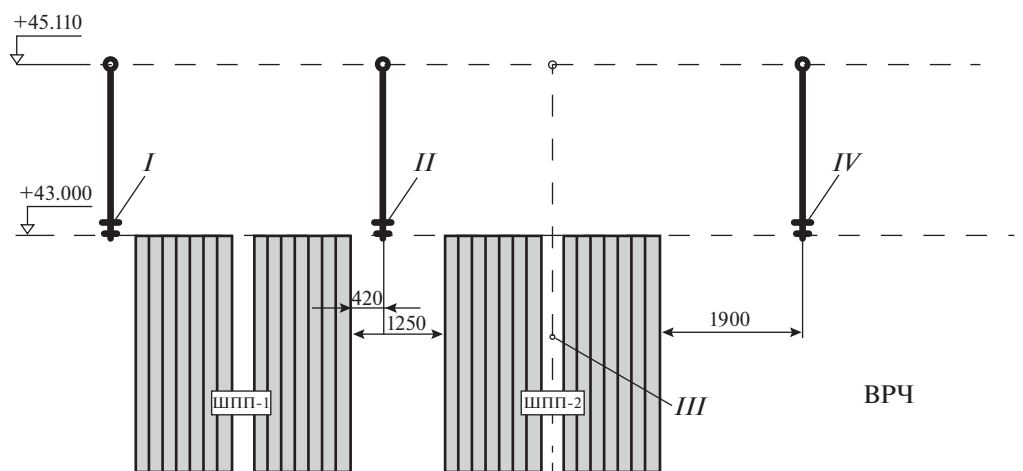


Рис. 4. Четырехступенчатая схема ввода восстановителя в газоход котла. I–IV – ступени СНКВ; ШПП-1, ШПП-2 – ширмовый пароперегреватель первой и второй ступени; ВРЧ – верхняя радиационная часть

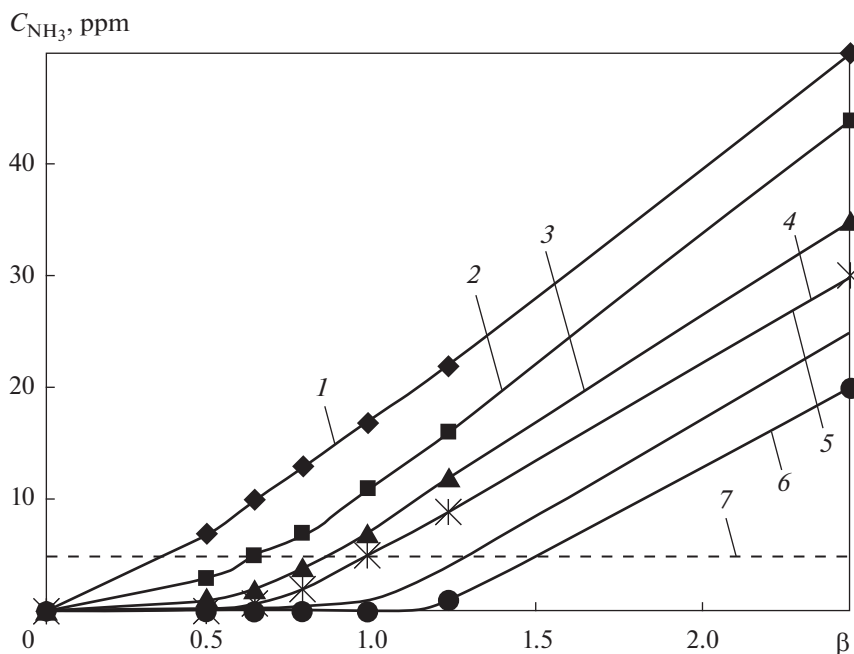


Рис. 5. Зависимость концентрации аммиака C_{NH_3} в очищенном газе от коэффициента расхода карбамида t , °C: 1 – 700; 2 – 800; 3 – 900; 4 – 950; 5 – 1000; 6 – 1100; 7 – допустимая концентрация

жет осуществляться перед ШПП-1, между ШПП-1 и ШПП-2 и в существующую распределительную решетку.

Важной проблемой при работе установок СНКВ является проскок непрореагировавшего аммиака. Использование многоступенчатой схемы ввода восстановителя и подача его в каждом сечении в количестве, меньшем стехиометрически необходимого, позволит минимизировать содержание остаточного аммиака в очищенных дымовых газах.

Специалисты РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина внедрили более 70 промышленных установок СНКВ с применением аммиака и карбамида в технологических печах конверсии природного газа, на паровых и мусоросжигательных котлах и других энерготехнологических агрегатах при расходе очищаемых газов 10–400 тыс. м³/ч [3, 5, 6, 9].

Таблица 2. Расчетная температура дымовых газов котла, °C, в местах размещения ступеней очистки при сжигании угля

Ступень очистки	Нагрузка котла, %	
	70	100
I	1045	1155
II	933	1049
III	890	1006
IV	847	963

Результаты такого крупномасштабного промышленного использования разработанной технологии в различных отраслях промышленности подтверждают возможность достижения эффективности установок СНКВ на уровне 80–90%. Повысить конкурентоспособность технологии СНКВ на энергетических котлах позволит реализация многозонного ввода восстановительного реагента.

Результаты экспериментальных исследований, выполненных в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, с моделированием однозонного и двухзонного СНКВ-процессов, а также возможностью задавать и регулировать состав исследуемой газовой смеси, температуру в реакторе и расход восстановителя (карбамида), приведены на рис. 5. Исследования показали, что содержание аммиака в очищенном газе зависит от температуры и коэффициента расхода восстановителя. При температуре 850–1100 °C и $\beta \leq 1.0$ содержание аммиака в очищенном газе составляет не более 5 мг/м³. При $t \geq 950$ °C и $\beta \leq 1.0$ оно приближается к нулю. Полученные результаты свидетельствуют о возможности проведения СНКВ-процесса при расходах восстановителя ниже стехиометрически необходимых значений с минимальным проскоком аммиака, а в некоторых случаях практически при его отсутствии. При этом снижение эффективности процесса, соответствующее снижению коэффициента расхода восстановителя (см. рис. 1), компенсируется его одновременным вводом в каждую из двух зон последовательного восстановления окси-

дов азота. Исследования двухзонного процесса проводились при следующих условиях:

Температура, °С:	
в зоне 1	850–1000
в зоне 2	850–950
Коэффициент расхода восстановителя:	
в зоне 1	0.90
в зоне 2	0.45
Продолжительность пребывания смеси в каждой зоне, с	1.0
Концентрация оксидов азота в газовой смеси на входе в зону 1, мг/м ³	280
Концентрация кислорода в газовой смеси, % (по объему)	6

Выполненные исследования подтвердили снижение содержания аммиака в очищенных газах при расходе восстановителя ниже стехиометрически необходимых значений как в однозонном, так и в двухзонном процессах, а также более высокую эффективность двухзонного процесса по сравнению с однозонным.

ВЫВОДЫ

1. Относительно низкие капитальные затраты на сооружение установок СНКВ и реконструкцию газовоздушного тракта котла, возможность изготовления основного оборудования на отечественных предприятиях, небольшая площадь, требуемая для размещения оборудования, позволяют внедрить установки СНКВ даже на работающих котлах в сжатые сроки.

2. Количество энергетических угольных котлов средней и малой мощности, установленных на российских ТЭС, на которых может быть реализована технология СНКВ, ориентировочно равно 160.

3. Реализация национального проекта “Экология” предусматривает строительство в России более 200 мусороперерабатывающих комплексов, включающих заводы по термическому обезвреживанию твердых коммунальных отходов. Для них обязательным требованием является многоступенчатая очистка дымовых газов, в том числе и от оксидов азота, которая может быть выполнена с использованием установок СНКВ.

4. Результаты экспериментальных исследований, промышленных испытаний и опыт широкомасштабного внедрения СНКВ-технологии свидетельствуют о необходимости включения ее в российский справочник НДТ наряду с технологией СКВ и режимно-технологическими мероприятиями.

5. Возможность повышения эффективности и стабильности процесса СНКВ при одновременном снижении проскока аммиака открывает пер-

спективы использования этой технологии на котлах различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kutlovsky J., Von der Heide B.** Experience in controlling NO_x from utility boilers with SNCR using urea and ammonia as reagents // POWER GEN. Frankfurt, 1999.
2. **Von der Heide B.** Advanced SNCR technology for power plants // POWER GEN. Las Vegas, 2011.
3. **Некаталитическая** очистка дымовых газов от оксидов азота: результаты промышленного внедрения / О.Н. Кулиш, С.А. Кужеватов, В.Г. Систер, Б.И. Пихтовников, Е.И. Пупырев, А.С. Ланцев, Л.Г. Федоров // Экология и промышленность России. 2004. № 4. С. 14–18.
4. **Schuttenhelm W., Teuber Z.** Most recent operational experience with SNCR applications for coal-fired boilers // POWER GEN. Cologne, 2014.
5. **Очистка** дымовых газов промышленных тепловых агрегатов от оксидов азота методом некаталитического восстановления / О.Н. Кулиш, С.А. Кужеватов, И.Ш. Глейзер, М.Н. Орлова, Е.В. Иванова // Экология и промышленность России. 2015. № 8. С. 4–9.
6. **Очистка** дымовых газов промышленных тепловых агрегатов от оксидов азота методом некаталитического восстановления / О.Н. Кулиш, С.А. Кужеватов, И.Ш. Глейзер, М.Н. Орлова, Е.В. Иванова // Экология и промышленность России. 2015. № 9. С. 12–16.
7. **SNCR Cost Manual.** 7th ed. Chapter 1: Selective noncatalytic Reduction / J.L. Sorrels, D.D. Randall, C.R. Fry, K.S. Schaffne // EPA Form 2220-1 (Rev. 4-77), 2016.
8. **Schüttenhelm W., Reynolds P.** SNCR for low NO_x emissions // Waste Management. 2015. P. 221–236.
9. **Повышение** эффективности систем некаталитической очистки дымовых газов от оксидов азота / О.Н. Кулиш, С.А. Кужеватов, И.Ш. Глейзер, М.Н. Орлова, К.И. Запорожский // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2019. № 1. С. 15–19.
10. **Опыт** внедрения установки СНКВ на энергоблоке 330 МВт Каширской ГРЭС / А.М. Зыков, С.Н. Аничков, О.Н. Кулиш, О.Н. Брагина, А.М. Тихомиров, С.А. Кужеватов, И.Ш. Глейзер, С.Ф. Торхунов // Электрические станции. 2012. № 6. С. 27–29.
11. **Справочник** ЕС по наилучшим доступным технологиям для крупных топливосжигающих установок / пер. с англ. М.: ОАО ЭНИН, 2009.
12. **Lyon R.K., Benn D.** Kinetics of the NO-NH₃-O₂ reaction // Proc. of the 17th Intern. Symp. on Combustion. Pittsburg Institute. 1978. P. 601–610.
13. **Lyon K., Cole A.** A reexamination of the RapreNO_x process // Combust. Flame. 1990. V. 82. Is. 3–4. P. 435–443. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90013-H](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90013-H)
14. **Zellinger G., Tauschitz J.** Betreiberfahrungen mit der nicht katalytischen Stickstoffoxidreduktion den Dampfkraftwerken der Österreichischen Draukraftwerke AG // VGB Kraftwerkstechnik. 1989. Bd 69. H. 2. S. 1194–2000.

Development of SNCR Technology and Prospects of Its Application

S. N. Anichkov^{a,*}, A. M. Zykov^a, A. G. Tumanovsky^a, O. N. Kulish^{b,**}, and K. I. Zaporozhsky^b

^aAll-Russia Thermal Engineering Institute, Moscow, 115280 Russia

^bGubkin National University of Oil and Gas, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: SNAnichkov@vti.ru

**e-mail: com@gubkin.ru

Abstract—The state of and development prospects for the technology of selective noncatalytic reduction (SNCR) of nitrogen oxides in the combustion products of organic fuels are considered. Its advantages and disadvantages and factors influencing the efficiency of its application for gas purification of technological furnaces for natural gas conversion at power and waste incineration boilers are analyzed. The results of experimental studies into the process of reducing nitrogen oxides by products of thermal decomposition of carbamide are presented, depending on the temperature, flow rate, and the method of introducing the reagent into the flue gases. The results of pilot tests and industrial implementation of the technology are shown. The possibility of increasing the technical and economic indicators of SNCR plants by organizing a multizone injection of the reducing mixture into the gases to be cleaned with a flow rate less than the stoichiometric one is substantiated, which makes it possible to achieve high technology efficiency with a minimum ammonia slip. Relatively low capital costs for the construction of SNCR plants and the manufacture of main equipment at domestic enterprises and the small area required for equipment placement can significantly reduce emissions of nitrogen oxides into the atmosphere, even at operating boilers in a short time. It is advisable to widely introduce SNCR technologies at pulverized coal TPPs and enterprises for thermal waste disposal as one of the best available technologies.

Keywords: thermal power plant, pulverized coal boiler, incineration plant, nitrogen oxides, urea, noncatalytic reduction, ammonia, ammonia slip, multizone injection of reductant, cleaning efficiency