КОНЦЕПЦИЯ НА СИСТЕМА ЗА КАТАЛИТИЧНО ПРЕЧИСТВАНЕ НА ГАЗОВИ ЕМИСИИ ОТ АЗОТНИ ОКСИДИ НА ПЪТНИЧЕСКИ КОРАБ

Никола Мамедов
Кандидат за обучение за придобиване на ОНС "доктор",
Технически университет – Варна,

Научен ръководител:
Петар Георгиев
Доцент

Целта на работата е да проанализираме процеси и системи за пречистване на газовите мисии, да определим максимално приложима и ефективна система за корабни дизелови двигатели. Да проследим икономическия ефект, на примера на инсталиране на SCR система на пътнически кораб. Да предложим система за приготвяне на разтвор на урея на кораб.

Актуалност. Стабилно нарастване на разхода на гориво, както при самата енергийна индустрия, така и различни отрасли и транспорт води до увеличаване на обема вредни вещества, изпускани в атмосферата. Морския транспорт е един от големият източник на емисии на прахови частици (сажди, пепел), серниоксиди SO2, SO3, азотни оксиди NO, NO2, а също и въглеродни оксиди CO, CO2.

Концентрации на замърсители преди и след каталитично пречистване на газови емисии:

Име на замърсителя	Максимална еднократна емисия на замърсители преди катализа	Максимална единична емисия на замърсител след катализа	Брутно количество замърсител преди каталитично третиране	Брутно количество замърсител след каталитично третиране
NO2	0,3	0,003	9.166	0,046
HE	0,292	0,0029	8,936	0,043
CO	3,928	0,039	120,45	0,601
CO2	495.67	535.57	15203.19	16426.99

Фигура 1. *Концентрации на замърсители преди и след каталитично пречистване на газови емисии* [1]

Международната корабна индустрия е изправена пред все по-строга регулаторна среда, особено по отношение на ограниченията, наложени върху емисиите във въздуха. Разпоредбите, регулиращи морските емисии, стават значително по-строги и строги за следване.

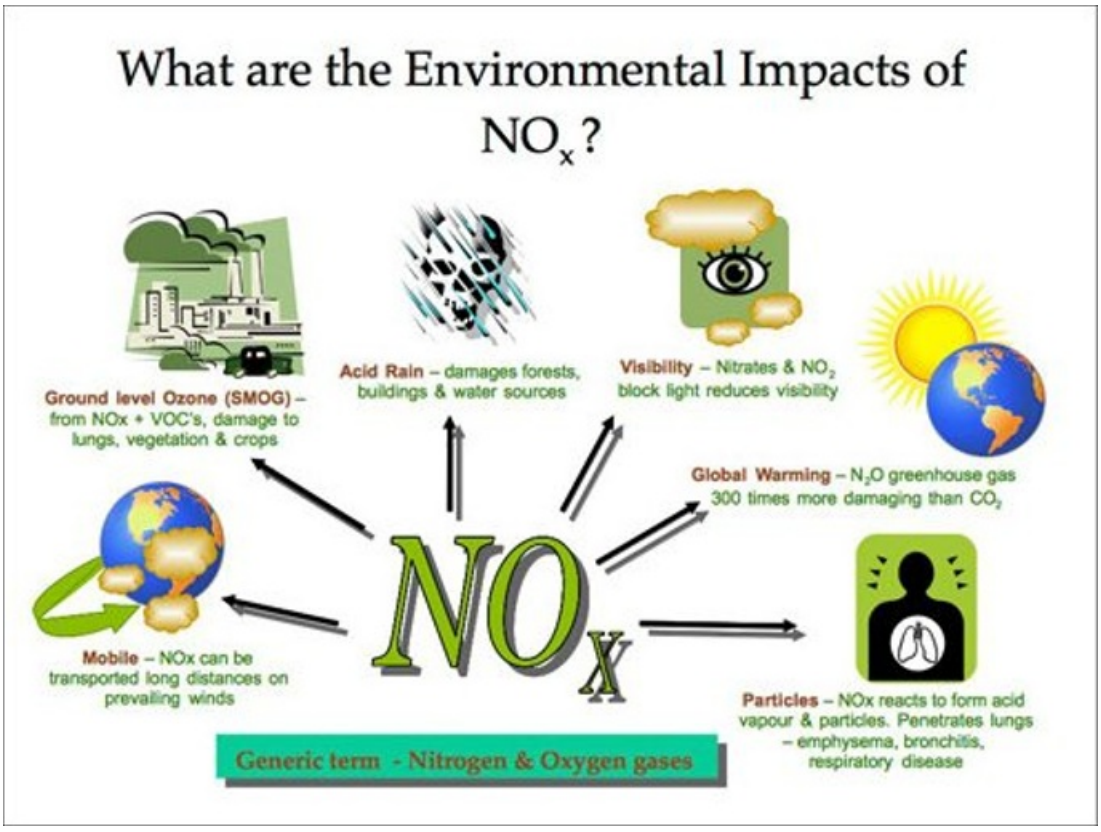
В таблицата по-долу са приведени в процентно отношение степените на пречистване на отработените газове на двигатели с вътрешно изгаряне.

Спецификации	
Име на индикатора	Стойност на индикатора
Работен температурен диапазон, °C	300-600
Газодинамично съпротивление, не повече от mbar	15
Степента на пречистване на отработените газове на двигатели с вътрешно горене * ,%	
- за въглероден окис (CO)	90-97
- за въглеводороди (CH)	85-95
- за азотни оксиди (NO_x)	80-95

* *В зависимост от типа на двигателя и настройките*

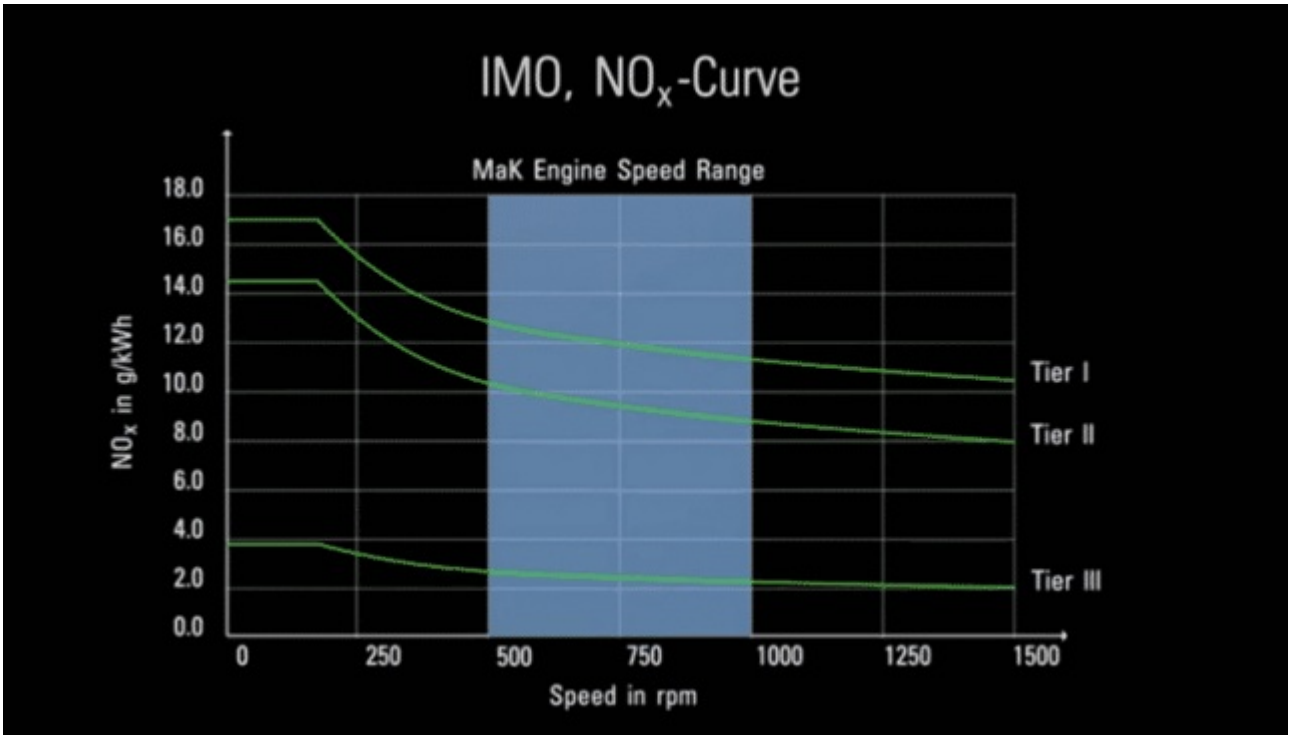
Фигура 2. *Степените на пречистване на отработените газове на двигатели с вътрешно изгаряне*. [2]

Какво е NOx и откъде идва. Замърсяването с NOx възниква, когато азотните оксиди се отделят като газ в атмосферата по време на високотемпературното изгаряне на изкопаеми горива. Тези азотни оксиди се състоят главно от две молекули, азотен оксид (NO) и азотен диоксид (NO2), заедно с няколко други, които се срещат в много по-ниски концентрации. Тези молекули — азотните оксиди са значителен парников газ, който играе важна роля в глобалното изменение на климата.



Фигура 3. Влияние на Азотните оксиди на околната среда и здравето. [3]

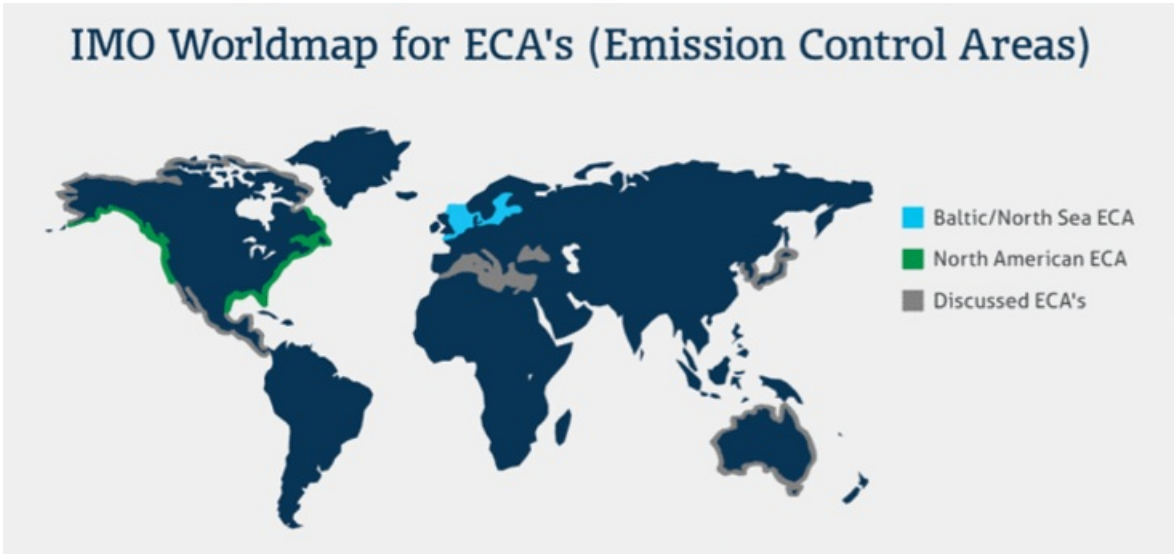
Ограниченията на емисиите на NOx са определени за дизелови двигатели в зависимост от максималната работна скорост на двигателя (rpm), както е показано в таблицата по-горе, ограниченията за ниво I и ниво II са глобални, докато стандартите за ниво III се прилагат само в зоните за контрол на емисиите на NOx.



Фигура 4. Ограниченията на емисиите на NOx са определени за дизелови двигатели в зависимост от максималната работна скорост. [4]

Има две изключения — двигатели, използвани единствено при спешни случаи, и двигатели на кораби, работещи единствено във водите на държавата, под чието знаме плават. Последното изключение се прилага само ако тези двигатели са обект на алтернативна мярка за контрол на NOx.

Зоните за контрол на емисиите.



Фигура 5. Зоните за контрол на емисиите. [5]

Зоните за контрол на емисиите трябва да отговарят на ограниченията на емисиите на NOx «Tier III», което означава, че трябва да отделят 80% по-малко азотни оксиди от двигателя за оплакване «Tier I». Съгласно тези разпоредби корабите, които са поставени на кил след 1 януари 2016 г. и работят в зоните за контрол на емисиите на Съединените щати/Канада (ECA), трябва да отговарят на новите ограничения на емисиите. Тези ограничения на емисиите са приложими за двигатели с изходна мощност над 130 kW, монтирани на кораби с повече от 5000 GT. Очаква се стандартите от ниво III да изискват специални технологии за контрол

на емисиите на NOx. Те се състоят главно от две опции.

1. Използване на втечнен природен газ (LNG) като гориво в двигатели, използвайки технология за изгаряне на обеднени продукти. напр. Win GD Engines-Winterthur Gas & Diesel Ltd., които изгарят LNG в своите горивни камери, използвайки система за впръскване на газ с ниско налягане LNG за намаляване на емисиите на NOx.

2. Използване на технология за намаляване на емисиите като различни форми на вкарване на вода в горивния процес (с гориво, продухващ въздух (овлажняване на входящия въздух) или в цилиндър), рециркулация на отработените газове или селективна каталитична редукция.

Варианти за намаление на емисиите:

1. Използване на втечнен природен газ (LNG) като гориво в двигатели, използвайки технология за изгаряне на обеднени продукти.

2. Използване на технология за намаляване на емисиите като различни форми на вкарване на вода в горивния процес (с гориво, продухващ въздух (овлажняване на входящия въздух) или в цилиндър), рециркулация на отработените газове или селективна каталитична редукция.

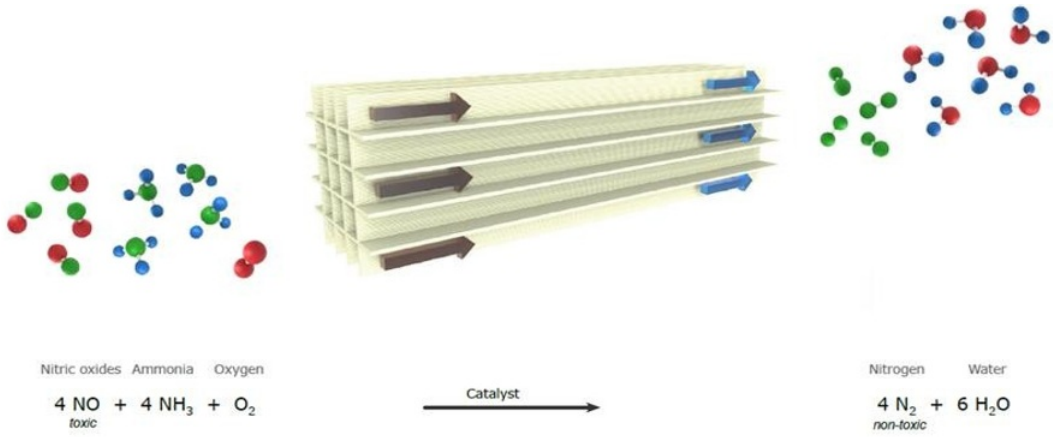
Селективна каталитична редукция (SCR) за отстраняване на азотен оксид (NOx). Видове на каталитична редукция е средство за превръщане на азотните оксиди в отработените газове с помощта на катализатор в двуатомен азот и вода. Разтвор на безводен амоняк (NH3), воден разтвор на амоняк (амониев хидроксид) или карбамид (карбамид) се добавя към поток от отработени газове и се адсорбира върху катализатор. Видове:

1 Амоняк (процес NH3-SCR)

2 Урея (процес на урея-SCR)

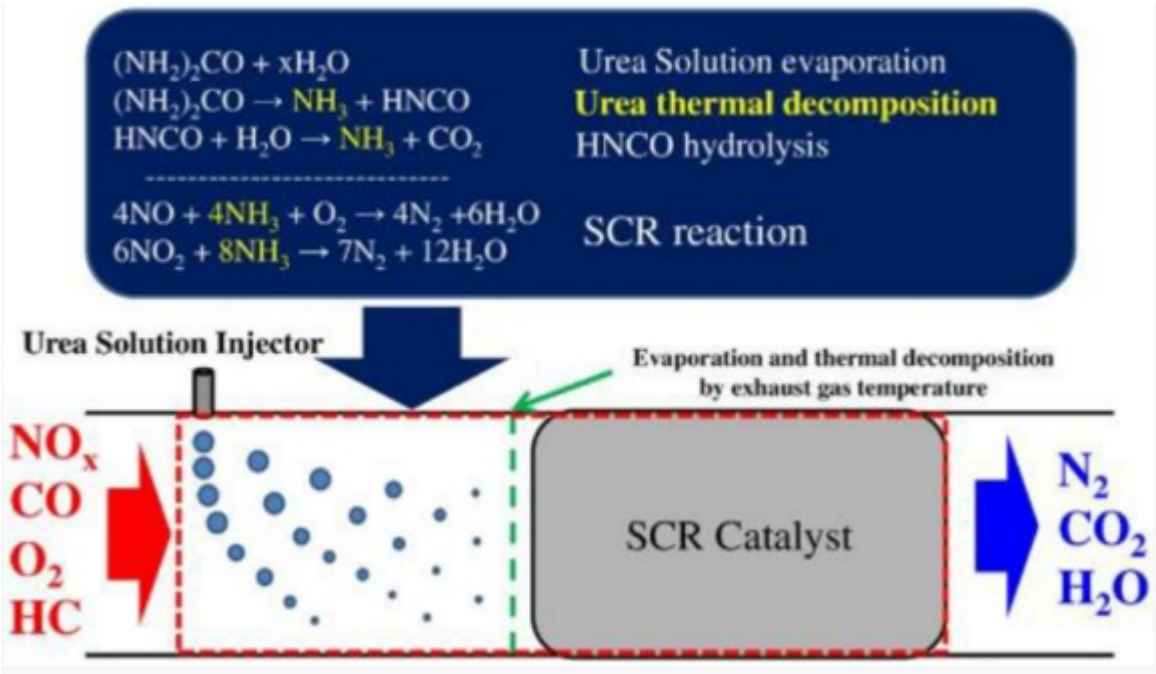
3 Въглеводород (HC-SCR процес)

4 Водород (H2-SCR процес)



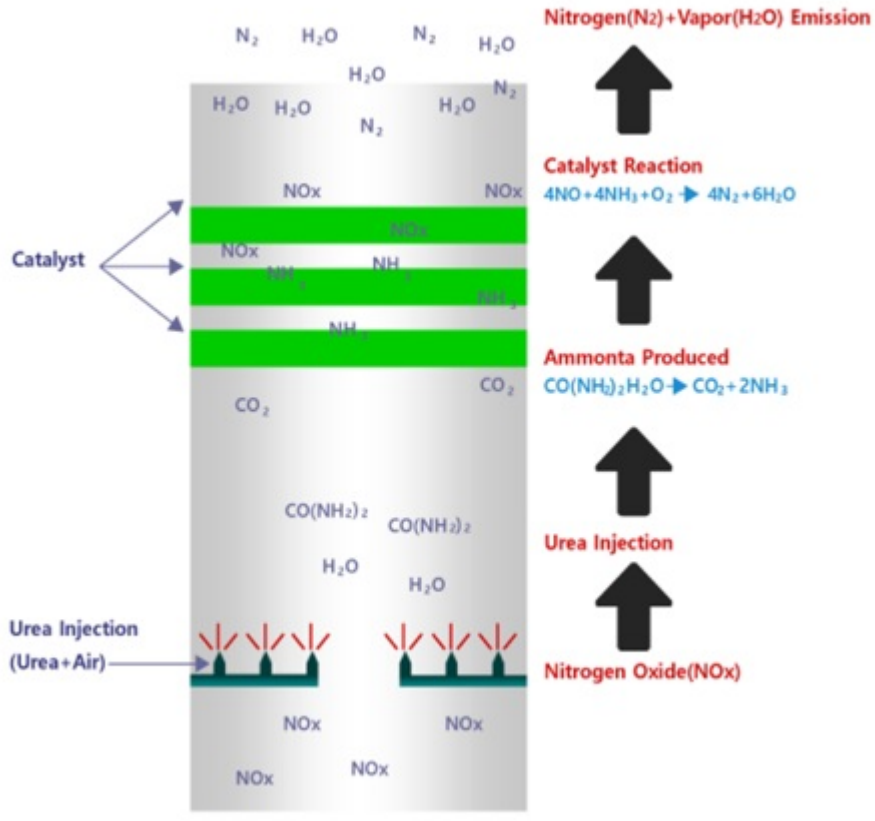
Фигура 6. Селективна каталитична редукция. [6]

Урея (процес на урея-SCR). За да се избегне работа с опасен и корозивен NH3, уреята може да се използва като редуциращ агент. Водни разтвор 32,5 — 40% на карбамид. Уреята, широкомащабен стоковхимикал, се счита за прекурсор на NH3 за технологията SCR. Обикновено разтворът на урея се разлага при повишена температура до NH3 в горещия отработен газ чрез двуетапни реакции, както е показано на следващата фигура 7:



Фигура 7. *Общ реакционен път за урея-SCR процес.* [7]

Освен това, както е показано на Фигура 7 концепцията, възприета от Kwangsung Co. Ltd. (Gimhae, Корея) за морски/офшорни, използващи урея-SCR система



Фигура 8. *Концептуален проект на Kwangsung Co. Ltd. за морски/офшорни процеси, използващи урея-SCR процес.* [8]

Недостатъци:

1.Температурата. (250 до 430°C). Приплъзване на амоняк.

2. За съжаление, може да възникне непълно разлагане на урея, което

води до смес от NH3, HNCO и урея върху SCR катализатор. Междинният HNCO проявява висока реактивност и реагира не само с H2O, за да произведе NH3, но и с кондензирана урея, което води до образуване на твърди отлагания за T<180°C, като биурет.

3. Възможно излишно дозиране и образуване на свободен амоняк.

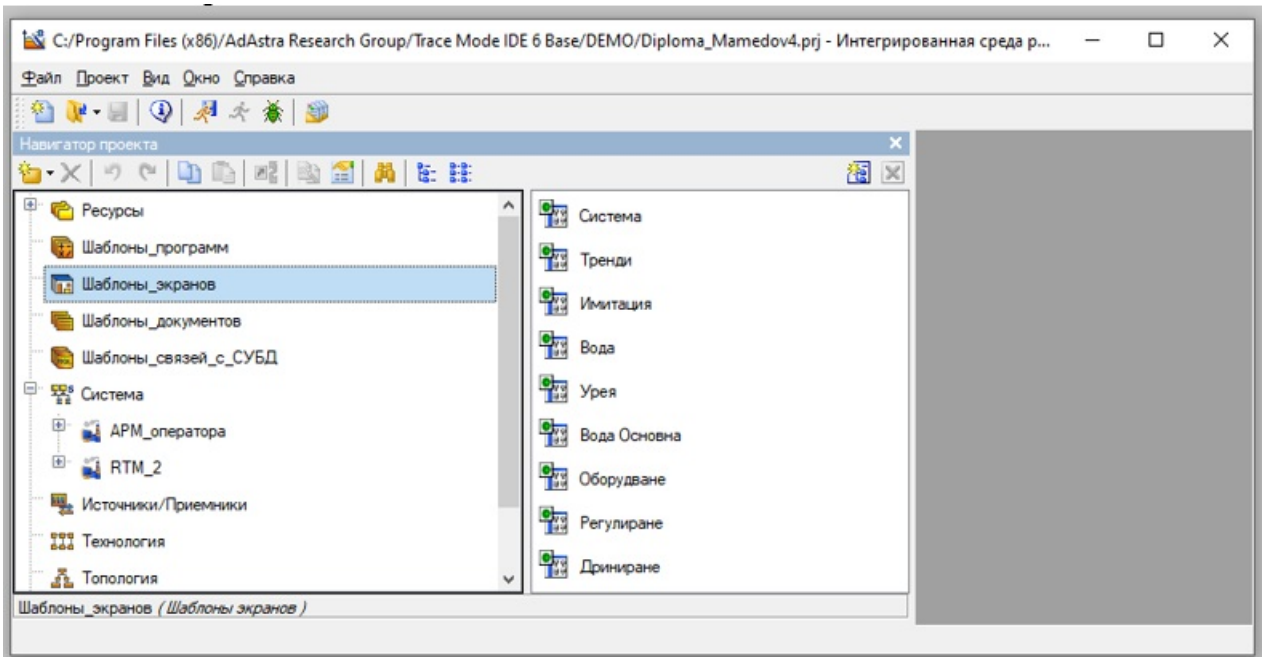
Разработване концепт на система за приготвяне на разтвор на урея.

Идеята за приготвяне на разтвор на Урея на борда не е нова. Компания Fluechem UK анонсира на разработване на система за приготвяне на разтвор. Ние искаме да представим нашата визия в дадената тема. Приготвяне на разтвор на борда е икономически и технически перспективно, така като дава възможност да се миксира нужно количество на разтвора, по качествено да се следи за разтвора и параметрите му. Отпада необходимост в големи танкове за хранение и бункеровка. Внякои еко зони е много трудно да се достави разтвор, докато гранулиран карбамид е много по- лесно и икономически по згодно. Така и пакетирани гранули могат до 5 години да се хранят на бордаю.

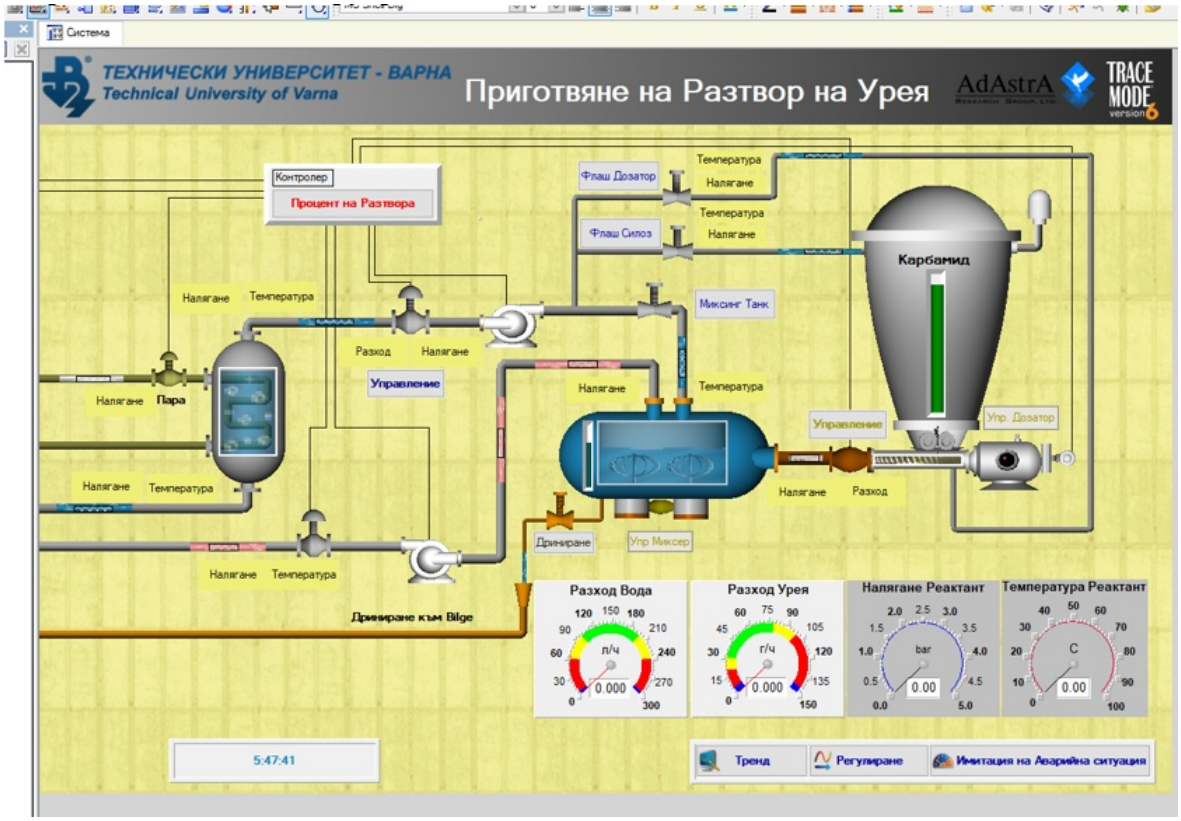
За реализация беше избрана SCADA система Trace Mode — програмен комплекс от клас SCADA HMI, разработен от AdAstra Research Group, Москва през 1992 г. Предназначен за разработка на програмно осигуряване АСУТП, система за телемеханика, автоматизация на зданий, система за измерване на електроенергия (АСКУЭ, АИИС КУЭ), вода, газ, топлина, както и за осигуряване на тяхното функциониране в реално време. Начало с версия 4.20 (1995) TRACE MODE разполага с функции за програмиране на промишлени контролери.

Избрахме SCADA система, защото не само можем визуално да представим концепта, ала и да го програмираме, така че получаваме готова система за контрол и управление. Приятен момент, че в края можем да пуснем емуляцията и да имитираме процес на приготвянето на разтвора, регулирането, да проследим параметрите и и графиците. Идеята е основана на 3 ПИД регулятора програмно реализирани в средата на TRACE MODE, Разхода на водата и карбамида, температурата на разтвора и налягането. Всички параметри се регулират относно изискванията на системата.

Създаваме екраните:

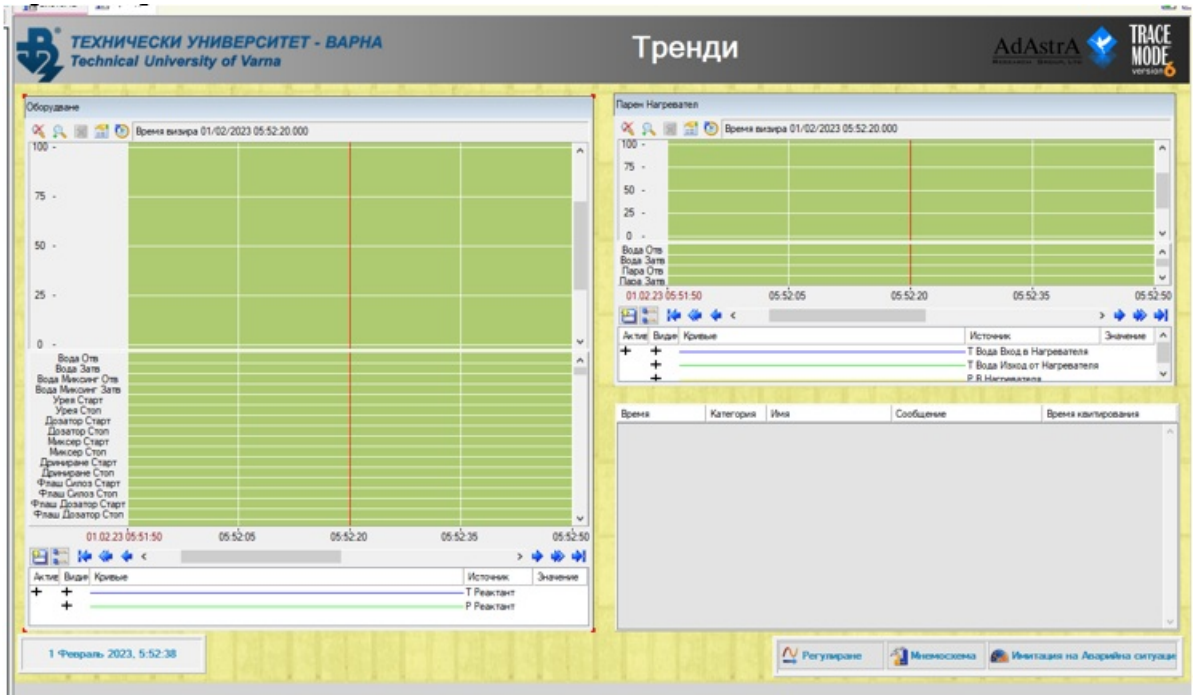


Екран — Система. Конструираме Системата:



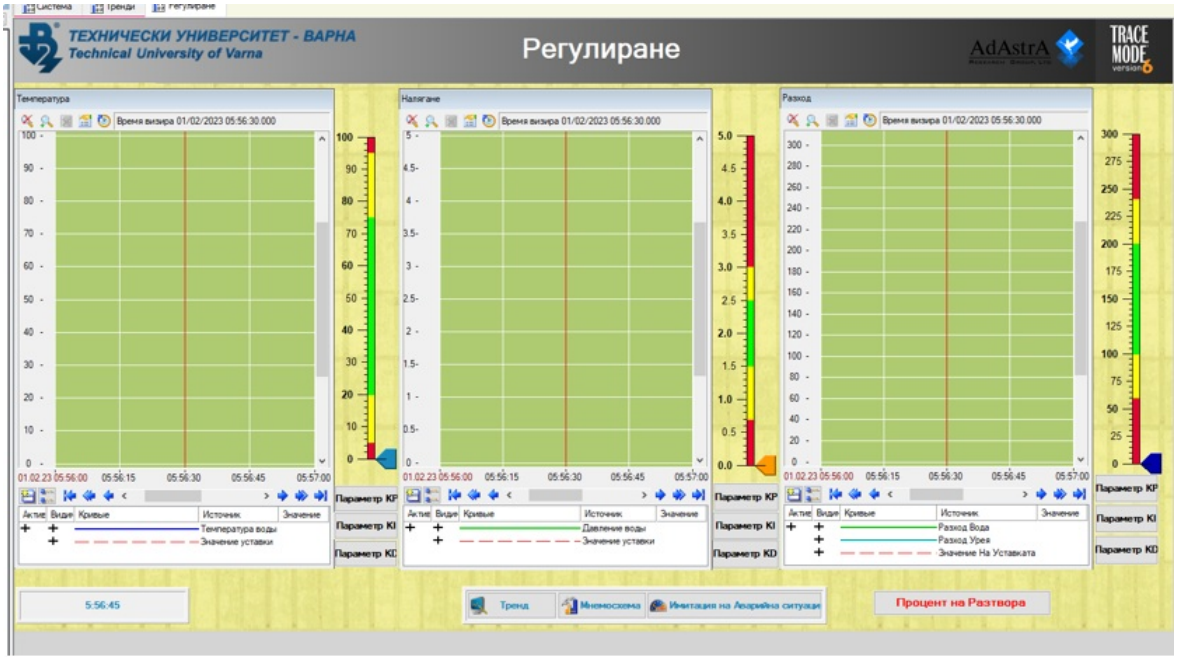
Системата състои от парен нагревател, силоз за карбамид, дозатор на карбамид, миксинг танк, миксер, контроллер на процеса. Поставяме прибори за индикация и желаеми бутони за управление за кранове и оборудване.

Екран — Тренди



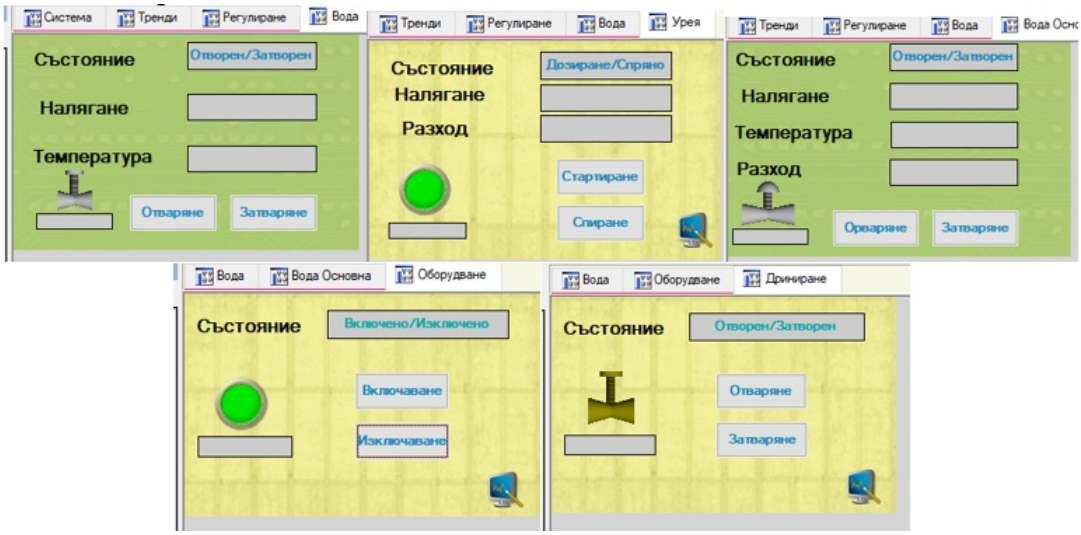
Създаваме екран тренди, в него поставяме визуализация на процесите и Сигнализация за аварийните ситуации, която ще я попълним в процеса за всеки канал с база съобщения и параметри.

Екран Регулиране.



Създаваме екран Реголиране. Нанасяме задачики и визуализачия на процесите на регулирането.

Вспомагателни екрани:

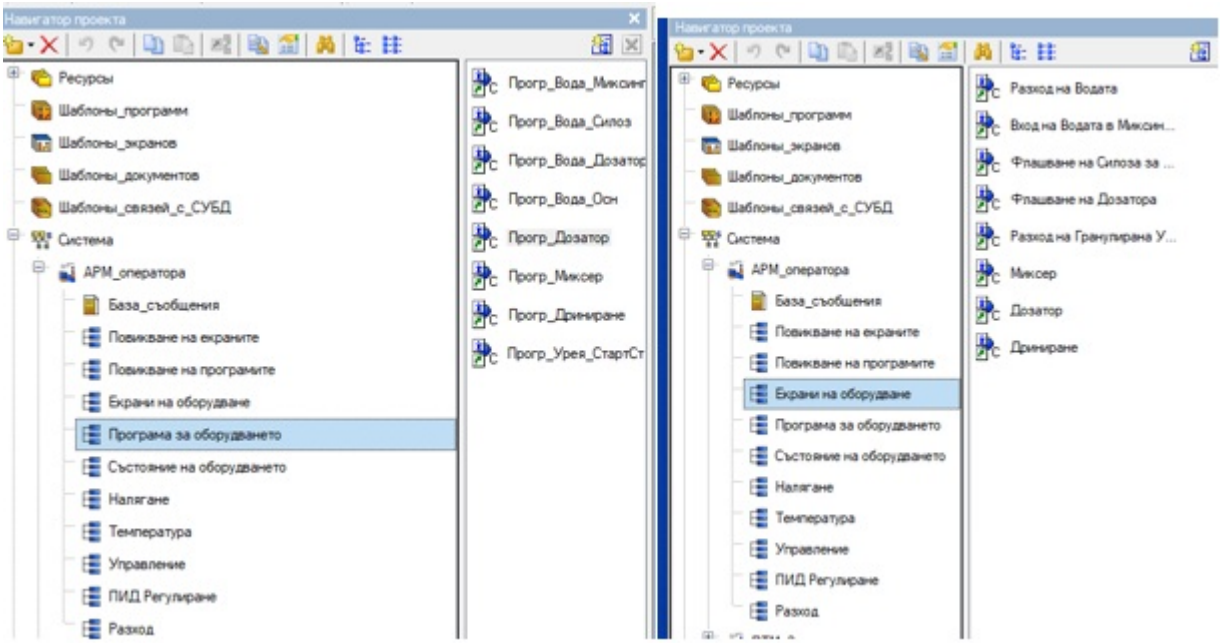


Вспомагателните екрани ги създаваме и насищаме с бутони, елементи, индикации.

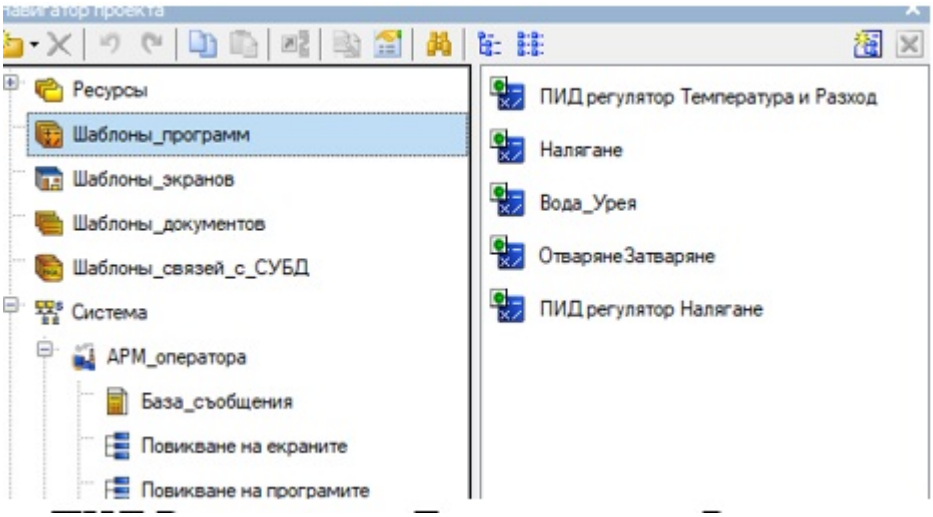


Създаваме екран — Имитация, за да можем да имитираме и проверим системата, как отговаря на аварийни и нещатни ситуации.

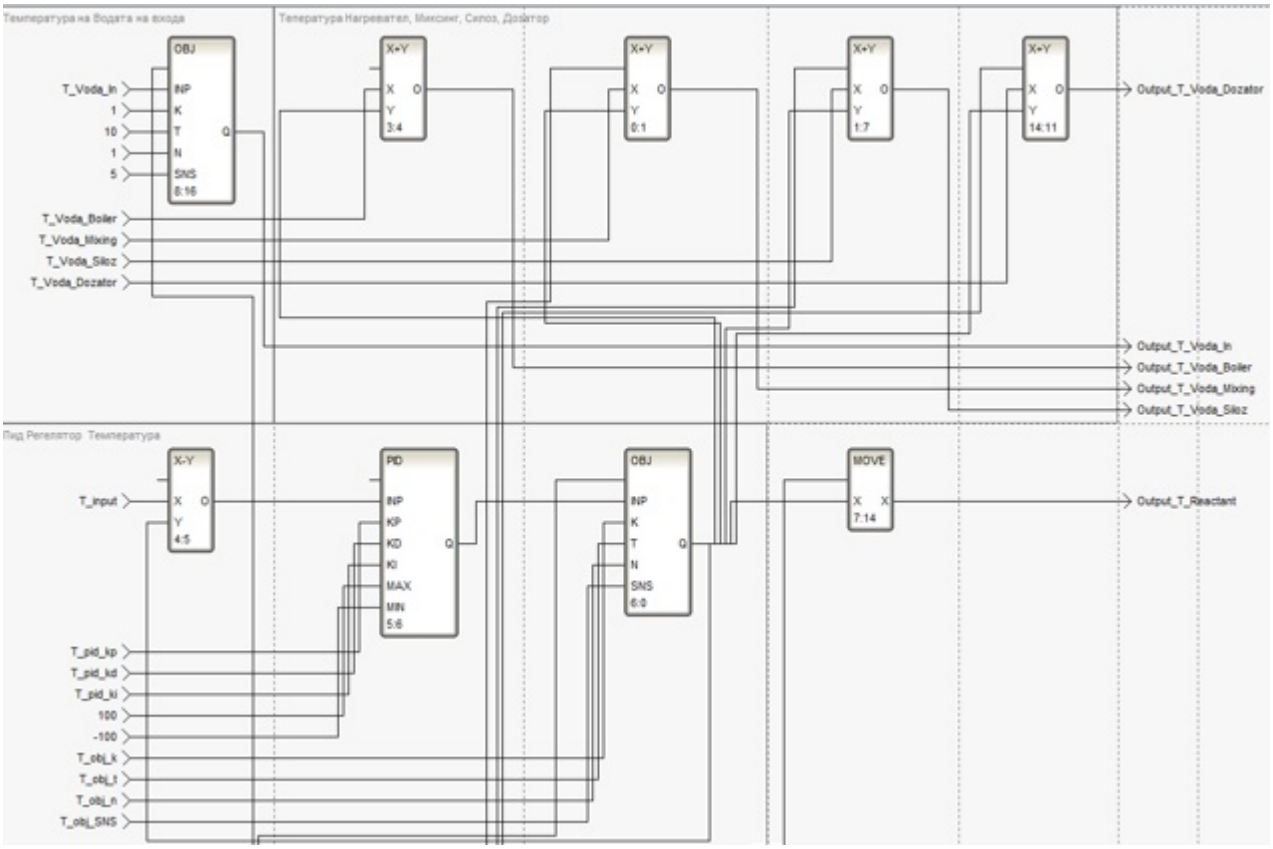
В процеса на програмирането общо създадохме 66 канала за комуникация на екраните, програмите, оборудването.



Създаваме програми.



Фрагмент от програмата ПИД Регулятор на Температура и Разхода



Фрагмент от програмата за налягането.

```
PROGRAM
    VAR_INPUT Mixing : REAL; END_VAR
    VAR_OUTPUT Mixing1 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Siloz : REAL; END_VAR
    VAR_OUTPUT Siloz1 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Dozator : REAL; END_VAR
    VAR_OUTPUT Dozator1 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Boiler : REAL; END_VAR
    VAR_OUTPUT Boiler1 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Para : REAL; END_VAR
    VAR_OUTPUT Para1 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Stop_Dav11 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Stop_Dav12 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Stop_Dav13 : REAL; END_VAR
    VAR_INPUT Mixing_Change : REAL := 0.0033; END_VAR
    VAR_INPUT Silos_Change : REAL := 0.0022; END_VAR
    VAR_INPUT Dozator_Change : REAL := 0.0011; END_VAR
    VAR_INPUT Boiler_Change : REAL := 0.0044; END_VAR
    VAR_INPUT Para_Change : REAL := 0.0055; END_VAR
    VAR _OPEN : REAL := 0; END_VAR

    //Налягане

    if Stop_Dav11 == _OPEN
        then Para1=Para+Para_Change;
        else Para1=Para1;
    end_if;

    if Stop_Dav11 == _OPEN
        then Boiler1=Boiler+Boiler_Change;
        else Boiler1=Boiler1;
    end_if;

    if Stop_Dav11 == _OPEN
        then Mixing1=Mixing+Mixing_Change;
        else Mixing1=Mixing1;
    end_if;

    if Stop_Dav12 == _OPEN
        then Siloz1=Siloz+Siloz_Change;
        else Siloz1=Siloz1;
    end_if;

    if Stop_Dav13 == _OPEN
        then Dozator1=Dozator+Dozator_Change;
        else Dozator1=Dozator1;
    end_if;


END_PROGRAM
```

След завършването на проета, можем да запуснем емуляцията.



Изводи.

В процеса на изпълнение на работата, се задълбочихме в процеса на селективна каталитична редукция (SCR). В видовите на реакциите. Особеностите на различни системи и процеси. Проанализирахме Експеримента на М. Сенеке, Ф. Кан, Д. Дюпре, Х. Куртоа относно реакцията на урея -водния разтвор. Убедихме се в перспективността на каталитическите система на урея-водния разтвор, така както и в икономическите изгоди от инсталирането. Запознахме се с реален процес на инсталация на система на пътнически кораб. Също реализирахме в средата на SCADA софтуер нашата концепт идея на система за миксиране на карбамид-воден разтвор с възможност по високо качество на приготвяне и регулиране на параметрите на подаваем реагент в SCR реактора. Успешна емуляция на процеса на миксирането показа, че сме на верен път и идеята има шанс на реализация.

Използвана литература:

1. https://fundamental-research.ru/

2. https://eet-msk.ru/catalog/scr

3. https://pbs.twimg.com/media/C8k94s5UwAEta8f.jpg

4 . https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Nitrogen-oxides-(NOx)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx

5 . https://www.imo.org/en/OurWork/Environment/Pages/Nitrogen-oxides-(NOx)-%E2%80%93-Regulation-13.aspx

6. Chen, T.; Guan, B.; Lin, H.; Zhu, L. In situ DRIFTS study of the mechanism of low temperature selective catalytic reduction over manganese-iron oxides. Chin. J. Catal. 2014, 35, 294–301. [Google Scholar] [CrossRef

7. Liu, F.; He, H.; Zhang, C.; Shan, W.; Shi, X. Mechanism of the selective catalytic reduction of NOx with NH3 over environmental-friendly iron titanate catalyst. Catal. Today 2011, 175, 18–25.

8. Grossale, A.; Nova, I.; Tronconi, E.; Chatterjee, D.; Weibel, M. The chemistry of the NO/NO_2—NH_3 «fast» SCR reaction over Fe-ZSM5 investigated by transient reaction analysis. *J. Catal.* **2008**, *256*, 312–322.

9. Park, H.S.; Lee, S.J.; Hong, J.G. The Spray Characteristics of Twin Fluid Nozzle on Urea-SCR. In Proceedings of the ICFMCE 2017, Dubai, UAE, 24–26November 2017.

10. SCR SYSTEM. Available online: http://www.ikwangsung.com/scr-scrubber/scr-system/#tab-1-2 (accessed on 1 November 2019).

11. Peitz, D.; Bernhard, A.; Kröcher, O. Ammonia Storage and Release in SCR Systems for Mobile Applications; Springer: New York, NY, USA, 2014; Chapter 16. [Google Scholar]

12. https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=20173

13. Rosenberg, H.S., and J. H. Oxley. Selective Catalytic Reduction for NOx Control at Coalfired Power Plants. ICAC Forum '93, Controlling Air Toxics and NOx Emissions,

Baltimore, MD, February 24–26, 1993.

14. Electric Power Research Institute (EPRI). Technical Feasibility and Cost of Selective

Catalytic Reduction (SCR) NOx Control. EPRI GS-7266, Final Report, May 1991.

15. Hug Engineering AG, Im Geren 14 CH—8352 Elsau Schweiz, web www.hug-eng.ch

16. NOx SCR by urea: evidence of the reactivity of HNCO, including a specific reaction pathway for NOx reduction involving NO+NO2. M. Seneque, F. Can,* D. Duprez and X. Courtois*.

Institut de Chimie des Milieux et des Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR 7285 CNRS-Université de Poitiers, Bâtiment B27, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 9.

17. Takeda, T., Iwamoto, M., Catal. letters, 1996, 38, 21-25. (2) Seneque, M., Can, F., Duprez, D., Courtois X., Catalysts, 2015, 5, 1535-1553

18. Федосеев В.И., Аристов Ю.И., Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н. Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 6, с. 869.872

19. Can, F., Berland, S., Royer, S., Courtois, X., Duprez, D., ACS Catal., 2013, 3, 1120-1132.

20. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода Р. И. Кузьмина, В. П. Севостьянов НИИХимии СГУ. Область научных интересов: теория и практика очистки промышленных газов. 410026 Саратов, ул. Астраханская, д. 83, корп. 1, СГУ

20. Wartsila Company. Wartsila Environmental Product Guide; Wartsila Company Press: Helsinki, Finland, 2017. [Google Scholar]

21. MAN B&W. MAN Emission Project Guide: MAN B&W Two-Stroke Marine Engines; MAN B&W Press: Augsburg, Germany, 2019.

22. Tier3 Regulations Technology of UE Engine LP-SCR system November 2020 Japan Engine Corporation