

УДК 66.074.32

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В ОТХОДЯЩИХ ДЫМОВЫХ ГАЗАХ. ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

© 2012 Б.Ю. Смирнов, С.Б. Смирнова, Л.М. Альбитер

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 02.10.2012

Выполнен аналитический обзор основных современных методов очистки отходящих дымовых газов энергетических установок от оксидов азота. Проведена оценка экономической эффективности технологии одновременного освобождения отходящих дымовых газов от оксидов азота и углерода по методу приведенных затрат.

Ключевые слова: *дымовые газы, оксиды азота, восстановление, затраты, экономическая эффективность*

Оксиды азота принадлежат к числу основных, наиболее проблемных загрязнителей атмосферного воздуха. В приведенном Государственном докладе «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году» приоритетном списке городов России с наибольшим уровнем загрязнения атмосферы из 34 городов в 16 оксиды азота являются веществами, определяющими их включение в этот список [1]. В 2010 г. количество городов с опасными концентрациями оксидов азота возросло до 20 [2]. Известно, что оксиды азота являются не только токсичными веществами, но и принимают активное участие в целом ряде нежелательных процессов в различных частях атмосферы. Это – возникновение фотохимического смога, повышение кислотности атмосферных осадков, образование тропосферного и сокращение количества стратосферного озона. Следует особо подчеркнуть, что в части перечисленных процессов оксиды азота выполняют каталитическую функцию, что делает их особо опасными загрязнителями. Существенный вклад в антропогенную эмиссию оксидов азота в атмосферу вносят энергетические установки, генерирующие энергию за счёт сжигания различных видов топлива. К настоящему времени разработан и в значительной части реализован целый ряд технологических мероприятий по снижению содержания этих компонентов в отходящих дымовых газах. К числу таких мероприятий следует, прежде всего, отнести [3-8]:

- внедрение режимов с малыми значениями коэффициента избытка воздуха;
- рециркуляция дымовых газов через горелки в смеси с воздухом;
- двухступенчатое сжигание топлива, что может

быть реализовано в конструкции горелок или в топке в целом;

- трехступенчатое сжигание топлива;
- применение специальных горелок;
- впрыск воды;
- двухсветные экраны;
- специальные методы сжигания (например, кипящий слой, вихревые низкоэмиссионные технологии);
- снижение температуры горячего воздуха.

Однако, как показывают приведенные выше данные Государственных докладов, эффективность этих мероприятий явно недостаточна. При этом планируемое в рамках энергетической стратегии России до 2020 г. увеличение производства электроэнергии на тепловых электростанциях на 36-47% неизбежно приведёт к существенному росту выбросов оксидов азота. В этой связи всё более актуальной становится задача совершенствования действующих и разработки новых технологий очистки отходящих дымовых газов от этих компонентов.

Выполненный в рамках настоящих исследований аналитический обзор свидетельствует о том, что сегодня приоритетными методами снижения концентрации оксидов азота в отходящих дымовых газах теплотехнических установок являются их некаталитическое и каталитическое восстановление.

Некаталитические процессы осуществляются с применением восстановительных агентов различного состава. Первоначально в этом качестве широко использовали аммиак, что определяло значительную экологическую опасность технологии, поскольку помимо хранения и транспортировки этого высокотоксичного реагента необходимы высоконадежные методы дозирования, точного контроля и последующей деструкции [9]. В последние годы внимание, в частности, привлекают восстановители, получаемые на основе карбамида. Так, разработан процесс, включающий обработку потока дымовых газов в их высокотемпературной зоне 700-1200°C газообразной восстановительной смесью, предварительно полученной путем

Смирнов Борис Юрьевич, кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология и промышленная экология». E-mail: ecology@samgtu.ru

Смирнова Светлана Борисовна, ассистент кафедры «Экономика промышленности». E-mail: smirnova_sb@bk.ru

Альбитер Леонид Михайлович, доктор экономических наук, декан инженерно-экономического факультета. E-mail: alm063@mail.ru

термического разложения твердого карбамида вне зоны обработки очищаемых газов и подаваемой в зону очистки газом-носителем [10]. В [11] предложено применять в качестве восстановительного агента водные растворы карбамида, карбоната аммония и их смеси. Возможно понижение температуры обрабатываемых газов до 200-700°C при использовании восстановителя, полученного совместным термическим разложением карбамида и перекиси водорода [12]. Разработан также двухстадийный процесс восстановления оксидов азота, в первой высокотемпературной стадии которого осуществляется восстановление карбамидом при температуре 900-1000°C. А во второй, низкотемпературной стадии с использованием карбамида, активированного добавкой АГ-1, при температуре 350-500°C, происходит доочистка газов от остаточных оксидов азота. Такая организация процесса имеет ряд важных преимуществ: увеличивается суммарная эффективность восстановления по сравнению с эффективностью отдельных стадий очистки, существенно уменьшается жесткая зависимость эффективности процесса от колебаний температуры в высокотемпературной стадии [13].

С начала 90-х годов XX века, когда в работах Held [14] и Iwamoto [15] была открыта принципиальная возможность селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в кислородсодержащей среде, в России и во всем мире интенсивно ведутся разработки катализаторов и условий реализации этой технологии [16]. Сегодня известны сотни публикаций и патентов по этой проблеме. Наибольшую активность для реакции восстановления оксидов азота демонстрируют катализаторы, содержащие металлы платиновой группы. Основным их недостатком является высокая стоимость. Поэтому усилия исследователей направлены на поиск иных более дешевых катализаторов. Выполненные системные исследования механизма катализа при восстановлении оксидов азота углеводородами в избытке кислорода позволили разработать каталитические композиции на основе катионов Cu, Co, Ni и Fe, в том числе, промотированных Ag или Pt, нанесенных на высококремнистые цеолиты, природные глины, обладающие высокой активностью и селективностью по отношению к целевой реакции [16]. В [17] исследован Cu-Cr катализатор и получено кинетическое описание восстановления оксидов азота метаном и водородом. Авторами [18] разработана каталитическая система, содержащая Ni, Cu с добавками Mn, Co и Pd (0,2%), обладающая высокой прочностью, достаточным сроком службы и активностью, сопоставимой с палладиевым катализатором. Ряд исследований посвящен изучению возможности использования известных промышленных катализаторов для решения проблемы очистки газовых выбросов от оксидов азота. Так, в [19] при изучении селективного восстановления оксидов азота пропаном на механической смеси промышленных катализаторов НТК-10-1 и СТК был обнаружен эффект синергизма. Проведенные исследования механизма процесса позволили предложить

эффективные промышленные нейтрализаторы для локальных энергетических установок на основе доступных промышленных катализаторов, не содержащих благородных металлов.

Принципиально иная безреагентная каталитическая очистка от оксидов азота по механизму диссоциативного разложения на атомарно-диспергированных металллических активных центрах оксокомплексного нанокатализатора на блочных носителях предложена в работах Р.А. Газарова [20, 21].

Особый интерес представляет каталитическое восстановление оксидов азота сопряженное с окислением оксида углерода, поскольку в результате такого процесса происходит освобождение отходящих дымовых газов сразу от двух наиболее токсичных компонентов [22-25]. Выполненные нами ранее термодинамические и проектные исследования показали технологическую целесообразность этой технологии [26]. В рамках настоящих исследований предпринята попытка оценки её экономической привлекательности.

Особенности экономической оценки эффективности природоохранных мероприятий зависят от того, кто оценивает затраты и результаты проведенных мероприятий, влияющих на уровень и последствия загрязнения окружающей среды [27]. В зависимости от того, кто проводит мероприятия, результаты будут различными для юридического лица, осуществляющего коммерческую деятельность, органов местного самоуправления, государственных финансово-фискальных органов. Для общества, в первую очередь, имеет значение экологическая нормализация условий жизнедеятельности [28]. Для Минфина и Федеральной налоговой службы важно, как повлияют эти мероприятия на объем поступлений в бюджет государства (изменятся ли налоги, штрафы, платежи, пени и т.д.) и если снижается объем этих поступлений, то с точки зрения внутриведомственных критериев мероприятия считаются неэффективным. Для местной администрации важно улучшение показателей качества окружающей среды в муниципалитете, уменьшение числа жалоб населения на «плохую экологию», снижение заболеваемости по некоторым видам заболеваний, снижение вероятности серьезных экологических аварий, в определенной степени возможно улучшение имиджа региона.

С точки зрения коммерческой структуры наиболее существенным является тот факт, что затраты ложатся на ее бюджет. В состав позитивных результатов могут войти: прямой денежный результат – снижение платежей и штрафов за загрязнение окружающей среды, а также уменьшение риска экологически значимых аварий, чреватых тяжелыми последствиями для фирмы, позитивное влияние на психологический климат персонала, на отношения с органами местного самоуправления и общественностью, расширение возможностей получения экологических сертификатов и т.д. Возможным подходом для определения эффективности инвестиций и выгодности проекта в охране окружающей среды может служить методика

приведенных затрат. В данном подходе главное – найти такой вариант развития, который минимизировал бы затраты для достижения заранее поставленной цели. То есть важны только цель и требуемые для ее достижения затраты [29].

$$C + rK \rightarrow \min$$

где C – текущие затраты, K – капитальные вложения, r – коэффициент дисконтирования.

Сравним эффективность использования двух катализаторов – Pt-Rh/Al₂O₃ и Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ для очистки отходящих дымовых газов от оксидов азота по методу приведенных затрат. Капитальные затраты в данном случае состоят из стоимости катализатора и стоимости реактора. Для расчета стоимости катализаторов воспользуемся ориентировочной ценой катализаторов платиновой группы, в частности Pt/Al₂O₃, равной 2 тыс. руб./кг. Массовая доля родия в исследуемых катализаторах составляет 0,2% масс. На основе аналитического обзора рыночных цен родия на российском и зарубежном рынках его цена в среднем 7105 тыс. руб./кг. Объем реактора, необходимого для данного катализатора – 3 м³. Стоимость катализатора составит 43037,5 тыс. руб. Во втором катализаторе – Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ доля оксида церия (CeO₂) в нем составляет 12% масс. Данный катализатор является более активным, следовательно, для достижения такой же степени очистки требуется меньшее его количество и соответственно необходим реактор меньшего размера. Цена оксида церия составляет 0,09 тыс. руб./кг. Стоимость катализатора составит 14355,4 тыс. руб. Стоимость реактора для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃ составляет 19 тыс.руб., для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ – 11 тыс.руб. Капитальные затраты для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃ составят 43056,5 тыс.руб., для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ – 14366,4 тыс.руб. Текущие затраты в данном случае состоят из затрат на обслуживание реактора и амортизационных отчислений. Затраты на обслуживание в год реактора для первого и второго катализатора соответственно составят 0,95 тыс. руб. и 0,55 тыс. руб. Амортизация рассчитывается отдельно по реактору и катализатору. Срок использования катализатора составляет 5 лет, реактора 25 лет. Амортизация катализатора для первого варианта составит 8607,5 тыс. руб., для второго 2873,3 тыс. руб., амортизация реактора 0,76 тыс. руб. и 0,44 тыс. руб., соответственно. Следовательно, текущие затраты при использовании катализатора Pt-Rh/Al₂O₃ – 8608,4 тыс.руб., катализатора Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ – 2873,8 тыс.руб. Приведенные затраты для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃ составили 44089,5 тыс. руб., для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ – 14711,3 тыс. руб. Проведенные расчеты показали, что приведенные затраты для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ на 66,7% ниже, чем для катализатора Pt-Rh/Al₂O₃, следовательно, согласно подходу для определения эффективности инвестиций по методу приведенных затрат, использование катализатора Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ экономически более целесообразно.

Выводы: в ходе проведенного в данной статье анализа экономической эффективности использования двух катализаторов – Pt-Rh/Al₂O₃ и Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ для очистки отходящих дымовых газов от оксидов азота и углерода, был сделан вывод, что экономический эффект в данном случае достигается за счет того, что при незначительном росте стоимости катализатора необходим его существенно меньший объем. Выполненные исследования позволили выявить, что одним из путей повышения экономической привлекательности технологии одновременного освобождения отходящих дымовых газов от оксидов азота и углерода для инвестора является поиск более дешевых катализаторов, не содержащих металлы платиновой группы. Кроме того, необходимо совершенствование экономической политики в области экологии, что позволит оценить реальную эффективность инвестиций по методу «затраты-выгоды».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году. Государственный доклад. [Электронный ресурс]: URL: <http://mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1266>.
2. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2010 году. Государственный доклад. [Электронный ресурс]: URL: <http://mnr.gov.ru/regulatory/list.php?part=1266>.
3. *Котлер, В.Р.* Успешный опыт снижения выбросов NO_x на угольных электростанциях США / *В.Р. Котлер, А.В. Штегман* // Энергох-во за рубежом. 2006. № 4. С. 36-39.
4. *Котлер, В.Р.* Некоторые аспекты снижения выбросов оксидов азота на угольных котлах тепловых электростанций / *В.Р. Котлер, А.В. Штегман, Д.В. Сосин* // Международная научно-техническая конференция «Технологии эффективного и экологически чистого использования угля», Москва, 23-30 окт., 2009. Сборник докладов и тезисов. – М., 2009. С. 287-293.
5. Метод трехступенчатого сжигания как средство защиты атмосферы от выбросов NO_x // Экол. пр-ва. 2006. № 3 Прил. Энергетика. С. 13-15.
6. *Росляков, П.В.* Снижение вредных выбросов в атмосферу на действующих котлах при комбинировании малозатратных технологических мероприятий / *П.В. Росляков, И.Л. Ионкин, К.А. Плишинов* // Теплоэнергетика. 2010. № 12. С. 54-59.
7. *Финкер, Ф.З.* Снижение эмиссии оксидов азота в котельных установках, оборудованных шаровыми барабанными мельницами и бункером пыли / *Ф.З. Финкер, И.Б. Кубышкин, А.Г. Митрюхин* и др. // Электр. станции. 2007. № 3. С. 39-43.
8. *Чупров, В.В.* Технологические методы подавления оксидов азота на энергетических газомазутных котлах. Рекомендации по снижению вредных выбросов на ТЭС в атмосферу / *В.В. Чупров, Ю.П. Енякин*. – М.: СоюзТехЭнерго, 1990. 22 с.
9. *Третьяков, В.Ф.* Экологический катализ: достижения и перспективы // Зеленая химия в России: Сб.статей / *В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная* // М.: Изд-во МГУ, 2004. С.52-63.
10. Пат. 2286839 Россия, МПК⁷ В 01 D 53/56. Способ очистки дымовых газов от оксидов азота / *С.А. Кузнецов, Е.В. Куценко, И.Ш. Глейзер, В.М. Сенявин*. – Росс. Гос. Ун-т нефти и газа. -№ 2004137363/15; заявл. 22.12.2004; опубл. 10.11.2006.
11. *Mahmood, A.* Assessment and identification of some novel NO_x reducing reagents for SNCR process / *A.*

- Mahmood, A. Hamid, N. Irfan et al.* // 18 International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, 24-28 Aug., 2008. P. 4835-4837.
12. Пат. 2314861 Россия, МПК В 01 D 53/56 (2006.01). Способ селективной некаталитической очистки дымовых газов от оксидов азота / *О.Н. Кулиш, С.А. Кужеватов, А.И. Ребров* и др. – Росс. гос. ун-т нефти и газа. - № 2006124604/15; заявл. 10.07.2006; опубл. 20.01.2008.
 13. *Кулиш, О.Н.* Перспективы применения технологии некаталитического восстановления оксидов азота для очистки дымовых газов стационарных топливоиспользующих агрегатов / *О.Н. Кулиш, С.А. Кужеватов, М.Н. Орлова, Е.В. Иванова* // Чист. город. 2009. № 4. С. 17-23.
 14. *Held, W.* Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas / *W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe* // SAE Tech. Paper Ser. № 900496, 1990.
 15. *Iwamoto, M.* Selective Reduction of NO by Lower Hydrocarbons in the Presence of O₂ and SO₂ over Copper Ion-Exchanged Zeolites / *M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shundo et al.* // *Shokubai (Catalyst)*. 1990. V. 32. P. 430-433.
 16. *Садыков, В.А.* Разработка в России новых катализаторов и процессов селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода / *В.А. Садыков, В.В. Лунин, А.Я. Розовский* и др. // Зеленая химия России: Сб. статей. – М.: Изд-во МГУ, 2004. С. 64-100.
 17. *Власов, Е.А.* Каталитическое восстановление оксида азота водородом и метаном // *Вестн. ИНЖЭКОНа*. 2009. № 8. С. 87-94.
 18. *Моисеев, М.М.* Катализаторы очистки отходящих газов от оксидов / *М.М. Моисеев, В.Н. Ефремов, Е.З. Голосман, В.Т. Леонов* // Теория и практика массообменных процессов химической технологии (Марушкинские чтения): Тезисы докладов 3 Всероссийской научной конференции, Уфа, 16-18 окт., 2006. – Уфа, 2006. С. 119-120.
 19. *Третьяков, В.Ф.* Промышленные катализаторы в решении экологических проблем // Научные химические технологии - 2008: 12 Международная научно-техническая конференция, Волгоград, 9-11 сент., 2008. – Волгоград, 2008. С. 62.
 20. *Газаров, Р.А.* Новый каталитический безреагентный метод очистки оксидов азота в отходящих газах газоперекачивающих агрегатов КС / *Р.А. Газаров, В.А. Широков, С.И. Славин* и др. // Наука и техн. в газ. пром-сти. 2009. № 2. С. 24-32.
 21. *Газаров, Р.А.* Новый каталитический безреагентный метод очистки оксидов азота в отходящих газах газоперекачивающих агрегатов КС / *Р.А. Газаров, В.А. Широков, К.Р. Газаров* и др. // Защита окруж. среды в нефтегаз. комплексе. 2010. № 1. С. 12-16.
 22. *Федоров, В.Н.* Селективная каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота / *В.Н. Федоров, Е.А. Власов* // 1 Международная научно-практическая конференция «Интехмет-2008», Санкт-Петербург, 9-10 сент., 2008. – СПб, 2008. С. 320-329.
 23. *Granger, P.* Kinetics of the NO and CO Reaction over Platinum Catalysts / *P. Granger, C. Dathy, J.J. Lecomte* // *Journal of catalysis*. 1998. №173. P. 304-314.
 24. *Granger, P.* Kinetics of the CO+NO Reaction over Rhodium and Platinum-Rhodium on Alumina / *P. Granger, J.J. Lecomte, C. Dathy* // *Journal of catalysis*. 1998. №175. P. 194-203.
 25. *Granger, P.* Kinetics of the CO+NO Reaction over Bimetallic Platinum-Rhodium on Alumina: Effect of Ceria Incorporation into Noble Metals / *P. Granger, L. Delannoy, J.J. Lecomte* // *Journal of catalysis*. 2002. №207. P. 202-212.
 26. *Смирнов, Б.Ю.* Сопряжённая очистка отходящих дымовых газов технологических печей от оксидов азота и оксида углерода // Окружающая среда и здоровье. Сб. статей V Всерос. научно-практ. конф. Пенза. 2008. С.178-179.
 27. *Чепурных, Н.В.* Экономика природопользования: эффективность, ущербы, риски / *Н.В. Чепурных, А.Л. Новоселов, Л.В. Дунаевский*. – М.: Наука, 1998. 253с.
 28. *Петрова, Е.Е.* Анализ эффективности природоохранных затрат в инвестиционном анализе // *Вектор науки ТГУ*. 2010. №4(14). С. 252-254.
 29. *Бобылев, С.Н.* Экономика природопользования / *С.Н. Бобылев, А.Ш. Ходжаев*. – М.: МГУ, 2003. 567 с.

REDUCTION OF NITROGEN OXIDES IN THE DEPARTING SMOKE GASES. ECOLOGICAL-ECONOMICAL ANALYSIS

© 2012 B.Yu. Smirnov, S.B. Smirnova, L.M Albiter

Samara State Technical University

The analytic review of the main modern methods of purification the departing smoke gases of power stations from nitrogen oxides is executed. The assessment of economic efficiency of technology of simultaneous release the departing smoke gases from nitrogen and carbon oxides on a method of the given expenses is carried out.

Key words: *smoke gases, nitrogen oxides, reduction, expenses, economic efficiency*

Boris Smirnov, Candidate of Chemistry, Associate Professor at the Department "Chemical Technology and Industrial Ecology". E-mail: ecology@samgtu.ru

Svetlana Smirnova, Assistant at the Department "Industrial Economy". E-mail: smirnova_sb@bk.ru

Leonid Albiter, Doctor of Economy, Dean of the Engineering-Economic Faculty. E-mail: alm063@mail.ru