

NGHIÊN CỨU GIẢI PHÁP CẢI THIỆN HIỆU QUẢ CHO THIẾT BỊ XỬ LÝ NO_x KIỂU XÚC TÁC CHỌN LỌC TRANG BỊ TRÊN ĐỘNG CƠ CHÍNH TÀU THỦY KHI KHAI THÁC Ở TẢI THẤP

RESEARCH ON SOLUTIONS TO IMPROVE THE NO_x TREATMENT USING THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION METHOD IN THE MARINE MAIN ENGINE AT LOW LOAD OPERATION

Cao Văn Bình*, Trần Văn Thắng, Vũ Đức Anh
Khoa Máy tàu biển, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

*Email: caovanbinh@vimaru.edu.vn

TÓM TẮT

Giảm phát thải oxit nitơ từ tàu là quy định bắt buộc với các tàu đóng mới khi hoạt động trong các vùng đặc biệt theo MARPOL phụ lục VI. Tuy nhiên, có những lo ngại cho thấy động cơ chính tàu thủy sử dụng phương pháp khử NO_x kiểu xúc tác chọn lọc không đảm bảo ngưỡng yêu cầu khi tàu hoạt động gần bờ với tải thấp. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu hiệu quả giảm NO_x trong khí xả động cơ chính tàu thủy của thiết bị xử lý kiểu xúc tác chọn lọc (SCR) ở các chế độ tải, phân tích cơ chế hoạt động và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của thiết bị, nghiên cứu các giải pháp vật liệu, kỹ thuật và khai thác để đề xuất các giải pháp cải thiện.

Từ khóa: Xúc tác chọn lọc; Khử NO_x; Tải thấp; Khu vực kiểm soát ô nhiễm về NO_x.

ABSTRACT

Reducing nitrogen oxide emissions from ships is mandatory regulation for newly-built ships when operating in special areas according to MARPOL Annex VI. However, there are concerns that de-NO_x method using selective catalytic reduction ((SCR) for the ship's main engine exhaust gas treatment does not meet the required threshold when the engine operates at low loads. This paper presents the results of the research on the efficiency of NO_x reduction using selective catalytic type in the ship's main engine exhaust treatment in different load, analyzes the operating mechanism and factors affecting the efficiency of the equipment, research on materials, technical and operating solutions to propose improvement solutions.

Keywords: Selective Catalytic Reduction; NO_x reduction; Low load; NO_x emission control areas.



1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phát thải oxit nitơ (NOx) từ tàu là một mối quan tâm đáng kể đối với môi trường, bên cạnh phát thải về oxit lưu huỳnh (SOx). NOx góp phần gây ô nhiễm không khí, dẫn đến các vấn đề như mưa axit, khói bụi và các vấn đề về hô hấp ở người.

Vận tải biển là một nguồn phát thải oxit nitơ (NOx) đáng kể với lượng tiêu thụ khoảng 65.5 triệu tấn nhiên liệu năm 2020 [1]. Trên toàn cầu, ngành hàng hải chịu trách nhiệm cho khoảng 15% lượng khí thải NOx của thế giới [2]. Những khí thải NOx này phát sinh từ quá trình đốt cháy nhiên liệu trên động cơ diesel hàng hải ở điều kiện cháy nhiệt độ và áp suất cao, dẫn đến sự hình thành NOx.

Tổ chức Hàng hải Quốc tế (IMO) đã thiết lập các quy định để kiểm soát phát thải NOx từ tàu. Các quy định này được phân loại thành các cấp khác nhau dựa trên ngày đóng tàu và tốc độ định mức của động cơ.

Cấp I: Áp dụng cho tàu đóng vào hoặc sau ngày 01/01/2000. Giới hạn phát thải NOx là 17.0 g/kWh đối với động cơ có tốc độ định mức (RPM) dưới 130 vòng/phút (dải tốc độ thiết kế đối với các động cơ chính lái chân vịt trực tiếp) [3].

Cấp II: Áp dụng cho tàu được đóng vào hoặc sau ngày 01/01/2011. Giới hạn phát thải NOx là 14.4 g/kWh đối với động cơ có tốc độ định mức dưới 130 vòng/phút [3].

Cấp III: Áp dụng cho các tàu được đóng vào hoặc sau ngày 01/01/2016, hoạt động trong Khu vực Kiểm soát phát thải (ECA) được chỉ định. Giới hạn phát thải NOx là 3.4 g/kWh đối với động cơ có tốc độ định mức dưới 130 vòng/phút [3].

Khu vực Kiểm soát khí thải (ECA): Các tiêu chuẩn Cấp III được thực thi trong các ECA cụ thể, bao gồm vùng biển Bắc Mỹ, Biển Caribe của Hoa Kỳ, Biển Baltic và Biển Bắc [3]. Cụ thể:

Áp dụng cho tàu đóng mới từ 01/01/2016 hoạt động tại ECA Bắc Mỹ và ECA Biển Caribe của Hoa Kỳ; hoặc:

Tàu đóng mới từ 01/01/2021 và hoạt động tại ECA Biển Baltic hoặc ECA Biển Bắc. Chứng nhận: Động cơ diesel tàu thủy phải có Giấy chứng nhận Phòng ngừa ô nhiễm không khí quốc tế cho động cơ (EIAPP) để chứng minh sự tuân thủ các giới hạn phát thải NOx [3].

Đối với mỗi động cơ diesel được chứng nhận NOx, phải có một hồ sơ kỹ thuật được phê duyệt [4].

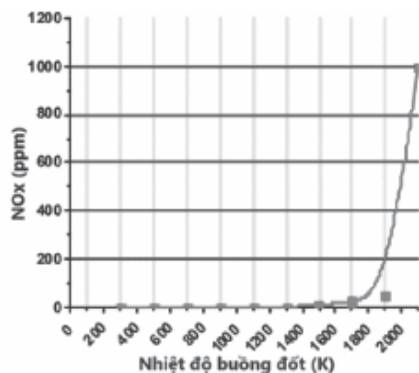
2. CÁC PHƯƠNG PHÁP GIẢM NOx TỪ KHÍ XẢ

Nitơ là một khí trơ trong tự nhiên, tuy nhiên ở nhiệt độ khoảng 1800 K trở lên, phân tử Nitơ (N_2) bị tách thành nguyên tử (N), và có thể phản ứng với oxy để tạo ra các oxit như N_2O , NO, N_2O_2 , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 và N_2O_4 [5], gọi chung là NOx.

Động cơ diesel có đặc điểm hoạt động trong điều kiện đốt cháy nhiên liệu với không khí nạp luôn dư thừa, điều này thúc đẩy nhiệt độ buồng đốt cao hơn và do đó khả năng hình thành nhiều NOx hơn [5].

Bên cạnh đó, áp suất phun cao và thời gian phun nhiên liệu chính xác trong động cơ diesel cũng góp phần gia tăng hình thành NOx: do quá trình cháy diễn ra nhanh chóng của hỗn

hợp nhiên liệu-không khí dẫn đến các vùng nhiệt độ cao cục bộ, nơi tạo điều kiện thuận lợi để hình thành NOx [5].



Hình 1. Quan hệ giữa sự hình thành NOx và nhiệt độ cháy [5]

Thời gian tồn tại của vùng nhiệt độ cao càng dài thì lượng NOx tạo ra càng lớn, từ đó sẽ dễ nhận thấy động cơ diesel thấp tốc (các động cơ diesel chính tàu thủy) phát thải nhiều NOx hơn so với các động cơ cao tốc, do thời gian khí cháy tồn tại lâu hơn dưới điều kiện áp suất và nhiệt độ cao.

Mức phát thải NOx cấp III yêu cầu mức giảm tới 80% so với cấp I nên phương pháp cải thiện thiết kế không thể mang lại mức giảm đáng kể (từ 17,7 g/kWh xuống 3.4 g/kWh).

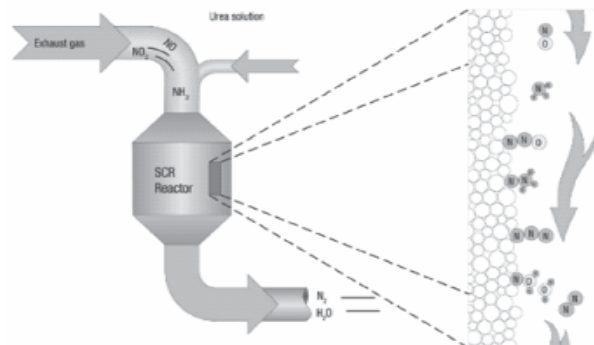
Các phương pháp sau đây hiện đang được sử dụng trên các động cơ chính tàu thủy để đạt được phát thải NOx ở cấp III, mức nghiêm ngặt nhất:

- Giảm xúc tác chọn lọc (SCR): Đây là một trong những phương pháp hiệu quả nhất, có khả năng giảm lượng khí thải NOx lên đến 90% [6]. SCR hoạt động trên nguyên lý phun dung dịch urê vào dòng khí xả từ động cơ, phân rã thành amoniac ở nhiệt độ cao, phản ứng với NOx trên bề mặt xúc tác để tạo thành nitơ và nước. SCR (Hình 2) có thể được sử dụng cho cả

động cơ chính lai chân vịt và các động cơ diesel lai máy phát điện.

- Tuần hoàn khí thải (EGR): Phương pháp này tuần hoàn một phần khí xả trở lại hòa trộn với khí nạp của động cơ, làm giảm nồng độ oxy và giảm nhiệt độ cháy, từ đó làm giảm sự hình thành NOx. Phương pháp tuần hoàn khí xả có ưu điểm về hiệu quả giảm NOx tốt khi nhiệt độ buồng đốt thấp, tuy nhiên, cũng có nhiều nhược điểm, ví dụ tăng lượng phát thải muối và bụi mịn, giảm công suất động cơ do nhiên liệu cháy thiếu không khí, đặc biệt phải trang bị thêm nhiều thiết bị đi kèm.

- Chuyển đổi nhiên liệu: Sử dụng nhiên liệu sạch hơn, ví dụ khí tự nhiên hóa lỏng (LNG), kết hợp thay đổi cơ chế cấp nhiên liệu (theo chu trình Otto) giúp giảm lượng khí thải NOx đạt ngưỡng cấp III.



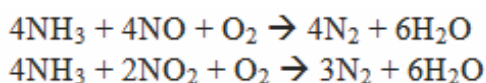
Hình 2. Nguyên lý làm việc của bộ khử NOx kiểu SCR [6]

3. HOẠT ĐỘNG CỦA SCR VÀ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

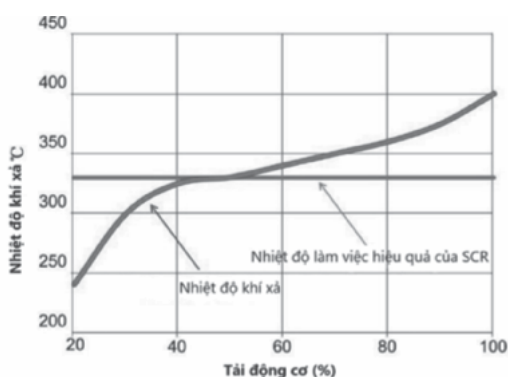
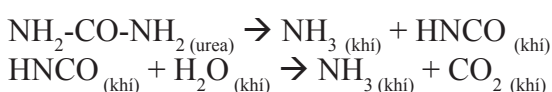
Theo hướng dẫn tại MARPOL Phụ lục VI, Quy định 13, các loại phát thải NOx được tính toán chủ yếu là oxit nitric (NO) và nitơ đi-oxit (NO₂) [3]. Những khí thải này được đo để làm căn cứ đảm bảo tuân thủ các giới hạn phát thải NOx được đặt ra cho động cơ diesel hàng hải.

Đối với các động cơ diesel tàu thủy hiện nay, hai phương pháp được sử dụng phổ biến là SCR (HP-SCR hoặc LP-SCR) hoặc EGR.

Công nghệ khử NO_x dùng xúc tác chọn lọc (SCR) dựa trên phản ứng chọn lọc giữa amoniac (NH₃) và NO_x trong khí xả trên chất xúc tác kim loại đặt tại bầu phản ứng trên đường khí xả thoát ra ngoài môi trường, trong đó NO_x được khử thành nguyên tố nitơ theo phản ứng:



Tuy nhiên, dưới áp suất và nhiệt độ bình thường, amoniac là một chất dễ bay hơi, rất khó để sử dụng trực tiếp và lưu trữ trong thời gian dài trên tàu ở điều kiện bình thường, bên cạnh đó còn có vấn đề an toàn với con người. Do đó, dung dịch urê (40%), lưu trữ ở nhiệt độ thường, không độc hại, được sử dụng làm chất trung gian và phun vào dòng khí xả, sau đó được phân hủy bởi nhiệt độ cao tại các tấm kim loại xúc tác (tại bầu phản ứng) chuyển hóa thành amoniac và phản ứng với NO_x tại các bề mặt của các tấm xúc tác này.



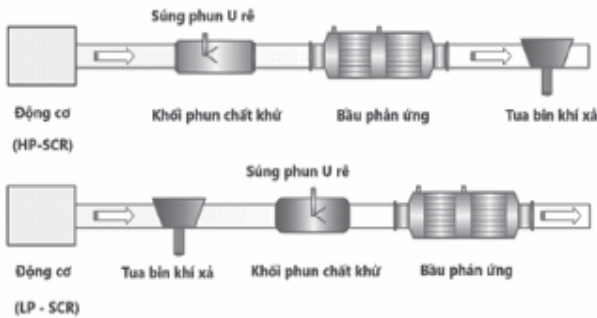
Hình 3. Nhiệt độ khí xả thực tế và yêu cầu đảm bảo hiệu quả của SCR [6]

Các tấm xúc tác ở bầu phản ứng là các tấm kim loại, làm bằng oxit vanadi (V₂O₅), oxit vonfram (WO₃), hoặc oxit molypden (MoO₃), hoặc oxit titan (TiO₂). Chúng có độ bền và hiệu suất cao, hoạt động khử NO_x hiệu quả ở vùng nhiệt độ 260-450°C [7]. Do đó, khi động cơ làm việc ở tải thấp (dưới 25% tải), đặc biệt với động cơ chính tàu thủy khi tàu hoạt động gần bờ và ở giai đoạn ra, vào cảng, hiệu quả giảm NO_x của phương pháp SCR giảm và có khả năng không đảm bảo ngưỡng yêu cầu Cấp III.

Đối với động cơ chính tàu thủy, SCR được sử dụng ở vị trí đặt trước tua-bin khí xả (HP-SCR), ở vùng có nhiệt độ cao, nhằm nâng cao hiệu quả giảm NO_x của SCR. LP-SCR có thiết kế nhỏ gọn và đơn giản hơn, tuy nhiên không phù hợp đối với động cơ chính do hạn chế về nhiệt độ để đảm bảo hiệu quả của xúc tác kim loại tại bầu phản ứng.

Hiện nay, IMO đưa ra hướng dẫn kiểm tra phát thải NO_x đối với các động cơ chính, bao gồm chu kỳ kiểm tra E2 – áp dụng cho động cơ lai chân vịt biến bước hoặc hệ động lực diesel – điện có tốc độ động cơ không đổi; chu kỳ kiểm tra E3 – áp dụng cho các động cơ có tốc độ thay đổi. Trong cả hai trường hợp, các mức tải cần được kiểm tra chỉ bao gồm 25%, 50%, 75% và 100% [4]. Mức độ phát thải NO_x khi động cơ làm việc dưới 25% tải không được đề cập đến.

Nhiệt độ khí xả của động cơ là yếu tố quyết định đến hiệu quả của phản ứng khử NO_x trên các bề mặt xúc tác, từ đó quyết định đến hiệu quả giảm NO_x của thiết bị SCR. Nhiệt độ này có liên quan và phụ thuộc nhiều vào tải hoạt động của động cơ. Thực tế thấy rằng rất khó để duy trì nhiệt độ khí xả cao phù hợp cho hoạt động hiệu quả của SCR khi động cơ hoạt động ở tải thấp (dưới 25%) trong thời gian dài [9].



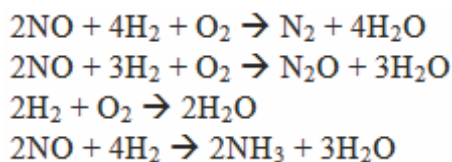
Hình 4. Hai kiểu bố trí SCR trước (HP-SCR) hoặc sau tua-bin khí xả (LP-SCR) [8]

4. GIẢI PHÁP CẢI THIỆN

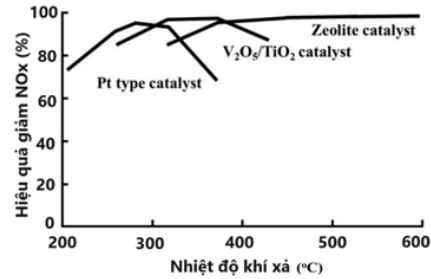
Sử dụng xúc tác gốc Platinum và chất khử H_2 có khả năng làm việc hiệu quả với nhiệt độ khí xả thấp (H_2 -SCR):

Sử dụng SCR có xúc tác gốc Platinum (Pt) mang lại hiệu quả khử NO_x tốt ở nhiệt độ khí xả thấp từ 100-200 °C [10].

Với chất khử H_2 , phản ứng khử NO_x trên chất xúc tác kim loại gốc Platinum xảy ra theo phản ứng [10]:



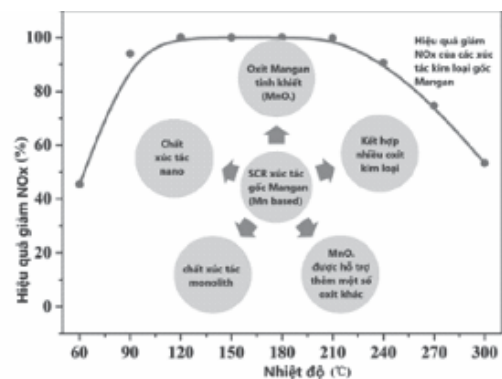
Sản phẩm của phản ứng trên H_2 -SCR chủ yếu là N_2 và nước, tuy nhiên, phản ứng phụ có thể xảy ra tạo ra sản phẩm là N_2O , một chất có mức độ gây hiệu ứng nhà kính gấp 300 lần so với CO_2 . Bên cạnh đó, amoniac cũng là một sản phẩm phụ sinh ra, tuy nhiên, ở nhiệt độ cao hơn 100-200 °C, amoniac này sẽ có tác dụng khử NO_x [10].



Hình 5. Hiệu quả khử NO_x trên SCR với các xúc tác kim loại khác nhau [11]

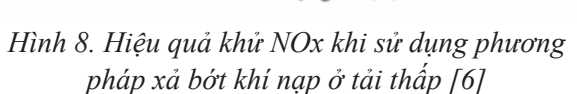
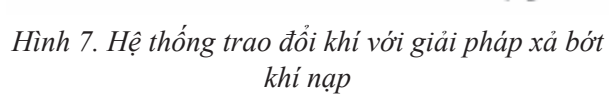
Sử dụng xúc tác gốc Mangan (Mn):

Chất xúc tác dựa trên gốc Mangan được nghiên cứu rộng rãi về hiệu quả của chúng trong việc khử NO_x , đặc biệt là ở nhiệt độ thấp. Hợp chất MnO_x tinh khiết (có thể là MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 và MnO) trong điều kiện $[NO] = [NH_3] = 500$ ppm, $[O_2] = 3$ vol%, có hiệu quả khử NO_x ở khoảng nhiệt độ 120-250 °C là 100% đối với MnO_2 tinh khiết và với Mn_2O_3 tinh khiết đạt tối đa 92% ở 160 °C [12].



Hình 6. Hiệu quả khử NO_x ở nhiệt độ thấp trên SCR dùng vật liệu gốc Mangan [13]

Kết quả trên cho thấy ưu điểm chính về chất xúc tác tại bầu phản ứng SCR dựa trên gốc Mangan là hoạt động hiệu quả cao ở nhiệt độ thấp, làm cho chúng phù hợp với các ứng dụng có nhiệt độ hoạt động thấp hơn, ví dụ khí xả động cơ trong trường hợp động cơ chính tàu thủy hoạt động ở gần bờ với tải thấp.



Lời cảm ơn:

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số DT24-25.24.❖

Ngày nhận bài: **20/12/2024**

Ngày phản biện: **06/01/2025**

Tài liệu tham khảo:

- [1]. <https://www.statista.com/statistics/1266963/amount-of-fuel-consumed-by-ships-worldwide-by-fuel-type/>.
- [2]. <https://maritime-professionals.com/what-is-the-impact-on-climate-change/>.
- [3]. IMO, *International Convention for the Prevention of Pollution from Ships*, Consolidated Edition, 2022.
- [4]. IMO, *Technical Code on Control of Emission of Nitrous Oxides from Marine Diesel Engines*, 2008.
- [5]. HEBBAR, Gurumoorthy S., “*NOx from diesel engine emission and control strategies-a review*”. International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research, 2014, 3.4: 471.
- [6]. MAN Energy Solutions, SCR Introduction, Description.
- [7]. ÖSTERMAN, Cecilia; MAGNUSSON, Mathias, “*A systemic review of shipboard SCR installations in practice*”, WMU Journal of Maritime Affairs, 2013, 12: 63-85.
- [8]. ZHU, Yuanqing, Weihao Zhou, Chong Xia, and Qichen Hou, “*Application and development of selective catalytic reduction technology for marine low-speed diesel engine: trade-off among high sulfur fuel, high thermal efficiency, and low pollution emission*”, Atmosphere, 2022, 13.5: 731.
- [9]. International Association for Catalytic Control of Ship Emissions to Air, 29-10-2013, *The Technical and Operational Capabilities of Marine Selective Catalytic Reduction*.
- [10]. JABLONSKA, Magdalena; OSORIO HERNÁNDEZ, Adrián, “*Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Hydrogen (H_2 SCR De NOx) over Platinum Based Catalysts*”. ChemCatChem, 2024, e202400977.
- [11]. Bora Ye, Bora Jeong, Myeung jin Lee, Tae Hyeong Kim, Sam Sik Park, Jaeil Jung, Seunghyun Lee and Hong Dae Kim, “*Recent trends in vanadium-based SCR catalysts for NOx reduction in industrial applications: Stationary sources*”. Nano Convergence, 2022, 9.1: 51.
- [12]. Jiadong Zhang, ab Zengyi Ma, Ang Cao, Jianhua Yan, Yuelan Wang, Miao Yu, Linlin Hu and Shaojing Pand, “*Research progress of Mn based low temperature SCR denitrification catalysts*”. RSC Advances, 2024, 14.44: 32583-32601.
- [13]. Liu, Chang, Jian-Wen Shi, Chen Gao, Chunming Niu, “*Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NOx with NH_3 : A review*”. Applied Catalysis A: General, 2016, 522: 54-69.