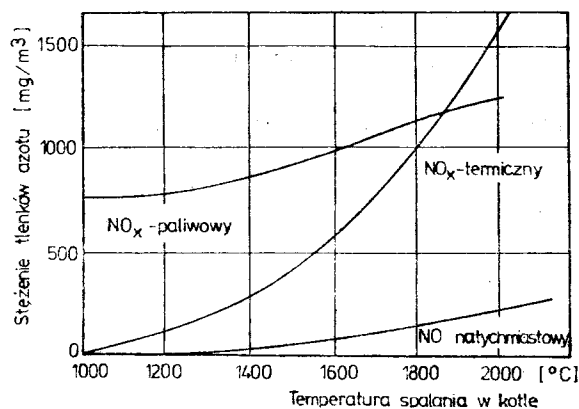


Józef Kuroпка

Możliwości ograniczenia emisji tlenków azotu z procesów spalania paliw

Spośród kilku możliwych form występowania tlenków azotu (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5), w powietrzu atmosferycznym najwięcej jest tlenku azotu (NO) i dwutlenku azotu (NO_2) [1, 2]. Ich sumę w inżynierii środowiskowej przyjęto oznaczać wspólnym symbolem NO_x . Szacuje się, że w Polsce roczna emisja tlenków azotu wynosi od 1,5 do 2,0 mln ton [3]. Zanieczyszczenia te towarzyszą wszystkim procesom spalania paliw stałych, ciekłych i gazowych [2—4]. W procesach spalania paliw powstają:

- termiczny NO_x , na skutek wiązania azotu z powietrza spalania,
- paliwowy NO_x , w wyniku przemiany azotu chemicznie związanego w paliwie (zawartość azotu waha się od 0,1 do 0,5% dla oleju i od 0,5 do 2,0% dla węgla [2]),
- natychmiastowy NO_x , tylko w przedniej części płomienia i jest przypadkiem szczególnym mechanizmu paliwowego NO_x .



Rys. 1. Proces tworzenia się NO_x podczas spalania węgla

Na rysunku 1 przedstawiono proces tworzenia się NO_x podczas spalania węgla [4]. Typowymi wartościami emisji tlenków azotu, jeśli chodzi o kotły niekontrolowane, są emisje w zakresie od 250 do 1500 mg/m^3 [2]. O ilości powstających tlenków azotu w procesach spalania decydują m.in. temperatura spalania, stężenie reagentów (zwłaszcza w strefie wysokich temperatur), rodzaj urządzeń paleniskowych, rodzaj paliwa i jakość jego mieszania z powietrzem itp. [2, 6]. Wartości emisji tlenków azotu dla różnych materiałów paliwowych przedstawiono na rysunku 2 [4].

Najwięcej tlenków azotu pochodzi więc z energetyki, ciepłownictwa i transportu. Ze źródeł tych w kraju jest wydalone około 60% ogólnej emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego [7]. Duża toksyczność tlenków azotu oraz inicjowanie przez nie reakcji fotochemicznych stawiają je w rzędzie najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń. W krajach uprzemysłowionych wprowadza się ograniczenia, w postaci odpowiednich aktów prawnych, określające dopuszczalne wartości NO_x emitowanych z gazami odlotowymi na poziomie 200 mg/m^3 [2].

Ograniczenie emisji tlenków azotu do powietrza atmosferycznego przez zakłady energetyczne i ogrzewcze jest obecnie możliwe dzięki [1]:

- przeróbce i uszlachetnieniu paliwa,
- ograniczeniu ilości tlenków azotu wytwarzanych w procesie spalania,
- usuwaniu tlenków azotu z gazów spalinowych.

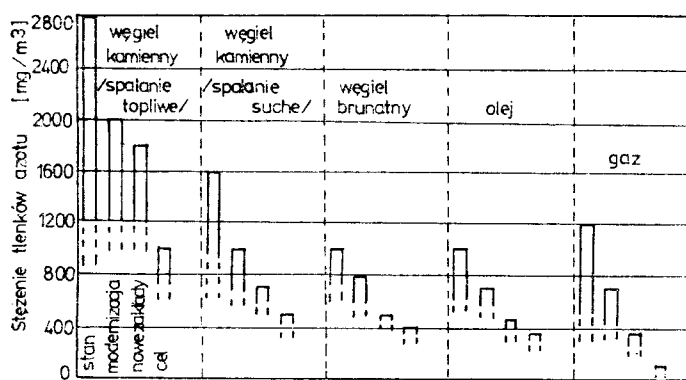
O ile pierwszy kierunek ograniczania emisji tlenków azotu nie rokuje nadziei na zastosowanie w najbliższej przyszłości, ponieważ jest mało efektywny i wymaga budowy potężnego przemysłu uszlachetniającego paliwa, o tyle dwa następne kierunki są stosowane i rozwijane obecnie na dużą skalę w wielu wysoko

uprzemysłowionych krajach, szczególnie w Japonii, USA i w Niemczech [4–6, 8, 9]. Bardzo efektywny jest trzeci kierunek ograniczania emisji tlenków azotu, gdyż pozwala zmniejszyć zawartość tlenków azotu w spalinach o 70÷85%, a w niektórych przypadkach nawet o 95%.

Zmniejszenie ilości tlenków azotu wytwarzanych w procesie spalania jest możliwe przez [2, 6, 10]:

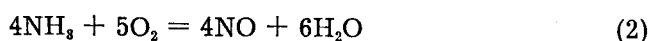
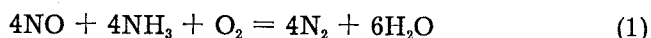
- modyfikację konstrukcji kotłów,
- stosowanie palników o specjalnej konstrukcji (palniki niskotoksyczne, palniki dwuzasuwowe, palniki ze stopniowaniem paliwa, palniki z recyrkulacją gazów itp.),
- minimalny nadmiar powietrza,
- zredukowane podgrzewanie powietrza,
- doprowadzenie wody i pary do strefy spalania,
- recyrkulację spalin,
- spalanie dwustrefowe (redukcja, utlenianie),
- spalanie katalityczne,
- spalanie w złożu fluidalnym,
- spalanie rusztowe.

Realizacja wymienionych sposobów zmniejszania ilości powstających tlenków w kotłach energetycznych nie jest możliwa w jednakowym stopniu i we wszystkich wypadkach. Stopień redukcji tlenków azotu sięga od 10 do 80% w zależności od rodzaju paliwa i kotła oraz zastosowanego sposobu realizacji procesu spalania. Dobre rezultaty daje jednoczesna modyfikacja instalacji i parametrów procesu spalania.

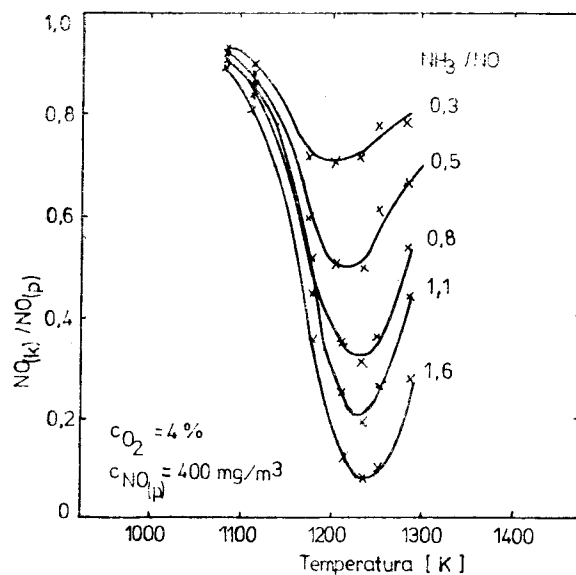


Rys. 2. Wartości emisji NO_x dla różnych materiałów paliwowych

Inną metodą ograniczenia emisji tlenków azotu z gazów spalinowych jest selektywna redukcja niekatalityczna (SNCR) [2, 11, 12], która polega na iniekcji amoniaku do komory spalania. W obecności tlenu zachodzą następujące reakcje:



Reakcja (1) dominuje w zakresie temperatur od 1070 do 1270 K, natomiast reakcja (2) powyżej 1370 K.



Rys. 3. Wpływ temperatury na redukcję tlenków azotu podczas iniekcji amoniaku

Proces redukcji tlenków azotu z największą wydajnością przebiega w stosunkowo wąskim zakresie temperatur $1240 \text{ K} \pm 50$ (rys. 3) [2]. Zakres ten można rozszerzyć dodatkiem wodoru. Zwiększony stopień redukcji tlenków azotu do azotu i wody można uzyskać już w temperaturze około 970 K, przy stosunku wodoru do amoniaku jak 2:1. Starannie zaś dobierając wartość tego stosunku można zoptymalizować stopień redukcji tlenków azotu dla dowolnej temperatury pośredniej [2].

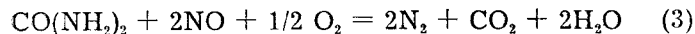
Czynnikami mającymi istotny wpływ na przebieg selektywnej redukcji niekatalitycznej są [11]:

- iniekcja amoniaku do przestrzeni kotła, tak by osiągnąć dobre wymieszanie amoniaku i tlenków azotu we właściwym zakresie temperatur,
- profile temperatur w kotle w zależności od jego obciążenia,
- czas przebywania reagentów w danej temperaturze,
- początkowe stężenie tlenków azotu oraz wartość stosunku: amoniak/tlenki azotu.

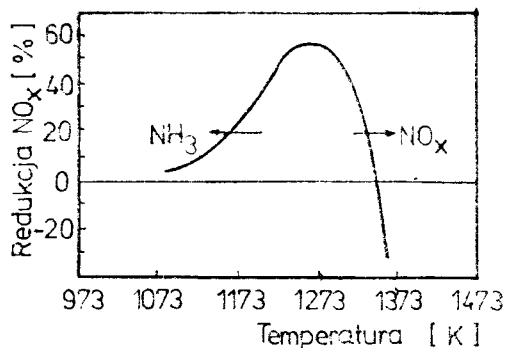
Metoda selektywnej redukcji niekatalitycznej umożliwia obniżenie emisji tlenków azotu o 40÷60%. Korzyści z jej stosowania to:

- zbędność katalizatorów i odpowiednich reaktorów,
- rezygnacja z podgrzewania spalin, ponieważ proces redukcji jest prowadzony w strefie wysokich temperatur,
- ograniczenie emisji tlenków azotu w samym źródle emisji, powiązane z modyfikacją instalacji i procesu spalania.

W Japonii pracuje 10 instalacji selektywnej redukcji niekatalitycznej o przepustowości od 30 000 do 100 000 m³/h gazów spalinowych, w Europie natomiast zainstalowano do chwili obecnej 4 instalacje [1]. Oprócz metody SNCR została skutecznie wypróbowana w Niemczech, Szwecji i USA (na instalacjach o mocy do 150 MW i objętości gazów spalinowych do 500 000 m³/h) metoda NO_xOUT [13], która polega na iniekcji do komory spalania roztworu mocznika wraz ze wspomagającymi środkami chemicznymi. Wtrysk reagentów do wnętrza kotła następuje w temperaturze od 773 do 1473 K. Wtrysk ten odbywa się na kilku poziomach przestrzeni spalania, przy czym zależnie od temperatury stosuje się różne mieszanki i stężenia środków chemicznych. Redukcja tlenków azotu przebiega zatem stopniowo w kilku fazach, dzięki czemu oprócz wysokiego stopnia przemiany możliwe jest utrzymanie ubytku NH₃ na niskim poziomie. Sumaryczną reakcję procesu można zdefiniować w następujący sposób:



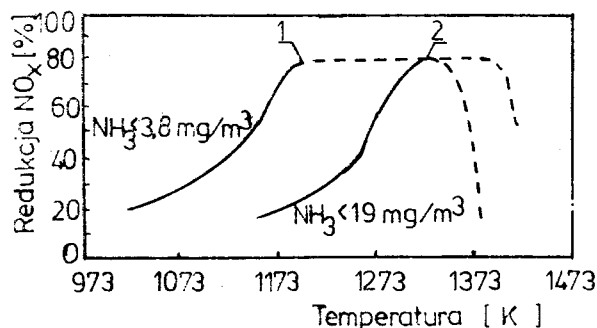
Do przemiany 2 moli NO potrzebny jest 1 mol mocznika. Wtrysk samego mocznika prowadzi do pożądanej reakcji tylko w bardzo wąskim zakresie temperatur — od 1223 do 1323 K. Wtrysk w wyższej temperaturze prowadzi do zwiększonego tworzenia się NO_x, zaś w temperaturze poniżej 1223 K powstaje amoniak (rys. 4). Zastosowanie dodatkowych środków chemicz-



Rys. 4. Wpływ temperatury na przebieg procesu redukcji NO_x metodą NO_xOUT

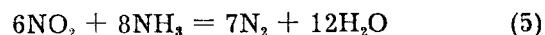
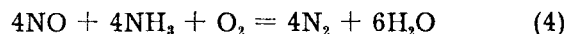
nych wraz z mocznikiem pozwala na to, by selektywna redukcja niekatalityczna według metody NO_xOUT przebiegała w szerokim zakresie temperatur od 773 do 1473 K. Występujący ubytek NH₃ może być przy tym utrzymany na określonym poziomie, zależnie od potrzeby (rys. 5).

Obecnie w wielu wysoko uprzemysłowionych krajach największe zastosowanie do usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych znajduje metoda selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), która polega na użyciu amoniaku jako gazu redukującego w obecności



Rys. 5. Porównanie przebiegu procesu redukcji NO_x metodą NO_xOUT w zależności od rodzaju reagentu (1 — mocznik z dodatkowymi środkami chemicznymi, 2 — mocznik bez dodatków)

katalizatora. Proces redukcji przebiega według następujących równań [1, 2, 11, 14]:



Tlenki azotu ulegają przemianie na azot i wodę, a więc obojętne składniki atmosfery. Proces wymaga temperatury gazów w zakresie od 423 K do 673 K, w zależności od aktywności zastosowanego katalizatora [11, 14]. W obszarze stosowanych temperatur amoniak jest skutecznym reduktorem, zapewniającym przebieg reakcji w obecności tlenu. Stwierdzono, że tlen nawet zwiększa szybkość procesu. Wydajność reakcji zależy od temperatury reakcji, rodzaju katalizatora, stosunku amoniak/tlenki azotu oraz od przepływu gazu przez warstwę katalizatora [2, 11]. Katalizatory stosowane do selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu są oferowane jako granulki, pastylki lub uformowane jako płyty płaskie i faliste, kasety lub kratownice, a ostatnio jako plaster miodu (z kanalikami o przekroju kwadratowym, sześciokątnym lub pofałdowanego wieloboku) [2, 11, 14–16]. Nowość na rynku stanowią katalizatory z sit molekularnych [17]. Skuteczność procesu selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu jest zdeterminowana przede wszystkim aktywnością katalizatora. Redukcja tlenków azotu amoniakiem przebiega selektywnie zarówno na metalach szlachetnych (Pt, Rh, Pd), jak i tlenkach metali przejściowych (V₂O₅, TiO₂, MoO₃), przy czym te ostatnie są mniej podatne na zatrucie [1, 11].

Zgodnie z danymi japońskimi [18], żywotność katalizatora wynosi co najmniej 3 lata w elektrowniach opalanych węglem i od 5 do 7 lat w elektrowniach opalanych olejem i gazem. Zaletą stosowania amoniaku jako czynnika redukcyjnego jest niewielki, wynoszący 20÷30 stopni, wzrost temperatury złoża katalizatora. Zużycie amoniaku do redukcji nie przekracza 2 moli na 1 mol tlenków azotu.

Większość znanych w świecie przemysłowych instalacji do selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu pracuje obecnie w Japonii (ponad 160) [5]. Wybudowały je w latach 1975÷1985 firmy o światowej renomie w dziedzinie technik oczyszczania gazów odlotowych: Babcock Hitachi, Kawasaki Heavy Industries, Mitsubishi Heavy Industries i Ishikawajima-Harima Heavy Industries. W elektrowniach o łącznej mocy 26 000 MW zainstalowano około 80 instalacji (w tym 19% dla kotłów gazowych, 60% dla kotłów olejowych i 21% dla kotłów węglowych); pozostałe instalacje wybudowano natomiast w zakładach przemysłu petrochemicznego, metalurgicznego i innych [5]. Metoda selektywnej redukcji katalitycznej, w następstwie osiągnięcia wysokiego poziomu technicznego, stała się przedmiotem licencyjnego transferu do innych krajów m.in. do Niemiec, gdzie pracuje obecnie 12 instalacji przemysłowych oraz do Austrii, gdzie zainstalowano 5 instalacji [4, 5].

Oferowane są następujące rozwiązania, które zrealizowano w skali przemysłowej [2, 18]:

- układ dostosowany do spalin o dużym stopniu zapylenia (high-dust), w którym SCR jest stosowana bezpośrednio za podgrzewaczem wody w kotle, gdzie temperatura gazów spalinowych wynosi 573÷673 K, a spaliny zawierające ok. 20 g pyłu na m³ są odpylane przed SCR,
- układ dostosowany do spalin o małym stopniu zapylenia (low-dust), w którym gazy spaliny przed podaniem na SCR są oczyszczone z pyłu w elektrofiltrze (do 0,1 g/m³),
- układ dostosowany do czystych spalin, w którym SCR znajduje się za elektrofiltrem i stopniem odsiarczania; rozwiązanie to chroni katalizator przed zatykaniem i zatruciem, a SCR jest niezależne od warunków eksploatacyjnych kotła; mankamentem jest konieczność podgrzewania gazów spalinowych do temperatury redukcji tlenków azotu.

Podsumowanie

Światowe tendencje w ograniczaniu emisji tlenków azotu z procesów spalania, a także przedstawiony stan techniki, potwierdzają tezę o możliwościach

znacznego ograniczenia emisji tlenków azotu do atmosfery. Omówione zagadnienia powinny być wykorzystane podczas podejmowania decyzji dotyczących rozwiązania tego problemu w Polsce.

LITERATURA

1. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Prace nauk. Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., nr 62, seria Monografie nr 30, Wrocław 1988.
2. Metody kontrolowania emisji NO_x ze źródeł stacjonarnych, praca zbiorowa. IOS, Warszawa 1986.
3. M. NOWICKI: Główne źródła emisji zanieczyszczeń atmosfery na obszarze Polski. Ochr. Pow., 1986, 4, 85—87.
4. P. NECKER: Überblick über NO_x-Minderungsmaßnahmen in Europa. NO_x-Symposium Karlsruhe, 1985, s. D1-D44.
5. A. HACKL: Die Technik der Verminderung von Stickoxidemissionen. Österreichische Ingenieur- und Architekten-Zeitschrift, 1985, 10, 321—334.
6. J. JACOBS, J. ŻELKOWSKI: Perspektiven für NO_x-arme Kraftwerksfeuerungen, VGB Kraftwerkstechnik, 1987, 67 (8), 803—810.
7. Chemiczne zagrożenie środowiska w Polsce, praca zbiorowa, Wyd. Uczelniane Politechniki Lubelskiej, Lublin 1988.
8. M. SCHROD i in.: Verfahren zur Minderung von Stickoxidemissionen in Rauchgasen. Chem.-Ing.-Tech., 1985, 57 (9), 717—727.
9. M. KOTTER i in.: Selection von Stickoxiden in Rauchgasen. Stand der Technik und der neue Wege. Chem.-Ing.-Techn., 1986, 58 (8), 617—623.
10. H. KRABBE: Chemische Probleme in Rauchgasreinigungsanlagen. VGB Kraftwerkstechnik, 1986, 66 (8), 754—759.
11. J. KUROPKA: Redukcja tlenków azotu amoniakiem. Ochr. Pow. 1990, 2, 31—34.
12. G. MITTELBACH: NO_x-Emissionsminderung durch den Einsatz des SNCR-Verfahrens. Technische Mitteilungen, 1987, 80 (9), 576—581.
13. N. N., Kostengünstige Stickoxidreduzierung für Kesselanlagen mit fossilen Brennstoffen. Wasser, Luft und Betrieb, 1988, 11—12, s. 40—42.
14. W. WEISWEILER i in.: Selektive katalytische Reduktion von Stickoxiden. Staub, Reinhaltung der Luft, 1938, 48 (3), 119—126.
15. M. LANSBERG i in.: Katalizatory procesu redukcji tlenków azotu. Ochr. Pow., 1982, 5, 53—59.
16. P. TIEMANN: Aktueller Stand der Katalysatorentwicklung für NO_x — Minderung im Rauchgas. Technische Mitteilungen, 1987, 81 (9), 609—613.
17. D. LEMIESZ i in.: NO_x-Reduktion am Molekularsiebkatalysator: Sammelband VGB-Konferenz „Kraftwerk und Umwelt 1985“, Essen 1985, s. 146—150.
18. Special NO_x-Minderung in Rauchgasen, praca zbiorowa. Staub, Reinhaltung der Luft, 1987, nr 10.

POTENTIALITY FOR THE ABATEMENT OF NITROGEN OXIDE EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION

The global trends in this field of pollution control can be itemized as follows: (1) Attempts to abate the quantity of nitrogen oxides produced in the course of fuel combustion;

and (2) removal of nitrogen oxides from flue gases. In this paper, particular consideration was given to industrial methods of removal which are successfully applied in highly developed countries (selective reduction without catalysts, NO_xOUT approach, or selective reduction in the presence of catalysts).