

Włodzimierz Kordylewski, Wiesław Rybak, Artur Salamon

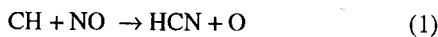
Efektywność obniżania emisji NO_x podczas spalania paliw metodą *reburning*

Jednymi z najgroźniejszych zanieczyszczeń powietrza, powstającymi podczas spalania paliw, są tlenki azotu (NO_x). Intensywnie rozwijane badania nad sposobami ograniczenia emisji NO_x z urządzeń energetycznych doprowadziły do wniosku, że zmniejszenie stężenia tlenków azotu w spalinach może być realizowane przez zastosowanie technik pierwotnych, tj. właściwą organizację procesu spalania, bądź też przez przedsięwzięcia wtórne, polegające na oczyszczaniu gazów spalinowych [1].

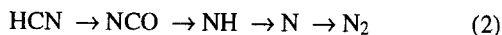
Pierwotne metody obniżania emisji NO_x polegają głównie na zmianie organizacji procesu spalania. Do tej grupy metod należą techniki wielostopniowego spalania, do których zalicza się:

- przewlekłe, dwustopniowe spalanie z nadmiarem paliwa w pierwszej strefie spalania,
- przewlekłe, trzystopniowe spalanie, tzw. *reburning*, w którym po wstępnym etapie spalania paliwa z nadmiarem utleniacza wprowadza się w strefę spalania dodatkowe paliwo [2].

Techniczna realizacja metody trzystopniowego spalania wymaga co najmniej trzech kolejnych etapów spalania: pierwszego – z nadmiarem powietrza, drugiego – z niedomiarem powietrza i trzeciego – dopalania z niewielkim, starannie kontrolowanym nadmiarem powietrza. Destrukcja powstających w pierwszej strefie spalania NO_x następuje w drugiej, redukcyjnej strefie, gdzie przez wprowadzenie dodatkowego paliwa spalanie odbywa się w warunkach niedomiaru powietrza. Jeżeli jako paliwo dodatkowe wykorzystywane są węglowodory, wówczas w strefie redukcyjnej powstaje znaczne stężenie rodników CH₃, które mogą inicjować redukcję NO_x, np. według następującej reakcji [3]:



Cyjanowodór następnie w sekwencji reakcji ulega konwersji do N₂ [3]:



Wielostopniowe spalanie w kotłach energetycznych prowadzone jest przez rozdział dodatkowego paliwa węglowodowego na dwa lub więcej strumieni, które są wprowadzane wzdłuż strefy spalania, poprzedzającej strefę wypalania koks. Rozwijane są również nowe konstrukcje palników pracujących z niską emisją NO_x, których działanie opiera się na idei wielostopniowego spalania [4].

Mechanizm procesu eliminacji NO_x w metodzie *reburning* nie jest w pełni poznany, bowiem w złożony sposób zależy od wielu parametrów charakteryzujących strefę redukcyjną, jak stechiometria, temperatura i czas przebywania. Konieczne są dalsze badania dla lepszego poznania czynników decydujących o efektywności metody, w celu określenia optymalnych warunków jej stosowania.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych nad efektywnością metody *reburning* podczas spalania paliwa olejowego, gazowego i pyłowego, z dozowaniem w strefę spalania dodatkowego paliwa gazowego.

Stanowiska badawcze i metodyka pomiarowa

Spalanie paliw ciekłych

Zasadniczym elementem stanowiska był agregatowy palnik olejowy firmy Riello, serii 40G2, o następujących parametrach:

- rodzaj paliwa: olej napędowy,
- sposób rozpylania: ciśnieniowy,
- zakres mocy cieplnej: 13+30 kW.

Komora spalania, wykonana ze stalowej blachy w formie cylindra (śr. 200 mm, dł. 570 mm), była chłodzona powietrzem. Palnik zasilany był olejem napędowym o ciśnieniu 1 MPa. Zużycie oleju wynosiło 1,8 kg/h. Powietrze do spalania podawano przez rotametr z instalacji sprężonego powietrza. Jako paliwo dodatkowe zastosowano gaz ziemny z sieci gazowniczej (CH₄=71%, N₂=27% i in.), którego wydatek mierzono gazomierzem typu Predom-Matrix. Gaz ten podawano trzema przewodami do komory spalania w odległości 600 mm od dyszy rozpylającej olej.

Stężenie poszczególnych składników spalin mierzono przy użyciu elektrochemicznego analizatora spalin typu Madur GA-40. Zawartość sadzy w spalinach mierzono aparatem Bacharacha.

Badania podzielono na dwie części. W pierwszej części spalano handlowy olej napędowy o zawartości azotu paliwowego (N_F) około 0,06%. W drugiej części spalano olej napędowy z dodatkiem 1% wag. pirydyny. Związki pirydynowe i pirolowe są jednymi z głównych związków azotowych występujących w paliwach. Dodatek pirydyny pozwolił zasymulować spalanie ciężkiego oleju, w którym udział azotu paliwowego sięga 0,6% [5].

Strumień paliwa dodatkowego (gazu ziemnego) regulowano w zakresie od 0 do 40 dm³/min. Przy ustalonych wielkościach tego strumienia, badania przeprowadzono dla trzech wartości współczynnika nadmiaru powietrza (λ).

Stopień obniżenia emisji tlenków azotu określano zgodnie ze wzorem:

$$\eta = 1 - [\text{NO}_x]_{\text{reb}}/[\text{NO}_x] \quad (3)$$

gdzie:

$[\text{NO}_x]$ – początkowe stężenie tlenków azotu bez zastosowania *reburningu*,

$[\text{NO}_x]_{\text{reb}}$ – stężenie tlenków azotu po zastosowaniu *reburningu*.

Spalanie gazu

Stanowisko badawcze składało się z następujących elementów: pionowa komora spalania wykonana z rury kwarcowej (śr. 55/48 mm, dł. 1000 mm) z kinetycznym palnikiem na wlocie, palnik do podawania dodatkowego paliwa, instalacja elektrycznego ogrzewania komory spalania oraz układ chłodzenia wodą.

Jako paliwo podstawowe użyto handlową mieszaninę propan-butan, której wydatek zmieniano w zakresie 0+100 dm³/h. Paliwem dodatkowym był gaz ziemny. Palnik główny miał postać tzw. plastra miodu, co powodowało, że podawana do niego mieszanka paliwowo-powietrzna spalała się stabilnym, laminarnym płomieniem. Dodatkowe paliwo (gaz ziemny) doprowadzono do komory spalania w połowie jej wysokości. Spaliny wyjściowe z reaktora kierowano przez chłodnicę i filtr do elektrochemicznego analizatora spalin ECON, który umożliwiał pomiar stężeń takich składników spalin, jak NO, O₂, CO, CO₂ oraz wartość λ . Stopień obniżenia emisji NO_x w wyniku *reburningu* obliczano tak jak w badaniach spalania paliw ciekłych.

Spalanie pyłu węglowego

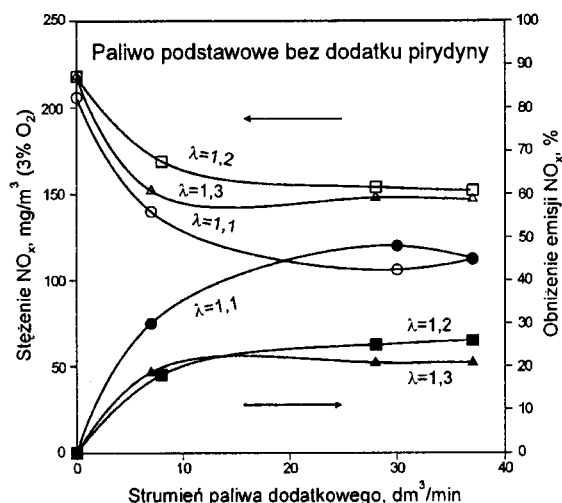
Instalację opisaną w poprzednim punkcie uzupełniał dozownik pyłu węglowego oraz układ do jego transportu. Pył węglowy znajdował się w pionowym, cylindrycznym zbiorniku, z umieszczonym centralnie mieszadłem. Ze zbiornika pył dostawał się do komory iniekcyjnej, skąd porywany był strumieniem powietrza i transportowany pneumatycznie do palnika. Strumień pyłu, który kontrolowano umieszczając dozownik na elektronicznej wadze, zawierał się w zakresie 2+6 g/min.

Do badań wybrano węgiel kamienny z kopalni „Niwka”. Należy on do węgla młodych, charakteryzujących się dużą zawartością wilgoci, popiołu i siarki. W Polsce znajdują się znaczne pokłady tego typu węgla, dlatego też interesujące było ich zbadanie pod kątem emisji NO_x. Podstawowe właściwości tego węgla były następujące: wilgotność W^a=6,1%, części mineralne A^a=26,0%, części lotne V^a=28,2%, czysty węgiel C^{daf}=76,2%, wodór H^{daf}=5,3%, siarka S^{daf}=2,0%, azot N^{daf}=1,2%, tlen O^{daf}=17,7%; wartość opałowa Q_i^a=19.515 kJ/kg.

Wyniki badań

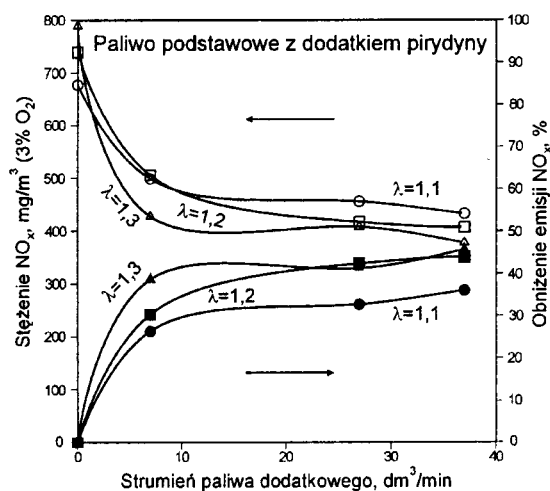
Płomień olejowy

W pierwszej części badań spalano handlowy olej napędowy, uzyskując w spalinach stężenie NO_x około 200 mg/m³ (w odniesieniu do 3% O₂). Zastosowanie *reburningu* powodowało zmniejszenie stężenia NO_x w spalinach wraz ze wzrostem ilości dodawanego gazu ziemnego. Maksymalny stopień obniżenia zawartości NO_x, wynoszący prawie 50%, osiągnięto dla strumienia tego gazu V_g=30 dm³/min (rys.1).



Rys. 1. Stężenie oraz obniżenie emisji NO_x w funkcji strumienia dodatkowego paliwa podczas spalania oleju

W drugiej części badań, dzięki spalaniu oleju z zawartością około 1% pirydyny, stężenie NO_x w spalinach wynosiło 700+800 mg/m³ (w odniesieniu do 3% O₂). Wręcz ze wzrostem ilości podawanego gazu ziemnego obserwowano, podobnie jak w pierwszej części badań, spadek stężenia tlenków azotu. Maksymalny stopień obniżenia stężenia NO_x, równy 45%, osiągnięto dla strumienia gazu V_g=37 dm³/min (rys.2).

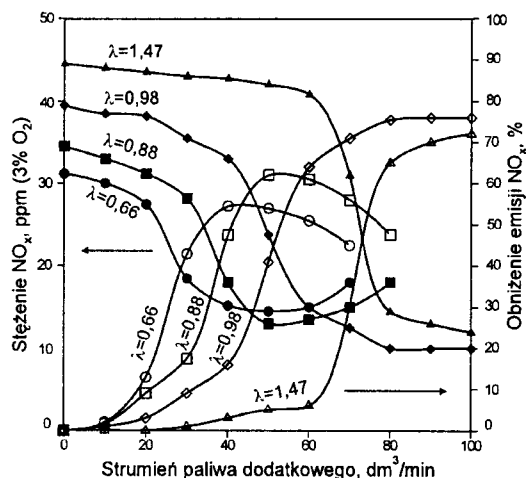


Rys. 2. Stężenie oraz obniżenie emisji NO_x w funkcji strumienia dodatkowego paliwa podczas spalania oleju wzbogaconego pirydyną

W obu częściach badań zaobserwowano, że już niewielki dodatek gazu ziemnego (7 dm³/min) powodował znaczne zmniejszenie stężenia tlenków azotu w spalinach. Zwiększanie strumienia paliwa dodatkowego powodowało dalszy, lecz mniej gwałtowny spadek stężenia NO_x. Stwierdzono podobną skuteczność *reburningu* w obu częściach badań. Zarówno podczas spalania oleju czystego, jak i wzbogaconego pirydyną, osiągnięto skuteczność obniżenia emisji NO_x dochodzącą do 50%.

Płomień gazowy

Badania wpływu dodatku gazu ziemnego na emisję NO_x podczas spalania mieszanki propan-butan, przeprowadzono dla czterech wartości współczynnika nadmiaru powietrza (λ). Stężenie tlenków azotu bez zastosowania *reburningu* zawierało się w przedziale 30+45 ppm (w odniesieniu do 3% O₂), w zależności od wartości λ .



Rys. 3. Stężenie oraz obniżenie emisji NO_x w funkcji strumienia dodatkowego paliwa podczas spalania gazu

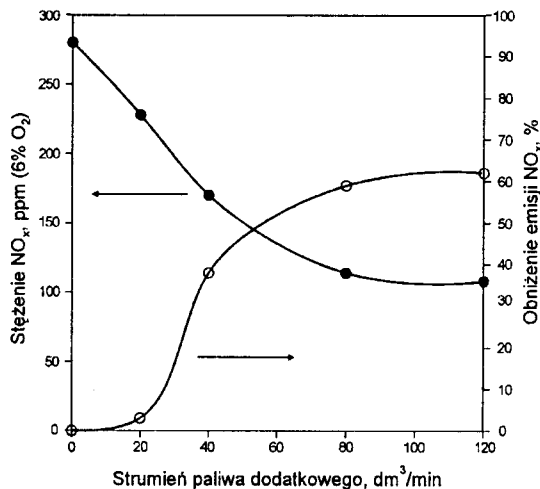
Na rysunku 3 pokazano zależność stężenia tlenków azotu w spalinach w funkcji ilości gazu ziemnego, podawanego dodatkowo do drugiej, redukcyjnej strefy spalania.

W przypadku spalania w pierwszym stadium bogatej mieszanki gazowo-powietrznej, dodatek gazu ziemnego w drugim stadium spalania powodował obniżenie emisji NO_x do 60%. Zaobserwowano pojawienie się minimum funkcji NO_x=f(V_g) – optymalnego zakresu stechiometrii w strefie *reburningu*. Podczas spalania w pierwszym stadium ubogiej mieszanki ($\lambda \geq 1$) osiągnięto dzięki metodzie *reburningu* większą skuteczność obniżenia emisji NO_x (80%), nie obserwując jednak jej ekstremalnych wartości.

Plomień pyłowy

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów stężenia tlenków azotu w płomieniu pyłowym, w zależności od ilości dodatkowego paliwa gazowego podawanego do drugiej strefy spalania.

Początkowe stężenie NO_x w płomieniu pyłowym wynosiło około 300 ppm (dla spalin suchych i w przeliczeniu na 6% O₂). Podobnie jak w przypadku płomieni gazowych i olejowych, podawanie do drugiej strefy spalania dodatkowego paliwa gazowego spowodowało w niej obniżenie nadmiaru powietrza i obniżenie zawartości tlenków azotu powstających w głównym płomieniu pyłowym. Dzięki zastosowanej metodzie *reburningu* stężenie NO_x zostało zmniejszone do około 100 ppm, co oznaczało 63-procentowe obniżenie emisji NO_x.



Rys. 4. Stężenie oraz obniżenie emisji NO_x w funkcji strumienia dodatkowego paliwa podczas spalania pyłu węglowego

Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań wskazują na celowość stosowania *reburningu* jako skutecznej metody zmniejszania emisji tlenków azotu. W przypadku spalania oleju (zarówno z niewielką jak i znaczną zawartością azotu paliwowego), metoda ta osiągnęła prawie 50-procentową skuteczność. Jeszcze wyższą (>60%) skuteczność osiągnięto w płomieniu pyłowym, natomiast w przypadku spalania gazu uzyskany stopień obniżenia emisji NO_x przekroczył nawet 80%. Niewątpliwą zaletą pierwotnych metod obniżania emisji tlenków azotu (w tym również *reburningu*) są ich niskie koszty inwestycyjne, w tym przypadku związane tylko z dobudowaniem odpowiedniej instalacji doprowadzającej dodatkowy gaz do komory paleniskowej.

LITERATURA

1. L. D. SMOOT: Fundamentals of coal combustion. Elsevier, Amsterdam 1993.
2. W. KORDYLEWSKI, A. SALAMON: GPIE, 1966, 3, 13.
3. J. A. MILLER, C. T. BOWMAN: Prog. En., Comb., Sci., 15, 287, 1984.
4. V. WRÓBLEWSKA: Energetyka, 3, 22, 1989.
5. J. R. GRZECHOWIAK: Chemia ropy naftowej. Wyd. PWr., Wrocław 1987.
6. W. KORDYLEWSKI: Mat. II symp. POL-EMIS '94, 1994, s. 69.

On the Abatement of NO_x Emissions by the Reburning Method in the Course of Fuel Combustion

Nitrogen oxides are amongst the most troublesome air pollutants generated during fuel combustion. The available methods, by which atmospheric emissions of those polluting species can be reduced, fall into two major categories. One of these (primary methods) introduces changes into the combustion process. The other category (secondary methods) involves physicochemical 'processing' of the nitrogen oxides which have already formed. In this paper, consideration is given to one of the primary methods, to the so-called reburning. In this method the combustion process in the boiler runs in at least three steps. In the first step combustion occurs with excess air. In the second step additional fuel (generally a gaseous one) is

introduced, so the combustion process has a substoichiometric character. The third step involves afterburning of CO and black. Destruction of the nitrogen oxides, which form in the first step, takes place in the second step due to the large amounts of radicals and soot particles. The experiments were run with three laboratory setups fuelled with diesel oil, propane-butane gas and pulverized hard coal, respectively (natural gas being the additional fuel for each setup). The reburning method was found to be very effective. The efficiency of nitrogen oxide removal amounted to 50%, 60% and 80% for diesel oil, pulverized hard coal and gas, respectively.