

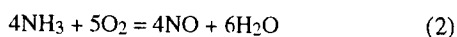
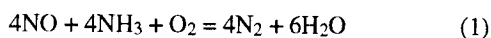
Józef Kuroпка, Mieczysław Adam Gostomczyk

Badania selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu

W ostatnich latach coraz więcej uwagi w piśmiennictwie światowym poświęca się metodom jednoczesnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów spalinowych [1–4, 7, 23, 24]. Wydaje się, że w warunkach krajowych proces jednoczesnego oczyszczania spalin z dwutlenku siarki i tlenków azotu z elektrociepłowni można z powodzeniem realizować wykorzystując metody selektywnej redukcji niekatalitycznej, które polegają na iniekcji amoniaku lub mocznika do komory spalania [5, 6].

Selektywna niekatalityczna redukcja tlenków azotu amoniakiem

W metodzie selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR) z wykorzystaniem amoniaku [8–11] nie stosuje się katalizatorów, a tlenki azotu redukowane są do azotu i wody podczas iniekcji amoniaku do komory paleniskowej w zakresie temperatur 900–1000 °C. W komorze paleniskowej w obecności tlenu zachodzą następujące reakcje:



Reakcja (1) dominuje w zakresie temperatur od 797 °C do 997 °C, natomiast reakcja (2) powyżej 1097 °C. Proces redukcji przebiega z największą wydajnością w stosunkowo wąskim zakresie temperatur 967 °C ± 50 °C [6]. Zakres ten można zwiększyć i zmniejszyć dodatkiem wodoru. Zwiększony stopień redukcji tlenków azotu można uzyskać już w temperaturze 697 °C przy stosunku H₂:NH₃=2:1. Starannie zaś dobierając wartość tego stosunku można zoptymalizować stopień redukcji dla dowolnej temperatury pośredniej [6, 8].

Czynnikami mającymi istotny wpływ na przebieg selektywnej redukcji niekatalitycznej z zastosowaniem amoniaku są [6]:

- iniekcja amoniaku do przestrzeni kotła tak, by osiągnąć dobre wymieszanie amoniaku oraz 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 molowego amoniak/tlenki azotu.

Metoda selektywnej redukcji niekatalitycznej umożliwia obniżenie emisji tlenków azotu z gazów spalinowych o około 40+70% [8–11]. Korzyści, jakie niesie z sobą ta metoda [6], to:

- zbędność katalizatorów i odpowiednich reaktorów,

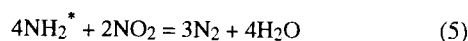
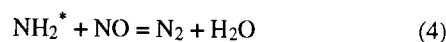
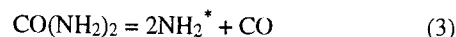
- zbędność podgrzewania spalin, gdyż proces redukcji prowadzony jest w strefie wysokich temperatur,

- ograniczenie emisji tlenków azotu w samym źródle powstawania, powiązane z modyfikacją instalacji i procesu spalania.

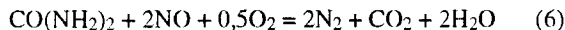
Selektywna niekatalityczna redukcja tlenków azotu mocznikiem

Metoda NO_x-OUT [6, 11–15] polega na iniekcji do komory spalania roztworu mocznika wraz ze wspomagającymi środkami chemicznymi. Środki te mają na celu obniżenie temperatury, potrzebnej do uzyskania wysokiego stopnia redukcji tlenków azotu. Są to głównie substancje organiczne, które w palenisku rozpadają się tworząc wolne rodniki [15–19]. W pracy [16] zaleca się stosowanie jako domieszki do mocznika amino-s-triazyny lub cyjanamidu, dwucyjanamidu, melaminy, guanidyny lub jej soli. Proces redukcji tlenków azotu ze spalin można też wspomagać przez wprowadzenie dodatkowego środka chemicznego zawierającego ligninosulfonian amonu lub wapnia, 1,3-dioksalan, 1,4-dioksan, tetrahydrofuran, furfuryloaminę, alkohol furfurylowy, kwas cytrynowy, kwas mrówkowy, kwas szczawiowy, kwas furfuryloakrylowy, octan n-butylu, tetrahydrofuryloaminę, czy sześciometylenodiaminę [17, 18]. Można też wprowadzać do komory spalania jedną lub kilka amin, jak np. metyloaminę, etyloaminę, etylenodiaminę, dietylenotriaminę, anilinę, monoetyloanilinę, toluidynę lub ksylidynę [19].

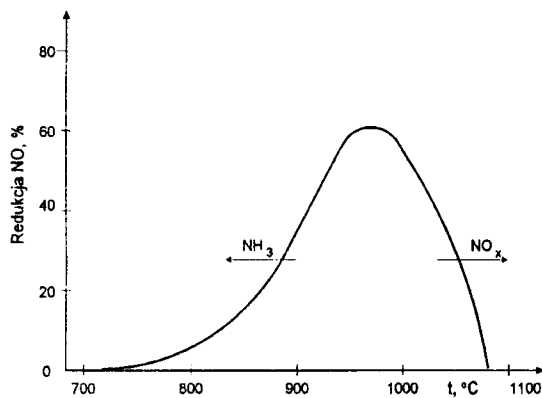
Wtrysk reagentów do wnętrza kotła następuje w zakresie temperatur od 500 °C do 1200 °C. Wtrysk ten odbywa się na kilku poziomach przestrzeni spalania, przy czym zależnie od temperatury stosuje się różne mieszaniny i stężenia środków chemicznych. Redukcja tlenków azotu przebiega zatem stopniowo w kilku fazach, dzięki czemu, oprócz wysokiego stopnia przemiany, możliwe jest utrzymanie ubytku NH₃ na niskim poziomie. Reakcje przebiegające przy użyciu mocznika są następujące:



Reakcję sumaryczną procesu można zapisać w następujący sposób:



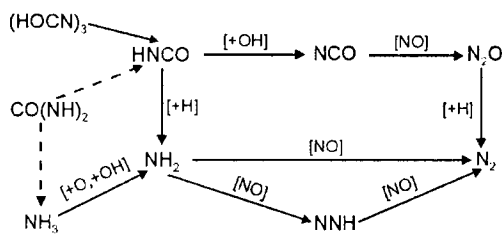
Dla przemiany 2 moli NO konieczny jest 1 mol mocznika. Wpływ temperatury na przebieg procesu NO_x -OUT przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Wpływ temperatury na przebieg redukcji tlenków azotu metodą NO_x -OUT

Z przedstawionej zależności widać, że wtrysk samego mocznika prowadzi do pożądanej reakcji tylko w bardzo wąskim zakresie temperatur od 950 °C do 1047 °C. Wtrysk w wyższej temperaturze prowadzi do zwiększonego tworzenia się tlenków azotu, zaś w temperaturze poniżej 950 °C powstaje amoniak (rys.1) [6]. Zastosowanie dodatkowych środków chemicznych wraz z mocznikiem pozwala na to, by selektywna redukcja niekatalityczna według metody NO_x -OUT przebiegała w szerokim zakresie temperatur od 500 °C do 1200 °C. Występujący ubytek NH_3 może być przy tym utrzymany na określonym poziomie, zależnie od potrzeby.

Mechanizm działania selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu za pomocą amoniaku, mocznika i kwasu cyjanurowego przedstawiono schematycznie na rysunku 2 [9].



Rys. 2. Ważniejsze fazy mechanizmu selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu

Stopień redukcji tlenków azotu zależy od takich podstawowych parametrów procesu jak:

- temperatura reakcji,
- czas kontaktu w odpowiednim zakresie temperatur,
- rodzaj i dodatek substancji redukującej,
- stosunek molowy substancja redukująca/tlenki azotu,
- wymieszanie substancji redukującej i spalin,
- skład chemiczny spalin.

Czynniki te wpływają w różny sposób na mechanizm redukcji tlenków azotu i stopień odazotowania spalin i są przedmiotem wielu badań naukowych [8-13].

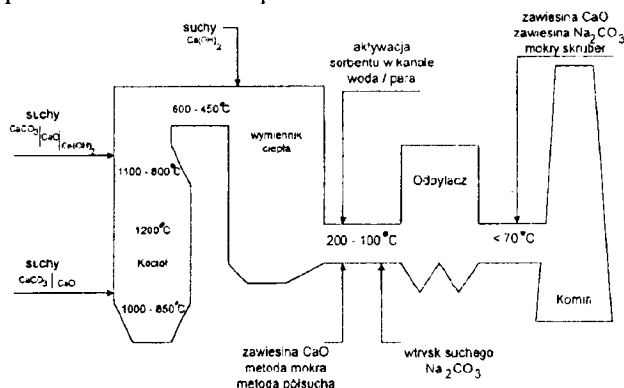
Badania własne

Dane literaturowe nie precyzują wpływu podstawowych parametrów procesu na realną skuteczność odazotowania spalin emitowanych z elektrociepłowni. Dlatego też tylko poznanie tych parametrów może przesądzić o zastosowaniu danej metody w warunkach krajowych w technologiach odsiarczania spalin z elektrociepłowni, pracujących obecnie bądź realizowanych w przyszłości.

Naprzeciw temu zapotrzebowaniu wychodzą obecne prace badawcze Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, prowadzone w celu intensyfikacji procesu odazotowania spalin przez działania mające na celu eliminację tlenków azotu w obrębie komory paleniskowej. Inspiracją do podjęcia tych prac był znaczący rozwój w ostatnich latach suchych metod oczyszczania spalin z dwutlenku siarki przez wprowadzenie sorbentu do strefy spalania kotła (metody LIMB, LIFAC, COOLSIDE) oraz bardzo dobre wyniki badań procesu odsiarczania spalin metodą WAWO, realizowanej od 1989 r. w pełnoprzemysłowej instalacji pilotowej w elektrociepłowni [20].

Odsiarczanie spalin z kotłów pyłowych

Możliwości wprowadzania sorbentu według różnych metod przedstawiono na rysunku 3. Uzyskać w ten sposób można sprawności odsiarczania spalin około 60+70%.

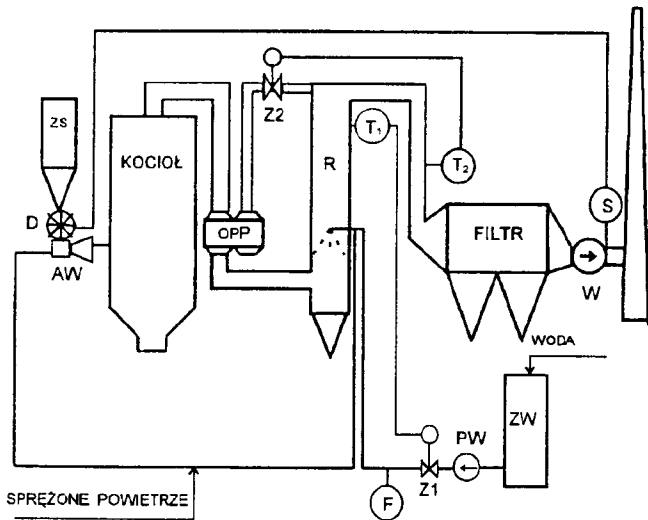


Rys. 3. Schemat możliwości wprowadzania sorbentu do usuwania dwutlenku siarki ze spalin

W metodzie WAWO zasada procesu jest dostosowana do sytuacji lokalizacyjnej w większości elektrociepłowni, w których między kotłem a elektrofiltrem praktycznie nie ma miejsca na urządzenia do ograniczania emisji dwutlenku siarki. Uproszczony schemat instalacji do odsiarczania spalin metodą WAWO z kotła WP-120, na której przeprowadzono badania selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu ze spalin przedstawiono na rysunku 4. Podstawowymi elementami instalacji były reaktory, węzeł dozowania cieczy zraszającej oraz elektrofiltr [20].

W wyniku prac badawczych, wykonanych na instalacji do odsiarczania spalin metodą WAWO, od 1990 roku trwale osiągnięto ustabilizowane wartości stężeń SO_2 na poziomie 600 mg/Nm^3 dla następujących parametrów pracy [20]:

- temperatura spalin w reaktorach: 80 °C,
- temperatura spalin za elektrofiltrem: 100 °C,
- zużycie cieczy zraszającej: 1+16 m^3/h , w zależności od mocy kotła,
- stosunek Ca:S=2,5:1.



Rys. 4. Schemat instalacji do odsiarczania i odazotowania spalin (ZS – zasobnik wapna (mocznika), R – reaktor, ZW – zbiornik wody, D – dozownik, AW – aparat wydechowy, OPP – obrotowe podgrzewacze powietrza, F – pomiar przepływu, S – pomiar stężeń SO_2 i NO_x , T – pomiar temperatury, PW – pompa wody, W – wentylator ciągu)

Zastosowanie addytywu, wprowadzanego do cieczy zraszającej reaktory, zaowocowało dalszym zwiększeniem skuteczności odsiarczania spalin. Przy zastosowaniu octanu wapnia osiągnięto stężenie wylotowe SO_2 na poziomie 450 mg/Nm^3 [20].

Warunki doświadczeń

Badania odazotowania spalin zostały wykonane po zainstalowaniu na kotle WP-120 palników niskoemisyjnych, tzw. palników pyłowych strumieniowych, które zapewniają równomierne wypełnienie komory płomieniem i charakteryzują się obniżoną emisją tlenków azotu, w porównaniu do palników wirowych [21]. Spaliny charakteryzowały się następującym składem: $450 \text{ mgSO}_2/\text{Nm}^3$, $300 \text{ mgNO}_2/\text{Nm}^3$, $8,9 \pm 10,3 \%$ O_2 , $4,1 \pm 5,7 \%$ CO_2 , $15 \pm 30 \text{ mgCO}/\text{Nm}^3$, pozostałość stanowił azot.

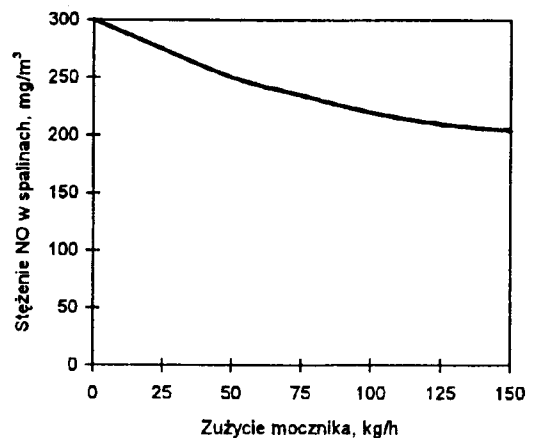
Węzeł dozowania mocznika składał się ze zbiornika magazynowego, retencyjnego zbiornika pośredniego oraz instalacji do transportu pneumatycznego. Mocznik po zmieleniu w młynie klinkierowym na frakcje o wymiarach $< 20 \mu\text{m}$ był wdmuchiwany powyżej strefy spalania w obszar temperatury $950 \pm 1050 \text{ }^\circ\text{C}$. Transport pomiędzy zbiornikiem magazynowym a zbiornikiem pośrednim odbywał się pneumatycznie. Ze zbiornika pośredniego dwoma podajnikami całkowymi mocznik może być podawany do czterech aparatów wydechowych.

Podajniki celkowe były sterowane automatycznie, w zależności od stężenia NO_x za elektrofiltrem. Dodatkowo sterowane automatycznie było przełączanie podawania mocznika na aparaty wydechowe, w zależności od obciążenia kotła. Związane to było z przemieszczaniem się wymaganych obszarów temperaturowych przy zmniejszonym obciążeniu kotła.

W doświadczeniach mocznik podawano do strefy o temperaturze $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ przez jeden aparat wydechowy w ilości od 10 do 150 kg/h , gdyż w czasie badań stężenie tlenku azotu wynosiło $300 \text{ mgNO}_2/\text{Nm}^3$, natomiast strumień spalin wynosił $300 \text{ tys. Nm}^3/\text{h}$. Dozowanie mocznika do kotła w określonej ilości trwało każdorazowo dwie godziny [22].

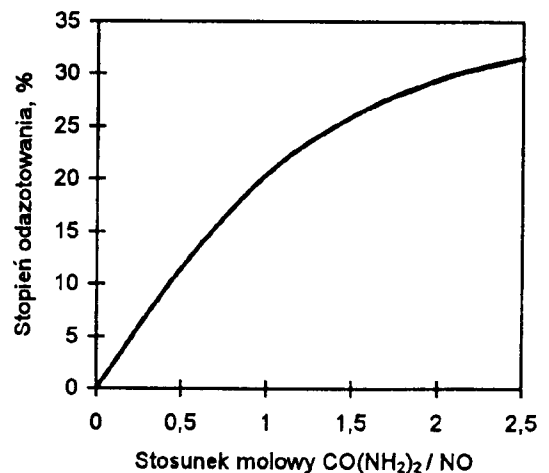
Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych badań określono wpływ dodawania mocznika (w postaci proszku) przez jeden aparat wydechowy do strefy spalania w kotle o temperaturze $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ na stężenie tlenków azotu (w przeliczeniu na NO_2) w spalinach. Graficzną interpretację uzyskanych wyników przedstawiono na rysunku 5, z którego widać, że wraz ze zużyciem mocznika w czasie trwania procesu obniżało się stężenie tlenku azotu w spalinach z wartości 300 mg/Nm^3 , po zastosowaniu palników niskoemisyjnych, do wartości 205 mg/Nm^3 , z zastosowaniem selektywnej redukcji niekatalitycznej.



Rys. 5. Zależność stężenia tlenku azotu w spalinach od zużycia mocznika

Wpływ stosunku molowego mocznik/tlenek azotu na stopień odazotowania spalin pokazano na rysunku 6, z którego widać, że przy stosunku $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{NO}=1$ uzyskano 20% redukcję tlenku azotu, natomiast przy 2,5-krotnym wzroście tego stosunku stopień odazotowania zwiększył się o 11,6%.



Rys. 6. Zależność stopnia odazotowania spalin od stosunku molowego $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{NO}$

Podsumowanie

W warunkach krajowych proces jednoczesnego oczyszczania spalin z elektrociepłowni z dwutlenku siarki i tlenków azotu można z powodzeniem realizować wykorzystując metody selektywnej redukcji niekatalitycznej, które polegają na iniekcji amoniaku lub mocznika do komory spalania. Obecne wyniki badań z zastosowaniem tylko jednego aparatu wydechowego podającego mocznik do strefy spalania w kotle oraz

obserwacje pracy instalacji WAWO z zastosowaniem selektywnej redukcji niekatalitycznej świadczą o jej prawidłowym działaniu i wskazują, że metoda ta – po przeprowadzeniu dalszych badań zmierzających do poprawy stopnia odazotowania spalin i po określeniu optymalnych parametrów procesu – może być w warunkach krajowych z powodzeniem realizowana do jednoczesnego oczyszczania spalin z dwutlenku siarki i tlenków azotu w elektrociepłowniach.

Zastosowana metoda selektywnej redukcji tlenków azotu mocznikiem daje realne przesłanki do modyfikacji instalacji WAWO. Dlatego przygotowano program obliczeniowy o nazwie SPALINY, aby w przyszłości można było dokonać niezbędnych obliczeń charakteryzujących proces jednoczesnego odsiarczania i odazotowania spalin z kotłów pyłowych oraz usuwania zanieczyszczeń pyłowych. Program ten ma możliwość wprowadzania danych dla różnych kotłów pyłowych (z ciekłym i suchym odżużlaniem), opalanych różnymi gatunkami węgla kamiennych oraz przeprowadzenia obliczeń podstawowych parametrów procesu oczyszczania spalin z elektrociepłowni [22].

LITERATURA

1. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów spalinowych – tendencje światowe. Gaz. Woda i Technika Sanitarna, 1990, nr 7, s. 128–131.
2. P. NECKER: Überblick über die NO_x-Minderungsmaßnahmen in Europa. NO_x-Symposion. Karlsruhe, 1985, s. D1–D44.
3. W. SCHULTESS: Möglichkeiten zur NO_x-Minderung für kleine und mittlere Anlagen. Staub. Reinhaltung der Luft 10, 1987, s. R23–R2.
4. K. HANNES: Möglichkeiten zur NO_x-Minderung für große Feuerungsanlagen. Staub. Reinhaltung der Luft 10, 1987, s. R15–R22.
5. J. KUROPKA: Możliwości ograniczenia emisji tlenków azotu z procesów spalania paliw. Ochrona Środowiska, 1992, nr 1(45), s. 9–12.
6. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie. Wyd. PWr., Wrocław 1991.
7. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Prace nauk. Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr. nr 62, ser. Monografie nr 30, Wrocław 1988, s. 143.
8. M. JÖDAL: NO_x removal on a coal-fired utility boiler by SNCR. Environmental Progress, 1992, 11(4), pp. 296–301.
9. G. SCHU: Betriebserfahrungen mit dem SNCR-Verfahren an einem mit Heizöl S gefeuerten Flammrohrkessel. Brennstoff, Wärme, Kraft, 1990, 42(3), L29–L35.
10. J. CATON, D. SIEBERS: Comparison of nitric oxide removal by cyanuric acid and by ammonia. Combust. Sci. and Tech., 1989, 65 (4–6), S. 277–293.
11. T. NUSSBAUMER: Sekundärmaßnahmen zur Stickstoffoxidminderung bei Holzfeuerungen. Brennstoff, Wärme, Kraft, 1993, 45(11), S. 483–488.
12. M. KOEBEL, M. ELSNER: Enstickung von Abgasen nach dem SNCR-Verfahren: Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel. Chem.-Ing.-Tech., 1992, 64(10), S. 934–937.
13. U. FRITZ, R. MEYER-PITTROFF: Das SNCR-Verfahren mit verschiedenen Verfahrenshilfsstoffen unter Minimierung der Sekundäremissionen NH₃ und N₂O. Chem.-Ing.-Tech., 1993, 65(11), S. 1348–1350.
14. E. NIEDREMAYER et.al.: Odazotowanie gazów odlotowych mocznikiem lub jego pochodnymi. Pat. EP nr 342184.
15. Firma Noell: Usuwanie tlenków azotu z gazów odlotowych – przez wtryskiwanie wodnego roztworu mocznika. Pat. DE nr 3907330.
16. J. TAUSCHITZ et.al.: Selektywne bezkatalityczne usuwanie NO_x z gazów odlotowych przez obróbkę wodnym roztworem mocznika zawierającym anino-s-triazynę, cyjanamid, dwucyjanamid lub guanidynę. Pat. DE nr 3815807.
17. W. EPPERLY et.al.: Zmniejszenie stężenia tlenków azotu w gazach odlotowych – przez obróbkę np. ligninosulfonianem amonu. Pat. WO nr 8903242.
18. W. EPPERLY et.al.: Zmniejszenie stężenia tlenków azotu w gazach odlotowych przez obróbkę węglowodorem heterocyklicznym zawierającym N. Pat. WO nr 8902870.
19. O. TURCHAN: Ograniczenie emisji tlenków azotu – przez dodanie do ciekłych paliw kopalnych aminy. Pat. USA nr 4943421.
20. M. A. GOSTOMCZYK, J. SIECZKOWSKI: Oczyszczanie spalin z kotłów pyłowych metodą WAWO. Mat. konf. „Ograniczanie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych”, Poznań 1995, ss. 23–34.
21. J. KUCOWSKI i in.: Energetyka a ochrona środowiska. WNT, Warszawa 1994.
22. J. KUROPKA: Opracowanie technologii intensyfikacji procesu odazotowania spalin dla kotłowni i elektrociepłowni. Raport Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr. 1995, ser. SPR nr 71.
23. J. KUROPKA: Odazotowanie spalin – stan obecny i perspektywy rozwoju. Ochrona Środowiska, 1995, nr 1(56), ss. 19–24.
24. M. A. GOSTOMCZYK, A. RZEPECKA-SKRZAT: Przegląd metod łącznego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu z gazów odlotowych. Ochrona Środowiska, 1996, nr 3(62), ss. 27–32.

Selective Non-Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides

The process was run with an industrial FGD system receiving flue gases from a WP-120 boiler. Investigated were two major relations: (1) the effect of powdered carbamide (which was injected into the combustion chamber) on nitrogen oxide concentration in the flue gas, and (2) the effect of the carbamide/nitrogen oxide ratio on the efficiency of nitrogen removal.

Considering the state-of-the-art in Polish industry, the method proposed will be of utility in the treatment of flue gases from heat and power generation (involving boilers fired with pulverized coal). The method provides simultaneous removal of sulphur dioxide and nitrogen oxides.