

Józef Kuroпка

## Emisja tlenku diazotu z procesów spalania paliw w kotłach pyłowych i fluidalnych

Wzrost zainteresowania tlenkiem diazotu, jako produktem spalania różnego rodzaju paliw, jest wynikiem stopniowego wzrostu stężenia tego gazu w powietrzu atmosferycznym, średnio o około 0,3% rocznie [1]. Tlenek diazotu jest gazem stosunkowo nieszkodliwym i nie bierze udziału w normalnym cyklu azotu w troposferze. Jego stężenie w powietrzu atmosferycznym nie stanowi na razie potencjalnego zagrożenia dla zdrowia człowieka. Tlenek diazotu jest natomiast – obok takich gazów, jak metan, dwutlenek węgla, chlorofluorowęglowodory i inne – jedną z przyczyn powstawania efektu cieplarnianego oraz niszczenia ochronnej warstwy ozonowej naszej planety [1]. Tlenek diazotu, którego czas życia wynosi 150+160 lat, jest bowiem w stratosferze źródłem tlenku azotu, który przyczynia się do rozkładu ozonu. Tlenek azotu natomiast, z powodu swego krótkiego życia w atmosferze (zaleździe 0,5+5 d), nie mógłby w inny sposób osiągnąć wysokości stratosfery. Tak więc udział tlenku diazotu w niszczeniu warstwy ozonowej jest nie bezpośredni lecz pośredni, ale za to dość znaczący. Uważa się, że przyczyną zniszczenia prawie połowy warstwy ozonowej są tlenki azotu, a ponieważ tlenek diazotu jest ich głównym źródłem w stratosferze, to podwojenie jego stężenia powoduje zmniejszenie ilości stratosferycznego ozonu o 12% [1,4,5].

Stratosferyczny ozon stanowi naturalną warstwę chroniącą nas przed nadmiernym promieniowaniem ultrafioletowym, które zwiększa ryzyko raka skóry oraz osłabia ludzki system odpornościowy. Usunięcie ozonu ze stratosfery może przyczynić się do globalnego ocieplenia naszej planety [1,4]. Stąd od roku 1988 w krajach wysoko uprzemysłowionych rozpoczęto badania dotyczące analityki, pomiarów oraz bilansu źródeł powstawania tlenku diazotu, m.in. podczas realizacji metody selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu (SNCR) w czasie jednoczesnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu ze spalin emitowanych przez kotły pyłowe oraz fluidalne [1–12].

### Źródła emisji tlenku diazotu

Główne źródła emisji tlenku diazotu do powietrza atmosferycznego można podzielić na naturalne i antropogeniczne. Źródła naturalne obejmują emisję tlenku diazotu z gleb, oceanów, wód śródlądowych. Niewielkie jego ilości generowane są przez światło słoneczne. Szacuje się, że źródła te stanowią 60+70% całkowitej emisji tlenku diazotu do powietrza atmosferycznego [1]. Ponieważ emisja z tych źródeł uważana jest za wielkość stałą, stąd też zaobserwowane w ostatnich latach

zwiększone stężenie tlenku diazotu w powietrzu atmosferycznym pochodzi głównie ze źródeł antropogenicznych. Są to procesy spalania paliw w kotłach energetycznych, silnikach stacjonarnych i ruchomych. Duże ilości tlenku diazotu są uwalniane do powietrza atmosferycznego w wyniku stosowania nawozów sztucznych. Inne znaczące źródło emisji tlenku diazotu stanowi spalanie biomasy.

Próbę przedstawienia głównych źródeł emisji tlenku diazotu zawiera tabela 1 [1,4]. Źródłami antropogenicznymi, których nie uwzględniono w tej tabeli są produkcja kwasu azotowego, kwasu adypinowego i innych związków zawierających azot oraz spalanie paliw w samolotach.

Tabela 1. Główne źródła emisji tlenku diazotu do powietrza atmosferycznego

Źródła naturalne (suma), Mt/a	6,6+12,2
Oceany/morza	2,0+4,0
Ziemia	4,6+8,2
Źródła antropogeniczne (suma), Mt/a	2,2+8,1
Spalanie paliw	0,6+1,4
Spalanie biomasy	0,2+2,4
Nawozy sztuczne	1,0+3,6
Tworzywa sztuczne	0,4+0,7

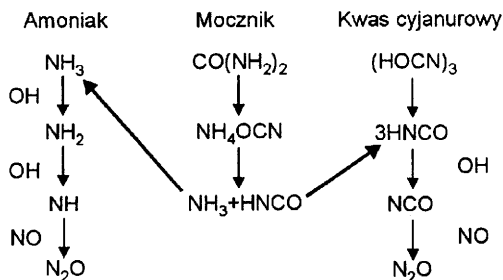
Według wielu autorów [4,9–12] emisja tlenku diazotu do powietrza atmosferycznego ze spalania paliw może wzrosnąć do 4,2+5,2 mln t/a, jeśli całość paliwa stałego będzie spalana w złożu fluidalnym. Wówczas byłoby to największe źródło antropogeniczne emisji tlenku diazotu do powietrza atmosferycznego. Niezbędna jest więc szczególna kontrola spalania paliw w kotłach fluidalnych [12]. Kontrolę poddane powinny być również instalacje do oczyszczania spalin, w których zastosowano metody selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu (SNCR) do jednoczesnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu ze spalin emitowanych z kotłów pyłowych [4,5,10,11,13,14] i fluidalnych [1,4,8,9,12].

### Redukcja tlenków azotu w kotłach pyłowych

Stopień redukcji tlenków azotu metodą SNCR zależy od takich podstawowych parametrów procesu, jak temperatura reakcji, czas kontaktu w odpowiednim zakresie temperatur, rodzaj i dodatek substancji redukującej, stosunek molowy substancji redukującej do tlenków azotu, wymieszanie substancji redukującej i spalin oraz skład chemiczny spalin [13,14].

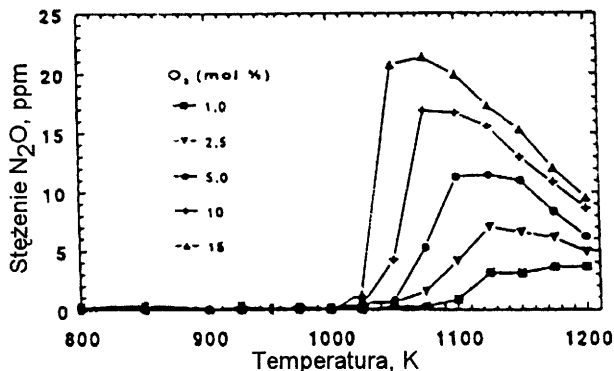
Wprowadzenie środków redukujących do spalin jest przyczyną nie tyle ilościowych, co jakościowych zmian spalin. Z jednej strony zastosowany środek redukujący (amoniak, mocznik, kwas cyjanurowy i inne) redukuje tlenek azotu,

z drugiej strony powstają produkty uboczne, stanowiące wtórne zanieczyszczenie atmosfery (m.in. tlenek diazotu i inne) [14]. Schemat powstawania tlenku diazotu ze spalin w metodzie SNCR przedstawiono na rysunku 1 [1].



Rys. 1. Mechanizm powstawania tlenku diazotu w metodzie SNCR [1]

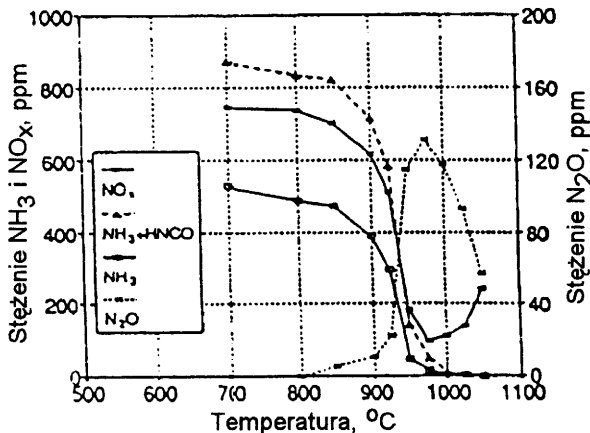
Zależność stężenia tlenku diazotu od temperatury procesu selektywnej redukcji niekatalitycznej z wykorzystaniem amoniaku, przy stałym stosunku molowym amoniak/tlenek azotu równym 1,5 (i różnym stężeniu początkowym tlenu w spalinach), przedstawiono na rysunku 2 [6].



Rys. 2. Wpływ temperatury procesu i początkowego stężenia tlenu w spalinach na stężenie tlenku diazotu w metodzie SNCR z wykorzystaniem amoniaku [6]

W przebadanym zakresie zmian stężenia początkowego tlenu w spalinach od 1% do 15% (rys.2) najwyższe stężenie tlenku diazotu równe 21 ppm ( $41,2 \text{ mg/m}^3$ ) uzyskano w temperaturze 802 °C. W zakresie temperatur 802+902 °C maksymalne stężenia tlenku diazotu wynosiły od 21 ppm ( $41,2 \text{ mg/m}^3$ ) do 4 ppm ( $7,8 \text{ mg/m}^3$ ).

Na rysunku 3 przedstawiono zależność stężenia tlenku diazotu od temperatury procesu selektywnej redukcji niekatalitycznej, przy stałym stosunku molowym mocznik/tlenek azotu równym 1,2 oraz 10% zawartości pary wodnej i 4% stężeniu tlenu w spalinach [7].



Rys. 3. Zależność stężenia tlenku diazotu w metodzie SNCR z wykorzystaniem mocznika od temperatury procesu [7]

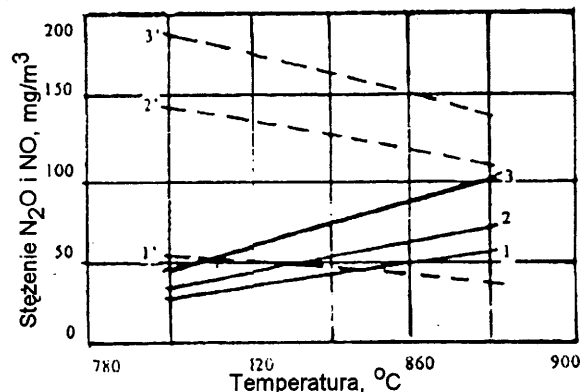
W zakresie temperatur 802+977 °C (rys.3) stężenia tlenku diazotu kształtowały się w zakresie od 10 ppm ( $19,6 \text{ mg/m}^3$ ) do 130 ppm ( $254,8 \text{ mg/m}^3$ ), co świadczyło o zachodzącej interakcji między poszczególnymi substancjami powstającymi w czasie realizacji metody SNCR. Z uwagi zaś na wahania temperatur procesu ilość tych substancji powinna być uważnie obserwowana nie tylko w optymalnej temperaturze redukcji tlenku azotu, ale w całym zakresie tzw. okna temperaturowego [1-5].

W obecności dodatków (np. węglowodorów) stężenie tlenku diazotu gwałtownie maleje [19]. Wyjaśnienie wpływu dodatków na wartość stężenia tlenku diazotu można znaleźć w mechanizmie metody SNCR [1-3], z którego wynika, że w wysokich temperaturach wprowadzenie węglowodorów do spalin o dużym stężeniu tlenu generuje wysoki poziom rodników (OH, H, O, N), które reagują tak samo szybko z tlenkiem diazotu co z tlenkiem azotu, redukując go do azotu.

### Spalanie paliw w kotłach fluidalnych

Zastosowanie techniki fluidalnego spalania paliw w energetyce przyczyniło się do istotnego ograniczenia emisji tlenków azotu do atmosfery. Niska temperatura spalania (850 °C) oraz stopniowanie ilości powietrza powodują, że stężenia tlenków azotu emitowanych do atmosfery są niewielkie i wynoszą od 100 ppm do 150 ppm, bez konieczności instalowania dodatkowych urządzeń [8,12]. Zastosowanie dodatkowo metody selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu ze spalin czyni tę technologię atrakcyjną [9]. Podczas spalania paliw w kotłach w złożu fluidalnym, obok tlenków azotu, dwutlenku siarki i tlenku węgla, powstaje również tlenek diazotu. Stężenie tlenku diazotu zależy od warunków pracy kotła i rodzaju paliwa oraz od interakcji pomiędzy poszczególnymi substancjami [4,8]. Ważnym czynnikiem wpływającym na stężenie tlenku diazotu jest temperatura spalania. Dla danego paliwa stężenie tlenku diazotu maleje wraz ze wzrostem temperatury spalania, przy czym obserwowano niższe wartości stężeń tlenku diazotu podczas spalania węgla brunatnego niż węgla kamiennego [9]. Ponadto stężenie tlenku diazotu było wyższe podczas spalania paliw w kotłach fluidalnych z warstwą cyrkulacyjną ( $40+153 \text{ ppm}$ ,  $78,4+300 \text{ mg/m}^3$ ), niż w kotłach fluidalnych z warstwą pęcherzykową ( $6+103 \text{ ppm}$ ,  $11,8+202 \text{ mg/m}^3$ ) [12].

Zależność stężenia tlenku diazotu od temperatury spalania w kotle fluidalnym o mocy 72 MW<sub>t</sub> (dla różnych stężeń początkowych tlenu w spalinach) przedstawiono na rysunku 4 [8]. W całym zakresie temperatur spalania stężenia tlenku azotu jak i stężenia tlenku diazotu były niższe przy niższych stężeniach początkowych tlenu w spalinach (rys.4).



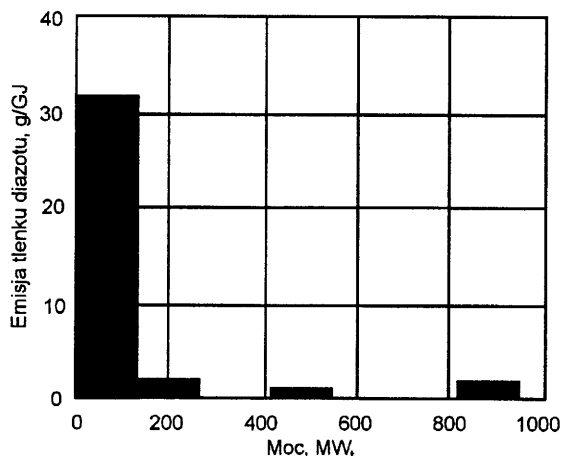
Rys. 4. Wpływ temperatury procesu i stężenia początkowego tlenu w spalinach na stężenie tlenku diazotu w kotle fluidalnym (1',2',3' - tlenek diazotu, 1,2,3 - tlenek azotu; 1,1' - 0,7% O<sub>2</sub>, 2,2' - 3,8% O<sub>2</sub>, 3,3' - 5,6% O<sub>2</sub>) [8]

Spadek obciążenia kotła fluidalnego powoduje obniżenie temperatury spalania, a to z kolei warunkuje odpowiednie interakcje pomiędzy poszczególnymi substancjami. Iniekcja związków wapnia do kotła zmniejsza emisję tlenku diazotu o 30% [4,8,9]. Zastosowanie w kotłach fluidalnych metody SNCR, z wykorzystaniem amoniaku, powoduje wzrost stężeń tlenku diazotu o 5÷10 ppm ( $9,8+19,6 \text{ mg/m}^3$ ), natomiast wykorzystanie mocznika lub kwasu cyjanurowego powoduje znaczący wzrost stężeń tlenku diazotu [12].

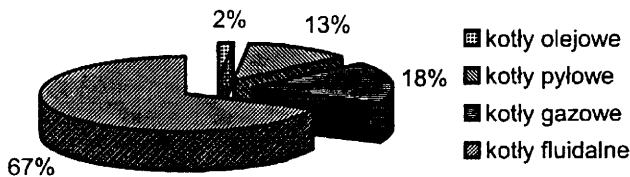
### Bilans emisji tlenku diazotu z procesów spalania

Do przeprowadzenia bilansu wykorzystano wyniki badań stężeń tlenku diazotu z 49 kotłów o różnej mocy pracujących w Austrii. Uwzględniono rodzaje kotłów, rodzaje stosowanych paliw oraz metody odazotowania spalin [10,11]. Na rysunku 5 przedstawiono zależność emisji tlenku diazotu od mocy kotła, natomiast zależność emisji tlenku diazotu od rodzaju kotła przedstawiono na rysunku 6.

Najwyższe emisje tlenku diazotu obserwowano dla kotłów o mocy do 160 MW<sub>t</sub> oraz podczas spalania paliw w kotłach fluidalnych.

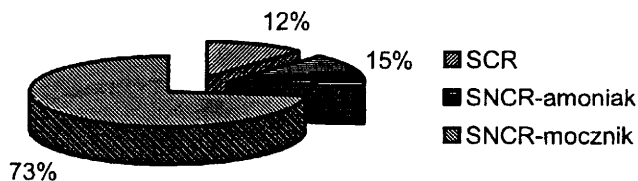


Rys. 5. Zależność emisji tlenku diazotu od mocy kotła [10,11]



Rys. 6. Zależność emisji tlenku diazotu od rodzaju kotła [10,11]

Wpływ rodzaju zastosowanej metody redukcji tlenków azotu w spalinach z kotłów pyłowych na emisję tlenku diazotu przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Zależność emisji tlenku diazotu od metody redukcji tlenków azotu [10,11]

Najwyższe emisje tlenku diazotu obserwowano podczas stosowania selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu z wykorzystaniem mocznika jako środka redukującego.

### Podsumowanie

Jakkolwiek stężenie tlenku diazotu w atmosferze nie stanowi na razie potencjalnego zagrożenia dla środowiska, nie podlega także oddzielnym przepisom ochrony środowiska, to jednak gaz ten może stanowić w przyszłości poważny problem do rozwiązania, m.in. z uwagi na zubożanie stratosfery w ozon i zwiększanie efektu cieplarnianego na Ziemi. Przedstawione w pracy dane stanowią przyczynek do podjęcia badań w tym zakresie.

### LITERATURA

1. T. HULGAARD: Nitrous Oxide from Combustion. TU Lyngby (Denmark) 1991.
2. M. HUPA, P. KILPINEN: Gas phase formation and destruction of N<sub>2</sub>O – a short review. Proc. of the 5th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba (Japan) 1992, pp. 133–147.
3. J. MILLER, C. BOWMAN: Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. Prog. Energy Combust. Sci., 1989, 15, pp. 287–338.
4. G. PELZ: N<sub>2</sub>O-Emissionen aus kohlegefeuerten Kraftwerksanlagen. Paderborn 1993.
5. J. JONEL, R. MEYER-PITTROFF: N<sub>2</sub>O-Emissionen aus Feuerungsanlagen. Energie Spektrum, 1994, 3, pp. 49–51.
6. J. CATON et al.: The selective non-catalytic reduction of nitric oxide using ammonia at up to 15% oxygen. Canadian J. Chem. Engng., 1995, 73(3), pp. 345–350.
7. M. KOEBEL, M. ELSNER: Entstickung von Abgasen nach dem SNCR-Verfahren: Ammoniak oder Harnstoff als Reduktionsmittel. Chem.-Ing.-Tech., 1992, 64(10), S. 934–937.
8. Y. LEE et al.: Significant factors influencing N<sub>2</sub>O emissions from circulating fluidized bed boilers. Proc. of the 6th "International Workshop on Nitrous Oxide Emissions", Turku/Åbo (Finland) 1994, pp. 43–57.
9. B. LECKNER, M. KARLSSON: Influence of additives on selective non-catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> in circulating fluidized bed boilers. Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30(11), pp. 2396–2404.
10. W. VITOVEC: N<sub>2</sub>O Emissionen aus pyrogenen Quellen in Österreich. TU Wien 1991.
11. W. VITOVEC, A. HACKL: Pyrogenic N<sub>2</sub>O emissions in Austria – measurements at 49 combustion sources. Proc. of the 5th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba (Japan) 1992, pp. 41–47.
12. W. NOWAK: Emisja zanieczyszczeń z kotłów fluidalnych. Mat. konf. „Niskoemisyjne techniki spalania '96", Ustroń–Zawodzie, 1996, ss. 103–113.
13. J. KUROPKA, M. A. GOSTOMCZYK: Badania selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu. Ochrona Środowiska, 1996, nr 4(63), ss. 17–20.
14. J. KUROPKA: Analiza wpływu różnych parametrów na skuteczność selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu ze spalin. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. PWR., seria SPR, nr 44, Wrocław 1977.

## Emission of Nitrous Oxide from Combustion in Pulverized-Fuel Boilers and Fluidized Boilers

*The objective of the study was to analyze the emission of  $N_2O$  during selective non-catalytic reduction of nitrogen oxides (using ammonia and urea as reducing agents) with co-removal of  $SO_2$  and  $NO_x$  from the flue gases leaving pulverized-fuel boilers and fluidized boilers. The concentrations of air-borne  $N_2O$  were not found to create hazards to human beings (no strict*

*environmental regulations pertaining to that gas had been issued so far). However, there is much likelihood that such hazards will appear in the future, if we take into account the depletion of ozone in the stratosphere and the ever increasing greenhouse effect.*