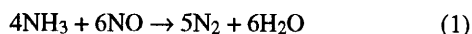


Józef Kuropka

## Odazotowanie spalin z elektrociepłowni

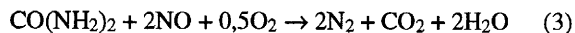
Metoda selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu w procesie oczyszczania spalin (SNCR) została opatentowana (w zależności od zastosowanego środka redukcyjnego) w roku 1975 pod nazwą *Thermal DeNO<sub>x</sub>* [1], w roku 1980 pod nazwą *NO<sub>x</sub>OUT* [2] oraz w roku 1988 pod nazwą *RAPRENO<sub>x</sub>* [3]. Jako środek redukcyjny w tych procesach stosowane są amoniak, mocznik oraz kwas cyjanurowy. W metodzie selektywnej redukcji niekatalitycznej nie stosuje się katalizatorów, zaś tlenki azotu – przy wykorzystaniu amoniaku – redukowane są do azotu i wody, natomiast w wypadku wykorzystania mocznika otrzymuje się azot, wodę i dwutlenek węgla [4]. Reakcje sumaryczne tego procesu można zdefiniować w następujący sposób: amoniak bez obecności tlenu:



amoniak w obecności tlenu:



mocznik:



W rzeczywistości mechanizm redukcji tlenków azotu jest o wiele bardziej złożony, chociaż tymi reakcjami można go przedstawić w sposób wystarczający [5–7].

Kwas cyjanurowy ((HOCN)<sub>3</sub>) rozkłada się termicznie do kwasu izocyjanowego (HNCO), który podlega następnie mechanizmowi kompleksowemu. Kwas izocyjanowy może być także zastosowany bezpośrednio w formie gazowej [3,8,9].

Dla środków redukcyjnych wykorzystywanych w metodzie SNCR został określony przedział temperatur, zwany oknem temperaturowym, w którym stopień przereagowania substratów jest największy [5,8,9,11,17]. Stopień redukcji tlenków azotu w metodzie SNCR zależy od wielu podstawowych parametrów w procesie, takich jak temperatura reakcji, czas kontaktu w odpowiednim zakresie temperatur, rodzaj i dodatek substancji redukującej, stosunek molowy substancji redukującej do tlenków azotu, skład chemiczny spalin itp. [10]. Czynniki te wpływają w różny sposób na mechanizm redukcji tlenków azotu i stopień odazotowania spalin i są przedmiotem wielu badań [5,7,11–17].

Wydaje się, że 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 [4,10,18,19]. W doniesieniach literaturowych [1–17,18–22]

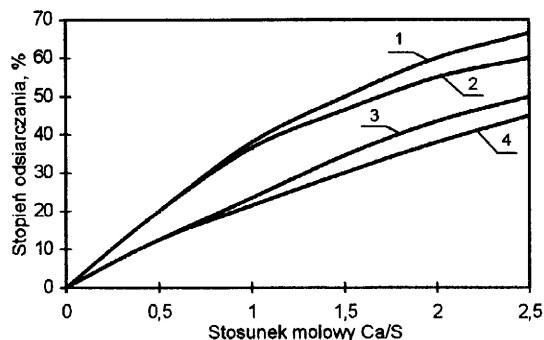
jest wiele informacji o wpływie różnych parametrów na skuteczność oczyszczania spalin w warunkach laboratoryjnych, natomiast niewiele wiadomo o wpływie podstawowych parametrów procesu na realną skuteczność procesu odazotowania spalin emitowanych z elektrociepłowni. Jedynie poznanie tych parametrów może przesądzić o zastosowaniu tej metody w warunkach krajowych w technologiach odsiarczania spalin z elektrociepłowni. Naprzeciw temu zapotrzebowaniu wychodzą prace badawcze Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej prowadzone w celu intensyfikacji procesu odazotowania spalin poprzez działania mające na celu eliminację tlenków azotu w obrębie komory paleniskowej [4,18,19,22].

### Wyniki badań

Badania przeprowadzone na instalacji opisanej w pracy [4] 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. W pracach [4,18,22] określono wpływ mocznika dodawanego w postaci proszku do strefy spalania na stężenie tlenków azotu w spalinach oraz wpływ stosunku molowego mocznik/tlenki azotu na stopień odazotowania spalin. Stwierdzono, że zastosowanie mocznika wpłynęło na obniżenie stężenia tlenków azotu w spalinach (po zastosowaniu palników niskoemisyjnych) z 300 mg/m<sup>3</sup> do 205 mg/m<sup>3</sup>. Stwierdzono ponadto, że przy stosunku CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/NO=1,0 uzyskano 20% obniżenie stężenia tlenków azotu, natomiast przy 2,5-krotnym wzroście tego stosunku stopień odazotowania zwiększył się o 11,6%. Dodatkowo zaobserwowano obniżenie stężenia dwutlenku siarki w spalinach o 18+45% oraz wzrost zawartości tlenku węgla w spalinach. Nie stwierdzono obecności cyjanów w spalinach.

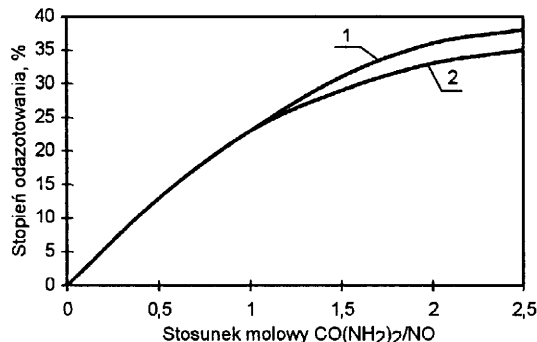
Dotychczasowe wyniki badań [4,18,22] pozwalają na stwierdzenie, że zużycie mocznika zależy w znacznym stopniu od stężenia dwutlenku siarki w spalinach. Stąd też wydaje się, że najbardziej ekonomicznym sposobem dozowania mocznika (w postaci proszku) do kotła jest jego łączne podawanie wraz ze związkami wapnia (CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO), stosowanymi do ograniczania emisji dwutlenku siarki ze spalin w elektrociepłowni.

W kolejnych badaniach określono wpływ rodzaju sorbentu, stężenia dwutlenku siarki w spalinach oraz obciążenia kotła na skuteczność redukcji tlenków azotu metodą SNCR. W badaniach tych podawano mieszaninę mocznika wraz z wodorotlenkiem lub węglanem wapnia do strefy kotła o temperaturze 1000 °C przez cztery aparaty wdmuchujące, dla różnych stosunków molowych Ca/S i przy stosunku molowym CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/NO=1,5. Graficzną interpretację uzyskanych wyników przedstawiono na rysunku 1.



Fys. 1. Zależność stopnia odsiarczania spalin od stosunku molowego Ca/S, przy stałym stosunku molowym mocznik/tlenki azotu, dla różnych sorbentów (1 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 2 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 3 –  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 4 –  $\text{CaCO}_3$ )

Stwierdzono, że zastosowanie mocznika jako dodatku do podstawowych sorbentów odsiarczania spalin, przy stosunku molowym  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NO}=1,5$ , pozwoliło na zwiększenie stopnia odsiarczania spalin dla wodorotlenku wapnia o 6,5%, natomiast dla węglanu wapnia o 5%. Wpływ stosunku molowego mocznik/tlenki azotu na stopień odazotowania spalin, przy zastosowaniu mieszaniny mocznika z wodorotlenkiem lub z węglanem wapnia, pokazano na rysunku 2.



Fys. 2. Zależność stopnia odazotowania spalin od stosunku molowego  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NO}$  dla różnych sorbentów (1 –  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 2 –  $\text{CaCO}_3 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

Przy stosunku  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2/\text{NO}=1,0$  uzyskano 23% eliminację tlenków azotu, natomiast przy 2,5-krotnym wzroście tego stosunku stopień odazotowania spalin zwiększył się o 15% dla mieszaniny mocznika z wodorotlenkiem wapnia i o 13%, dla mieszaniny mocznika z węglanem wapnia.

Z badań wpływu obciążenia kotła na stopień odazotowania spalin wynika, że po zainstalowaniu na kotle WP-120 palników niskoemisyjnych, które zapewniają stężenie tlenków azotu (w przeliczeniu na dwutlenek azotu) na poziomie  $300 \text{ mg/m}^3$ , metoda selektywnej redukcji niekatalitycznej umożliwia uzyskanie stężenia tlenków azotu w gazach oczyszczonych na poziomie  $180+210 \text{ mg/m}^3$ , bez względu na obciążenie kotła.

Wyniki badań nad zastosowaniem mocznika w procesie selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu ze spalin,

a także doświadczenia z pracy instalacji do odsiarczania spalin metodą WAWO wskazują, że metoda ta może być w warunkach krajowych z powodzeniem stosowana do jednoczesnego oczyszczania spalin z dwutlenku siarki i tlenków azotu w elektrociepłowniach.

## LITERATURA

1. R. LYON: Patent USA No. 3,900,554, 1975.
2. J. ARAND et al.: Patent USA No. 4,208,386, 1980.
3. R. PERRY: Patent USA No. 4,731,231, 1988.
4. J. KUROPKA, M. A. GOSTOMCZYK: Mat. symp. „Ograniczanie emisji zanieczyszczeń do atmosfery POL-EMIS '96”, PZITS, Szklarska Poreba 1996, ss. 13–.
5. J. MILLER, C. BOWMAN: Prog. Energy Combust. Sci., 1989, 15, 287.
6. C. BOWMAN: 24th International Symposium on Combustion. The Combustion Institute, 1992, p. 859.
7. M. OSTBERG, K. DAM-JOHANSEN: Chem. Engng. Sci., 1994, 49, 1897.
8. J. CATON, D. SIEBERS: Combust. Sci. and Tech., 1989, 65, 277.
9. D. SIEBERS, J. CATON: Combustion and Flame, 1990, 79, 31.
10. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie. Wyd. PWr., Wrocław 1991.
11. M. JÖDAL et al.: 23rd International Symposium on Combustion. 1990 Orlean, p. 237.
12. B. HEIDE: Energie, 1990, 42, 40.
13. K. GEBEL, G. MADLSPERGER, K. HEIN, D. BÖKENBRINK: VGB Kraftwerkstechnik, 1989, 69, 1200.
14. G. SCHU: Brennstoff, Wärme, Kraft, 1990, 42, L29.
15. B. GULLETT et al.: Environmental Progress, 1992, 11, 155.
16. A. ALEKSIK: Redukcja tlenków azotu w przemysłowym spalaniu odpadów przy zastosowaniu wtrysku mocznika. PWr., Wrocław 1997 (praca nie publikowana).
17. T. HUNT et al.: Environmental Progress, 1995, 14, 115.
18. J. KUROPKA: Opracowanie technologii intensyfikacji procesu odazotowania spalin dla elektrociepłowni. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. PWr., nr SPR-65, Wrocław 1996.
19. J. KUROPKA: Analiza wpływu różnych parametrów na skuteczność selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu ze spalin. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. PWr., nr SPR-44, Wrocław 1997.
20. J. KUROPKA: Odazotowanie spalin – stan obecny i perspektywy rozwoju. Ochrona Środowiska, 1995, nr 1(56), ss. 19–24.
21. 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.
22. J. KUROPKA, M. A. GOSTOMCZYK: Badania selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu. Ochrona Środowiska, 1996, nr 4(63), ss. 17–20.

## Denitrogenation of Flue Gases from Power and Heat Generation

The objective of the reported study was to investigate the selective non-catalytic reduction (SNCR) of nitrogen oxides via an industrial FGD system operated by a heat and power station. Assessed were the following issues: the effect of a calcium hydroxide–urea mixture, or a calcium carbonate–urea mixture (added to the combustion zone), on nitrogen oxide concentrations in the flue gas, the effect of

the Ca/S ratio on the efficiency of the FGD process (depending on the sorbent used), the effect of the reagent mixture/nitrogen oxide ratio on the denitrogenation of the flue gas, and the effect of boiler loading on the denitrogenation of the flue gas. A major advantage of the SNCR method is that it enables a co-removal of sulphur dioxide and nitrogen oxides from the flue gases of a heat and power station.