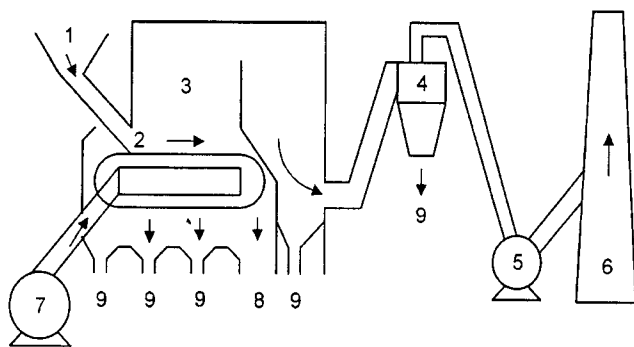


Józef Kuropka

Redukcja niekatalityczna tlenków azotu w spalinach z kotłów rusztowych

Uczynienie zadość wymogom przepisów wykonawczych ustawy o ochronie środowiska wymaga ograniczenia ilości tlenków azotu wytwarzanych w procesie spalania paliw [1]. Efektem podjętych prac badawczych, zrealizowanych na gazach rzeczywistych, jest określenie możliwości intensyfikacji w warunkach krajowych procesu odazotowania spalin z kotłów rusztowych (rys.1.), przez działania mające na celu eliminację tlenków azotu w obrębie komory paleniskowej, przy zastosowaniu wtrysku mocznika.

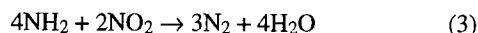
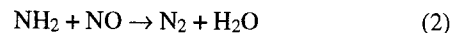
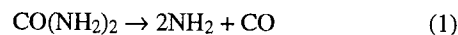


Rys. 1. Schemat instalacji kotłowej z kotłem rusztowym (1 – zasobnik węgla, 2 – zsyp węgla na ruszt taśmowy, 3 – komora paleniskowa, 4 – odpylacz cyklonowy, 5 – wentylator spalin, 6 – komin, 7 – wentylator powietrza, 8 – odprowadzenie żużla, 9 – odprowadzenie popiołu)

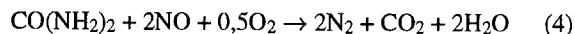
Stan badań

Do najważniejszych publikacji dotyczących metody selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu (SNCR) z zastosowaniem mocznika zaliczyć należy prace [2–9], które dotyczą zarówno mechanizmu selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu, jak i powstawania podczas realizacji tego procesu niepożądanych produktów ubocznych. W metodzie selektywnej redukcji niekatalitycznej nie stosuje się katalizatorów, zaś tlenki azotu w procesie z wykorzystaniem mocznika redukowane są do azotu, wody i dwutlenku węgla. Metoda ta polega na iniekcji do komory spalania roztworu mocznika wraz ze wspomagającymi środkami chemicznymi, które 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 NH_2 , OH , H , O [2–9].

Ważną rolę w procesie redukcji tlenków azotu jak i w tworzeniu produktów pośrednich mechanizmu reakcji odgrywa rodnik NH_2 (reakcja 2). Przebieg reakcji przy użyciu mocznika jest następujący:



Reakcja sumaryczna procesu da się zdefiniować w następujący sposób:



Zgodnie z reakcją sumaryczną (4) do przemiany 2 moli NO jest konieczny 1 mol mocznika. Wtrysk samego mocznika prowadzi do pożądanej reakcji tylko w bardzo wąskim zakresie temperatur $950\text{--}1070^\circ\text{C}$. Wtrysk w wyższej temperaturze prowadzi do zwiększonego tworzenia się tlenków azotu, zaś w temperaturze poniżej 950°C powstaje amoniak [2,3].

Skuteczność selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu zależy od takich podstawowych parametrów procesu, jak temperatura reakcji, czas kontaktu w odpowiednim zakresie temperatur, stosunek molowy substancja redukująca/tlenki azotu, skład chemiczny spalin. Wymienione czynniki wpływają w różny sposób na skuteczność odazotowania spalin [10].

Przedmiot badań

Dotychczasowe wyniki badań selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu z wykorzystaniem mocznika, dozowanego w postaci proszku do kotła pyłowego WP-120 [10], zostały opublikowane w pracach [11–15]. Obecne badania prowadzono w komorze paleniskowej kotła WR-25 [16], którego spaliny były odsiarczane w instalacji przemysłowej [17]. Aby ocenić skuteczność ograniczenia emisji tlenków azotu z kotła, przeprowadzono pomiary stężeń tlenu azotu w spalinach za kotłem dla dwóch następujących po sobie kolejno sytuacji: spalanie węgla bez dozowania roztworu mocznika oraz spalanie węgla z dozowaniem mocznika. Stężenia dwutlenku siarki i tlenu azotu oraz tlenu w spalinach zmierzono mikroprocesorowym analizatorem GA-60 MD MADUR. Każdy cykl pomiarowy trwał 30 minut, gdyż w polskim prawie normowana jest 30-minutowa emisja zanieczyszczeń. Wszystkie wyniki pomiarów były uśrednione w czasie 30 minut. Przed przystąpieniem do badań zasadniczych wykonano szereg pomiarów w celu ustalenia parametrów wyjściowych kotła.

Skład spalin

Badane spaliny charakteryzowały się następującym składem (w przeliczeniu na m^3 w warunkach normalnych): dwutlenek siarki $430\text{--}1500$ (śr. 1150) mgSO_2/m^3 , tlenek azotu $90\text{--}250$ (śr. 180) mgNO/m^3 , tlenek węgla $15\text{--}55$ (śr. 40) mgCO/m^3 ,

tlen 10,3+16,4% (śr. 14,2%), dwutlenek węgla 4,1+9,7% (śr. 8,0%), pozostałość stanowił azot.

Parametry kotła

Parametry kotła rusztowego WR-25 były następujące:

- moc cieplna kotła: 30 MW,
- zużycie paliwa: 5 t/h,
- czas pracy: 3000 h/a,
- temperatura spalin: 145 °C,
- nadmiar powietrza: 1,4,
- średni strumień spalin: 55 550 m³/h,
- wartość opałowa węgla: 20 134 kJ/kg,
- zawartość popiołu: 22,9%,
- zawartość siarki palnej: 1,18%.

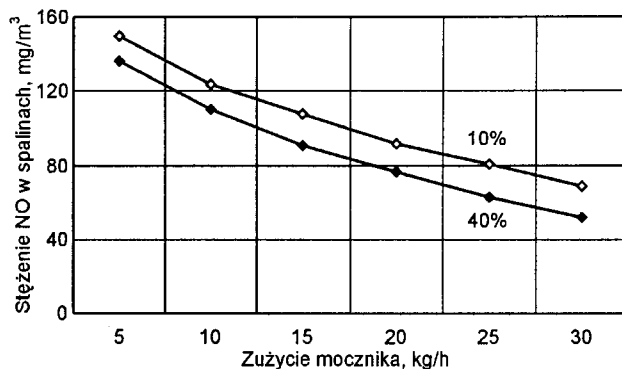
Kocioł WR-25 jest dostosowany do spalania miazgu węgla kamiennego na poziomym ruchomym ruszcie taśmowym. Paliwo jest dozowane grawitacyjnie z leja zsykowego na ruszt. Strumień spalnego paliwa jest regulowany wysokością warstwy paliwa i prędkością posuwu rusztu. Paliwo dostaje się z leja zsykowego bezpośrednio pod sklepienie zapalające, gdzie następują, w czasie przesuwania się paliwa na ruszcie, kolejno: osuszanie, odgazowanie i zapalenie części lotnych. W dalszej części rusztu następuje spalanie odgazowanego węgla. Powietrze do spalania podawane jest pod ruszt (powietrze pierwotne). Dodawane jest także powietrze nad ruszt (powietrze wtórne) do spalania produktów niezupełnego spalania, tj. tlenku węgla, węglowodorów i sadzy.

Węzeł dozowania roztworu mocznika składa się ze zbiornika magazynowego roztworu mocznika, mieszalnika oraz instalacji do transportu wody technologicznej i sprężonego powietrza. Nasycony roztwór mocznika ze zbiornika magazynowego jest podawany pompą do mieszalnika, gdzie jest rozcieńczany do zadanego stężenia (10% lub 40%), po czym jest kierowany przez przepływomierz do dysz wtryskowych, rozmieszczonych po obu stronach kotła na jednym poziomie. W badaniach roztwór mocznika do komory paleniskowej wtryskiwano powyżej strefy spalania w obszar temperatur 950+1050 °C dwiema dyszami w ilości 5+30 kg/h, bowiem w czasie badań średnie stężenie tlenku azotu wynosiło 180 mg/m³, a średni strumień spalin był równy 55 550 m³/h.

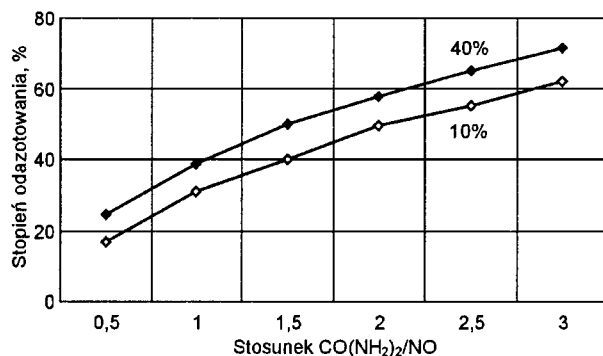
Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych badań określono wpływ dodawania roztworu mocznika o różnym stężeniu przez dwie dysze wtryskowe do strefy spalania w kotle o temperaturze 1000 °C na stężenie tlenku azotu w spalinach. Graficzną interpretację uzyskanych wyników przedstawiono na rysunku 2. Stwierdzono, że dodatek mocznika w czasie trwania procesu obniżył stężenie tlenku azotu w spalinach z wartości 180 mgNO/m³ (bez wtrysku mocznika) do wartości ok. 52 mgNO/m³ (dla 40% roztworu mocznika) oraz do wartości ok. 70 mgNO/m³ (dla 10% roztworu mocznika). Wpływ stosunku molowego mocznika/tlenek azotu na stopień odazotowania spalin, w zależności od zastosowanego stężenia roztworu mocznika, pokazano na rysunku 3. Wykazano, że stosując 40% roztwór mocznika przy stosunku CO(NH₂)₂/NO=1,0 uzyskano ok. 39% redukcję tlenku azotu, natomiast przy 2,5-krotnym wzroście tego stosunku stopień odazotowania zwiększył się o ok. 26%. W czasie trwania badań dodatkowo zaobserwowano redukcję o 15+34%

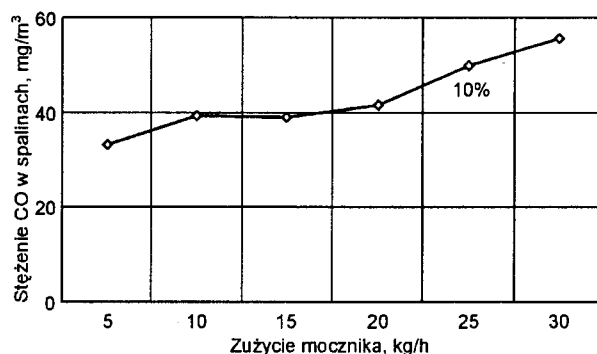
dwutlenku siarki w spalinach oraz wzrost zawartości tlenku węgla w spalinach o 15+22 mgCO/m³ (rys.4).



Rys. 2. Zależność stężenia tlenku azotu w spalinach od zużycia mocznika, dla różnych stężeń roztworu mocznika



Rys. 3. Zależność stopnia odazotowania spalin od stosunku molowego CO(NH₂)₂/NO, dla różnych stężeń roztworu mocznika



Rys. 4. Zależność stężenia tlenku węgla w spalinach od zużycia mocznika

Podsumowanie

Przeprowadzone badania selektywnej niekatalizacyjnej redukcji tlenków azotu ze spalin w kotle rusztowym wykazały jednoznacznie, że wraz ze wzrostem ilości dawkowania mocznika wzrastał stopień odazotowania spalin. Uzyskano maksymalny stopień odazotowania spalin równy 71,2%, przy wtrysku 40% roztworu mocznika i stosunku molowym CO(NH₂)₂/NO=3,0.

Wydaje się, że stopień odazotowania spalin można jeszcze zwiększyć optymalizując wtrysk roztworu mocznika przez zastosowanie maksymalnej ilości dysz wtryskowych, zmniejszenia kąta ustawienia tych dysz, tak aby rozpylenie mocznikiem pokrywało w miarę możliwości całą powierzchnię poziomą komory paleniskowej. Z danych literaturowych [2–9] wynika, że wraz ze wzrostem stopnia redukcji tlenku azotu mocznikiem wzrasta również ilość nadmiarowego amoniaku

w spalinach na wylocie z kotła. Przy normalnych warunkach eksploatacyjnych stężenie amoniaku w spalinach na wylocie z kotła wynosi $1+5 \text{ mgNH}_3/\text{m}^3$.

W badaniach własnych nie sprawdzono stężenia nadmiarnego amoniaku, ponieważ zainstalowana za kotłem instalacja odsiarczania spalin metodą dwualkaliczną DAM [17] jest w stanie zredukować nadmiarowy amoniak ($10+25 \text{ mgNH}_3/\text{m}^3$) do wartości dopuszczalnych.

Obserwowany podczas badań wzrost stężenia tlenu węgla w spalinach jest zjawiskiem ubocznym i niepożądanym. Jednym z czynników decydującym o doborze ilości dozowanego roztworu mocznika powinno więc być stężenie tlenu węgla w spalinach, utrzymywane poniżej stężeń dopuszczalnych [1].

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że zastosowanie metody selektywnej redukcji niekatalitycznej do ograniczenia emisji tlenków azotu ze spalin, przy wykorzystaniu roztworu mocznika, w pełni potwierdziło się w praktyce. Dzięki temu, przy stosunkowo niedużych nakładach inwestycyjnych, można eksploatować kotły rusztowe utrzymując emisję substancji toksycznych poniżej obowiązujących norm [1]. Próby zastosowania selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu z wykorzystaniem roztworu mocznika podczas spalania odpadów drzewnych w kotłach rusztowych [18] (redukcja 40+60%) potwierdzają w praktyce, że w warunkach polskich planowane modernizacje kotłów rusztowych powinny uwzględnić w zakresie realizowanych prac również metodę selektywnej niekatalitycznej redukcji tlenków azotu.

LITERATURA

1. Znowelizowana ustawa o ochronie i kształtowaniu środowiska oraz o zmianie innych ustaw (Dz. U. nr 133, 1997, poz. 885).
2. B. HEIDE, R. PACHALY: Nichtkatalytische NO_x -Reduktion bei Feuerungs-, Großfeuerungs- und Abfallverbrennungsanlagen nach dem NO_x OUT-Verfahren. Vortrag im Rahmen des VDI Bildungswerk Dioxin- und NO_x -Minderung, München 1990.
3. B. HEIDE: Entsticken ohne Katalysator. Energie, 1990, No. 42(6), S. 40–45.
4. M. JÖDAL, T. LAURIDSEN, K. DAM-JOHANSEN: Removal on a coal-fired utility boiler by selective non-catalytic reduction. Environmental Progress, 1992, No. 11(4), pp. 296–301.

5. 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.
6. B. GULLETT et al.: NO_x removal with combined selective catalytic reduction and selective non-catalytic reduction: Pilot-scale test results. J. Air & Waste Management Assoc., 1994, 44(10), pp. 1188–1194.
7. A. ALEKSIK: Redukcja tlenków azotu w przemysłowym spalaniu odpadów przy zastosowaniu wtrysku mocznika. Politechnika Wrocławska, Wrocław 1997.
8. W. SUN et al.: The control of NO_x emissions from waste incinerators with selective non-catalytic reduction process using urea. Conf. proc. "Thermal treatment of radioactive, hazardous chemical mixed, munitions and pharmaceutical wastes", Washington 1995, pp. 447–454.
9. T. HULGAARD K. DAM-JOHANSEN: Homogeneous nitrous oxide formation and destruction under combustion conditions. AICHE Journal, 1993, No. 39(8), pp. 1342–1354.
10. J. KUROPKA: Analiza wpływu różnych parametrów na skuteczność selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu ze spalin. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. PWr., 1997, ser. SPR nr 44, s. 44.
11. J. KUROPKA, M. A. GOSTOMCZYK: Badania selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu. Ochrona Środowiska, 1996, nr 4, ss. 17–20.
12. J. KUROPKA: Emisja niepożądanych produktów ubocznych podczas odazotowania spalin metodą SNCR. Mat. konf. „Problemy powietrza atmosferycznego w aglomeracjach miejsko-przemysłowych”. Politechnika Śląska, Wiśła 1998, ss. 131–140.
13. J. KUROPKA: Odazotowanie spalin z elektrociepłowni. Ochrona Środowiska, 1999, nr 1(72), ss. 23–24.
14. J. KUROPKA: Redukcja tlenków azotu ze spalin. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 1999, nr 1, ss. 9–13.
15. J. KUROPKA: Usuwanie tlenków azotu ze spalin metodą SNCR. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 1999, tom 6, nr 10, ss. 1011–1023.
16. J. KUROPKA: Badania ograniczenia emisji tlenków azotu ze spalin kotłów rusztowych przy zastosowaniu wtrysku mocznika. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środ. PWr., 2000, ser. SPR nr 29, s. 26.
17. M. A. GOSTOMCZYK: Oczyszczanie spalin z kotłów rusztowych metodą dwualkaliczną zmodyfikowaną DAM. Mat. konf. „Ograniczanie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych”, SIMP, Poznań 1995, ss. 35–43.
18. M. JUSZCZAK: Przemysłowe badania ograniczania emisji zanieczyszczeń ze spalania odpadów drzewnych. Mat. konf. „Teoria i praktyka ochrony atmosfery”, PAN, Zabrze–Szczryk 1998, wyd. PAN, Prace i Studia, nr 46, sekcja I, ss. 321–330.

Noncatalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Flue Gases Escaping from Boilers

The potential for an enhancement of the flue gas denitrification process was analyzed, particular consideration being given to nitrogen oxides removal within the burning zone. Examined was the contribution of two major factors – that of the urea/nitrogen oxide molar ratio to the volume of the flue gas emitted

by the boiler, and that of the urea solution concentration to the efficiency of the denitrification process. It was found that, with a 10% and 40% urea solution and with a urea/nitrogen ratio which varied from 1.0 to 3.0, the efficiency of denitrification ranged between 30 and 70%.