



Usuwanie zanieczyszczeń ze spalin ozonem - iniekcja ozonu do kanału spalin dla bloku 900 MW na węgiel kamienny

Dariusz Luskiewicz^{a*}

REKOMENDOWANE PRZEZ: dr hab. inż. Maria Jędrusik, prof. PWr^a

^a Katedra: Termodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych, Politechnika Wrocławska

* Adres do korespondencji: dariusz.luskiewicz@pwr.edu.pl, tel. 42-69

STRESZCZENIE

Jednym z najistotniejszych czynników wpływających na skuteczność usuwania zanieczyszczeń metodą ozonowania jest jakość wymieszania ozonu ze spalinami. W trakcie badań wykonywanych na instalacji pilotowej zlokalizowanej na terenie ZEW „Kogeneracja”-Wrocław zauważono, że duży wpływ na skuteczność utleniania i redukcji tlenków azotu ma liczba i rozmieszczenie otworów w iniektorze ozonu. Przeprowadzono wiele eksperymentów mających na celu dobranie odpowiedniego iniektora ozonu dla zapewnienia odpowiedniego wymieszania ozonu ze spalinami. Na podstawie obserwacji wykonanych podczas pracy na instalacji oraz analizie danych literaturowych zaproponowano schemat obliczeniowy służący do oceny, jakości wymieszania ozonu ze spalinami. Ocenę poprawności wykonanych obliczeń wykonano na podstawie przeprowadzonych symulacji numerycznych z użyciem programu Ansys CFX. Przykład obliczeniowy wykonano dla instalacji zaprojektowanej dla bloku o mocy 900 MW zasilanego węglem kamiennym, współpracującego z CCS (Carbon Capture and Storage). Instalacja ozonowania została wykorzystana w tym przypadku do kondycjonowania spalin przed CCS.

SŁOWA KLUCZOWE: ozon, mieszanie gazów, kondycjonowanie, CCS

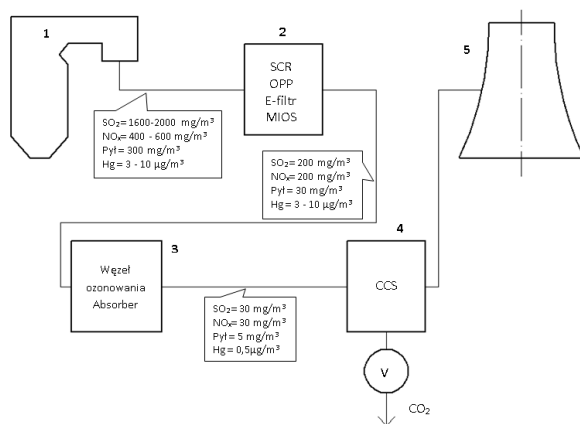
1. WPROWADZENIE

W krajach UE z zasady, do usuwania NO_x i SO₂ ze spalin kotłowych stosuje się opracowane specjalnie do tego celu urządzenia [1], tj. SCR (ang. *Selective Catalytic Reduction*) i WFGD (ang. *Wet Flue Gas Desulfurization*). W USA i w krajach azjatyckich, co najmniej od dekady poszukuje się mniej kosztownych metod oczyszczania spalin, które umożliwią usuwanie dwóch, a nawet trzech zanieczyszczeń jednocześnie [2]. W USA została przyjęta dyrektywa MATS (ang. *Mercury and Air Toxics Standards*), która narzuca redukcję 90% rtęci zawartej w węglu. W najbliższym czasie

można się spodziewać aktu prawnego wymagającego redukcji emisji tego pierwiastka również w krajach Unii Europejskiej [3]. Jedną z metod umożliwiających jednoczesne usunięcie SO_2 , NO_x oraz rtęci ze spalin jest metoda polegająca na utlenianiu NO_x i Hg do form wyżej utlenionych ozonem, a następnie absorbcja produktów reakcji razem z SO_2 w alkalicznym absorberze. Badania na instalacji pilotowej umieszczonej na terenie Zespołu Elektrociepłowni Wrocławskich „Kogeneracja” pokazały, że metoda ta umożliwia prawie całkowite oczyszczenie spalin z tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz zapewniła 85% stopień redukcji emisji rtęci metalicznej [5]. Wykazano, że ozonowanie sprzyja konwersji tlenków azotu i dwutlenku siarki do azotanów oraz siarczanów w cieczy posorbcyjnej, co umożliwi komercyjne wykorzystanie odpadów powstających w instalacji [6]. Metoda ta może zostać wykorzystana do przystosowania istniejących bloków węglowych do wymagań technologii CCS bądź wymagań dyrektywy IED (ang. *Industrial Emissions Directive*).

W trakcie pracy na instalacji pilotowej zauważono, że liczba otworów i rozmieszczenie otworów w iniektorze ozonu wpływa na skuteczność usuwania NO_x . Wykonano wiele eksperymentów mających na celu dobór optymalnej liczby i rozmieszczenia otworów w iniektorze ozonu. Zauważono, że przy pewnej optymalnej liczbie otworów w iniektorze ozonu skuteczność usuwania NO_x , przy molowym współczynniku nadmiaru ozonu $\text{O}_3/\text{NO} X_{\text{NO}} = 1$, wynosiła ok. 60% [7]. Dalsze zwiększanie liczby otworów nie skutkowało polepszeniem skuteczności redukcji NO_x .

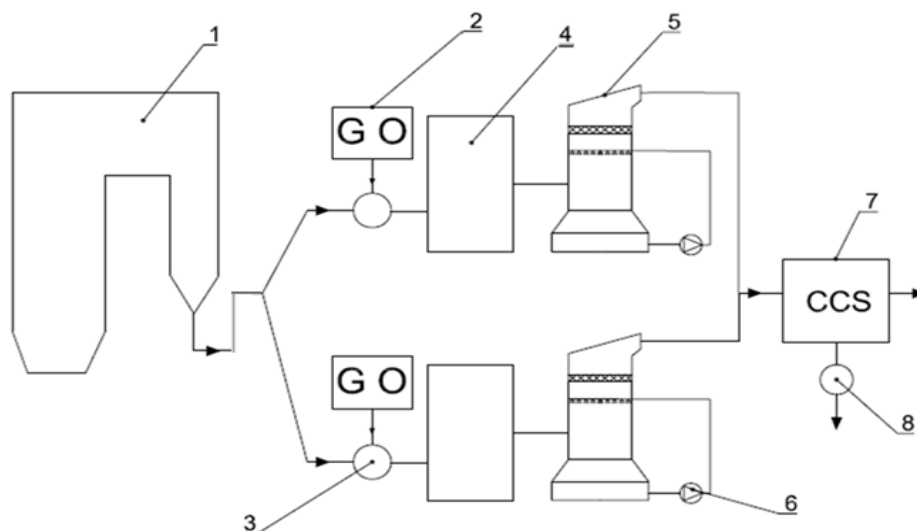
Na podstawie wyników pomiarów wykonanych na instalacji pilotowej wykonano projekt instalacji kondycjonowania spalin przed instalacją CCS dla bloku na węgiel kamienny o mocy 900 MW. Instalacja ma na celu zredukowanie stężenia tlenków azotu oraz tlenków siarki od poziomu 200 mg/m^3 do 30 mg/m^3 [8]. Schemat bloku energetycznego z instalacją kondycjonowania oraz CCS przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1: Schemat bloku energetycznego przystosowanego do instalacji CCS: 1 – kocioł, 2 – podstawowa instalacja oczyszczania spalin, 3 – instalacja kondycjonowania spalin, 4 – CCS, 5 – chłodnia kominowa

Dla takiego układu, na podstawie wyników badań na instalacji w skali pilotowej [8], wybrano zakres współczynnika nadmiaru ozonu $X_{\text{NO}} \in (2 - 2,5)$ i dla skrajnych

wartości zostały wykonane obliczenia zapotrzebowania na media procesowe oraz dobrano urządzenia wytwarzające tlen i ozon. Ze względu na duży strumień spalin kierowanych do instalacji kanały spalin zostały podzielone na 2 nitki, z których każda jest wyposażona w osobny węzeł ozonowania spalin, absorber oraz komorę utleniającą [8]. Zastosowanie komory utleniającej ma na celu zapewnienie wystarczającego czasu kontaktu ozonu ze spalinami, potrzebnego do głębokiego usuwania NO_x ze spalin [6]. Dla oczyszczania spalin do poziomu gwarantowanego przez zapisy dyrektywy IED nie jest konieczne stosowanie komory utleniającej [8]. Układ instalacji kondycjonowania spalin przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2: Schemat instalacji kondycjonowania spalin dla bloku 900 MW na węgiel kamienny, 1 – kocioł, 2 – generatory ozonu, 3 – węzeł ozonowania spalin, 4 – komora utleniająca, 5 – absorber, 6 – pompa absorbentu, 7 – instalacja CCS, 8 – sprężarka CO_2

2. DANE WEJŚCIOWE DO PROJEKTU

Podstawowe parametry spalin oraz strumienie mieszaniny tlenu i ozonu zostały przedstawione w tabeli 1. Obliczenia parametrów spalin opracowano na podstawie literatury [9]. Przyjęto, że spaliny kierowane do instalacji kondycjonowania są oczyszczone z zanieczyszczeń do poziomu wymaganego przez dyrektywę IED. Odsiarczanie spalin zostało zrealizowane za pomocą klasycznej instalacji mokrego odsiarczania metoda wapienną. Odazotowanie spalin zostało zrealizowane przez połączenie metod pierwotnych redukcji NO_x w kotle z SNCR (ang. *Selective Non-catalytic Reduction*). Ponieważ spaliny przed instalacją kondycjonowania przepływają przez absorber IOS (Instalacja Odsiarczania Spalin), są one nasycone wilgocią.

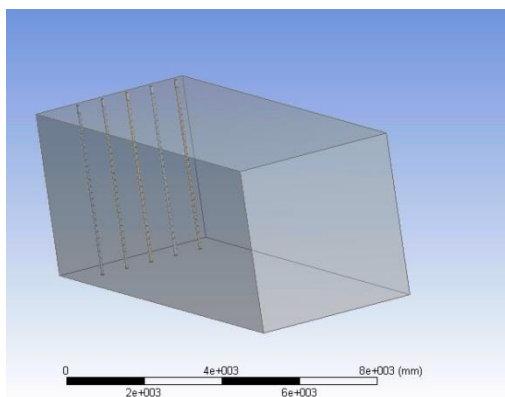
Tab. 1: Parametry spalin i mieszaniny tlenu i ozonu

Parametr	Jednostka	Wartość
Spaliny		
Wymiary kanału spalin	m	4,51 x 4,51
Strumień objętości spalin mokrych w warunkach normalnych,	Nm ³ /h	2,370 · 10 ⁶
Temperatura spalin,	°C	60
Gęstość spalin w warunkach normalnych	kg/Nm ³	1,309
Mieszanina O₂ + O₃		
Temperatura na wylocie z generatora ozonu	°C	30
Nadciśnienie na wylocie z generatora ozonu	bar	0,7
Udział objętościowy ozonu w tlenie [10]	%	6,7
Gęstość mieszaniny w warunkach rzeczywistych	kg/m ³	2,202
Strumień objętości mieszaniny tlenu i ozonu dla całego bloku dla $X_{NO}=2, V_{O_3+O_2}$	m ³ /h	2330
Strumień objętości mieszaniny tlenu i ozonu dla całego bloku dla $X_{NO}=2,5, V_{O_3+O_2}$	m ³ /h	2913

3. WĘZEL OZONOWANIA SPALIN

Ze względu na zastosowanie ozonu oraz niską temperaturę spalin za podstawową instalacją oczyszczania spalin, kanały spalin oraz iniektory ozonu powinny być zabezpieczone przed korozyjnym działaniem kwasów. Przewidziano, że ozon będzie do rurociągu spalin podawany za pomocą 5 iniektorów ozonu [8]. Iniektory będą bezpośrednio zasilane z generatorów ozonu, w których wytwarzany jest ozon za pomocą wyładowań elektrycznych generowanych w środowisku bogatym w tlen [11].

Do wytworzenia ozonu wybrano generatory ozonu oferowane przez firmę Degremont Technologies typu XF o wydajności w zakresie 24–250 kg/h [10]. Generatory ozonu będą zasilane za pomocą adsorpcyjnych generatorów tlenu wykorzystującego technologię VSA (ang. *Vacuum Swing Adsorption*) – generatory tego typu mają wydajność ponad 1000 Nm³/h. Czystość oferowanego tlenu wynosi 94% [12]. Układ iniektorów ozonu w kanale spalin przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3: Geometria iniektorów spalin w kanale

W doborze liczby otworów na poboczniczy iniektora ozonu posłużono się teorią strugi prostej w przepływie współprądowym do głównego strumienia cieczy. Do wyznaczenia drogi mieszania wykorzystano definicję rdzenia potencjalnego wg następujących równań [13]:

$$\frac{x_p}{d_0} = 4 + 12\alpha, \quad (1)$$

$$\frac{Y_{0.5}}{r_0} = \left(\frac{\frac{x}{d_0}}{\frac{x_p}{d_0}} \right)^{(1-\alpha)}. \quad (2)$$

Kojarząc ze sobą te 2 równania, otrzymuje się równanie opisujące współrzędną promieniową stożka rozpylanej cieczy w przepływie równoległym:

$$Y_{0.5} = r_0 \left(\frac{\frac{x}{d_0}}{4 + 12\alpha} \right)^{(1-\alpha)}, \quad (3)$$

gdzie:

$Y_{0.5}$ – oznacza współrzędną promieniową, dla prędkości średniej strugi,

x – odległość od wylotu z dyszy,

r_0 – promień przekroju wylotowego dyszy,

d_0 – średnica wylotowa dyszy,

α – stosunek prędkości gazu w kanale do prędkości wylotowej z dyszy.

Przyjęto, że warunkiem wymieszania strumienia ozonu ze spalinami jest suma powierzchni wyznaczonych przez współrzędną promieniową $Y_{0.5}$ równa 1,5 powierzchni przekroju rurociągu spalin $A_{1/2}$ [8]. Wykorzystując to założenie dla 5 iniektorów ozonu, otrzymano równanie:

$$Y_{0.5} = \sqrt{\frac{3 \cdot A_{1/2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi}}. \quad (4)$$

W wyniku przekształceń otrzymano funkcję wyrażającą drogę mieszania (x) w funkcji stosunku prędkości (α), liczby otworów na poboczniczy iniektora ozonu (n_0) oraz wymiarów otworów w iniektorze ozonu (d_0, r_0) w postaci:

$$x = (4 + 12\alpha) \cdot d_0 \cdot \sqrt[1-\alpha]{\frac{\sqrt{\frac{3 \cdot A_{1/2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi}}}{r_0}}. \quad (5)$$

Uwzględniając strumień objętości mieszaniny ozonu z tlenem, wyrażono wielkości r_0 oraz d_0 za pomocą równań:

$$d_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha \cdot V_{O_3+O_2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi \cdot v_s}}, \quad (6)$$

$$r_0 = \sqrt{\frac{\alpha \cdot V_{O_3+O_2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi \cdot v_s}}, \quad (7)$$

gdzie:

v_s – prędkość spalin w kanale założona na poziomie $v_s = 20 \frac{m}{s}$.

Podstawiając wyznaczone wielkości do równania (5) otrzymano zależność:

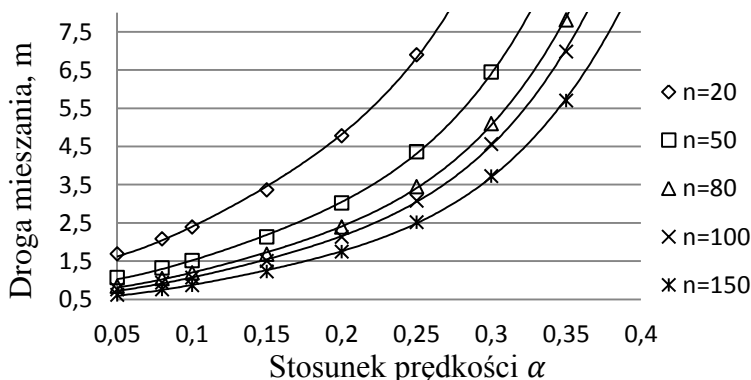
$$x = (4 + 12\alpha) \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \alpha \cdot V_{O_3+O_2}}{5 \cdot n_0 \cdot \pi \cdot v_s \cdot 3600}} \cdot {}^{2(1-\alpha)} \sqrt{\frac{3 \cdot A_{1/2} \cdot v_s \cdot 3600}{\alpha \cdot V_{O_3+O_2}}}. \quad (8)$$

Wyznaczając wielkości stałe z równania (8) uzyskano równanie charakterystyki drogi mieszania się 2 strumieni dla $X_{NO} = 2$ i dla $X_{NO} = 2,5$ w postaci:

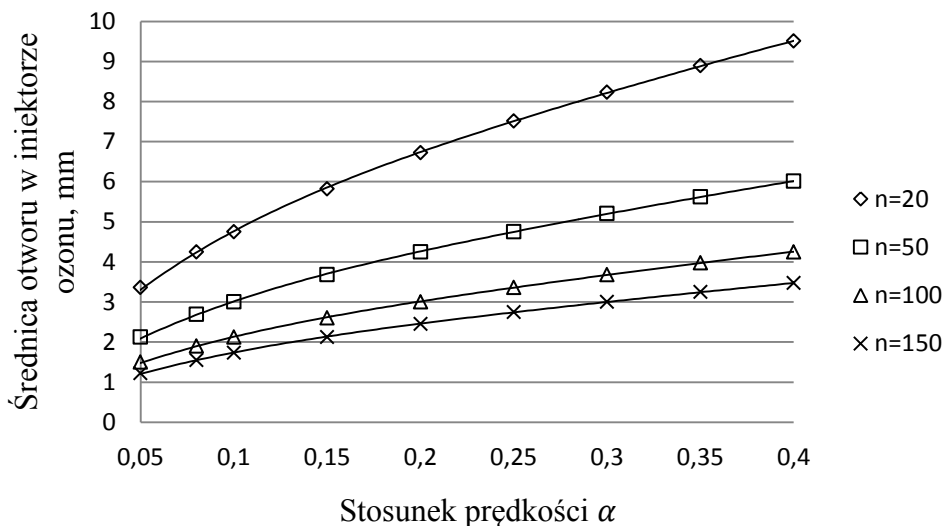
$$x_2 = (4 + 12\alpha) \cdot 0,0673 \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{n_0}} \cdot {}^{2(1-\alpha)} \sqrt{\frac{374,9}{\alpha}}, \quad (9)$$

$$x_{2,5} = (4 + 12\alpha) \cdot 0,0752 \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{n_0}} \cdot {}^{2(1-\alpha)} \sqrt{\frac{300}{\alpha}}. \quad (10)$$

Na podstawie podanych równań wyznaczono charakterystyki drogi mieszania (x) od stosunku prędkości (α). Przykładowe charakterystyki dla $X_{NO} = 2$ przedstawiono na rysunku 4 i 5. Na podstawie otrzymanych charakterystyk została dobrana liczba otworów w iniektorze ozonu oraz minimalna długość odcinka prostego rurociągu potrzebna do dokładnego wymieszania ozonu ze spalinami.



Rys. 4: Charakterystyka drogi mieszania od stosunku prędkości spalin do prędkości wylotowej z dyszy dla $X_{NO} = 2,0$



Rys. 5: Wymiary otworów w iniektorze ozonu dla $X_{NO} = 2,0$ w funkcji stosunku prędkości i liczby otworów

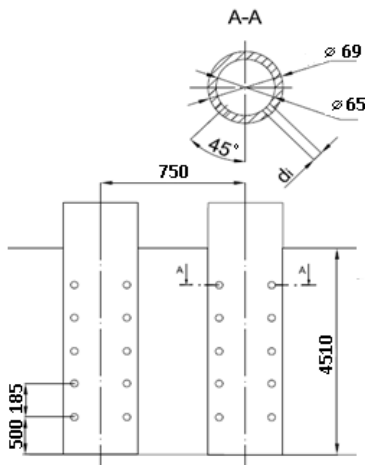
Wraz ze zwiększaniem liczby otworów na pobocznicy iniektora ozonu oraz zmniejszaniem stosunku prędkości (α) maleje odległość drogi mieszania (x). Zmniejszanie współczynnika prędkości w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia średnicy otworów na pobocznicy iniektora ozonu. Zbyt mała średnica otworu może powodować łatwe ich zatykanie przez zanieczyszczenia stałe, znajdujące się w spalinach. Dlatego określono minimalną średnicę otworu w pobocznicy iniektora na poziomie 4 mm. Nadmierne zwiększanie liczby otworów nie jest zalecane ze względu na zapewnienie optymalnego rozplywu mieszaniny wewnątrz iniektora. Dobór średnicy i liczby otworów został dokonany w taki sposób, aby długość wyznaczonej drogi mieszania była jak najmniejsza z uwzględnieniem powyższych zastrzeżeń. Wyznaczone wartości zestawiono w tabeli 2.

Tab. 2: Zestawienie dobranej liczby otworów oraz obliczona droga mieszania

Parametr	Jednostka	Wartość	
		$X_{NO} = 2,0$	$X_{NO} = 2,5$
Liczba otworów w iniektorze	-	40	40
Średnica otworów w iniektorze	mm	5	6
Droga mieszania	m	2,4	3,3

Na potrzeby rozpatrywanej instalacji przyjęto, że ozon do kanału spalin będzie podawany za pomocą 5 iniektorów przechodzących przez cały kanał spalin. Takie rozwiązanie zostało przyjęte ze względu na prosty sposób zamocowania iniektorów w kanale spalin. Dodatkowo przyjęto, że pierwszy otwór na pobocznicy iniektora zostanie umieszczony w odległości 0,5 m od ściany kanału spalin. W celu polepszenia

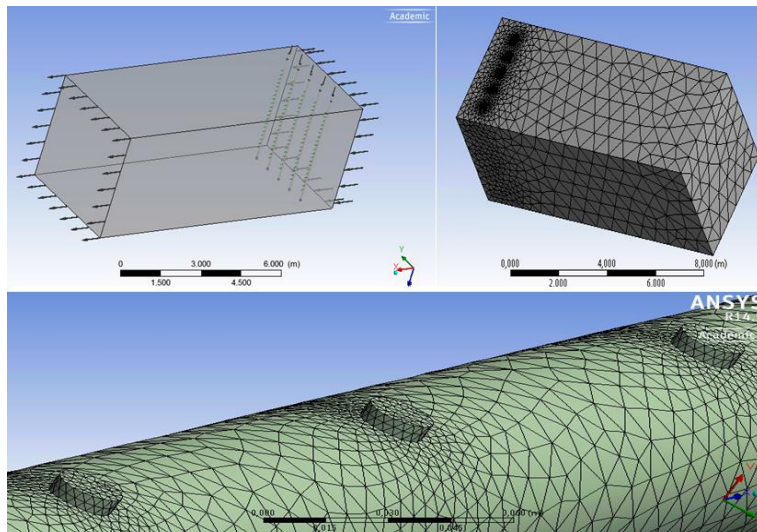
warunków mieszania ozonu ze spalinami, otwory na poboczniczy iniektora ozonu rozmieszczono pod kątem 45° do osi iniektora. Podstawowe wymiary iniektora ozonu przedstawiono na rysunku 6. Dobór liczby otworów na poboczniczy iniektora oraz liczby otworów został wykonany dla modelu strugi w przepływie równoległym. Nie natrafiono w literaturze na opis zachowania strugi cieczy skierowanej pod kątem do kierunku przepływu.



Rys. 6: Podstawowe wymiary iniektora ozonu

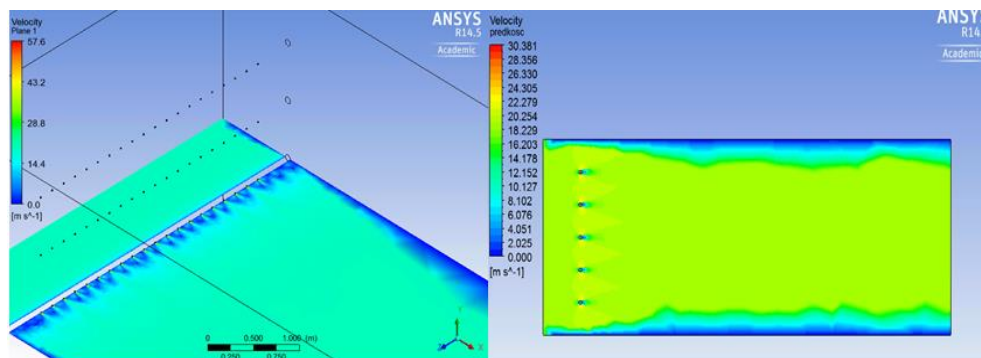
4. WERYFIKACJA POPRAWNOŚCI OBLICZEŃ

Wyniki obliczeń zostały sprawdzone przez wykonanie symulacji numerycznej w programie Ansys CFX. Geometrię oraz siatkę numeryczną przedstawiono na rysunku 7. Warunki symulacji przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 7: Geometria modelu oraz siatka numeryczna wykorzystana w symulacji

Przykładowe wyniki symulacji przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8: Rozkłady prędkości w kanale spalin w przekroju poziomym i pionowym

Tab. 3: Warunki symulacji numerycznej

Parametr	Jednostka	Wartość	
		$X_{NO}=2,0$	$X_{NO}=2,5$
Strumień masy w kanale spalin	kg/s	846	
Temperatura	°C	60	
Strumień masy mieszaniny tlenu i ozonu	kg/s	1.42	1.78
Temperatura	°C	30	
Ciśnienie względne na wylocie	bar	0	
Model turbulencji	-	$k - \varepsilon$	

W ramach symulacji numerycznej uwzględniono skład spalin, obliczony na podstawie składu paliwa umieszczonego w literaturze [9], oraz mieszaninę tlenu i ozonu. Skład spalin zastosowany w symulacji przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4: Skład spalin przyjęty na potrzeby symulacji numerycznej

Parametr	Jednostka	Wartość
Dwutlenek węgla CO_2		22,2
Azot N_2	% (wag.)	69,0
Tlen O_2		4,0
Wilgość H_2O		4,8

Długość drogi mieszania została określona na podstawie wartości rozkładu objętościowego stężenia ozonu w przekroju poprzecznym do kanału spalin. Wykonano symulację iniektorów z otworami w układzie równoległym do przepływu spalin oraz zgodnie z geometrią zamieszczoną na rysunku 6. Obliczenia dla geometrii z otworami skierowanymi równolegle do strumienia cieczy miały na celu potwierdzenie poprawności zaproponowanego schematu obliczeniowego. W tabeli 5 porównano wyniki symulacji z wynikami obliczeń.

Tab. 5: Zestawienie dobranej ilości otworów oraz obliczona droga mieszania

Parametr	Jednostka	Wartość	
		$X_{NO} = 2,0$	$X_{NO} = 2,5$
Droga mieszania na podstawie wzoru	m	2,4	3,3
Droga mieszania wyznaczona na podstawie symulacji numerycznej (otwory równoległe do kierunku przepływu spalin, rys. 3)	m	2,23	3,1
Droga mieszania wyznaczona na podstawie symulacji numerycznej (otwory pod kątem do kierunku przepływu spalin, rys. 6)	m	1,4	1,83

Przedstawione w tabeli 5 wyniki symulacji numerycznej potwierdzają poprawność wykonanych obliczeń. Zastosowanie otworów skierowanych pod kątem do strumienia przepływu spalin znacząco skraca długość drogi mieszania ozonu ze spalinami. Liczba otworów w iniektorze ozonu dla obydwu symulacji była taka sama.

5. PODSUMOWANIE

Zaprojektowano układ ozonowania spalin, wychodząc z zależności analitycznych dla rozprzestrzeniania się strumieni swobodnych w przepływie [13]. Uzyskane relacje umożliwiły optymalny dobór liczby otworów oraz ich rozmieszczenie w lancach doprowadzających ozon. Otrzymane analitycznie formuły zweryfikowano, korzystając z metody symulacji numerycznej mieszania strumieni w przepływie. Na podstawie powyższych rozważań można wysnuć następujące wnioski:

- Przedstawiony schemat obliczeniowy daje możliwość oceny długości kanału spalin potrzebnego do dokładnego wywieszania 2 składników gazowych.
- Wyniki symulacji numerycznej (tab. 5) potwierdzają poprawność wykonanych obliczeń.
- Ustawienie otworów pod kątem 45° w stosunku do kierunku przepływu spalin poprawia warunki mieszania.
- Przedstawione równania mogą zostać wykorzystane na etapie projektowania instalacji ozonowania spalin.
- Metoda ozonowania spalin może zostać wykorzystana do kondycjonowania gazów spalinowych przed CCS bądź dla istniejących bloków węglowych do spełnienia wymagań dyrektywy IED.

LITERATURA

- [1] Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., *Energetyka a ochrona środowiska*, WNT, W-wa, 1997.
- [2] Ellison W., *Chemical process design alternatives to gain simultaneous removal in scrubbers*, POWER-GEN International, Las Vegas, USA, 9-11.12.2003.
- [3] Krzyżyńska R., *Zintegrowane oczyszczanie spalin z SO_2 , NO_x i Hg w układach mokrego odsiarczania spalin*, Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2012.
- [4] Carpenter A. M., *Advances in multi-pollutant control*, IEA CLEAN COAL CENTRE, 11.2013.
- [5] Głomba M., Kordylewski W., *Simultaneous removal of NO_x , SO_2 , CO and Hg from flue gas by ozonation: pilot-plant studies*, Environ. Protection Eng., 2014.

-
- [6] Głomba M., Kordylewski W., Łuszkiewicz D., *Usuwanie produktów utleniania SO_2 , NO_x i Hg ozonem w węźle absorpcji*, w: Ochrona powietrza atmosferycznego : wybrane zagadnienia : praca zbiorowa / pod red. Józefa Kuroпки i Anny Musialik-Piotrowskiej, Wrocław: Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Oddział Dolnośląski, s. 152–161, 2014
- [7] Sprawozdanie merytoryczne za okres 05.05.2010-30.05.2011, Temat 1 – VI.2: Opracowanie i sprawdzenie eksperymentalne (w tym na obiektach rzeczywistych) koncepcji zwiększenia efektywności procesów odsiarczania, nr i nazwa punktu kontrolnego 1 –VI.2.a: Modernizacja instalacji pilotowej i badania ograniczenia emisji NO_x i SO_2 do 200 mg/m^3 oraz pyłu $< 30 \text{ mg/m}^3$ dla 6% O_2 .
- [8] Sprawozdanie merytoryczne za okres 01.05.2013 – 30.04.2014, Temat 1 – VI.2: Opracowanie i sprawdzenie eksperymentalne (w tym na obiektach rzeczywistych) koncepcji zwiększenia efektywności procesów odsiarczania, nr i nazwa punktu kontrolnego 1 –VI.2.d: Projekt instalacji kondycjonowania spalin do bloku o mocy 900 MW_{el} z instalacją wychwytywania CO_2 .
- [9] Chmielniak T., *Dane wejściowe do dla prac projektowych i analiz konstrukcyjnych dla opracowywanego w ramach projektu bloku referencyjnego*, Program Strategiczny Zaawansowane Technologie Pozyskiwania Energii, Zad.1, 22.07.2010, Gliwice.
- [10] www.Degrement-technologies.com
- [11] Ozonok J., *Analiza procesów wytwarzania ozonu dla potrzeb ochrony środowiska*, Polska Akademia Nauk, vol. 13, Lublin, 2003.
- [12] www.airliquid.com
- [13] Beer J.M., Chigier N.A., *Combustion Aerodynamics*, London, Appl. Sci., Publ. Ltd, 1972.