



## **Analiza kosztów instalacji usuwania zanieczyszczeń ze spalin metodą ozonowania**

**Dariusz Łuszkiewicz**

*Politechnika Wroclawska, Wydział Mechaniczno-Energetyczny  
Katedra Temodynamiki, Teorii Maszyn i Urządzeń Ciepłych  
E-mail: [dariusz.luszkiewicz@pwr.edu.pl](mailto:dariusz.luszkiewicz@pwr.edu.pl)*

REKOMENDACJA: *dr hab. inż. Maria Jędrusik, prof. PWr*

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono analizę ekonomiczną wykonaną dla 3 wariantów instalacji oczyszczania spalin metodą ozonowania. Analiza obejmowała instalację dla nowego (900 MW) i istniejącego (225 MW) bloku węglowego po wejściu w życie zapisów dyrektywy IED. Dodatkowo wykonano obliczenia mające na celu określenie kosztów metody przy uzyskiwaniu ultra niskich stężeń zanieczyszczeń, tzn.  $30 \text{ mg/m}^3$   $\text{SO}_2$  i  $\text{NO}_x$  dla bloku o mocy 900 MW. Otrzymane wyniki analizy ekonomicznej porównano z dostępnymi w literaturze danymi dotyczącymi instalacji SCR (Selective Catalytic Reduction).

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że metoda ozonowania spalin jest konkurencyjna w stosunku do instalacji SCR, przy czym zastosowanie ozonowania spalin pozwala dodatkowo zredukować emisję rtęci metalicznej  $\text{Hg}^0$  do atmosfery.

**SŁOWA KLUCZOWE:** *ozon, usuwanie  $\text{NO}_x$  i  $\text{Hg}^0$ , ekonomika*

---

### 1. WPROWADZENIE

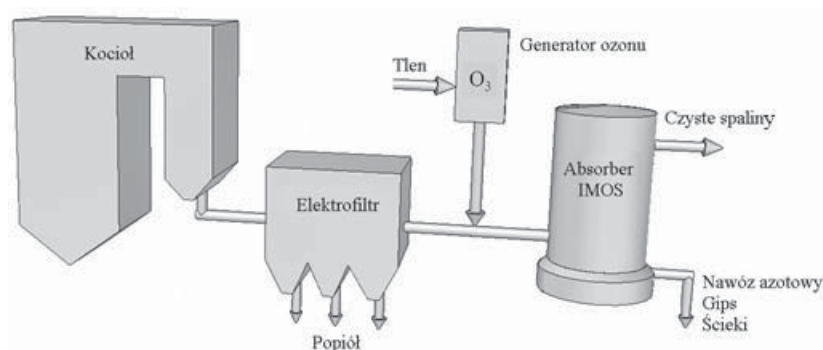
Metoda ozonowania spalin należy do grupy metod jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki bazujących na utlenianiu trudno rozpuszczalnego NO do form wyżej utlenionych i absorpcji razem z dwutlenkiem siarki w absorberze IMOS (Instalacja Mokrego Odsiarczania Spalin) [1]. Prace nad metodami oksydacyjnymi są lub były prowadzone w wielu krajach, między innymi w USA, Danii oraz Japonii [2, 3, 4]. Badania prowadzono zarówno w skali laboratoryjnej, jak i pilotowej. Wiele prac

poświęcono doborowi odpowiedniego absorbentu oraz utleniacza NO. Jako najskuteczniejszy utleniacz tlenku azotu został wybrany ozon [5, 6]. Zaletą ozonu jest także jego skuteczność w utlenianiu rtęci metalicznej [7], co pozwala na jednoczesne usuwanie tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz rtęci przy użyciu pojedynczej instalacji. Pionierem metody ozonowania jest firma BOC Gases (U.S.A.), która opracowała metodę LoTOx polegającą na podawaniu ozonu do spalin przed reaktorem oraz absorpcji produktów reakcji w alkalicznym absorberze [8].

Obecnie na świecie pracuje ok. 30 instalacji przemysłowych oczyszczających spaliny tą metodą [9]. Prace nad metodą ozonowania są prowadzone również na Politechnice Wrocławskiej w skali laboratoryjnej oraz pilotowej na spalinach z kotła pyłowego OP-430 zlokalizowanego na terenie ZEC Kogeneracja Wrocław [10]. Badania na instalacji pilotowej pokazały, że metoda ta umożliwia prawie całkowite oczyszczenie spalin z tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz zapewnia 85% stopień redukcji emisji rtęci metalicznej [10]. Wykazano, że ozonowanie sprzyja konwersji tlenków azotu i dwutlenku siarki do azotanów oraz siarczanów w cieczy posorbcyjnej, pozwala na komercyjne wykorzystanie odpadów powstających w instalacji [11]. Metoda ta może zostać użyta do przystosowania istniejących bloków węglowych do najnowszych standardów emisyjnych.

## 2. ZASADA DZIAŁANIA METODY OZONOWANIA SPALIN

Główną przeszkodą w równoczesnym usuwaniu  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$  ze spalin w mokrym skruberze jest duża różnica rozpuszczalności między dwutlenkiem siarki a tlenkami azotu [1]. Występujące w spalinach  $\text{NO}_x$  są mieszaniną tlenku (NO) i ditlenku azotu ( $\text{NO}_2$ ), przy czym tlenek azotu jest praktycznie nierozpuszczalny, a ditlenek azotu jest słabo rozpuszczalny [12]. Problem rozwiązuje ich utlenienie do pentatlenku diazotu ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ), który jest bardzo dobrze rozpuszczalny [12] i w kontakcie z wodą tworzy kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ) reagujący z alkalicznymi absorbentami dając stabilne azotany [13]. Najskuteczniejszym utleniaczem jest ozon, który ma cenną zaletę łatwego utleniania NO do  $\text{N}_2\text{O}_5$  oraz utlenianie rtęci metalicznej  $\text{Hg}^0$ . Produkty utleniania są absorbowane razem z dwutlenkiem siarki w alkalicznym absorbencie. Podstawowe urządzenia wchodzące w skład instalacji ozonowania przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1: Schemat instalacji oczyszczania spalin za pomocą metody ozonowania

Na podstawie analizy danych literaturowych [14, 15, 16] ustalono, że czas połowicznego rozpadu ozonu w powietrzu o temperaturze  $120^\circ\text{C}$  jest na poziomie ok. 160 s.

W związku z tym ozon powinien być podany do rurociągu spalin za elektrofiltrem, gdzie temperatura spalin mieści się w granicach 110–130°C, co oznacza, że nie jest wymagane dodatkowe chłodzenie spalin przed dodaniem do nich ozonu. Dodatkowo ograniczenie zapylenia spalin przed dodaniem ozonu ogranicza możliwość zatykania iniektorów ozonu. Absorbentem w instalacjach ozonowania spalin mogą być: wodorotlenki sodu, potasu, wapnia bądź węglan wapnia (w postaci kamienia wapiennego) [1].

W przypadku istniejących bloków najbardziej rozpowszechnioną metodą odsiarczania jest metoda mokra wapienna. W wyniku wychwytu  $\text{HNO}_3$  w absorberze, otrzymuje się azotan wapnia, który może być wykorzystany jako nawóz.

### 3. ZAŁOŻENIA ANALIZY EKONOMICZNEJ

W celu wykonania analizy ekonomicznej zdecydowano się przetestować 3 warianty instalacji ozonowania spalin:

- **Wariant I** Instalacja ozonowania spalin dla bloku zasilanego węglem kamiennym o mocy 200 MW przystosowująca spaliny do wymagań dyrektywy IED;
- **Wariant II** Instalacja ozonowania spalin dla nowego bloku o mocy 900 MW, poziom zanieczyszczeń zgodny z IED;
- **Wariant III** Instalacja ozonowania spalin dla nowego bloku o mocy 900 MW dla osiągnięcia ultra niskich stężeń zanieczyszczeń.

Wymagane stężenia zanieczyszczeń przed i za instalacją ozonowania przedstawiono w tab. 1. Założono, że w przypadku każdego z wariantów bloki są wyposażone w instalacje do redukcji tlenków azotu metodami pierwotnymi oraz spalany jest węgiel o niskiej zawartości siarki ( $S^r < 1\%$ ).

**Tabela 1:** Stężenia zanieczyszczeń przed i za instalacją ozonowania

Wariant	Przed instalacją			Za instalacją		
	$\text{SO}_2$ $\text{mg}/\text{m}^3_{ref*}$	$\text{NO}_x$ $\text{mg}/\text{m}^3_{ref*}$	$\text{Hg}^0$ $\mu\text{g}/\text{m}^3_{ref*}$	$\text{SO}_2$ $\text{mg}/\text{m}^3_{ref*}$	$\text{NO}_x$ $\text{mg}/\text{m}^3_{ref*}$	$\text{Hg}^0$ $\mu\text{g}/\text{m}^3_{ref*}$
Wariant I				200	200	
Wariant II	2340	500	5	150	150	0,5
Wariant III				30	30	

\*ref- odnosi się do warunków referencyjnych, tzn.  $T=273\text{ K}$ ,  $P=1013\text{ hPa}$ ,  $X<0,005$  oraz  $6\% \text{ O}_2$

Na podstawie założonych stężeń zanieczyszczeń oraz wyników badań eksperymentalnych [10], obliczono zapotrzebowanie na urządzenia oraz media niezbędne do działania instalacji. Analiza ekonomiczna nie obejmowała kosztów instalacji IMOS w żadnym z przedstawionych wariantów. Koszty inwestycyjne instalacji zostały wyznaczone metodą kosztów materiałowych, natomiast koszty eksploatacyjne wyznaczono na podstawie obliczonego zapotrzebowania na media konieczne do właściwego funkcjonowania instalacji.

### 4. CHARAKTERYSTYKA WYBRANYCH BLOKÓW

W celu określenia ilości mediów kierowanych do instalacji należy dokonać charakterystyki bloków przyjętych do analizy ekonomicznej. W przypadku wariantu I

wybrano blok parowym zasilany węglem kamiennym o mocy elektrycznej 225 MW z kotłem OP 650. Wybór bloku został podyktowany powszechnością stosowania kotłów takiego typu w Polsce. Kocioł OP-650 jest kotłem parowym, opalany pyłem węgla kamiennego, produkowanym przez Fabrykę Kotłów „Rafako” Racibórz. W Polsce zainstalowanych jest 37 jednostek tego typu. Sprawność kotła dla temperatury spalin za elektrofiltrem 120°C wynosi 91,5% [17]. W przypadku wariantu II i III wybrano referencyjny blok zasilany węglem kamiennym o mocy elektrycznej 900 MW. Blok jest wyposażony w kocioł o parametrach ultra nadkrytycznych, sprawność kotła do tego bloku przewiduje się na 94,5%, przy temperaturze spalin wylotowych 120°C. Sprawność obiegu przekracza 50%, natomiast sprawność wytwarzania energii elektrycznej (netto) wynosi ponad 49%. Parametry pary świeżej na wyjściu z kotła to 653°C i 30,3 MPa [18]. Strumienie objętości spalin wyznaczone na podstawie dostępnych charakterystyk paliwa dla bloku referencyjnego [18] przedstawiono w tab. 2.

**Tabela 2:** Obliczone strumienie spalin kierowanych do instalacji

Wariant	Strumień spalin w warunkach referencyjnych $m_{ref}^3/s$	Strumień spalin przed instalacją $m^3/s$
Wariant I	173	277
Wariant II	585	813
Wariant III	585	813

\*ref- odnosi się do warunków referencyjnych, tzn.  $T=273\text{ K}$ ,  $P=1013\text{ hPa}$ ,  $X<0,005$  oraz 6%  $O_2$

## 5. ZAPOTRZEBOWANIE INSTALACJI NA MEDIA PROCESOWE

Na podstawie badań na instalacji pilotażowej umiejscowionej na terenie ZEC Kogeneracja Wrocław [10] wyznaczono wartość molowego współczynnika nadmiaru ozonu  $X_{NO}$  (mol  $O_3$ /mol  $NO_x$ ) dla każdego z wariantów instalacji (tab. 3).

**Tabela 3:** Wymagane skuteczności usuwania  $NO_x$

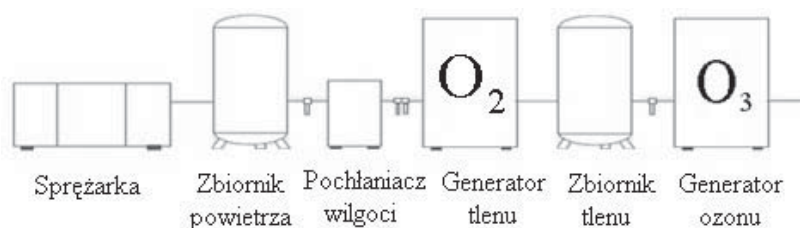
Wariant	Stopień redukcji $NO_x$ %	$X_{NO}$ mol $O_3$ /mol $NO$
Wariant I	60	1,75
Wariant II	70	2,0
Wariant III	94	2,5

Na podstawie przedstawionych danych wyznaczono zapotrzebowanie instalacji na tlen i ozon (tab. 4). Zapotrzebowanie na tlen wyznaczono przy założeniu koncentracji ozonu w tlenie na poziomie 10% [19]. Generatory ozonu dobrano korzystając z oferty firmy Degremont-technologies [19].

**Tabela 4:** Zapotrzebowanie instalacji na ozon i tlen

Wariant	Zapotrzebowanie na ozon kg/h	Zapotrzebowanie na tlen $m^3/h$	Urządzenia
Wariant I	229	2603	1x250 kg $O_3$ /h; 1x1750 Nm $^3$ /h
Wariant II	1030	6493	4x250 kg $O_3$ /h; 4x1750 Nm $^3$ /h
Wariant III	1730	12110	7x250 kg $O_3$ /h; 7x1750 Nm $^3$ /h

Ozon jest wytwarzany w generatorach ozonu za pomocą wyładowań elektrycznych wywołanych w środowisku bogatym w tlen [20]. Współczesne generatory ozonu mogą pracować zarówno na powietrzu, jak i na czystym tlenie. Wyższe stężenia ozonu uzyskuje się dla generatorów pracujących na tlenie, dlatego należało generatory ozonu wyposażyć w generatory tlenu. Do wytwarzania tlenu wybrano adsorpcyjne generatory działające w technologii VSA (Vacuum Swing Adsorption). Produkcja tlenu i ozonu musi się odbywać w specjalnie do tego przystosowanym budynku, ponieważ urządzenia wytwarzające są wrażliwe na warunki atmosferyczne. Wyposażenie budynku produkcji tlenu i ozonu przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2: Wyposażenie budynku wytwarzania ozonu

## 6. WYNIKI ANALIZY EKONOMICZNEJ

### 6.1. Koszty Inwestycyjne

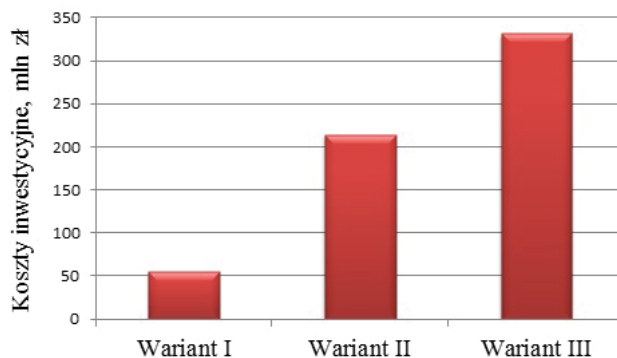
Koszty inwestycyjne rozpatrywanej instalacji oczyszczania spalin z  $NO_x$  wyznaczono metodą kosztów materiałowych. Całkowite koszty wykonania projektu obliczono na podstawie przyjętych wskaźników. Ceny urządzeń uzyskano od krajowych dystrybutorów, w przypadku cen otrzymanych w euro zastosowano kurs NBP z dnia 19.02.2016 4,39 zł/euro [21]. Na koszty materiałowe  $K_m$  budowy instalacji oczyszczania spalin składają się:

- Koszty zakupu urządzeń do wytwarzania tlenu i ozonu;
- Koszty przebudowy rurociągów spalin oraz montaż iniektorów ozonu;
- Budowa i wyposażenie budynku ozonowni;
- Koszty nieprzewidziane + 15%.

Wartość współczynników określających koszty realizacji projektu przedstawiono poniżej:

- Armatura i podłączenie mediów 5%  $K_m$ ;
- Dostawa i instalacja urządzeń 10%  $K_m$ ;
- AKPiA i układy sterujące 10%  $K_m$ ;
- Prace ziemne, fundamentowe i budowlane 5%  $K_m$ ;
- Dodatkowe układy i systemy 10%  $K_m$ ;
- Koszty nadzoru robót i konsultacji 10%  $K_m$ ;
- Koszty prac projektowych i przygotowawczych 5%  $K_m$ ;
- Koszty uruchomienia, ubezpieczeń oraz nieprzewidziane 10%  $K_m$ .

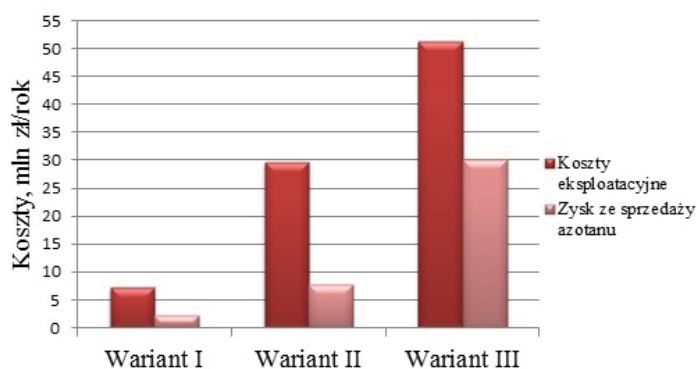
Koszty inwestycyjne instalacji w zależności od wariantu przedstawiono na rys. 3. Decydującym składnikiem kosztów instalacji ozonowania spalin są generatory tlenu i ozonu. Stanowią one ok. 74% kosztów materiałowych.



Rys. 3: Koszty inwestycyjne instalacji ozonowania spalin

#### 6.2. Koszty eksploatacyjne instalacji

Na wielkość kosztów eksploatacyjnych największy wpływ ma koszt energii elektrycznej (171,87 zł/MWh [22]) zużywanej przez instalację deNOx. Zyski wynikające z pracy instalacji pochodzą ze sprzedaży powstałego w absorberze IMOS azotanu wapnia. Cena tego ubocznego produktu została oszacowana na podstawie ofert firm dostarczających azotan wapnia, jako dodatek do mieszanek betonowych i nawozowych [23]. Pomniejszono ją o 40% na marżę sprzedawcy i opakowania typu „big tank” oraz ze względu na występujące w nim zanieczyszczenia. Finalna cena produktu została oszacowana na 1280 zł/t. Obliczenia wykonano przy założeniu czasu pracy instalacji deNOx na 8000 h w ciągu roku. Jako sorbentu w absorberze natryskowym użyto kamienia wapiennego (104 zł/t [24]). Oszacowano zwiększenie zużycia sorbentu w instalacji IMOS. Koszty remontów i konserwacji przyjęto na poziomie 3% kosztów inwestycyjnych. Koszty eksploatacyjne instalacji oraz zyski z instalacji w zależności od wariantu przedstawiono na rys. 4.



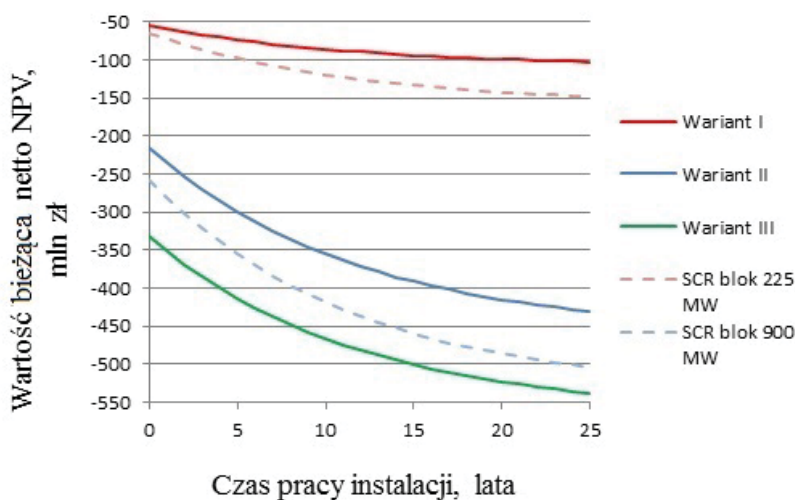
Rys. 4: Koszty eksploatacyjne oraz zyski ze sprzedaży azotanu wapnia

Najwyższe zyski ze sprzedaży azotanu są przewidywane dla wariantu trzeciego i stanowią one ponad połowę wysokości kosztów eksploatacyjnych instalacji.

## 7. PORÓWNANIE KOSZTÓW OZONOWANIA Z SCR

Koszty inwestycyjne instalacji SCR dla wybranych bloków ustalono na podstawie publikacji [25, 26] na poziomie 65 euro/kW. Koszty eksploatacyjne instalacji dla bloku 225 MW na poziomie 8,6 mln zł/rok, natomiast dla bloku 900 MW na poziomie 25,2 mln zł/rok [25]. Analiza ekonomiczna została przeprowadzona zgodnie z algorytmem zawartym w publikacji [27]. Założenia analizy przedstawiono poniżej, wyniki analizy przedstawiono na rys. 5:

- wszystkie nakłady poniesiono w roku zerowym;
- czas eksploatacji instalacji 25 lat;
- roczna inflacja 2%;
- stopa dyskontowa 9%;
- podatek dochodowy CIT 19%;
- amortyzacja liniowa.



Rys. 5: Porównanie kosztów instalacji ozonowania z SCR

Jak można zauważyć na rys. 5 instalacja ozonowania oraz instalacja SCR nie zwracają się w 25-letnim okresie eksploatacji. Instalacja ozonowania przynosi mniejsze straty ze względu na niższe koszty eksploatacyjne niż instalacja SCR. Głównym czynnikiem wpływającym na wysokie koszty eksploatacji instalacji SCR jest konieczność okresowej wymiany wkładów katalitycznych, które ulegają zużyciu. Instalacja ozonowania spalin posiada zdolność do redukcji emisji rtęci metalicznej, zyski z tego tytułu nie zostały uwzględnione ze względu na brak odpowiednich standardów emisyjnych.



## 8. PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki obliczeń projektowych oraz ekonomicznych pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- metoda ozonowania spalin umożliwia usuwanie tlenków azotu, dwutlenku siarki oraz rtęci ze spalin w jednej instalacji;
- instalacja ozonowania spalin jest konkurencyjna w stosunku do instalacji SCR, a główny składnik kosztów inwestycyjnych instalacji stanowi zakup generatorów tlenu i ozonu (ok. 57% kosztów inwestycji), ponadto istotnym składnikiem kosztów eksploatacyjnych jest energia elektryczna zużywana na produkcję tlenu i ozonu (ok. 75% kosztów eksploatacji);
- koszty inwestycyjne instalacji ozonowania kształtują się na podobnym poziomie jak instalacji SCR w przypadku bloku o mocy 225 MW, natomiast dla bloku 900 MW instalacja ozonowania jest tańsza o 16,5%.

## LITERATURA

- [1] Kuroпка J., *Technologie oczyszczania gazów z dwutlenku siarki i tlenków azotu*, Politechnika Wroclawska, Wroclaw 2012.
- [2] Stamate E., Jorgensen L., Jensen T.K., Chen W., Kristensen P.G., Tobiasen L., Simonsen P., Michelsen P.K., *Pilot test and optimization of plasma based DeNO<sub>x</sub>*, Final Report PSO project No. 2006-1-6365, 2009.
- [3] Carpenter A.M., *Advances in multi-pollutant control*, IEA CLEAN COAL CENTRE, 2013.
- [4] Yamamoto T., Okubo M., Hayakawa K., Kitaura K., *Towards Ideal NO<sub>x</sub> Control Technology using a Plasma-Chemical Hybrid Process*, IEEE Transactions on Industry Applications, **37**(5), 1492–1498, 2001.
- [5] Nelo S.K., Leskela K.M., Soholo J.J.K., *Simultaneous oxidation of nitrogen oxide and sulfur dioxide with ozone and hydrogen peroxide*, Chem. Eng. Technol., **20**, 40–42, 1997.
- [6] Jaroszyńska-Wolińska J., *Investigations of the chemical reactions of nitrogen oxides with ozone generated in low-temperature plasma*, Instytut Chemii i Technologii Jądrowej, Warszawa 2009.
- [7] Wang Z., Zhou J., Zhu Y., Wen Z., Liu J., Cen K., *Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and Hg in nitrogen flow in a narrow reactor by ozone injection. Experimental results*, Fuel Process. Technol., **88**, 817, 2008.
- [8] Omar K., *Evaluation of BOC's Lotox process for the oxidation of elemental mercury in flue gas from a coal-fired boiler*, Topical report for Linde Group and U.S. Department of Energy by Western Research Institute (WRI-08-RO10), 2006.
- [9] *A pioneering NO<sub>x</sub> removal technology for the power industry*, Modern Power Systems, May 2015
- [10] Głomba M., Kordylewski W., *Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO and Hg from flue gas by ozonation. Pilot plant studies*, Environment Protection Engineering, **40**(3), 113–125, 2014.
- [11] Głomba M., Kordylewski W., Łuszkiewicz D., *Usuwanie produktów utleniania SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i Hg ozonem w węźle absorpcji*, Inżynieria i Ochrona Powietrza, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wroclawskiej, 152–161, 2014.
- [12] Sander R., *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*, Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, Germany, 1999.



- [13] Głowiński J., Biskupski A., Słonka T., Tylus W., *Absorption of nitrogen oxides at the final stage of ammonium nitrite production*, Chem. Process Eng., **30**, 217–229, 2009.
- [14] Intezarova E.I., Kondrat'ev V.N., *Thermal decomposition of ozone*, Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, Vol. 16, Issue 11, 2326–2331, 1967.
- [15] Jones W., Davidson N., *The thermal decomposition of ozone in a shock tube*, J. Am. Chem. Soc., **84** (15), 2868–2878, 1962.
- [16] Zhou N., Krishnan A., Kudriatsev V., Brichko Y., *Numerical study of TEOS/O<sub>3</sub>TEOS/O<sub>3</sub> CVD mechanisms in an industrial reactor*, Fifth International Conference on Advanced Thermal Processing of Semiconductors, RTP'97, 257–268, 1997.
- [17] *Katalog wyrobów firmy Rafako*, Racibórz 2015.
- [18] Chmielniak T., *Dane wejściowe do prac projektowych i analiz konstrukcyjnych dla opracowywanego w ramach projektu bloku referencyjnego*, PROGRAM STRATEGICZNY ZAAWANSOWANE TECHNOLOGIE POZYSKIWANIA ENERGII, ZAD.1, 22.07.2010, Gliwice.
- [19] <http://www.Degrement-technologies.com>
- [20] Ozonok J., *Analiza procesów wytwarzania ozonu dla potrzeb ochrony środowiska*, Polska Akademia Nauk, **13**, Lublin 2003.
- [21] <http://www.nbp.pl/home.aspx?f=/statystyka/kursy.html>
- [22] Informacja prezesa URE nr. 2/2016 z dnia 13.02.2016, Warszawa.
- [23] <http://meex.pl/>
- [24] <http://www.lhoist.pl/pdf/cenniki/cennik-opo.pdf>
- [25] Żmuda R., Pozzobon E., Higgins B., Kinal E., Śliwińska M., *Odazotowanie spalin – kombinacja metod pierwotnych oraz wtórnych katalitycznych optymalnym rozwiązaniem dla sprostania emisjom NO<sub>x</sub> na poziomie 100 mg/m<sup>3</sup>*, 12 Międzynarodowa Konferencja Kotłowa, Szczyrk 2014.
- [26] <http://www.wnp.pl>
- [27] Skorek J., Kalina J., *Gazowe układy kogeneracyjne*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2005.