
PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 28
(styczeń–marzec)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

JERZY DUDA*
SŁAWOMIR KAZIMIERCZAK**
MAREK WASILEWSKI***

Ocena metod redukcji emisji NO_x na przykładzie procesu wypalania klinkieru cementowego

Słowa kluczowe: redukcja NO_x, wypał klinkieru, piec obrotowy.

Obecnie jednym z najważniejszych problemów w przemyśle cementowym jest spełnienie wymagań dokumentu BREF z 2013 r. w sprawie limitów emisji NO_x w procesie wypalania klinkieru cementowego. Wysokotemperaturowemu, złożonemu procesowi wypalania towarzyszy wysoka emisja NO_x. W artykule przedstawiono wyniki badań redukcji NO_x z procesu wypalania klinkieru cementowego w piecu obrotowym. Spełnienie warunku emisji NO_x poniżej 200 mg/Nm³ wymaga skojarzenia kilku metod redukcji. W związku z tym badania obejmowały zarówno metody pierwotne, jak i wtórne – chemiczne. W pierwszym etapie emisję można ograniczyć poprzez modyfikację procesu technologicznego, a następnie przez zastosowanie metod wtórnych, np. SNCR.

1. Wprowadzenie

Jednym z trudniejszych problemów do rozwiązania w Polsce, który wymaga dużego wysiłku zarówno przemysłu, jak i jednostek naukowo-badawczych, jest ograniczenie emisji gazów – CO₂, SO₂ i NO_x. Dotyczy to zwłaszcza energetyki i przemysłu cementowego, które ze względu na intensywność procesów spalania paliw należą do szczególnie uciążliwych dla środowiska. O ile problem z ograniczeniem emisji SO₂ można uznać za rozwiązany, o tyle ciągle jest aktualna kwestia ograniczenia emisji CO₂, a zwłaszcza NO_x. Konieczność, co wynika z nowego dokumentu BREF 2013 [1], ograniczenia emisji NO_x do poziomu 200 mg/Nm³, wymagać będzie szerokich badań pod kątem możliwości technicznych i ekonomicznych spełnienia tego warunku.

* Dr hab. inż. Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Nysie, jerzy.duda@pwsz.nysa.pl

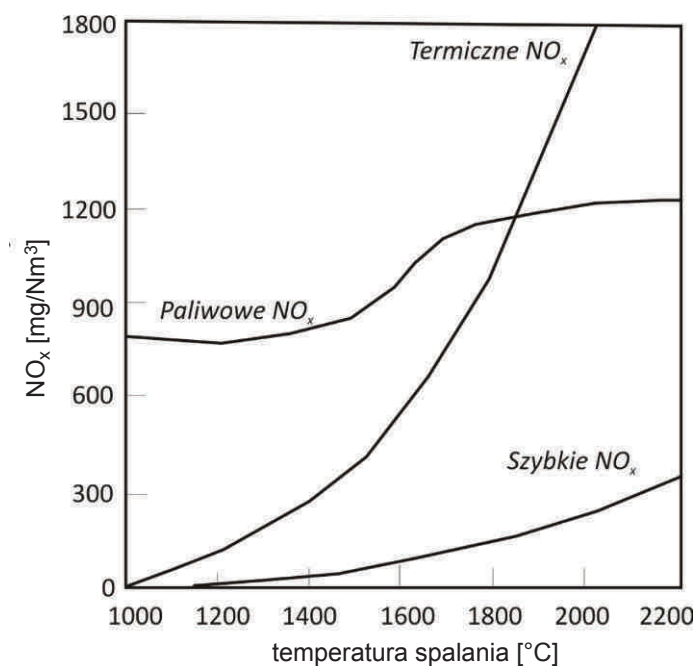
** Mgr inż., Cementownia Warta S.A., skazimierczak@wartosa.com.pl

*** Dr inż., Politechnika Opolska, m.wasilewski@po.opole.pl

Większość krajowych cementowni spełnia już wymagania UE dotyczące ochrony środowiska, zdefiniowane w BREF 2013. Parametrem, który stwarza duże problemy jest wielkość emisji NO_x . Zgodnie z obowiązującą dyrektywą z 2001 r., dopuszczalna emisja NO_x dla nowych instalacji wypalania klinkieru wynosi 500 mg/Nm^3 , natomiast dla istniejących – 800 mg/Nm^3 . Wypełnienie tych warunków wymaga już odpowiednich działań technologicznych i ponoszenia dodatkowych kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Znacznie trudniejszym zadaniem, przed którym stoi przemysł cementowy, będzie ograniczenie emisji NO_x do poziomu $< 200 \text{ mg/Nm}^3$. Przesunięcie w czasie terminu obowiązywania zaostrożonych standardów emisyjnych, wynikających z dyrektywy o emisjach przemysłowych, nie zwalnia przemysłu od potrzeby pilnego poszukiwania optymalnych metod redukcji NO_x , właściwych dla stosowanej technologii wytwarzania klinkieru

2. Tlenki azotu a proces wypalania klinkieru

Wysokotemperaturowy proces wypalania klinkieru, powoduje, że piec obrotowy jest urządzeniem charakteryzującym się wysoką emisją NO_x . Zasadniczy wpływ na ilość powstałych NO_x w piecu obrotowym mają dwa mechanizmy – termiczny i paliwowy. Ponad 90% NO_x w gazach z pieca obrotowego stanowi tzw. termiczny tlenek azotu, którego powstawanie, zgodnie z mechanizmem Zeldowicza, opiera się na utlenianiu molekularnym azotu przez występujący w płomieniu atomowy tlen [2–3]. Tworzenie się termicznych NO_x zależy m.in. od rodzaju paliwa, sposobu spalania (kształtu płomienia i nadmiaru powietrza) oraz od temperatury w strefie spiekania. Wpływ temperatury gazów na wielkość emisji NO_x przedstawiono na rycinie 1.



Ryc. 1. Wpływ temperatury na tworzenie się NO_x . [3]

Temperatura materiału w strefie spiekania jest podstawowym parametrem, który decyduje o jakości wypalanego klinkieru. Ze względów technicznych, bezpośredni pomiar temperatury w tej strefie jest praktycznie niemożliwy do zrealizowania. W związku z tym, poszukuje się innych parametrów, które pośrednio charakteryzują tę temperaturę. Zarówno pomiar momentu obrotowego pieca, jak i zawartości NO_x w gazach odlotowych są wielkościami, które pośrednio (w warunkach normalnej pracy pieca) jednoznacznie charakteryzują warunki temperaturowe w strefie spiekania. Stabilizację procesu wypalania klinkieru (stabilizację temperatury w strefie spiekania) można więc praktycznie sprowadzić do stabilizacji zawartości NO_x w gazach odlotowych z pieca obrotowego. Zbyt niska zawartość NO_x świadczy o niskiej temperaturze w strefie spiekania (słabym płomieniu) i tym samym o niewłaściwym procesie wypalania, co może prowadzić do wyprodukowania nieodpowiedniej jakości klinkieru (tzw. niedopał). I odwrotnie za wysoka zawartość NO_x świadczy o forsowaniu pieca. Jak wynika z wyżej przedstawionej analizy, zawartość NO_x w gazach odlotowych z pieca jest wielkością, w oparciu o którą można sterować procesem spalania i tym samym zminimalizować emisję tych gazów. Kontrola i optymalizacja procesu spalania paliw w piecu obrotowym nie pozwala jednak na uzyskanie docelowej emisji < 200 mg/Nm³ określonej w BREF. Wynika to z wysokotemperaturowego procesu wypalania klinkieru. W związku z czym, wymagana jest dodatkowa redukcja tlenków azotu.

Podobnie jak w energetyce, również w przemyśle cementowym redukcję emisji tlenków azotu można zrealizować metodami pierwotnymi oraz wtórnymi – chemicznymi. Metody pierwotne polegają głównie na niewielkich zmianach technologicznych i w związku z tym charakteryzują się niskimi kosztami inwestycyjnymi i eksploatacyjnymi. Uzyskiwany stopień redukcji NO_x jest jednak stosunkowo niski (ok. 20–50%). Metody te mogą być skuteczne dla istniejących instalacji piecowych, które mają dopuszczalną emisję na poziomie 800 mg/Nm³. Natomiast dla nowych instalacji, których emisja NO_x nie może przekraczać wartości 500 mg/Nm³, metody pierwotne są już często niewystarczające. Aby wypełnić ten warunek, muszą być już zastosowane metody wtórne, wymagające znacznych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Nowy limit dopuszczalnych emisji spowoduje, że praktycznie wszystkie instalacje piecowe, oprócz redukcji metodami pierwotnymi, będą musiały być wyposażone w jedną z metod wtórnych i najczęściej będzie to metoda najdroższa – SCR. W tabeli 1 przedstawiono dane literaturowe dotyczące stosowanych w przemyśle cementowym metod ograniczenia emisji i uzyskiwanych efektywności redukcji NO_x.

Tabela 1

Zestawienie metod redukcji emisji NO_x [1]

Metoda redukcji	Zastosowanie dla systemów piecowych	Efektywność redukcji [%]	Wielkość emisji	
			mg/m ³	kg/Mgkl
Chłodzenie płomienia	wszystkie	0–35	< 500–1000	< 1,15–2,30
Palnik niskoemisyjny NO_x	wszystkie	0–35		
Re-burning (stopniowe spalanie)	wymiennik + prekalcyngacja	10–50	< 500–1000	< 1,00–2,00
Selektywna niekatalityczna redukcja (SNCR)	wymiennik + prekalcyngacja	10–85	200–800	0,40–1,60
Selektywna katalityczna redukcja (SCR)	wszystkie	85–95	100–200	0,20–0,400

3. Przemysłowe próby redukcji emisji NO_x

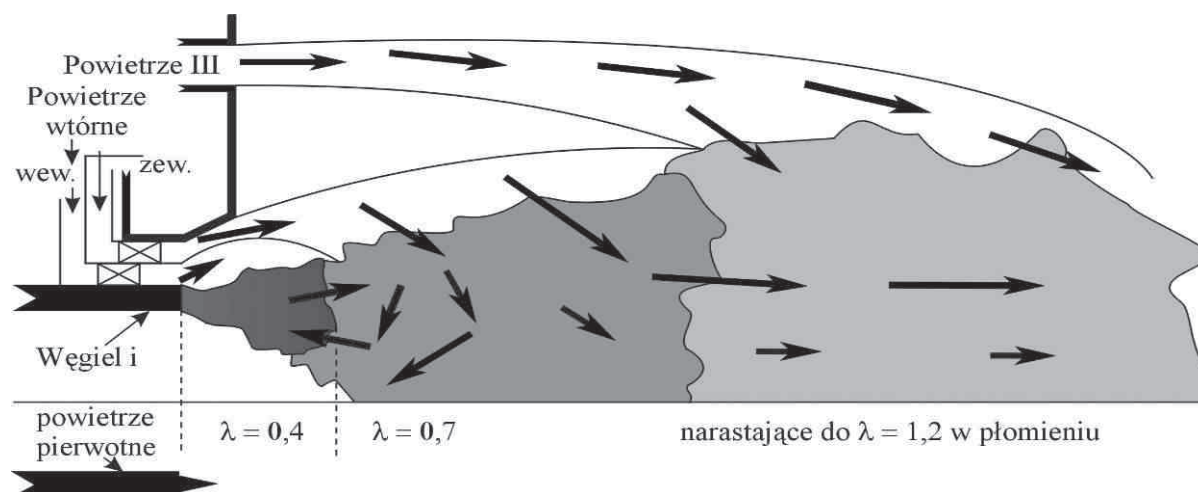
Coraz ostrzejsze limity dopuszczalnych emisji gazowych i pyłowych powodują, że cementownie zmuszone zostały do poszukiwania efektywnych metod redukcji zanieczyszczeń. Aby określić skuteczność redukcji NO_x , przeprowadzono badania na piecu metody suchej z czterostopniowym wymiennikiem cyklonowym ciepła i układem wstępnej dekarbonizacji. W badanym piecu zasadnicza część paliwa spalana jest w palniku głównym pieca, natomiast ok. 30% ciepła dostarczana jest z paliwem dozowanym do komory wzniosowej (tzw. paleniska wtórnego). Powietrze do spalania tego paliwa w komorze wzniosowej dostarczane jest przez piec (tzw. układ AT – *air through*). Ze względu na wysokotemperaturowy proces wypalania klinkieru i stosunkowo duży nadmiar powietrza wynikający z systemu AT, zasadnicza część powstającego w piecu NO ma charakter termiczny. Natomiast w komorze wzniosowej pieca, gdzie temperatura gazów jest niższa (< 1300 K) przeważają NO_x paliwowe.

Obowiązujący obecnie dopuszczalny poziom 800 mg/Nm³ wymaga już zastosowania indywidualnego rozwiązania redukcji (metodą pierwotną), która w przyszłości w celu uzyskania emisji zgodnie z BREF 2013, wymagać będzie uzupełnienia o jedną z metod wtórnych.

Ocenę różnych metod redukcji NO_x przeprowadzono w oparciu o badania na wybranych piecu obrotowym. W pierwszym etapie badań skoncentrowano się głównie na metodach pierwotnych – technologicznych, które ze względu na charakter termiczny tworzenia tlenków azotu ograniczono do pieca obrotowego, a zwłaszcza do sposobu spalania paliwa w palniku głównym. Natomiast następny etap badań dotyczył skuteczności metod wtórnych redukcji tlenków azotu w komorze wzniosowej. Metoda wtórna redukcji dotyczy NO termicznych z pieca i NO paliwowych powstałych w wyniku spalania paliwa w procesie wstępnej dekarbonizacji w komorze wzniosowej (system AT).

3.1. Metody pierwotne redukcji NO_x

Badany piec został wcześniej wyposażony w niskoemisyjny, wielokanałowy palnik Low NO_x. Redukcja tlenków azotu za pomocą palnika Low NO_x polega głównie na wytworzeniu w palniku co najmniej dwóch stref w płomieniu – obszarze spalania: strefę wzbogaconą w paliwo (redukcyjną) i w strefę ubogą w paliwo (utleniającą), za pomocą odpowiedniego sterowania rozdziałem powietrza. Na rycinie 2 przedstawiono zasadę sterowania powietrzem w palniku Low NO_x.



Ryc. 2. Zasada działania palnika Low NO_x [4]

Ponieważ uzyskiwana redukcja tlenków azotu w palniku Low NO_x poprzez wytworzenie strefy redukcyjnej w płomieniu była niezadowalająca, postanowiono, wspólnie z dostawcą palnika, obniżyć temperaturę płomienia. Jest to często stosowany sposób redukcji NO_x, polegający na obniżeniu temperatury czoła płomienia, kosztem wymuszonych w czasie spalania procesów endotermicznych. Najczęściej sprowadza się to do odparowania wilgoci wprowadzonej do strefy spalania poprzez palnik lub zastosowanie współspalania pyłu węglowego z paliwem o wysokiej wilgotności – paliwo z odpadów (biomasa). Przeprowadzone w cementowni próby polegające na wprowadzeniu do palnika dodatkowo wody (ok. 1,5 m³/h), nie spowodowały istotnych zmian w emisji tlenków azotu. W związku z tym, do obniżenia temperatury płomienia postanowiono wykorzystać endotermiczny proces dekarbonizacji mączki piecowej. Próby te polegały na wspólnym dozowaniu z pyłem węglowym mączki piecowej lub pyłów z elektrofiltra piecowego (w ilości od 0,5 do 4,5 Mg/h), surowców różniących się stopniem rozdrobnienia i zawartością wapna. Próby te, podobnie jak wcześniejsze z odparowaniem wody, poza zakłóceniami w procesie wypalania nie przyniosły żadnego pozytywnego efektu dotyczącego redukcji NO_x. Przy dozowaniu pyłów z elektrofiltra w ilości 0,5–1,0 Mg/h stwierdzono chwilowy spadek NO_x z ok. 1200 do 700 mg/Nm³ oraz wzrost CO z 500 na 2200 ppm. Była to reakcja pro-

cesu prawidłowa, jednak nie można było ze względów technologicznych dłużej dozować pyłów, ponieważ groziło to osłabieniem procesów termicznych w piecu oraz niedopałem. Ostatnią przeprowadzoną próbą pierwotną było zwiększenie części lotnych w paliwie poprzez dodanie do pyłu węgla kamiennego pyłu węgla brunatnego w stosunku 1:4. Jest to jedna z metod redukcji NO_x stosowana głównie w Niemczech [4]. Pozwoliło to zwiększyć ilość części lotnych w paliwie z 27,8 do 36,87%. Również ten sposób nie spowodował żadnych istotnych ograniczeń NO_x .

Praktycznie wszystkie próby pierwotne nie spełniły założonych efektów redukcji. Wy tłumaczeniem takiego zjawiska jest wysoki nadmiar powietrza przepływającego przez piec, który wynika z potrzeby dostarczenia tlenu do spalania paliw (ok. 30%) w komorze wzniosowej. Jak wynika z wykresu przedstawionego na rycinie 1, zasadniczy wpływ na tworzenie w piecu NO ma temperatura gazów. Zgodnie z zależnością:

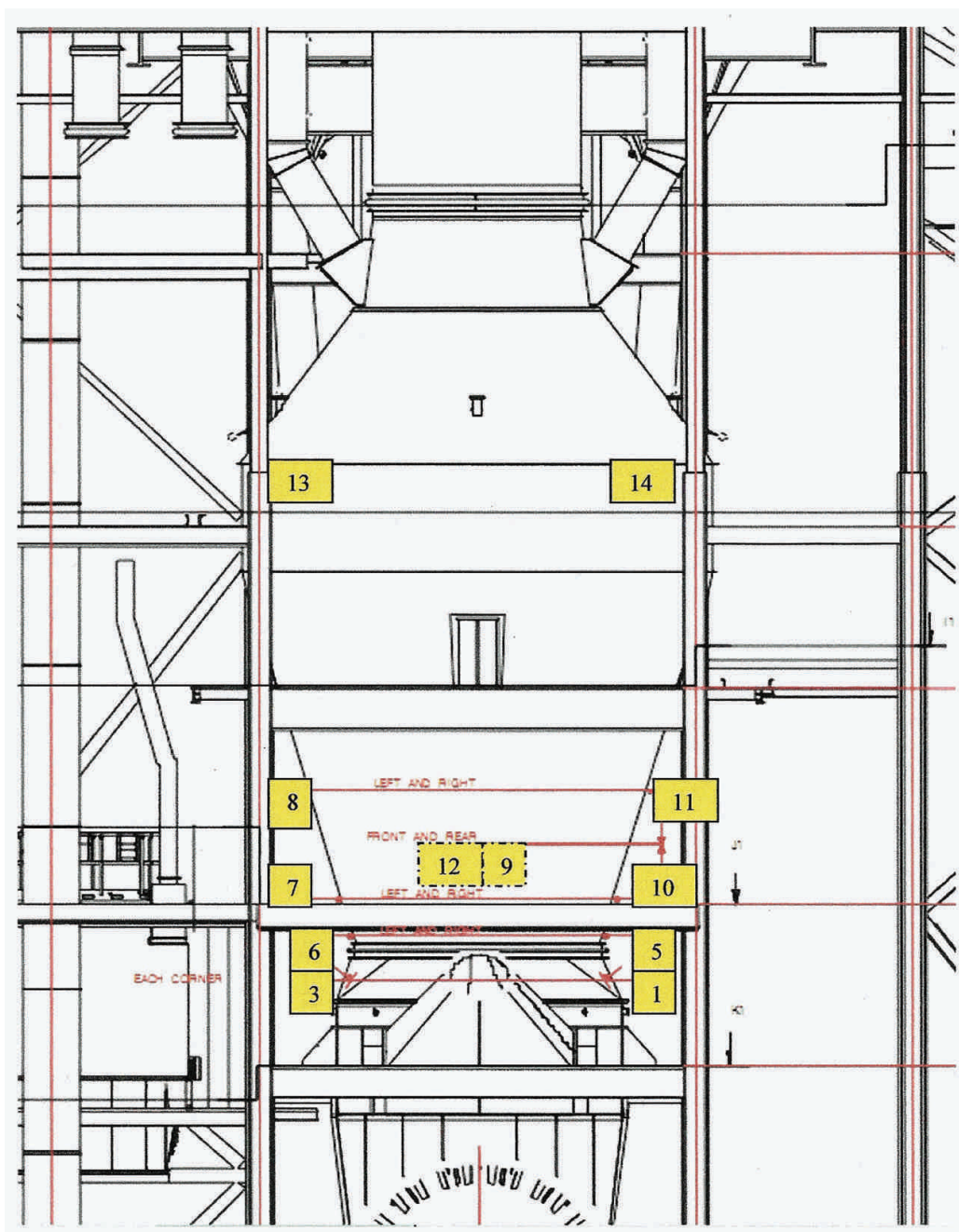
$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = 1,45 \cdot 10^{17} \cdot T^{-0,5} \cdot \exp\left[-\frac{69460}{T}\right] \cdot [\text{O}_2]_{\text{eg}}^{0,5} \cdot [\text{N}_2]_{\text{eg}} \quad (1)$$

szybkość powstawania NO [$\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$], które stanowią ponad 90% tlenków w piecu, jest wykładniczo zależna od temperatury spalin i stężenia tlenu w spalinach [5]. W warunkach technologicznych badanego pieca, efekt tworzenia tlenków azotu jest dodatkowo intensyfikowany przez doprowadzenie powietrza do spalania paliwa w komorze wzniosowej przez piec (system AT). Powoduje to wzrost koncentracji tlenu w spalinach piecowych ($\lambda > 1,2$ – znacznie przekraczający warunki normalnego spalania) i dodatkowo podgrzanie powietrza do temperatury gazów (ok. 2200 K). Są to czynniki, które bardzo mocno intensyfikują powstawanie dodatkowych NO_x i w związku z tym skuteczność metod pierwotnych jest na tym piecu bardzo niska. Zasadniczym wnioskiem z przeprowadzonych prób ograniczenia emisji NO_x , jest wyeliminowanie systemu AT i zastosowanie typowego rozwiązania z trzecim powietrzem, doprowadzonym oddzielnym przewodem z chłodnika, tzw. system AS (*air separate*). Uzyskane wyniki z wstępnych prób (redukcja ok. 35%) potwierdziły celowość zastosowania tego rozwiązania.

3.2. Wtórna redukcja tlenków azotu

Pozytywnym wynikiem prób redukcji NO_x metodami pierwotnymi była rekonstrukcja dyszy palnika Low NO_x , która korzystnie wpłynęła na wytworzenie w płomieniu strefy redukcyjnej i pozwoliła uzyskać ograniczenie emisji NO_x (o ok. 15%), oraz uruchomienie instalacji doprowadzenia trzeciego powietrza do procesu wstępnej dekarbonizacji. Pomimo uzyskanej tymi metodami redukcji, emisja NO_x przekraczała ciągle jeszcze dopuszczalną wartość. W związku z tym,

w drugim etapie badań, przeprowadzono próbę redukcji metodami wtórnymi. Ze względów kosztowych zdecydowano się na technologię SNCR. Selektywna niekatalityczna redukcja NO_x, polega na wtryskiwaniu do komory spalania (komory wzniosowej) roztworu amoniaku lub mocznika. Metoda ta, w zależności od udziału molowego NH₃/NO_x, charakteryzuje się skutecznością redukcji rzędu 60–85%. Im wyższy udział NH₃, tym skuteczność wyższa. Ograniczeniem dla zwiększenia wtrysku NH₃ jest niebezpieczeństwo wystąpienia amoniaku w gazach piecowych. Odpowiednio przygotowany – rozcieńczony reagent wtryskiwany jest za pomocą dysz (dwuczynnikowych) z udziałem sprężonego powie-



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 3. Schemat komory wzniosowej z zaznaczonymi punktami pomiarowymi

trza do komory wzniosowej. Oprócz dobrego rozpylenia roztworu (atomizacji) i wymieszania z gazami, istotnym dla skuteczności redukcji NO_x jest ustalenie, ze względu na wymaganą temperaturę gazów, która wynosi ok. $850\text{--}1100^\circ\text{C}$, optymalnego miejsca wtrysku (tzw. okna temperaturowego). W związku z tym, przed zainstalowaniem dysz przeprowadzono w komorze wzniosowej wstępne pomiary temperatury i następnie próby z udziałem mocznika. Na rycinie 3 przedstawiono miejsca próbnego dozowania mocznika.

Po analizie wyników z pomiaru temperatury oraz z prób wtrysku mocznika, zdecydowano się zainstalować dysze w punktach 8 i 11. Na rycinie 4 przedstawiono wstępne wyniki redukcji NO_x za pomocą wtrysku mocznika (metoda SNCR).



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 4. Wpływ wtrysku mocznika na redukcję NO_x

Wyniki wskazują, że w warunkach technologicznych pracy pieca metoda SNCR jest wystarczająca dla obowiązujących obecnie limitów emisji, natomiast nie spełnia zakładanego poziomu $200 \text{ mg}/\text{Nm}^3$. W związku z tym, poszukiwano innych sposobów redukcji tlenków azotu. Jedną z nowych oryginalnych metod, która została przebadana na kotle energetycznym, jest metoda opracowana na Politechnice Wrocławskiej, polegająca na modyfikacji procesu odsiarczania, połączonego z jednoczesnym usuwaniem NO_x i Hg [6]. Zainteresowanie nową metodą redukcji wynikało z konieczności dalszego ograniczenia NO_x oraz z poszukiwania rozwiązania tańszego inwestycyjnie i eksploatacyjnie od metody SCR. Dodatkowym argumentem przemawiającym za przeprowadzeniem próby z nową innowacyjną technologią była jej duża skuteczność dotycząca redukcji emisji rtęci, co może okazać się potrzebne przy dalszych ograniczeniach IPCC [7], zwłaszcza dotyczących spalania paliw alternatywnych z odpadów. Jest to tech-

nologia, która z powodzeniem sprawdziła się w energetyce zawodowej. Zasada redukcji polega na utlenianiu NO i Hg za pomocą ozonu lub wody utlenionej H₂O₂. Przeprowadzona w cementowni próba ograniczona była tylko do redukcji NO_x za pomocą H₂O₂. Ze względu na koszty zdecydowano się na znaczne uproszczenie próby, polegające na wtrysku rozcieńczonego wodą perhydroflu (ok. 30% roztworu) do przewodu gazowego przed elektrofiltrem. Próba nie potwierdziła uzyskania założonej redukcji NO_x. Zarówno miejsce, jak i sposób wtrysku utleniacza do gazów piecowych, nie były korzystne dla tej technologii. Wynikiem tego uzyskano słabe wymieszanie utleniacza z gazami oraz bardzo krótki czas kontaktu utleniacza z tlenkami azotu. Warunki te były rezultatem zbyt dużego ze względu na koszty uproszczenia próby. Uwzględniając pozytywne wyniki uzyskiwane tą metodą na kotłach parowych, celem jest dalsze prowadzenie tych badań, ale już na instalacji wyposażonej w reaktor (np. fluidalny) zabezpieczającej wymagane przez autorów technologii parametry.

4. Podsumowanie

Jak wynika z przeprowadzonych badań redukcji emisji NO_x z procesu wypalania klinkieru cementowego, jest to zadanie wymagające indywidualnego rozwiązania dla danej technologii. Nowe dopuszczalne limity będą wymagały skojarzenia kilku metod. W pierwszej kolejności należy przeprowadzić redukcję metodami pierwotnymi, które nie wymagają wysokich nakładów i wynikają często z usprawnienia technologii wypalania. Dopiero po tych działaniach można przystąpić do dalszej redukcji NO_x. Przy obecnym poziomie technicznym uzyskanie wartości emisji < 200 mg/Nm³ będzie często wymagało zastosowania selektywnej katalitycznej redukcji SCR. Ze względu na wysokie koszty tej technologii, aktualne jest poszukiwanie innych, tańszych rozwiązań*.

Literatura

- [1] Dokument referencyjny dotyczący najlepszych dostępnych technik w przemyśle cementowo-wapienniczym oraz produkcji tlenku magnezu, maj 2010 r., [ipc.mos.gov.pl/ippc/custom/Cementownie_2010\(1\).pdf](http://ipc.mos.gov.pl/ippc/custom/Cementownie_2010(1).pdf) (10.05.2014).
- [2] D u d a J., *Energooszczędne i proekologiczne techniki wypalania klinkieru cementowego*, „Prace Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych” 2004, wyd. spec.
- [3] S m a r t J.P., J e n k i n s B.G., v a n d e K a m p W.L., *Untersuchungen zur NO_x-Emission an einem mit Ein- und Mehrkanalbrenner befeuerten Versuchsdrehofen für Zement*, „ZKG International” 1999, Nr. 8, s. 420–442.
- [4] W e n d t O.L., *Practical Low NO_x Aerodynamically Staged, Burners, Reduction of Pollutant Emissions from Combustion, Processes at Katedra Energetyki Procesowej Politechniki Śląskiej*, 2004, materiały poseminaryjne w posiadaniu autorów.

* Praca została sfinansowana ze środków Cementowni Warta S.A.

- [5] http://www.plan-rozwoju.pcz.pl/wyklady/ener_srod/ener_mus.pdf (10.05.2014).
- [6] G o s t o m c z y k M.A., K r z y ż a ń s k a R., *Technologia ograniczania emisji SO₂, NO_x i rtęci z kotłów spalających węgiel i odpady*, „Archiwum Spalania” 2005, Vol. 5, nr 1/4, s. 1–20.
- [7] IED, <https://ippc.mos.gov.pl/ippc/?id=91> (10.05.2014).

JERZY DUDA
SŁAWOMIR KAZIMIERCZAK
MAREK WASILEWSKI

REVIEW OF REDUCTION METHODS OF NO_x EMISSION AS SHOWN BY CEMENT CLINKER BURNING PROCESS

Keywords: reduction of NO_x, clinker burning, rotary kiln.

Nowadays, one of the important problems faced by cement industry is meeting requirements of BREF (BAT Reference Document) of 2013 regarding NO_x emission limits in clinker burning process. High-temperature burning and complexity of generation of nitrogen oxides are two reasons why this process is accompanied by high emissions of NO_x.

This paper presents results of broad research on various methods of NO_x reduction in rotary kiln, both primary or secondary chemical SNCR or oxidation of NO by hydrogen peroxide aqueous solution. In order to achieve target emission level NO_x <200mg/Nm³ it will be necessary to combine few different reduction methods. First, emission shall be reduced by modifying technological process and only after that by the application of secondary methods, e.g. SNCR.