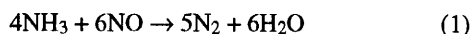


Józef Kuropka

Odazotowanie spalin z elektrociepłowni

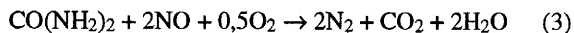
Metoda selektywnej redukcji niekatalitycznej tlenków azotu w procesie oczyszczania spalin (SNCR) została opatentowana (w zależności od zastosowanego środka redukcyjnego) w roku 1975 pod nazwą *Thermal DeNO_x* [1], w roku 1980 pod nazwą *NO_xOUT* [2] oraz w roku 1988 pod nazwą *RAPRENO_x* [3]. Jako środek 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 – zredukowane 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)₃) 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 procesu, 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]

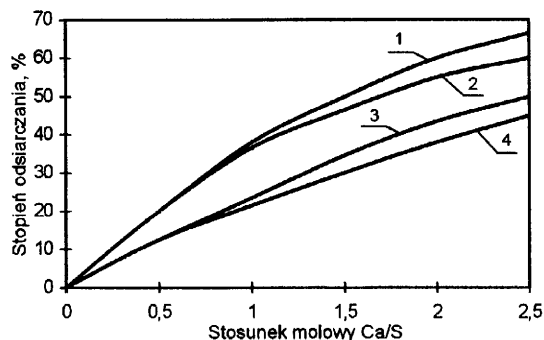
jest wiele informacji o wpływie różnych parametrów na skuteczność oczyszczania spalin w warunkach laboratoryjnych, natomiast niewiele wiadomo o wpływie podstawowych parametrów procesu na realną skuteczność procesu odazotowania spalin emitowanych z elektrociepłowni. Jedynie poznanie tych parametrów może 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 kotłach 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/m³ do 205 mg/m³. Stwierdzono ponadto, że przy stosunku CO(NH₂)₂/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 tlenu węgla w spalinach. Nie stwierdzono obecności cyjanów w spalinach.

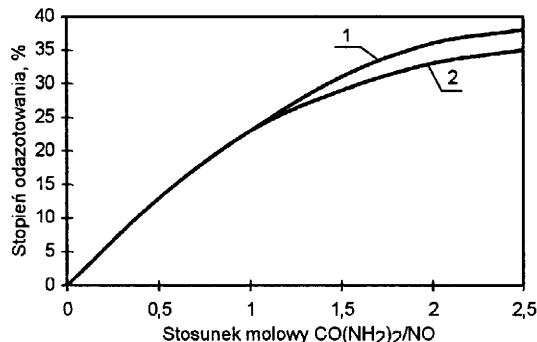
Dotychczasowe wyniki badań [4,18,22] pozwalają na stwierdzenie, że zużycie mocznika zależy w znacznym stopniu od stężenia dwutlenku siarki w spalinach. Stąd też wydaje się, że najbardziej ekonomicznym sposobem dozowania mocznika (w postaci proszku) do kotła jest jego łączne podawanie wraz ze związkami wapnia (CaCO₃, Ca(OH)₂, 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(NH₂)₂/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 – 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 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. „Ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery POL-EMIS '96”, PZITS, Szklarska Poręba 1966, 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.