

USUWANIE TLENKÓW AZOTU ZE SPALIN KOTŁÓW PYŁOWYCH

Józef KUROPKA

Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

STRESZCZENIE

Omówiono pierwotne i wtórne metody odazotowania spalin z kotłów energetycznych oraz wskazano na możliwość jednoczesnego usuwania tlenków azotu i ditlenku siarki w suchych i półsuchych instalacjach odsiarczania spalin. Przedstawiono wyniki badań procesu utleniania NO do NO₂, a także N₂O₃ i N₂O₅ w spalinach. Jako utleniacz stosowano roztwór podchlorynu sodowego lub roztworu nadtlenu wodoru w obecności pyłu wodorotlenku wapniowego. Określono skuteczność usuwania NO i SO₂ ze spalin.

1. Wstęp

Usuwanie tlenków azotu ze spalin kotłów pyłowych wymaga konsekwentnego stosowania pierwotnych i wtórnych metod oczyszczania spalin [1-5].

Metody pierwotne odazotowania spalin mogą być realizowane poprzez [1, 2, 4, 5]:

- modyfikację procesu spalania przez modernizację układu paleniskowego na drodze nie stechiometrycznego spalania, recyrkulacji spalin, doprowadzenia wody lub pary, doprowadzenia do komory spalania dodatkowego paliwa węglowodorowego, selektywnej redukcji niekatalitycznej (SNCR),
- modyfikację konstrukcji kotłów (uwzględniając m.in. rodzaj paleniska, obciążenie cieplne komory, rodzaj i rozmieszczenie palników, kąt nachylenia palników, zmiany obciążenia palników itp.),
- stosowanie palników o specjalnej konstrukcji (palniki niskoemisyjne, palniki ze stopniowaniem paliwa, palniki z recyrkulacją gazów itp.),
- wprowadzenie kotłów z cyrkulacyjnym paleniskiem fluidalnym.

Metody wtórne odazotowania spalin mogą być realizowane poprzez [1-3, 5]:

- zastosowanie selektywnej redukcji katalitycznej (SCR), która polega na użyciu amoniaku jako gazu redukcyjnego w obecności katalizatora. Tlenki azotu ulegają przemianom w azot i wodę, a więc w obojętne składniki atmosfery. Proces wymaga temperatury gazów od 423 do 673K, w zależności od aktywności zastosowanego katalizatora [2, 3]. Redukcja tlenków azotu amoniakiem przebiega selektywnie zarówno na metalach szlachetnych (Pt, Pd, Rh), jak i tlenkach metali przejściowych (V₂O₅, TiO₂, MoO₃), przy czym te ostatnie są mniej podatne na zatrucia [3,5]. Oferowane są następujące rozwiązania, które zrealizowano w skali przemysłowej [1]:
 - układ dostosowany do spalin o dużym stopniu zapylenia („high-dust”),
 - układ dostosowany do spalin o małym stopniu zapylenia („low-dust”),
 - układ dostosowany do czystych spalin („clean gas”);
- zastosowanie metod jednoczesnego usuwania dwutlenku siarki i tlenków azotu, które można ogólnie podzielić na metody mokre, stosujące proces oczyszczania w układzie ciecz-gaz oraz metody suche, realizujące proces usuwania toksycznych składników spalin w układzie ciało stałe-gaz [1, 5].

Realizacja metod pierwotnych i wtórnych, skierowanych na odazotowanie spalin, jest związana z pewnymi skutkami ujemnymi:

- **Metody pierwotne** są szeroko stosowane ze względu na korzystny stosunek stopnia odazotowania spalin do kosztów. Ich podstawowymi wadami są: konieczność stosowania skomplikowanego systemu kontroli i sterowania procesem spalania oraz możliwość zwiększonej emisji niepełnego spalania (tlenek węgla, węglowodory, sadza). Dlatego o wykorzystaniu konkretnego sposobu odazotowania spalin z wielu metod pierwotnych powinna decydować wnikliwa analiza możliwości wprowadzenia zmian w układzie paleniskowym, uwzględniająca jakość spalanej paliwa, rodzaj urządzeń paleniskowych i warunki lokalne zakładu.
- **Metody wtórne** charakteryzują się wysoką sprawnością odazotowania spalin oraz pewnością działania, ale w kraju nie znalazły szerszego zastosowania przede wszystkim z powodu znacznych nakładów inwestycyjnych i eksploatacyjnych. Zastosowanie jednak konkretnej metody odazotowania spalin powinno być poprzedzone szczegółową analizą techniczno-ekonomiczną, uwzględniającą konkretne warunki zakładu.

2. Jednoczesne odsiarczanie i odazotowanie spalin

Prognozuje się, że po roku 2016 stężenie tlenków azotu w spalinach (w przeliczeniu na NO_2), emitowanych z kotłów energetycznych o mocy powyżej 500 MW_e nie będzie mogło przekraczać 200 mg/m³_n. Takie stężenie tlenków azotu obowiązuje już w spalinach ze spalarni odpadów.

W warunkach krajowych proces jednoczesnego odsiarczania i odazotowania spalin z kotłów energetycznych można będzie z powodzeniem realizować wykorzystując suche i pół-suche metody odsiarczania spalin [6-8], które umożliwiają spełnienie wymogów standardów emisyjnych ditlenku siarki, tlenków azotu i innych zanieczyszczeń, przy najniższych kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych [9].

2.1. Odsiarczanie spalin

Poszukiwania prostego i taniego sposobu ograniczania emisji SO_2 doprowadziły do wyznalezienia najprostszego schematu usuwania SO_2 ze spalin. Schemat ten jest oparty na dwóch założeniach [6, 7]:

- aktywny suchy sorbent do płynących w kierunku odpylacza spalin jest wprowadzany w taki sposób, aby uniknąć blokowania kanału spalin i w znacznym stopniu wykorzystać pojemność sorpcyjną sorbentu (50 do 80%),
- produkty reakcji SO_2 z sorbentem i nie przereagowany sorbent są usuwane ze spalin w wysoce sprawnym odpylaczu; korzystne byłoby także zwiększenie czasu kontaktu nie przereagowanego sorbentu z SO_2 w odpylaczu, aby mogła nastąpić dalsza sorpcja SO_2 , np. przy przepływie przez warstwę produktów i sorbentów tworzącą się na tkaninie filtracyjnej.

Próby realizacji omawianego schematu pozwoliły na pełne poznanie procesu odsiarczania i określenie niezbędnych warunków technicznych i ekonomicznych do zastosowania w praktyce (Coolside, Turbosorb, NID)[7].

Generalnie można wyróżnić dwa sposoby, z których pierwszy, polegający na iniekcji suchego sorbentu do spalin zapylnych przed istniejącym sprawnym odpylaczem, jest bardzo tani. Drugi, polegający na iniekcji suchego sorbentu do spalin odpylnych jest znacznie droższy inwestycyjnie, gdyż wymaga drugiego odpylacza (filtr tkaninowy), ale zapewnia wyższą skuteczność odsiarczania spalin i mniejsze zużycie sorbentu. Wariant zaś kombinowany pole-

ga na zastosowaniu drugiego stopnia, w którym prowadzi się aktywację niesionego przez spalinę sorbentu (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) za pomocą wody lub roztworów sorpcyjnych. Stosując wodę zwiększa się wilgotność spalin, zmniejsza się rezystywność pyłu i ogranicza się emisję dwutlenku siarki, w wyniku zwiększenia reaktywności sorbentu [6].

2.2. Odazotowanie spalin

Problem podniesienia stopnia utleniania tlenków azotu usiłowano rozwiązać już w latach 70. i 80. przez absorpcję z równoczesnym utlenieniem tlenku azotu związkami łatwo oddającymi tlen w fazie ciekłej [10-16]. Jako przydatne do tych celów brano m. in. związki o silnie utleniających właściwościach, jak: podchloryn sodowy, chloryn sodowy, podchloryn wapniowy, nadmanganian potasowy i dwuchromian potasowy, sole żelaza, miedzi, niklu i kobaltu oraz woda utleniona. Badania własne [12] doprowadziły do opracowania technologii usuwania tlenków azotu z przemysłowych gazów odlotowych, natomiast dalej pozostaje problem intensyfikacji jednoczesnego usuwania tlenków azotu i dwutlenku siarki ze spalin kotłów energetycznych.

Obecnie, w związku z koniecznością znalezienia tanich i efektywnych metod ograniczania emisji tlenków azotu do poziomu $200 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3_{\text{n}}$, wraca się do badań nad utlenianiem NO w fazie gazowej i łącznej sorpcji NO_2 i SO_2 w zawiesinach lub na suchych alkalicznych sorbentach [8, 16, 17]. Ustalono, że ze względu na jednoczesne usuwanie SO_2 temperatura przed filtrem tkaninowym powinna wynosić 338 K, natomiast nadmiar sorbentu SO_2 wyrażany jest stosunkiem $\text{Ca/S} = 2$ [8]. Badania te wykazały, że $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ jest skutecznym utleniaczem NO.

Dodatkowym impulsem do takich badań jest konieczność ograniczenia emisji tlenków azotu ze spalarni odpadów także do poziomu $200 \text{ mg NO}_2/\text{m}^3_{\text{n}}$, przy czym ze względu na zawartość chlorowodoru w tych spalinach (do $1000 \text{ mg/m}^3_{\text{n}}$) nie ma przeszkód w stosowaniu utleniaczy chlorowych.

3. Warunki doświadczeń

Badania przeprowadzono na spalinach rzeczywistych w instalacji badawczej WAWO-2 w KOGENERACJI S.A., opisanej w pracach [7, 8]. Celem badań było określenie stopnia usuwania NO ze spalin kotła OP-430 w procesie łącznego usuwania SO_2 i NO_x za pomocą jednoczesnej iniekcji roztworu podchlorynu sodowego (NaOCl) lub roztworu nadtlenu wodoru jako utleniacza i pyłu wapna hydratyzowanego ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), do reaktora przed filtrem tkaninowym. Wykonywano jednoczesne pomiary skuteczności usuwania NO_x i SO_2 ze spalin.

Parametry badań były następujące:

- strumień spalin	$500 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h} \pm 20 \text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$,
- stężenie SO_2 w spalinach	$1580 \text{ mg/m}^3_{\text{n}} \pm 20 \text{ mg/m}^3_{\text{n}}$,
- stężenia NO w spalinach	$510 \text{ mg/m}^3_{\text{n}} \pm 10 \text{ mg/m}^3_{\text{n}}$,
- ilość NaOCl	$405 \text{ g/h} \pm 10 \text{ g/h}$
- ilość H_2O_2	$185 \text{ g/h} \pm 5 \text{ g/h}$
- strumień roztworu utleniacza	$7,3 \text{ dm}^3/\text{h}$
- strumień $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2000 \text{ g/h} \pm 100 \text{ g/h}$
- temperatura spalin podczas iniekcji	338 K.

Po ustabilizowaniu temperatury spalin na wlocie i wylocie z instalacji włączano analizatory ciągłego pomiaru SO_2 , NO i O_2 w spalinach surowych i oczyszczonych. Zaczynano zaw-

szcze od podania spalin oczyszczonych, a po 10 minutach przełączano na spaliny surowe. Eksperyment w ten sposób prowadzono przez 8 godzin, uśredniając wyniki po każdej godzinie.

4. Wyniki badań

Wyniki doświadczeń na instalacji pilotowej z iniekcją roztworu podchlorynu sodowego i pyłu wodorotlenku wapniowego przedstawiono w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 – wyniki badań z zastosowaniem roztworu nadtlenu wodoru, jako utleniacza tlenu azotu.

Tabela 1. Stężenia ditlenku siarki i tlenków azotu na wlocie i wylocie z instalacji oraz skuteczność ich usuwania przy iniekcji roztworu utleniacza NaOCl do spalin o temperaturze 338 K, w przeliczeniu na 6% O₂

Stężenie SO ₂ mg/m ³ _n		η SO ₂ %	Stężenie NO _x mg/m ³ _n		η NO _x %
wlot	wylot		wlot	wylot	
1362	118	91,3	507	195	61,5
1584	131	91,7	504	193	61,7
1654	128	92,3	513	192	62,6
1596	122	92,4	501	187	62,7
1509	119	92,1	517	185	64,2
1602	117	92,7	492	176	64,2
1647	115	93,0	511	178	65,2
1672	113	93,2	506	171	66,2
Wartość średnia		92,4	Wartość średnia		63,5

Tabela 2. Stężenia ditlenku siarki i tlenków azotu na wlocie i wylocie z instalacji oraz skuteczność ich usuwania przy iniekcji roztworu utleniacza H₂O₂ do spalin o temperaturze 338 K, w przeliczeniu na 6% O₂

Stężenie SO ₂ mg/m ³ _n		η SO ₂ %	Stężenie NO _x mg/m ³ _n		η NO _x %
wlot	wylot		wlot	wylot	
1821	234	87,1	505	237	53,1
1485	187	87,4	504	226	55,2
1635	195	88,1	476	217	54,4
1552	185	88,1	506	234	53,8
1704	192	88,7	502	221	56,0
1612	184	88,6	512	217	57,6
1535	177	88,5	501	224	55,3
1387	163	88,2	492	216	56,1
Wartość średnia		88,1	Wartość średnia		55,2

Podchloryn sodowy (NaOCl) jest powszechnie dostępnym na rynku środkiem chemicznym do dezynfekcji. Stanowi on produkt uboczny przy produkcji chloru, NaOH i NaCl.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano bardzo wysoką skuteczność usuwania NO ze spalin (średnio 63,5%), przy średnim stężeniu NO na wylocie z instalacji równym 185 mg/m³_n i 6% O₂. Średnia skuteczność usuwania SO₂ wynosiła 92,5%, zaś średnie stęże-

nie SO₂ na wylocie z instalacji - 120 mg/m³_n i 6% O₂. Uzyskane stężenia wylotowe zanieczyszczeń są poniżej planowanych norm emisji (200 mgNO₂/m³_n, 200 mgSO₂/m³_n).

W badaniach tych uzyskano bardzo wysoką skuteczność usuwania SO₂, co było spowodowane m.in. obecnością w dozowanym roztworze NaOCl dodatkowej ilości NaOH (około 20 g/dm³), który jest bardzo skutecznym sorbentem SO₂.

Nadtlenek wodoru (H₂O₂), czyli tzw. woda utleniona, jest dostępny na rynku w roztworze 35% i jest używany jako utleniacz w przemyśle chemicznym, kosmetycznym i farmaceutycznym. Wyniki badań z jego udziałem wykazały, że jest on słabszym utleniaczem w stosunku do NO, aniżeli podchloryn sodowy. Skuteczność usuwania NO wynosiła średnio 55,2%, dając stężenie NO na wylocie instalacji rzędu 224 mg/m³_n i 6% O₂, co przewyższa nieznacznie wartość, którą zamierzano osiągnąć (poniżej 200 mg/m³_n i 6% O₂). Średnia skuteczność usuwania SO₂ ze spalin wynosiła 88,1%, przy stężeniu na wylocie z instalacji średnio 199 mgSO₂/m³_n i 6% O₂.

Z punktu widzenia ochrony środowiska utlenianie NO przy pomocy H₂O₂ jest o wiele korzystniejsze niż utleniaczami chlorowymi, niemniej jednak w porównywalnych warunkach badań na instalacji pilotowej, skuteczności usuwania NO ze spalin z jego udziałem były niższe średnio o 8%.

5. Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że spełnienie wymogów standardów emisyjnych ditlenku siarki i tlenków azotu w spalinach na poziomie 200 mg/m³_n jest możliwe:

- poprzez iniekcję mieszaniny utleniacza i sorbentu do spalin w układach suchego lub półsuchego odsiarczania spalin,
- przy stosunkowo niedużych nakładach inwestycyjnych (m.in. przez dobudowanie układu iniekcji utleniacza),
- strumienie utleniacza i sorbentu mogą być korygowane na podstawie aktualnych stężeń SO₂ i NO w spalinach oczyszczonych i ilości recykulowanego odpadu z filtra tkaninowego.

6. Literatura

1. Kuropka J: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1991.
2. Kuropka J.: Odazotowanie spalin – stan obecny i perspektywy rozwoju. Ochrona Środowiska, 1995, 1, 19-24.
3. Kuropka J.: Analiza wpływu różnych parametrów na skuteczność selektywnej redukcji katalitycznej tlenków azotu z gazów spalinowych. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, 1996, 2, 56-62.
4. Kuropka J.: Usuwanie tlenków azotu ze spalin metodą SNCR. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, 1999, t. 6, nr 10, 1011-1023.
5. Kuropka J.: Najnowsze tendencje w odsiarczaniu i odazotowaniu spalin. W „Człowiek, zagrożenie, środowisko” (red.J.Zwoździak), Wyd. PWroc., Wrocław, 2002, 251-264.
6. Gostomczyk M.A.: Metody ograniczania emisji SO₂. Część III. Iniekcja sorbentu do spalin. Problemy Ekologii, 1997, nr 4, 130-134.

7. Ziaja W.: Ograniczenie emisji dwutlenku siarki przez iniekcję sorbentów do spalin przed filtrem tkaninowym, Dysertacja doktorska. Inst. Inż. Ochr. Śród. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2002
8. Gostomczyk M.A., Orszczyk J.: Ograniczenie emisji tlenków azotu w instalacjach odsiarczania spalin. Inżynieria Chemiczna i Procesowa, 2004, vol. 25, 2153-2160
9. Gostomczyk M.A.: Koszty ograniczania emisji SO₂. Archiwum Ochrony Środowiska, 1996, vol. 1-2, 7-16
10. Kuropka J. i in.: Absorpcja tlenków azotu w roztworach utleniających. Gaz, Woda, Technika sanitarna 1980, nr 9-10, 272-273
11. Kuropka J. i in.: Absorpcja tlenków azotu w alkalicznym roztworze podchlorynu sodowego. Ochrona Środowiska 1982, nr 380, 13-15
12. Kuropka J.: Oczyszczanie gazów odlotowych z tlenków azotu. Prace nauk. Inst. Inż. Ochr. Śród. PWroc. nr 62 ser. Monografie nr 30, Wrocław 1988, 143.
13. Sada E. i in.: Absorption of NO in aqueous mixed solutions of NaClO₂ and NaOH. Chem. Eng. Sci., 1978, vol. 33, 315-318
14. Sada E. i in.: Absorption of lean NO in aqueous solutions of NaClO₂ and NaOH. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1979, vol.18, nr 2, 275-278
15. Sada E. i in.: Absorption of lean NO in aqueous slurries of Ca(OH)₂ with NaClO₂ or Mg(OH)₂ with NaClO₂. Chem. Eng. Sci., 1979, vol. 34, 719-724
16. Adewuyi Y.: Simultaneous absorption and oxidation of NO and SO₂ by aqueous solutions of sodium chlorite. Chem. Eng. Comm.1999, vol. 174, s.21-51
17. Slater S.M., Rizzone M.S.: Simultaneous oxidation of SO₂ and NO in flue gas by ozone injection. Fuel, 1980, vol. 59, nr 12, 897-899.