

# BADANIA PEŁNOPRZEMYSŁOWE NAD OGRANICZANIEM EMISJI NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> I Hg Z KOTŁA OP-650

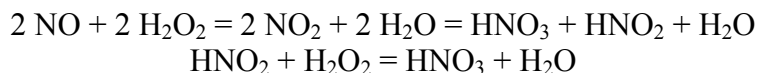
Mieczysław Adam GOSTOMCZYK  
Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Kaliszu

## 1. Wstęp

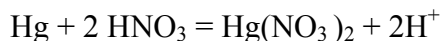
Ograniczenie emisji zanieczyszczeń powietrza, w tym również CO<sub>2</sub>, jest jednym z głównych celów, charakteryzujących politykę Unii Europejskiej. Czasami odnosimy wrażenie że normy emisji SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> określają URZĘDNIICY nie mający podstawowych informacji technicznych, czego dowodem jest limit 200 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> i 200 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, który będzie obowiązywać od stycznia 2016 roku. Jeszcze 10 lat temu kotły fluidalne, emitujące około 300 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> i 300 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, spełniały z nadwyżką polskie normy (SO<sub>2</sub> – 400 mg/m<sup>3</sup> i NO<sub>2</sub> – 540 mg/m<sup>3</sup>). Możliwość produkcji energii z węgla bez konieczności budowy instalacji usuwania SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub>, zaowocowała oddaniem do eksploatacji ponad 20 kotłów fluidalnych w Polsce. Od 2016 roku te nowoczesne kotły fluidalne, mogą spełnić normy emisji SO<sub>2</sub> (przy nieracjonalnym nadmiarze CaCO<sub>3</sub> = Ca:S > 3). Osiągnięcie stężeń NO<sub>2</sub> ≤ 200 mg/m<sup>3</sup> jest praktycznie nieosiągalne przy normalnej eksploatacji i trzeba będzie dobudować układ iniekcji amoniaku lub mocznika (SNCR) lub znaleźć inne rozwiązanie. Wprowadzenie do Dyrektywy wyjątku dla kotłów fluidalnych np. 300 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, byłoby zgodnie z BAT, ale tego nie zrobiono, co moim zdaniem świadczy o niedouczeniu URZĘDNIKÓW.

W ostatnich latach coraz częściej dochodzi się do wniosku, że stosowana obecnie technika polegająca na dobudowywaniu w elektrowniach kolejnych węzłów oczyszczania spalin za drogo kosztuje (SCR, elektrofiltr, absorber SO<sub>2</sub>, iniekcja C<sub>akt</sub> w celu usunięcia Hg). Aktualna tendencja to technologie Multi Pollution Control, czyli usuwanie w jednym urządzeniu SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub> lub SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> i Hg.

Technologia POLNOKS [1] polega na iniekcji do kanału spalin przed absorberem IOS (Instalacja Odsiarczania Spalin) wody, która obniża temperaturę spalin do 55-65°C i powoduje, że przed absorberem tworzą się kropelki H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, a stężenie SO<sub>2</sub> w oczyszczonych spalinach, obniża się. Obniżenie temperatury spalin umożliwia utlenienie NO do NO<sub>2</sub> przez utleniacz (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, ClO<sub>2</sub>). Najłatwiej dostępną jest woda utleniona – perhydrol, podawana do ochłodzonych i nawilżonych spalin. Przy odpowiednim czasie kontaktu i dobrym wymieszaniu spalin z kroplami H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, powstają cząsteczki NO<sub>2</sub> zgodnie z następującym reakcjami:



Tworzące się kropelki kwasu azotowego wraz z kroplami H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, przenoszone są do absorbera, gdzie reagują z CaCO<sub>3</sub>. Nawet minimalne stężenie HNO<sub>3</sub> w spalinach wystarczy, aby zaszła reakcja:

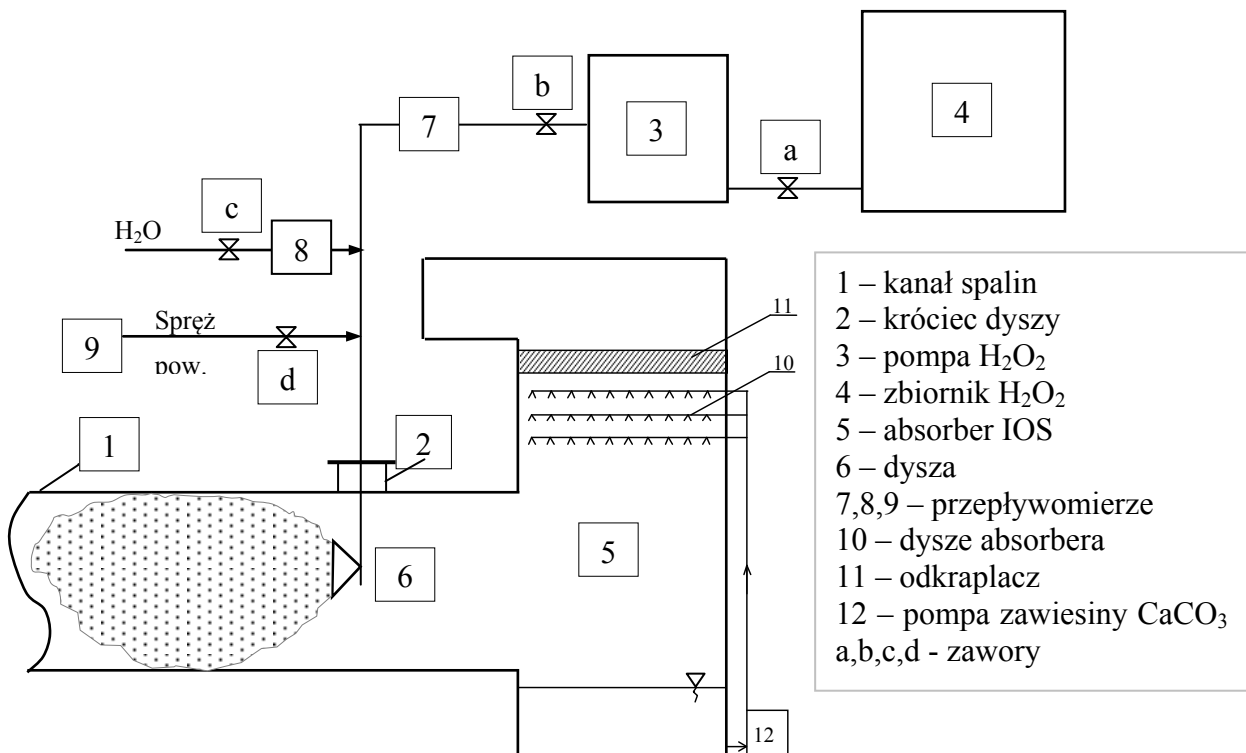


Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie w/w technologii POLNOKS w warunkach przemysłowych.

## 2. Metodyka badań

Zasadę procesu przedstawiono na rys. 1.

Do odcinka kanału łączącego elektrofiltr z absorberem IOS (1), wprowadza się wodę (10-30 m<sup>3</sup>/h) w postaci kropeł o średnicy poniżej 63 μm, która schładza spaliny do temperatury < 65°C. Tak nawilżone i schłodzone spaliny traktuje się drobnymi kroplami perhydrolu, podawanymi w przeciwnym kierunku przez dyszę (6). Cały układ iniekcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do spalin to zbiornik (lub cysterna) perhydrolu (4), z którego pompa (3) o regulowanej wydajności, przez przepływomierz (7), podaje perhydrol do dyszy (6) osadzonej w króćcu (2). Dysza (6) to dysza dwustrumieniowa, zasilana sprężonym powietrzem ze sprężarki. Strumień powietrza mierzony jest przepływomierzem (9) i regulowany zaworem „d”. Do kanału można podawać perhydrol o dowolnym stężeniu, dzięki możliwości rozcieńczania wodą procesową. Strumień wody reguluje się zaworem „c” i przepływomierzem (8). Strumień perhydrolu reguluje się zaworem „a”. Aerosol zawierający krople wody, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>2</sub> i HNO<sub>3</sub>, pary rtęci i Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wraz z ochłodzonymi spalinami, wpływają do absorbera (5), gdzie w kontakcie ze strumieniem (18 000 m<sup>3</sup>/h) zawiesiny sorpcyjnej (CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O), podawanym do dysz (10) przez pompy (12), zostają usunięte ze spalin. Ochłodzenie spalin do temperatury poniżej 65°C (ze 150°C) zwiększa skuteczność usuwania SO<sub>2</sub>, gdyż w procesie bierze udział cały absorber (5). Przy oczyszczaniu spalin o temperaturze 150°C, wlotowa część absorbera nie bierze udziału w sorpcji SO<sub>2</sub> i służy tylko do schłodzenia spalin do temperatury reakcji H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub>, czyli do 50-55°C. W związku z tym ochłodzenie spalin w kanale przed absorberem, zwiększa czas kontaktu w wyniku zmniejszenia prędkości wlotowej spalin oraz wydłużeniu drogi w strefie kontaktu spaliny-zawiesina sorpcyjna. Oczyszczone spaliny przepływają przez odkraplacz (11).



Rys. 1. Instalacja iniekcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do kanału spalin

### 3. Wyniki badań

Badania z iniekcją H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do kanału spalin przed IOS przeprowadzono w okresie od godz. 18<sup>00</sup> dnia 5.02 do godziny 19<sup>00</sup> dnia 7.02. Ze względu na niską temperaturę powietrza (zamarzanie wody procesowej w dyszach schładzających spaliny) większą część badań prowadzono w nieodpowiedniej dla procesu utleniania NO temperaturze, powyżej 72°C.

Wyniki badań nad iniekcją H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do spalin zebrano w tabeli 1 (opracowano dane umożliwiające określenie zależności skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> w zależności od temperatury i czasu kontaktu) i na rys. 2. Badania przeprowadzono przy różnych strumieniach spalin: 400, 600, 700, 800 i 1040 tys. m<sup>3</sup><sub>n</sub>/h (różne czasy kontaktów). W czasie badań zmieniała się też temperatura w zakresie od 63 do 124°C.

Tabela 1. Wyniki badań nad iniekcją H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do spalin

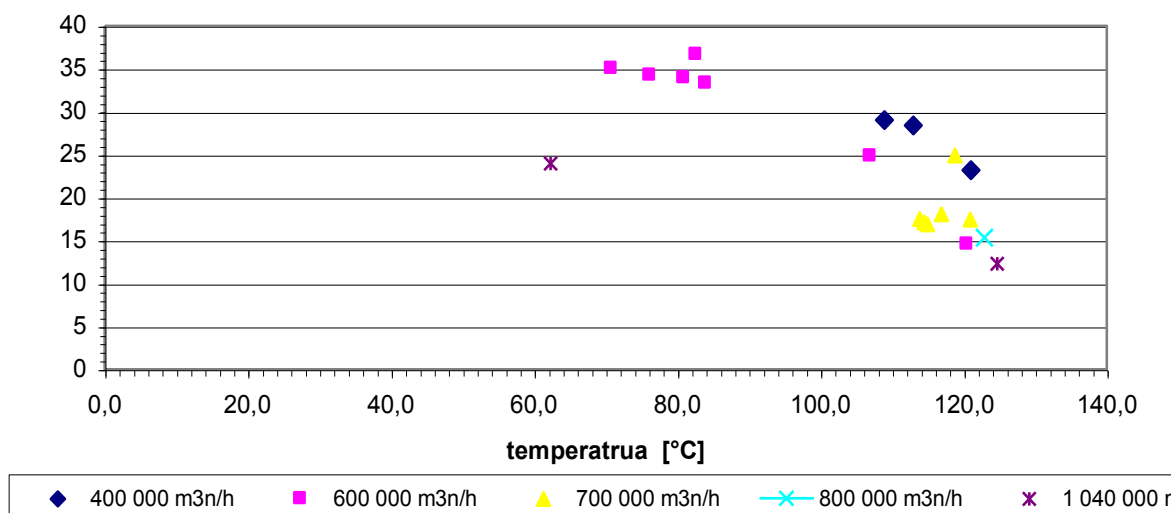
L.p.	Temperatura spalin przed IOS °C	Strumień spalin m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /h	Skuteczność usuwania NO <sub>x</sub> %	Czas kontaktu poziom 3 i 4 S	Uwagi
1	113,0	400 000	28,4	4,82	
2	121,0		23,16	4,65	
3	108,9		29,0	5,12	
4	82,6	600 000	36,68	4,74	
5	70,8		35,03	5,31	
6	76,2		34,27	4,91	
7	84,0		33,29	4,62	
8	80,9		33,9	4,66	
9	107,0		24,8	3,52	
10	120,5		14,55	3,09	
11	113,9	700 000	17,53	2,8	
12	120,9		17,4	2,6	
13	114,5		17,1	2,78	
14	116,9		18,02	2,69	
15	114,9		16,9	2,75	
16	118,8		24,87	2,62	Śred. z 7 h
17	122,9	800 000	15,35	2,4	
18	62,3	1 040 000	23,97	3,7	
19	124,7		12,3	1,9	

W poszczególnych grupach strumieni spalin i czasu kontaktu (w zakresie 600–1040 tys. m<sup>3</sup><sub>n</sub>/h) widać wyraźną, zgodną z teoretycznymi założeniami, różnicę skuteczności usuwania NO<sub>x</sub>. Stężenie NO<sub>x</sub> w spalinach zmienia się w dość dużym zakresie, co ilustruje tabela 2.

Tabela 2. Wyniki badań skuteczności usuwania NO<sub>x</sub> w funkcji temperatury

Lp.	Data	Czas	Energotechnika			Nastawnia			średnia	
			steżenie		Skuteczność usuwania NO <sub>x</sub>	Czas	Przepływ spalin	Temp. spalin	skuteczność	temperatura
			przed	za						
[-]	[dd.mm:rr]	[hh:mm:ss]	[mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub> ]	[mg/m <sup>3</sup> <sub>n</sub> ]	[%]	[hh:mm:ss]	[mln. m <sup>3</sup> <sub>n</sub> /h]	[°C]	NO <sub>x</sub> [%]	[°C]
1	05-02-2010	19:47:49	563	467	17,0	19:50:00	1,04	58,9	23,97	62,3
2		19:59:49	631	464	26,4	20:00:00	1,04	58,9		
3		20:20:49	593	424	28,5	20:20:00	1,04	69,0		
4		20:47:49	645	429	33,5	20:50:00	0,61	87,1	36,68	82,6
5		21:08:49	734	452	38,4	21:10:00	0,61	75,0		
6		21:29:49	659	420	36,3	21:30:00	0,61	91,1		
7		21:50:49	677	417	38,5	21:50:00	0,59	77,0	35,03	70,8
8		22:15:49	652	425	34,9	22:20:00	0,61	72,9		
9		22:38:49	672	417	37,9	22:40:00	0,59	70,9		
10		23:04:07	640	420	34,3	23:00:00	0,61	70,9	34,27	76,2
11		23:25:07	636	423	33,5	23:30:00	0,61	71,0		
12		23:46:07	636	416	34,6	23:50:00	0,61	68,9		
13	06-02-2010	00:07:07	635	413	35,0	00:10:00	0,59	70,4	33,9	80,9
14		00:28:07	615	402	34,6	00:30:00	0,61	74,9		
15		00:49:07	632	412	34,7	00:50:00	0,59	76,9		
16		01:10:07	604	401	33,5	01:10:00	0,61	76,9	33,29	84,0
17		01:31:07	595	402	32,4	01:30:00	0,61	78,9		
18	02:26:07	580	400	31,0	02:30:00	0,59	80,9			
19	B	02:47:07	652	417	36,0	02:50:00	0,61	80,9	24,18	107,0
20		03:08:07	653	427	34,7	03:10:00	0,59	82,9		
21	C	03:53:07	693	450	35,0	03:50:00	0,61	84,9	28,4	113,0
22		04:14:07	700	452	35,4	04:10:00	0,61	84,9		
23		04:35:07	687	445	35,2	04:40:00	0,61	82,9		
24	05:03:07	662	440	33,5	05:00:00	0,61	84,9	23,16	121,0	
25	05:51:07	636	440	30,9	05:50:00	0,59	84,9			
26	06:12:07	673	454	32,6	06:10:00	0,61	84,9			
27	D	06:33:07	688	448	34,9	06:30:00	0,63	80,9	29,0	108,9
28	E	07:09:07	585	463	20,8	07:10:00	0,61	88,9		
29	07:30:07	507	391	22,9	07:30:00	0,59	105,0			
30	F	08:39:33	588	430	26,9	08:40:00	0,59	117,0	14,55	120,5
31		09:03:33	581	430	26,1	09:00:00	0,55	117,0		
32		09:27:33	613	437	28,7	09:30:00	0,40	119,0		
33		09:48:33	650	445	31,5	09:50:00	0,40	105,0	17,53	113,9
34		10:09:33	636	477	25,0	10:10:00	0,40	115,0		
35		10:32:33	618	477	22,8	10:30:00	0,40	119,0		
36	10:53:33	616	467	24,1	10:50:00	0,40	119,0	12,3	124,7	
37	G	11:38:19	653	449	31,3	11:40:00	0,40			119,0
38	12:01:19	656	480	26,8	12:00:00	0,40	121,0			
39	12:25:19	636	530	16,7	12:30:00	0,40	123,0	29,0	108,9	
40	12:47:19	632	516	18,4	12:50:00	0,40	123,0			
41	13:08:19	629	490	22,0	13:10:00	0,40	123,0			
42	13:29:19	639	447	30,0	13:30:00	0,41	112,9	14,55	120,5	
43	13:54:19	592	426	28,0	13:50:00	0,41	104,9			
44	14:15:19	523	465	11,2	14:20:00	0,56	119,0			
45	H	14:47:12	575	490	14,8	14:50:00	0,60	121,0	17,53	113,9
46		15:08:12	571	497	13,1	15:10:00	0,70	121,0		
47	I	15:47:55	630	509	19,1	15:50:00	0,70	121,0	12,3	124,7
48		16:08:55	628	512	18,4	16:10:00	0,81	114,9		
49		16:29:55	594	516	13,1	16:30:00	0,81	114,9		
50		16:52:55	581	494	14,9	16:50:00	0,77	114,9	17,53	113,9
51		17:13:55	648	494	23,7	17:10:00	0,92	110,9		
52		17:35:55	619	540	12,8	17:40:00	0,89	116,9		
53		17:56:55	575	520	9,5	18:00:00	0,98	120,9	12,3	124,7
54		18:17:55	582	496	14,8	18:20:00	1,00	124,9		
55		18:38:55	582	510	12,3	18:40:00	1,00	126,9		

**Rys.2.: Skuteczność usuwania NO<sub>x</sub> w zależności od strumienia i temperatury**



Stężenie NO<sub>x</sub> w spalinach w okresie od 02.02 do 05.02.2010 zmieniało się w zakresie od 367–520 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup><sub>n</sub>. W związku z powyższym nie można do spalin przed IOS racjonalnie dozować H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bez automatycznego sterowania pompami dozującymi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Automatyczne sterowanie polegać będzie na zadaniu stałego stężenia NO (w przeliczeniu na NO<sub>2</sub>) np. 190 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup><sub>n</sub>. Analizator NO w kominie będzie tak sterować strumieniem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podawanym do dysz w kanale przed IOS, aby utrzymywać stałe stężenie (bez względu na zmienność stężeń NO<sub>x</sub> przed IOS) NO<sub>x</sub> na poziomie ±190 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup><sub>n</sub>. Widać niewielką zależność stężenia NO<sub>x</sub> od strumienia spalin, ale różnica stężeń NO<sub>x</sub> z poszczególnych okresów procesu spalania jest znaczna.

### 3.1. Bilans procesu (poglądowy)

Parametry procesu:

- Do strumienia spalin 900000 m<sup>3</sup>/h, o średnim stężeniu 500 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup><sub>n</sub> przez 49 godzin wprowadzono 55 Mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (59,5%)
- Strumień NO<sub>2</sub> przed IOS = 22,05 Mg NO<sub>2</sub>
- Średnia skuteczność usuwania NO<sub>x</sub> = (23,4 + 33,6)/2 = 28,5%
- Strumień usuniętego NO<sub>2</sub> = 22,05 Mg NO<sub>x</sub> · 0,285 = 6,284 Mg NO<sub>2</sub>
- Ilość 100% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na usunięcie 1 Mg NO<sub>2</sub> = M<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 55·5,95 = 32,725 Mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-100%
- M<sup>\*</sup><sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> = 32,725 : 6,284 = 5,208 Mg 100% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na 1 Mg NO<sub>2</sub>

Przedstawiony bilans procesu wyraźnie ilustruje, że prowadzenie procesu utleniania NO przez H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w temperaturach powyżej 72°C (temperatura rozkładu HNO<sub>3</sub>) jest bardzo niekorzystny.

Proces iniekcji do spalin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> może być prowadzony korzystnie przy temperaturze < 65°C i w takich warunkach będą prowadzone badania w 2. serii badań. Wstępne wyniki badań z tej serii zawiera tabela 3. Konfiguracja kanału spalin (2 kolana i kierownic), powoduje że około 50 -70% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, spływa po ściankach i w minimalnym stopniu reaguje z NO.

Tabela 3. Najlepsze wyniki badań skuteczności usuwania NO przez iniekcję H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do kanału spalin przed IOS

data	czas	temperatura w kominie	strumień spalin	stężenie NO za wentylatorem (6%O <sub>2</sub> )	stężenie NO przed absorberem (6%O <sub>2</sub> )	skuteczność usuwania NO	strumień H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	stężenie NO <sub>2</sub>	ilość kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg NO <sub>2</sub>	uwagi
	h	°C	m <sup>3</sup> /h	mg/m <sup>3</sup>	mg/m <sup>3</sup>	%	m <sup>3</sup> /h	mg/m <sup>3</sup>	kg	
15.04.2010	07:20	102,9	411427	294	112=172	61,95	0,37	172,0	1,774	
	07:40	103,8	404034	274	104=159	61,94	0,37	159,0	1,941	średnio
	08:00	103,8	403185	272	95=146	65,05	0,37	146,0	1,964	zł/kgNO <sub>2</sub>
	16:40	87,2	390300	265	107=164	59,59	0,37	164,0	2,075	2

UWAGA: 0,37 m<sup>3</sup>/h = 330 kg 59,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, koszt 250 euro/Mg = 1000 zł = 330 zł = 1zł/kg 59,5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### Literatura

1. Gostomczyk M.A., Oryszczak J. Sposób usuwania NO<sub>x</sub> i SO<sub>2</sub> ze spalin, zgłoszenie patentowe NR P-369911 (2004).