Włodzimierz Kordylewski, Dariusz Łuszkiewicz
Politechnika Wrocławska,
Wydział Mechaniczno-Energetyczny

Usuwanie tlenków azotu ze spalin metodą ozonowania[1)]

Removal of nitrogen oxides from a flue gas by ozonation method

Obowiązywanie w Polsce limitów emisji SO_2, NO_x i pyłów od 1 stycznia 2016 roku, zgodnych z dyrektywą IED (Industrial Emission Directive), wzmogło zainteresowanie wtórnymi metodami odazotowania spalin (deNO_x). Wśród przedsięwzięć ograniczających emisję tlenków azotu zaleca się współdziałanie metod amoniakalnych: SCR (Selective Catalytic Reduction) i SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction) z metodami pierwotnymi redukcji emisji NO_x [1]. W USA pracuje się nad innymi, alternatywnymi do metod amoniakalnych, metodami jednoczesnego usuwania kilku zanieczyszczeń ze spalin. Wśród nich najbardziej obiecująca jest metoda wstępnego utleniania NO_x ozonem z absorpcją produktów utleniania razem z SO_2 w absorberze MIOS (Mokra Instalacja Odsiarczania Spalin) [2]. Metodzie tej poświęcony jest niniejszy artykuł.

Przedstawiono wyniki badań nad efektywnością usuwania NO_x metodą ozonowania wykonane w instalacji pilotowej w *ZEC Wrocław KOGENERACJA S.A*. Wyniki tych badań stanowiły podstawę do wstępnego projektu instalacji ozonowania spalin dla bloku węglowego o mocy elektrycznej 900 MW. Instalacja ma oczyszczać spaliny z tlenków azotu i siarki do poziomu gwarantowanego przez dyrektywę IED. Założono, że instalacja ozonowania będzie współpracowała z instalacją do mokrego odsiarczania spalin metodą wapienną. W ramach projektu obliczono zapotrzebowanie na media oraz określono urządzenia wytwarzające tlen i ozon i przeprowadzono analizę ekonomiczną. Otrzymane wyniki analizy porównano z dostępnymi danymi dotyczącymi instalacji SCR.

Zasada działania metody ozonowania

Główną przeszkodą w równoczesnym usuwaniu NO_x i SO_2 ze spalin w mokrym skruberze jest duża różnica rozpuszczalności między dwutlenkiem siarki a tlenkami azotu [2]. Występujące w spalinach NO_x są mieszaniną tlenku (NO) i ditlenku azotu (NO_2), z których tlenek azotu jest praktycznie nierozpuszczalny, natomiast ditlenek azotu jest słabo rozpuszczalny (tab. 1). Problem ten rozwiązuje ich utlenienie do pentatlenku diazotu (N_2O_5), który jest bardzo dobrze rozpuszczalny i w kontakcie z wodą tworzy kwas azotowy (HNO_3) reagujący z alkalicznymi absorbentami dając stabilne azotany.

Najskuteczniejszym utleniaczem jest ozon, który ma cenną zaletę łatwego utleniania NO do N_2O_5. Podstawowe reakcje chemiczne utleniania NO do wyższych tlenków azotu ozonem są następujące:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (1)$$

$$NO + NO_2 = N_2O_3 \quad (2)$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (3)$$

$$NO_2 + NO_3 = N_2O_5 \quad (4)$$

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 \quad (5)$$

$$2O_3 + M \rightarrow 3O_2 \quad (6)$$

Reakcja (1) jest bardzo szybka, więc dla stosunku molowego $X_{NO} = O_3/NO = 1$ prawie cały NO zostaje natychmiast utleniony do NO_2. Ditlenek azotu jest jednak wychwytywany w roztworach tylko w ok. 60% [3], a zaabsorbowany prowadzi do powstania niestabilnych azotynów, których rozkład przyczynia się do reemisji NO. Dopiero reakcje (2)-(5) prowadzą do powstania N_2O_5, bezwodnika kwasu azotowego. W tabeli 1 zamieszczono wartości stałej Henry'ego (określa ilość moli danego związku rozpuszczonych w litrze wody pod ciśnieniem jednego paskala) dla wybranych związków azotu i SO_2 [4]. Wynika z niej konieczność utleniania NO_x, żeby można było je wychwycić w absorberze.

Tabela 1

Porównanie stałych Henry'ego wybranych związków azotu i siarki (dla 25°C)

Substancja	Stała Henry'ego
Jednostka	mol/(dm³Pa)
NO	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$
NO_2	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$
N_2O_5	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$
HNO_3	2,1
SO_2	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$

1) Przedstawione w artykule wyniki zostały uzyskane w badaniach współfinansowanych przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach umowy SP/E/1/67484/10 – Strategiczny Program Badawczy – Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii dla wysokosprawnych „zeroemisyjnych" bloków węglowych zintegrowanych z wychwytem CO_2 ze spalin.

Przereagowanie NO_2 do N_2O_5 wymaga jednak więcej czasu, ponieważ reakcje (2)-(4) są wolniejsze niż reakcja (1), ponadto zwiększa się zapotrzebowanie ozonu do X_{NO} = 1,5 [5]. W praktyce zapotrzebowanie na ozon jest zawsze większe, ponieważ reaguje on także z innymi składnikami spalin, m.in. przyczynia się do utlenienia CO.

Badania nad usuwaniem tlenków azotu z zastosowaniem ozonu

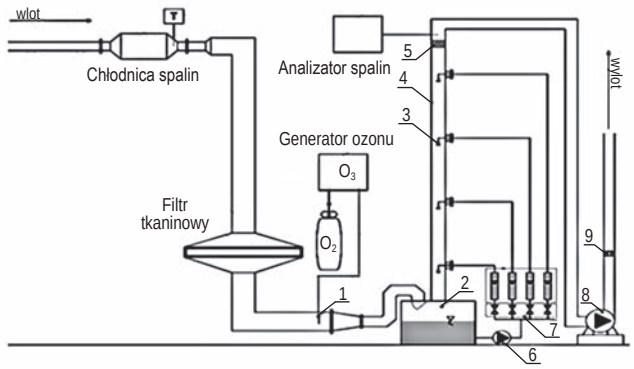
Stanowisko badawcze

Badania nad skutecznością usuwania NO_x ze spalin kotłowych metodą ozonowania wykonano w instalacji pilotowej połączonej z kotłem OP-430 (rys. 1). Spaliny pobierane zza elektrofiltru były kierowane do chłodnicy spalin i dalej przez filtr tkaninowy do absorbera (4). Ozon wprowadzano bezpośrednio do kanału spalin za pomocą iniektora ozonu (1) przed absorberem natryskowym (4). Wytwarzano go w zasilanym tlenem generatorze ozonu typu CFS-3 2G firmy *Degremont Technologies*. Strumień ozonu kontrolowano mierząc strumień objętości tlenu przed generatorem oraz stężenie ozonu w tlenie analizatorem ozonu BMT-964 firmy *BMT MESSTECHNIK GMBH*. Wymieszane z ozonem spaliny były zraszane 0,1-molowym roztworem NaOH w kolumnowym absorberze natryskowym. Strumień objętości odprowadzanych z instalacji spalin mierzono metodą zwężki pomiarowej (9). Skład spalin (O_2, NO, NO_2, SO_2, CO, CO_2) mierzono analizatorami TESTO 350 XL oraz TESTO 350S za odkraplaczem absorbera (5). Parametry spalin przed absorberem przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Podstawowe parametry spalin podczas pracy na instalacji pilotowej

Parametr	Jednostka	Wartość
Strumień objętości spalin	um³/h	200
Temperatura spalin	°C	50-60
Stężenie NO_x na wlocie	ppm	250-300
Stężenie SO_2 na wlocie	ppm	150-200
Stężenie CO na wlocie	ppm	50-100

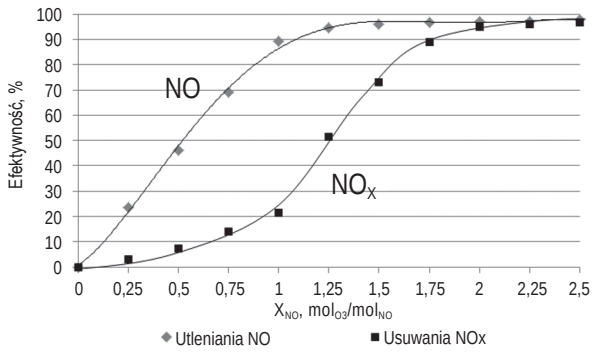


Rys. 1. Schemat instalacji pilotowej
1 – iniektor ozonu, 2 – zbiornik absorbentu, 3 – rozpylacz absorbentu, 4 – kolumna absorbera, 5 – odkraplacz, 6 – pompa absorbentu, 7 – bateria rotametrów, 8 – wentylator spalin, 9 – zwężka pomiarowa

Wyniki pomiarów

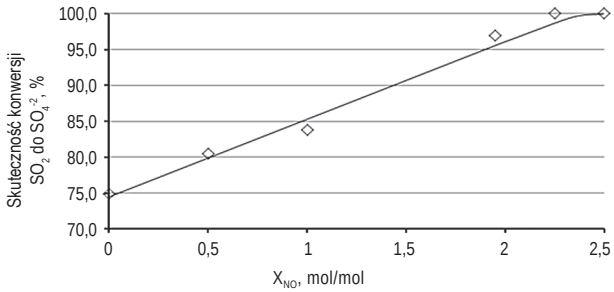
Na rysunku 2 przedstawiono wyniki pomiarów skuteczności usuwania NO_x ze spalin zależnie od stosunku molowego X_{NO}, przy czym gęstość zraszania spalin w absorberze natryskowym wynosiła L/G = 7,5 dm³/m³. Skuteczność utleniania NO do NO_2 osiągała 95% już dla X_{NO} = 1,25, ale NO_2 było zatrzymywane w absorberze tylko w ok. 40%. Dopiero zwiększenie stosunku molowego X_{NO} do około 2 zapewniło usuwanie NO_x ze spalin z efektywnością 95%.

Wykazano także, że ozon efektywnie utlenia rtęć metaliczną w spalinach, a jej utleniona forma była skutecznie absorbowania w absorberze natryskowym roztworem NaOH. Stężenie rtęci w spalinach kotłowych wyniosło 0,86 µg/m³; stosując ozonowanie w zakresie X_{NO} = 1,0-2,0 stwierdzono efektywność usuwania rtęci ok. 85% [5, 6]. Zauważono ponadto, że ozonowanie spalin powoduje usunięcie tlenku węgla ze spalin.



Rys. 2. Efektywność utleniania NO i usuwania NO_x ze spalin kotłowych metodą ozonowania

Badania laboratoryjne wykazały pozytywny wpływ obecności ozonu w spalinach na konwersję siarczynów do siarczanów oraz azotynów do azotanów w roztworze [5]. Wyniki tych badań zweryfikowano częściowo w skali pilotowej stwierdzając wysoką skuteczność konwersji SO_2 do SO_4^{-2} w absorberze natryskowym (rys. 3).



Rys. 3. Skuteczność konwersji dwutlenku siarki do siarczanów

Instalacja kotłowa oczyszczania spalin metodą ozonowania

Do projektu instalacji kondycjonowania spalin wybrano blok parowy zasilany węglem kamiennym o mocy elektrycznej 900 MW z kotłem o parametrach ultra-nadkrytycznych (653°C i 30 MPa) [7]. Sprawność kotła dla temperatury spalin za elektrofiltrem 120°C wynosi 94,5%. Parametry spalin (tab. 3)

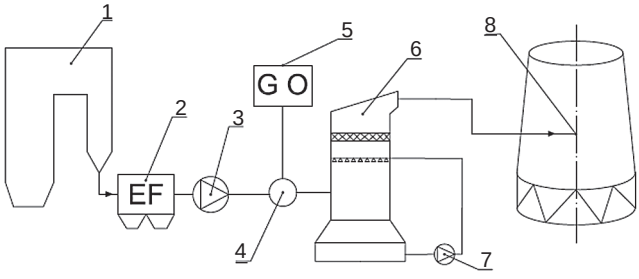
wyznaczono na podstawie charakterystyki paliwa [7]. Założono, że w kotle są użyte metody pierwotne redukcji emisji NO_x, które umożliwiają jej obniżenie do poziomu 500 mg/um³, natomiast emisja dwutlenku siarki została określona na podstawie zawartości siarki w paliwie (1%). Założono, że produkty utleniania NO_x ozonem są wychwytywane w instalacji odsiarczania spalin (IMOS) metodą wapniakową w celu dopełnienia wymagań IED dla NO_x, czyli 200/150 mg/um³.

Tabela 3

Charakterystyka spalin przed instalacją deNO_x

Parametr	Jednostka	Wartość
Gęstość spalin w warunkach umownych, ρ_{ss}	kg/um³	1,374
Objętość spalin suchych na 1kg paliwa, V_{ss}	um³/kg	7,34
Strumień objętości spalin suchych, $\dot{V}_{ss}$	um³/s	585
Temperatura spalin za elektrofiltrem	°C	120
Stężenie dwutlenku siarki w spalinach	mg/um³	2 340
Stężenie tlenków azotu w spalinach za kotłem	mg/um³	500

Wymagana skuteczność redukcji emisji NO_x wynosi więc 60/70%, zależnie od dopuszczalnego stężenia tlenków azotu w spalinach (200/150 mg/um³). Biorąc pod uwagę wyniki badań w skali pilotowej z użyciem spalin kotłowych przyjęto, że zapotrzebowanie ozonu dla spełnienia powyższych wymagań, wyrażone wartością stosunku molowego X_{NO}, będzie odpowiednio 1,75 i 2,0. Dla tych dwóch wartości dokonano obliczeń mających na celu określenie strumienia masy ozonu podawanego do spalin (tab. 4). Schemat instalacji kotłowej z węzłem ozonowania spalin przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat instalacji oczyszczania spalin dla bloku 900 MW
1 – kocioł, 2 – elektrofiltr, 3 – wentylator spalin, 4 – miejsce podawania ozonu, 5 – budynek wytwarzania ozonu, 6 – absorber, 7 – pompa absorbentu, 8 – chłodnia kominowa

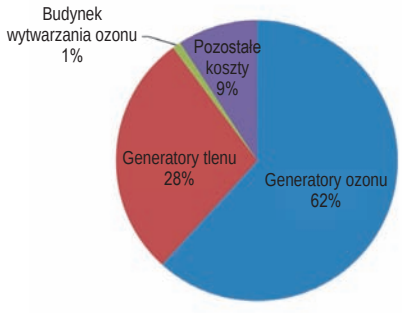
Ozon do instalacji będzie podawany za pomocą generatorów ozonu zasilanych tlenem. Do celów projektu wybrano generatory ozonu szwajcarskiej firmy *Degremont Technologies*, która wytwarza jednostki o wydajności do 250 kgO_3/h [8]. Założono, że każdy generator ozonu będzie zasilany osobnym generatorem tlenu działającym w technologii VSA (Vacuum Swing Adsorption). Wyniki obliczeń zapotrzebowania na ozon wraz z proponowanymi urządzeniami wytwarzającymi tlen i ozon przedstawiono w tabeli 4.

Koszty instalacji ozonowania spalin

Całkowite koszty instalacji oczyszczania spalin metodą ozonowania (CAPEX) zostały wyznaczone metodą kosztów materiałowych. Koszty generatorów ozonu i wytwornic tlenu uzyskano od dystrybutorów tych urządzeń. W skład kosztów materiałowych wchodziły przede wszystkim:

- koszty generatorów tlenu i ozonu,
- koszt budynku, w którym będzie wytwarzany tlen i ozon,
- pozostałe koszty (iniektory ozonu, przebudowa kanałów spalin).

Procentowy udział poszczególnych kosztów materiałowych przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Podział kosztów materiałowych instalacji ozonowania spalin

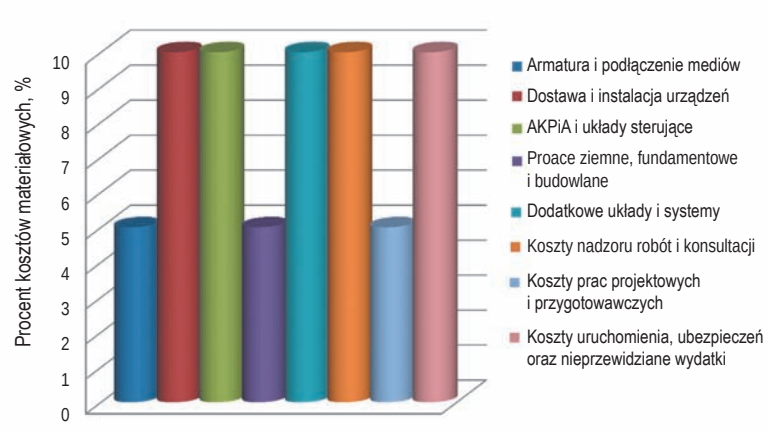
Pozostałe koszty projektu zostały oszacowane metodą wskaźnikową na bazie kosztów materiałowych. Wartości poszczególnych wskaźników przedstawiono na rysunku 6. Całkowite koszty inwestycyjne (CAPEX) instalacji ozonowania spalin przedstawiono w tabeli 5. W obliczeniach nie brano pod uwagę kosztów instalacji mokrego odsiarczania spalin.

W skład kosztów eksploatacyjnych wchodzą nakłady na energię elektryczną, która stanowi decydujący składnik kosztów, koszty napraw i serwisu (3% kosztów materiałowych), koszty obsługi instalacji oraz koszty zwiększenia zużycia sorbentu w instalacji IMOS. Koszty te zostały pomniejszone o zysk ze sprzedaży azotanu wapnia, który jest cennym nawozem [9].

Tabela 4

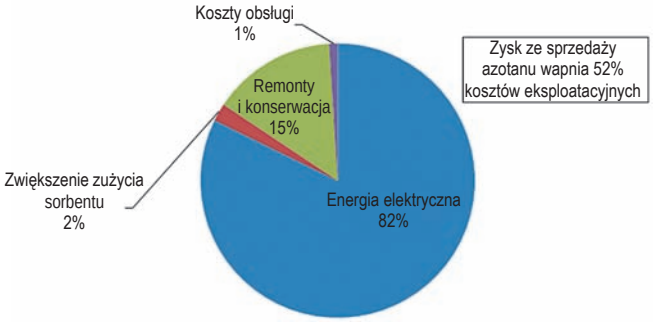
Zapotrzebowanie węzła ozonowania spalin na tlen i ozon

Parametr	Jednostka	[NO_x] = 200 mg/um³	[NO_x] = 150 mg/um³
Stosunek molowy, X_{NO}	-	1,75	2,00
Strumień masy NO_x, $\dot{m}_{NOx}$	kg/s	0,176	0,205
Strumień moli usuwanego NO_2, E_{NO2}	mol/s	2,56	2,98
Strumień masy ozonu, $\dot{m}_{O3}$	kg/h	773	1030
Liczba generatorów ozonu	-	4 × 200 kg/h	4 × 200 kg/h; 1 × 250 kg/h
Strumień objętości tlenu, $\dot{V}_{O2}^{N}$	Nm³/h	4875	6493
Liczba wytwornic tlenu	-	4 × 1400 Nm³/h	4 × 1400 Nm³/h; 1 × 1750 Nm³/h



Rys. 6. Udział poszczególnych kosztów dodatkowych związanych z realizacją projektu

Całkowite koszty eksploatacyjne (OPEX) z uwzględnieniem zysków przedstawiono w tabeli 5. Procentowy udział poszczególnych kosztów eksploatacyjnych przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Składniki kosztów eksploatacyjnych instalacji ozonowania spalin

Tabela 5

Zestawienie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych instalacji ozonowania spalin

Składnik kosztów	Wartość	
	X_{NO} = 1,75	X_{NO} = 2,0
Koszty materiałowe, mln zł	88,4	113,8
Suma nakładów dodatkowych związanych z realizacją projektu, mln zł	56,9	71,2
Całkowity koszt instalacji ozonowania (CAPEX), mln zł	**145,3**	**185**
Całkowite koszty eksploatacyjne instalacji (OPEX), mln zł/rok	**8,7**	**12,9**

Porównanie kosztów instalacji ozonowania spalin i instalacji SCR

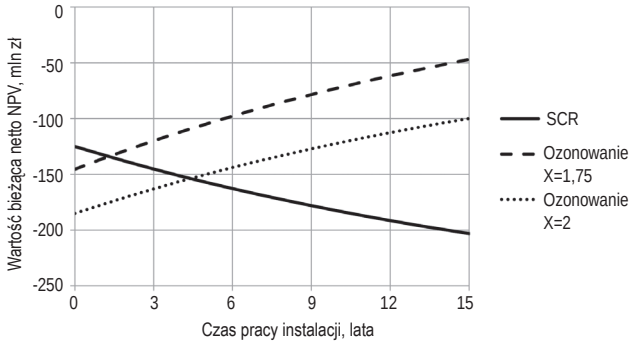
Dokonano przeglądu kosztów inwestycyjnych instalacji SCR stwierdzając duże ich zróżnicowanie, np. źródła krajowe określają je na poziomie 65 euro/kW [10], podczas gdy EPA (USA) podaje 176 $/kW [11]. Wzięto także pod uwagę dostępne w Internecie dane przetargowe instalacji SCR w elektrowniach *Kozienice, Ostrołęka, Połaniec oraz Rybnik* [12]. Na tej podstawie oceniono koszt budowy instalacji SCR w polskich realiach dla bloku 900 MW na ok. 125 mln zł. Jest to koszt niższy o 16% w stosunku do kosztu inwestycyjnego instalacji ozonowania, ale należy pamiętać, że SCR jest technologią dojrzałą, której koszty zostały zoptymalizowane w dziesiątkach realizacji. Dane dotyczące kosztów eksploatacyjnych instalacji SCR są mniej zróżnicowane, przyjęto je na poziomie 24 mln zł/rok na podstawie publikacji [10,13].

Zysk z uniknięnych kar za emisje został określony jako 10-krotność stawki za gospodarcze korzystanie ze środowiska będącej na poziomie 0,53 zł/kgNO_2, według stanu na rok 2015 [14]. W przypadku redukcji emisji NO_x o 60% zysk ten wynosi 18 mln zł/rok, w przypadku redukcji tlenków azotu o 70% aż 20,9 mln zł/rok.

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki analizy ekonomicznej dla następujących założeń:

- wszystkie nakłady poniesiono w roku zerowym,
- czas eksploatacji instalacji – 15 lat,
- roczna inflacja – 2%,
- stopa dyskontowa – 9%,
- podatek dochodowy CIT – 19%,
- amortyzacja liniowa.

Jak można zauważyć instalacja kondycjonowania oraz instalacja SCR nie zwraca się w 15-letnim okresie eksploatacji. Instalacja ozonowania przynosi jednak mniejsze straty ze względu na niższe koszty eksploatacyjne niż instalacja SCR. Należy jeszcze podkreślić, że ozonowanie spalin ma dużą zdolność redukcji emisji rtęci, ale obecnie tego efektu nie można uwzględnić w analizie ekonomicznej.



Rys. 8. Porównanie kosztów instalacji ozonowania spalin oraz SCR w 15-letnim okresie eksploatacji

Podsumowanie

Otrzymane wyniki badań w skali pilotowej oraz przedstawione rezultaty obliczeń projektowych oraz ekonomicznych pozwalają sformułować następujące wnioski:

- metoda ozonowania spalin umożliwia we współpracy z IMOS jednoczesne usuwanie tlenków azotu, tlenku węgla oraz rtęci ze spalin,
- instalacja ozonowania spalin jest konkurencyjna w stosunku do instalacji SCR,
- głównym składnikiem kosztów instalacji ozonowania są generatory tlenu i ozonu,
- głównym składnikiem kosztów eksploatacyjnych instalacji ozonowania jest energia elektryczna zużywana na wytwarzanie tlenu i ozonu,
- koszty inwestycyjne instalacji ozonowania są wyższe niż SCR, ale mogą ulec zmniejszeniu w miarę osiągania dojrzałości technologii ozonowania,
- instalacja ozonowania spalin ze względu na niższe koszty eksploatacyjne niż instalacja SCR przynosi niższe straty w okresie 15-letniego okresu eksploatacji,
- instalacja ozonowania spalin może przynosić zyski w perspektywie dłuższego czasu eksploatacji niż 15 lat.

PIŚMIENNICTWO

[1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola), Dz.U. 2010, L 334.

[2] Kuropka J.: Technologie oczyszczania gazów z dwutlenku siarki i tlenków azotu, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2012.

[3] Głowiński J., Biskupski A., Słonka T., Tylus W.: Absorption of nitrogen oxides at the final stage of ammonium nitrite production. *Chem. Process Eng*. 2009, 30, 217-229.

[4] 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, PO Box 3060, 55020 Mainz, Germany.

[5] Sprawozdanie merytoryczne za okres 01.05.2011 – 30.04.2012, Temat 1 – VI.2: Opracowanie i sprawdzenie eksperymentalne (w tym na obiektach rzeczywistych) koncepcji zwiększenia efektywności procesów odsiarczania, nr i nazwa punktu kontrolnego 1 – VI.2.b: Badania ograniczenia emisji NO_x i SO_2 do 30 mg/m^3, pyłu < 5 mg/m^3 dla 6%O_2 oraz Hg < 0,5 µg/ m^3 dla 6%O_2.

[6] Głomba M., Kordylewski W.: Simultaneous removal of NO_x, SO_2, CO and Hg from flue gas by ozonation: pilot-plant studies, Environ. Protection Eng., 2014.

[7] Chmielniak T., Dane wejściowe do dla prac projektowych i analiz konstrukcyjnych dla opracowywanego w ramach projektu bloku referencyjnego, Program Strategiczny Zaawansowane Technologie Pozyskiwania Energii, Zad.1, 22 lipca 2010, Gliwice.

[8] www.Degrement-technologies.com

[9] http://www.zlotniki.com.pl/index.php?name=News&file=article&sid=12

[10] Żmuda R., Pozzobon E., Higgins B., Kinal E., Siwińska M., Odazotowanie spalin - kombinacja metod pierwotnych oraz wtórnych katalitycznych optymalnym rozwiązaniem dla sprostania emisją NO_x na poziomie 100 mg/m^3_n", 12. Międzynarodowa Konferencja Kotłowa, Szczyrk 2014.

[11] IPM Model – Revisions to Cost and Performance for APC Technologies, SCR Cost Development Methodology, Project 12301-007, August 2010.

[12] www.wnp.pl

[13] Schüttenhelm W., Huber K., Teuber Z., SNCR technology for large combustion plants- Operational experiences with commercial installation in a 225 MW coal-fired boiler, *VGB PowerTech* 2013, 12, p. 71-75.

[14] Obwieszczenie ministra środowiska z 11 sierpnia 2014 r. w sprawie wysokości stawek opłat za korzystanie ze środowiska na rok 2015 (M.P z 2014 r. poz. 790).

POD PATRONATEM HONOROWYM

Polskiego Komitetu Bezpieczeństwa w Elektryce SEP

Katedra Energoelektryki Politechniki Wrocławskiej organizuje

XX Konferencję Naukowo-Techniczną „Bezpieczeństwo elektryczne"

ELSAF 2015

w dniach 23 - 25 września 2015 r. w Szklarskiej Porębie