

Spalanie w tlenie a emisja tlenków azotu Stan wiedzy i perspektywy badawcze²⁾

Oxy-fuel combustion and NO_x emission State of knowledge and research perspectives

Rosnąca wrażliwość na efekty emisji zanieczyszczeń powoduje tworzenie nowych lub doskonalenie istniejących metod konwersji energii. Energetyka oparta na spalaniu węgla odgrywa wciąż dominującą rolę w tym procesie mimo nieustannego rozwoju tzw. alternatywnych źródeł energii. Większość konstruowanych lub planowanych obecnie elektrowni na świecie zasilana będzie węglem kamiennym [1], przyjęte zaś uregulowania prawne w ramach Unii Europejskiej (Dyrektywa z 07.07.2010 [2]) nakazują radykalne obniżenie emisji tlenków azotu do 2016 roku, co zintensyfikowało badania, których celem jest doskonalenie niskoemisyjnych metod konwersji energii.

Technologia spalania w tlenie, określana w literaturze zagranicznej jako *oxy-fuel*, *oxy-combustion*, posiada wiele zalet. Do głównych zaliczyć można:

- wysoką koncentrację CO₂ w spalinach, co pozwala na jego łatwiejsze wychwytywanie,
- mniejsze ilości tworzących się spalin, co przyczynia się do obniżenia emisji szkodliwych gazów jak NO_x czy SO₂,
- intensywny radiacyjny transport ciepła ze względu na podwyższone koncentracje CO₂ i H₂O.

Zastosowanie tlenu i wychwytywanie dwutlenku węgla powoduje wzrost wielkości potrzeb własnych układu energetycznego, co wpływa na zmniejszenie sprawności energetycznej procesu przetwarzania energii, aczkolwiek wskaźniki ekonomiczne mogą być znacznie poprawione przy założeniu, iż odseparowany w jednostce wytwarzającej tlen (*Air Separation Unit*, *ASU*) azot potraktowany będzie jako produkt uboczny, a nie odpadowy [3]. Ostatnio podkreśla się następujące korzyści wynikające z zastosowania ciśnieniowego spalania w tlenie [4]:

- wyższą sprawność przetwarzania energii w porównaniu z procesem przeprowadzanym w warunkach ciśnienia atmosferycznego,
- możliwość bezpośredniego wykorzystania spalin w turbinie,

- jednoczesny i łatwiejszy do przeprowadzenia proces usuwania SO₂ i NO (transformacja w kierunku NO₂),
- wyższą sprawność usuwania CO₂.

Zagadnienia dotyczące tworzenia i eliminacji tlenków azotu (NO_x) są jednymi z najintensywniej badanych obszarów w ramach analiz dotyczących procesu oxy-spalania [1, 5]. Uważa się, iż technologia ta pozwala na ograniczenie emisji NO_x od 1/3 do 1/2 w porównaniu ze spalaniem w powietrzu, co jest związane z doborem różnych scenariuszy metod usuwania tego zanieczyszczenia. Stosunkowo szeroki zakres proponowanych sprawności eliminacji NO_x związany jest z tym, iż procesy konwersji NO_x w warunkach spalania tlenowego nie są w pełni poznane. Obecnie prowadzi się intensywne prace badawcze w wielu ośrodkach naukowych.

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie stanu obecnej wiedzy na temat tworzenia oraz metod usuwania NO_x w ramach technologii *oxy-fuel*. Dodatkowo zostaną zaprezentowane kierunki oraz możliwości dalszych badań, mających na celu zwiększenie sprawności procesu usuwania tlenków azotu z procesów spalania w tlenie.

W literaturze zagranicznej można wskazać na kilka obszernych publikacji przeglądowych [1, 5-6] dotyczących spalania tlenowego (również w aspekcie emisji tlenków azotu). Liczba pojawiających się publikacji świadczy o ogromnym zainteresowaniu i dynamice rozwoju technologii *oxy-fuel*. Chociaż problematyka emisji NO_x była już wcześniej podejmowana [7-8], przedstawiony artykuł uzupełnia niedobór tego typu pozycji w polskim piśmiennictwie. Szczególny nacisk położono na omówienie i porównanie głównych czynników determinujących tworzenie i redukcję tlenków azotu w warunkach spalania w tlenie i powietrzu.

Emisja NO_x w wyniku procesów spalania w tlenie

W literaturze [1,5-6] podkreśla się znaczenie technologii spalania w tlenie w celu obniżenia emisji NO_x. Trzeba jednakże zaznaczyć, iż obniżenie emisji oznacza niższe wartości wyrażone w mgNO_x/MJ, czyli ilości zawartych NO_x w spalinach (przeliczone na określoną zawartość tlenu, zwykle 6%) odniesione do ilości energii chemicznej paliwa. Natomiast udziały (wyrażone np. w ppmv) tlenków azotu w spalinach pochodzących z procesu

¹⁾ jlasek@ichpw.zabrze.pl

²⁾ Praca naukowa współfinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, jako Projekt Strategiczny PS/E/2/66420/10 „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂”. Autor wyraża podziękowania za dofinansowanie podjętych badań w ramach wymienionego projektu.

oxy-fuel są zazwyczaj wyższe w porównaniu ze spalaniem w powietrzu. W zależności od przyjętych warunków i zastosowania pierwotnych metod eliminacji NO_x , udział tych gazów mieści się w zakresie 200-5000 ppm [1,10]. Badania przeprowadzono głównie na stanowiskach o skali laboratoryjnej (laminarne reaktory przepływowe (*laminar flow reactors*), pionowe reaktory strumieniowe (*entrained-flow reactors*), palniki wirowe, reaktory fluidalne [1,11-12]), ale coraz częściej można znaleźć informacje dotyczące obiektów póltechnicznej, pilotowej skali [1,13-15]. Próbuje się również szacować emisje z planowanych w budowie komercyjnych jednostek dużej skali [5].

Czynniki wpływające na tworzenie i eliminację tlenków azotu w procesie spalania w tlenie

Podczas spalania tlenki azotu mogą tworzyć się w wyniku [6]:

- utleniania azotu zawartego w powietrzu bądź utleniaczu,
- utleniania azotu zawartego w paliwie (ang. *N-fuel*).

Wyróżnia się dwie podstawowe grupy mechanizmów tworzenia się tlenków azotu:

- mechanizmy termiczne,
- mechanizmy płomieniowe.

Mechanizmy termiczne obejmują tzw. klasyczny mechanizm Zeldowicza wraz z jego uzupełnieniami, które uwypuklają rolę podtlenku azotu (N_2O) w tworzeniu termicznych NO [9-11].

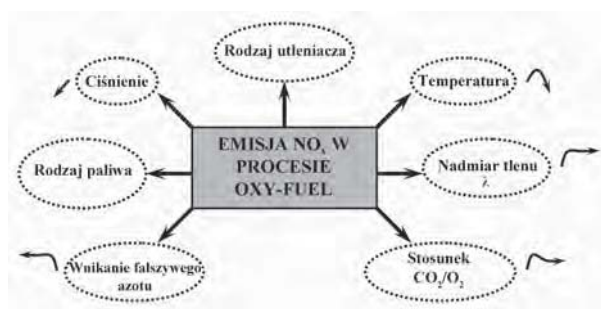
Mechanizmy płomieniowe stanowią rozbudowane układy reakcji. W literaturze można znaleźć kilka propozycji mechanizmów płomieniowych (reakcje homogeniczne), w których akcentuje się dominującą rolę poszczególnej reakcji lub pewnej grupy reakcji. Przykłady mechanizmów płomieniowych to: mechanizm Fenimorego (tzw. szybki, ang. *prompt*) [7], mechanizm NNH [13], mechanizm z udziałem N_2O [8], uproszczony mechanizm z udziałem NCN [9] i inne. Tlenki azotu mogą powstawać na różnych etapach procesu spalania (np. podczas odgazowania w przypadku spalania węgla kamiennego).

Należy zaznaczyć, iż przedstawione pojęcia (źródła azotu oraz mechanizmy: termiczny i płomieniowy) nie są równoważne, jak to niekiedy jest niewłaściwie interpretowane. Pierwsze dwa terminy wskazują na pochodzenie azotu wprowadzanego do komory reakcyjnej, drugie opisują mechanizmy tworzenia NO . Przykładowo, podczas spalania czystego metanu w powietrzu tlenki azotu tworzone są w wyniku oddziaływania dwóch wymienionych mechanizmów: termicznego i płomieniowego, chociaż azot jest jedynie doprowadzany z powietrzem. Natomiast podczas spalania węgla kamiennego, w którym występuje azot zawarty w paliwie, tlenki azotu tworzą się zarówno wg mechanizmu termicznego i płomieniowego. Równocześnie można stwierdzić, iż wydzielają się tzw. paliwowe tlenki azotu oraz te, które powstały w wyniku utleniania z azotem zawartym w powietrzu.

Atmosfery spalinowe tworzące się podczas spalania paliw w tlenie znacząco różnią się od tych, które obserwuje się w przypadku spalania w powietrzu. Zasadniczą różnicą są wysokie koncentracje CO_2 oraz H_2O przy blisko zerowej zawartości azotu cząsteczkowego. Różnice te powodują zmianę ilości tworzących NO_x przy zbliżonych warunkach ciepłno-przepływowych. Obecnie prowadzi się intensywne badania nad szczegółowym

poznaniem mechanizmów tworzenia się NO_x w procesie spalania tlenowego wraz z weryfikacją stałych kinetycznych charakterystycznych reakcji [16-18].

Oddziaływanie elementarnych mechanizmów tworzenia NO_x jest uzależnione od panujących warunków. Możliwe jest przyjęcie różnych kryteriów podziału czynników determinujących tworzenie i eliminację NO_x . W niniejszym artykule zdecydowano się na wyszczególnienie czynników procesowych, które przedstawiono schematycznie na rysunku 1. Przy niektórych parametrach zaznaczono schematycznie oddziaływanie na emisję NO_x , które zostanie szczegółowo omówione w dalszej części artykułu. Strzałki na zewnętrznych stronach pola danego czynnika oznaczają tendencję emisji NO_x przy wzroście wartości tego czynnika.



Rys. 1. Wpływ głównych parametrów na tworzenie i redukcję tlenków azotu podczas spalania tlenowego

Rodzaj utleniacza

Zamiana rodzaju utleniacza z powietrza na mieszanke CO_2/O_2 jest istotą procesu *oxy-fuel*, aczkolwiek dopuszcza się w pewnych sytuacjach zastosowanie powietrza w instalacjach projektowanych na spalanie w tlenie. W literaturze zaproponowano koncepcję „elastycznego spalania” (*Flexi-Burn*) [28-29] polegającą na płynnym przejściu ze spalania w powietrzu na spalanie tlenowe (i odwrotnie) w czasie rzeczywistym. Metoda *Flexi-Burn* pozwala na uniknięcie postojów pracy w przypadku unieruchomienia pracy jednostki dostarczającej tlen (*Air Separation Unit, ASU*) lub konserwacji bądź awarii instalacji sekwestracji CO_2 . Dlatego też porównanie emisji NO_x z procesów spalania w tlenie i powietrzu ma duże znaczenie.

Temperatura

Wpływ temperatury na redukcję i tworzenie NO podczas oxy-spalania nie jest jednoznaczny. W pewnych warunkach wzrost temperatury powoduje zwiększenie szybkości utleniania azotu zawartego w paliwie (względnie karbonizacji) (*N-fuel, N-char*), co pociąga za sobą wzrost emisji NO_x . Istnieje jednak pewien zakres warunków, w których podwyższenie temperatury może prowadzić do intensyfikacji destrukcji NO . W literaturze [5, 9] podkreśla się rolę odwróconego mechanizmu Zeldowicza (reakcje (1)-(3)), który opisuje powstawanie tzw. termicznych tlenków azotu. Należy zaznaczyć, iż obecnie postulowane jest kryterium, wg którego dana reakcja może być zaklasyfikowana do mechanizmu termicznego, jeżeli przebiega w układzie „azot + tlen + ciepło”. Reakcja (3), choć

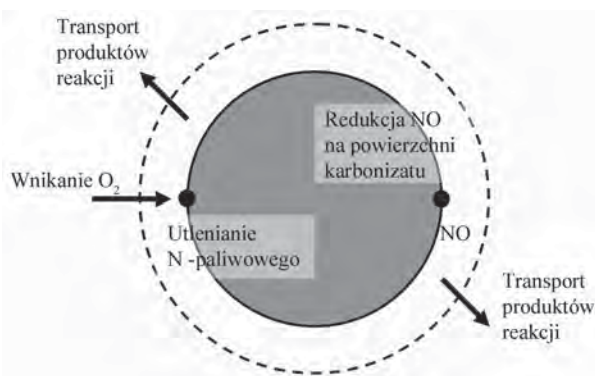
zaproponowana pierwotnie przez Zeldowicza, nie odpowiada temu kryterium [6]. O szybkości tworzenia się NO decyduje najwolniejsza reakcja (1):



W warunkach spalania w powietrzu podwyższenie temperatury powoduje wzrost szybkości tworzenia NO. W warunkach spalania tlenowego, przy zachowaniu wysokiej czystości tlenu (brak azotu), skutecznej eliminacji wnikania powietrza do komory spalania oraz odpowiednio długiego czasu przebywania reagentów w wysokotemperaturowej strefie reakcji, może wystąpić redukcja NO ze względu na specyficzny charakter warunków równowagowych (niskie stężenie azotu cząsteczkowego w strefie reakcji). Stężenie równowagowe NO wzrasta wraz z temperaturą, dlatego jej podwyższenie sprzyja redukcji NO przy założonych warunkach. Reakcje Zeldowicza przebiegają w tym przypadku w kierunku z prawej do lewej strony równania. Przedstawiony mechanizm może przyczynić się do intensyfikacji redukcji NO, jednakże w warunkach rzeczywistych kluczową rolę odgrywa raczej znaczenie ograniczenia termicznego tworzenia NO niż jego redukcję w odwróconych reakcjach Zeldowicza.

Uprzywilejowane warunki równowagowe nie dają gwarancji pełnego wykorzystania zjawiska z powodu ograniczonej szybkości reakcji i stosunkowo krótkiego czasu przebywania reagentów w wysokotemperaturowej strefie reakcji. W tych warunkach nie dochodzi jednakże do tworzenia się NO w wyniku utleniania azotu zawartego w powietrzu, co jest niewątpliwą zaletą procesu spalania w tlenie. Szacuje się, iż podczas spalania węgla w powietrzu udział mechanizmu termicznego w całościowy wkład emisji tlenków azotu wynosi do 20% [1, 10].

Istnieje możliwość intensyfikacji redukcji NO na powierzchni karbonizatu przy wzroście temperatury. Ustalając się wartość *netto* tlenków azotu powstających z konwersji azotu zawartego w paliwie jest uwarunkowana dwoma przeciwstawnymi tendencjami [1]: utleniania N-paliwowego oraz redukcji NO na powierzchni karbonizatu. Szybkości obu procesów wzrastają wraz z temperaturą, jednakże szybkość utleniania N-paliwowego uzależniona jest również od transportu tlenu z atmosfery otaczającej cząstkę paliwa do jej powierzchni poprzez zewnętrzną warstwę przyścienną, co schematycznie przedstawiono na rysunku 2.

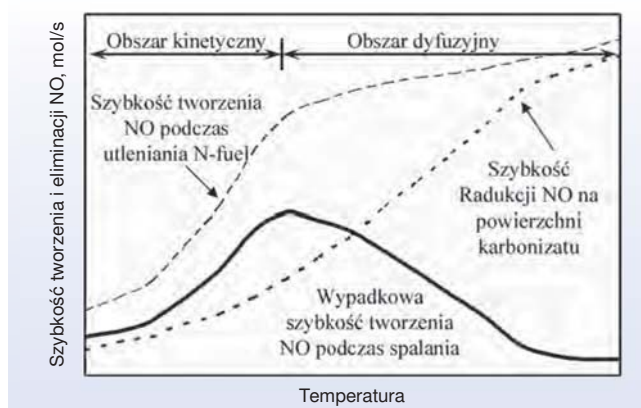


Rys. 2. Model konwersji azotu w warunkach spalania węgla w tlenie

W pewnych warunkach szybkość procesu utleniania azotu zawartego w paliwie przechodzi z obszaru kinetycznego w dyfuzyjny. Oznacza to, iż o całkowitej szybkości procesu nie decydują reakcje powierzchniowe, ale szybkość wnikania tlenu. W przeciwieństwie do tego przypadku, szybkość redukcji NO na powierzchni karbonizatu, której ogólne równanie można zapisać jako:



nie jest uzależniona od wnikania tlenu do zewnętrznej powierzchni cząstki paliwa. Zatem w pewnych warunkach szybkość redukcji NO wg reakcji (4) będzie intensywniej wzrastać wraz z temperaturą niż szybkość utleniania azotu zawartego w paliwie. W rezultacie, ustalająca się ilość tlenków azotu powstających w procesie spalania zmniejszy się, co schematycznie przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Wpływ temperatury oraz procesów cząstkowych zachodzących na powierzchni karbonizatu na ogólną szybkość tworzenia się NO podczas spalania węgla w tlenie

Przedstawiony scenariusz redukcji tlenku azotu został potwierdzony eksperymentalnie [11]. W cytowanych badaniach szybkość konwersji N-paliwowego do NO wzrastała wraz z temperaturą, aż do momentu, w którym proces zaczął być kontrolowany dyfuzją tlenu przez warstwę przyścienną, otaczającą cząstkę paliwa. Dalszy wzrost temperatury powodował obniżenie szybkości utleniania N-paliwowego do NO. Dodatkowo, Lin i inni [12] zaobserwowali, iż wzrost ciśnienia spowodował znaczną intensyfikację redukcji NO na powierzchni karbonizatu przy jednoczesnym „przejściu procesu” do obszaru dyfuzyjnego. Grupa badaczy wykorzystwała mieszanki tlenu o udziałach 5-21% w azocie; zakresy temperatury i ciśnienia wynosiły odpowiednio 700-900°C i 0,1-1,6 MPa.

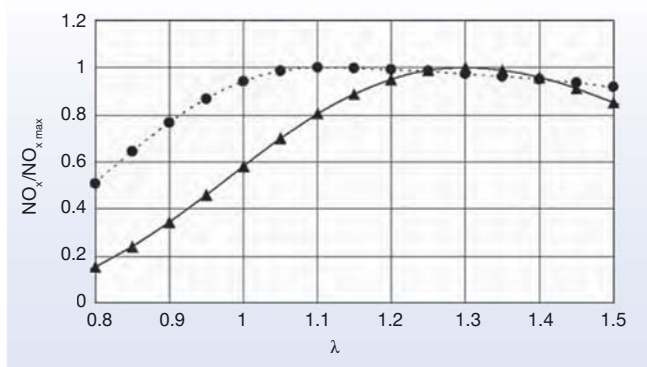
Podwyższenie temperatury oraz zastosowanie cząstek paliwa o większych rozmiarach spowodowało omawiane wyżej przejście procesu spalania z obszaru kinetycznego do dyfuzyjnego, natomiast wzrost ciśnienia przyczynił się do wydłużenia czasu przebywania tlenków azotu w obrębie cząstki paliwa i w konsekwencji wyższą redukcję NO_x w reakcjach na powierzchni karbonizatu. Mechanizm przedstawionego procesu (rys. 2 i 3) określono na podstawie rozważań teoretycznych dla oxy-spalania; należy potwierdzić go poprzez obliczenia modelowe i badania eksperymentalne. Technologią, w której redukcja NO na powierzchni karbonizatu może odgrywać znaczącą rolę jest spalanie z wykorzystaniem warstwy fluidalnej.

Nadmiar tlenu (λ)

Liczba nadmiaru utleniacza do spalania λ wpływa znacząco na tworzenie i redukcję NO. W procesie spalania w powietrzu wykorzystuje się często dokładną kontrolę liczby λ , jako metodę samą w sobie pomocną dla obniżenia emisji NO_x. Dysponując odpowiednim układem regulacji zaworów, pozwalających na dokładną nastawę strumieni substratów, można uzyskać obniżenie emisji NO_x bez praktycznie żadnej dodatkowej ingerencji w infrastrukturę układu spalania. Na podstawie analizy wyników badań płomieni pochodzących ze spalania gazu ziemnego Tomeczek [13] zaproponował równanie pozwalające ocenić wpływ nadmiaru powietrza λ na emisję tlenków azotu.

$$\frac{NO_x(\lambda)}{NO_{x,max}} = \exp\left(\frac{-K(\lambda - \lambda_{max})^2}{\lambda}\right) \quad (5)$$

Liczba K jest zależna od panujących warunków: K = 6 dla $\lambda < \lambda_{max}$, K = 0,5 lub 0,8 dla $\lambda > \lambda_{max}$. Wartości λ_{max} , przy których obserwuje się najwyższą emisję NO_{x,max}, są funkcją temperatury podgrzewania powietrza do spalania. Przy zastosowaniu powietrza bez podgrzania $\lambda_{max}=1,1$, przy podgrzaniu powietrza do 1000°C $\lambda_{max}=1,3$. Porównanie stosunku NO_x(λ)/NO_{x,max} dla dwóch temperatur przedstawiono na rysunku 4. Jak wynika z przedstawionych obliczeń na rysunku 4, dokładna kontrola liczby λ do poziomu 1,05 pozwala na ograniczenie emisji NO_x do 30% w stosunku do maksymalnych wartości obserwowanych dla danych warunków.



Rys. 4. Wpływ nadmiaru powietrza do spalania λ na emisję tlenków azotu podczas spalania gazu ziemnego. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem równania (5)[13] dla dwóch temperatur powietrza do spalania $T = 25^\circ C$ ($\lambda_{max} \approx 1,1$) - ●- - oraz $T = 1000^\circ C$ ($\lambda_{max} \approx 1,3$) - ▲ -

Nadmiar utleniacza (kontrola λ) odgrywa także kluczową rolę w technologiach stopniowania powietrza i paliwa stosowanych w celu obniżenia emisji NO_x (reburning, dysze OFA, palniki niskoemisyjne i inne).

W warunkach spalania tlenowego zaobserwowano liniowy wzrost emisji i koncentracji NO w zakresie λ 0,9-1,4 [1,14]. Dodatkowo, charakter tych zależności był uwarunkowany temperaturą oraz udziałem CO₂ i O₂ w utleniaczu. Największe różnice w udziałach NO_x mierzonych na wylocie pionowego reaktora strumieniowego (*entrained-flow reactor*), zasilanego pyłem węglowym obserwowano przy temperaturze 1300°C i udziałach

CO₂ = 20%obj. oraz O₂ = 80%obj. W tych warunkach, dla $\lambda=0,5$ i $\lambda=1,3$ udziały NO_x wynosiły odpowiednio około 1000 ppm oraz około 5000 ppm. Wpływ λ na emisję NO_x badano zarówno dla paliw stałych (węgli) [10, 32-33], jak i gazowych (metan) [15-16].

Udziały O₂ i CO₂ w mieszance utleniającej

Obecność CO₂ oddziałuje na tworzenie i redukcję tlenków azotu. Stosunek CO₂/O₂ nie jest tożsamy z wartością liczby nadmiaru tlenu λ , choć parametry te mogą wzajemnie na siebie oddziaływać. Udziały O₂ i CO₂ traktowane są także w badaniach jako parametry pozwalające zamodelować stopień recyrkulacji spalin w rzeczywistych warunkach spalania tlenowego.

Badania eksperymentalne wykazały, iż spalanie w atmosferach bogatych w CO₂ prowadzi do znacznego podwyższenia koncentracji CO w spalinach, mimo występowania współczynnika nadmiaru tlenu $\lambda > 1$. Tłumaczy się to [1, 17-18] występowaniem reakcji Boudouarda:



reakcji z udziałem rodnika wodorowego [5, 35]



oraz dysocjacji CO₂ w warunkach jego wysokiego ciśnienia cząstkowego i wysokiej temperatury wg silnie endotermicznej reakcji (8)[1, 36]



Efektom opisanych reakcji było zaobserwowanie przez Glarborga i Bentzena [19] znacznie podwyższonych udziałów CO podczas spalania metanu w warunkach wysokich koncentracji CO₂ mimo utrzymania nadmiaru tlenu powyżej jedności (uboga mieszanka).

Zwiększony udział tlenu węgla sprzyja redukcji NO_x, jednakże w reakcji (7) powstające rodniki OH mogą zintensyfikować powstawanie NO [5, 24]. O tym, które reakcje (redukcyjne bądź sprzyjające tworzeniu się NO) dominują, decydują warunki panujące w strefie reakcyjnej. Hu i inni [14] zaobserwowali pewne ekstremum emisji NO_x w zależności od udziału CO₂. Najwyższe emisje obserwowano (przy zachowaniu innych warunków na zbliżonym poziomie) przy 50-procentowym udziale CO₂ w utleniaczu. Charakter tych zależności jest również uwarunkowany wartością λ . Mendiara i Glarborg [15-16] podali, iż obecność CO₂ sprzyja tworzeniu się NO podczas odgazowania w warunkach bogatej mieszanki (podstechiometrycznej), natomiast podczas spalania z nadmiarem tlenu CO₂ ostabiło tworzenie się NO. Eksperymenty wykonano w laminarnym reaktorze przepływowym. Spalonym paliwem był metan domieszkowany gazami NH₃ lub NO. Celem domieszkowania było modelowanie warunków panujących podczas odgazowania.

Wnikanie fałszywego azotu

Obecność azotu w atmosferze spalin wpływa niekorzystnie na emisję NO_x ze względu na możliwość powstawania tlenków azotu na skutek utleniania N₂. Ilość azotu obecnego w komorze spalania jest uwarunkowana głównie czystością tlenu,

produkowanego w jednostce separacji powietrza (ASU) oraz wnikaniem fałszywego powietrza do komory spalania. Seepana i Jayanti [20] wykazali poprzez obliczenia modelowe, iż „zanieczyszczenie” mieszanki palnej azotem powoduje nieproporcjonalny wzrost udziału NO w spalinach. Największe przyrosty powstających NO obserwowano w zakresie 0-10% wag. N₂. Obliczenia numeryczne wykonano dla warunków podwyższonego ciśnienia (1-30 atm) i spalania metanu. Wpływ „zanieczyszczenia” tlenu azotem na emisję NO_x badano także podczas spalania węgla kamiennego. Udział azotu w „zaczynionym” tym gazem utleniaczu wynosił 10%obj. Różnice pomiędzy emisjami podczas spalania w czystym i „zanieczyszczonym” tlenie wynosiły 5-20% [1].

Rodzaj paliwa

Parametrami paliwa, które szczególnie mogą wpłynąć na ilość tworzących się tlenków azotu są jego rodzaj (np. węgle, biomasę), zawartość azotu oraz zawartość części lotnych. Wpływ właściwości paliwa na konwersję NO_x w warunkach oxy-spalania nie został jak dotąd dostatecznie poznany. W szczególności dotyczy to paliw stałych. Przeprowadzone badania wskazują na występowanie pewnych rozbieżności otrzymanych wyników. Powodem tych niejasności jest podwyższona wrażliwość reakcji tworzenia NO_x na zmiany temperatury podczas spalania karbonizatu w atmosferach charakterystycznych dla spalania tlenowego. Temperatura panująca na powierzchni karbonizatu jest dość silnie uzależniona od składu atmosfery gazowej (w szczególności udziału tlenu), co znacznie utrudnia analizy. Przypuszcza się, iż parametrem paliwa, który bezpośrednio wpływa na zwiększenie emisji NO_x jest wzrost reakcyjności karbonizatu [1]. Stąd też prowadzi się badania porównawcze tej cechy w atmosferach N₂/O₂ oraz CO₂/O₂ [21].

Oddziaływanie rodzaju paliwa na emisję NO_x badano w różnych aspektach, w powiązaniu z innymi parametrami, jak przykładowo recyrkulacja spalin [22-23] czy nadmiar tlenu do spalania [24]. Dane literaturowe [10] wskazują ponadto, iż współspalanie węgla z biomasą (trociną) prowadziło do obniżenia emisji tlenków azotu w procesie spalania tlenowego.

Ciśnienie

Wpływ ciśnienia na tworzenie i redukcję NO_x w warunkach oxy-spalania nie jest w pełni rozpoznany. Zazwyczaj badania przeprowadzano w modelowych atmosferach gazowych, charakterystycznych dla spalania w powietrzu. Jedynie Seepana i Jayanti [20] przeprowadzili obliczenia modelowe, których celem było określenie wpływu ciśnienia na emisję NO, stabilność płomienia, temperaturę oraz koncentracje pozostałych produktów spalania metanu w atmosferze typowej dla procesu oxy-fuel (20 lub 23,3 %wag. O₂ w CO₂ „zanieczyszczonym” azotem N₂ o udziale 1 %wag.).

Wyniki obliczeń wskazują, iż w pewnych, uprzywilejowanych warunkach, podwyższenie ciśnienia spowodowało ponad dwukrotne obniżenie koncentracji NO. Dodatkowo wzrost ciśnienia wskazywał na polepszenie stabilności płomienia w warunkach obniżonych koncentracji tlenu w mieszance palnej. Badacze, przeprowadzając dyskusję literaturową, wskazali na niedobór publikacji obejmujących tworzenie i destrukcję tlenków azotu w warunkach ciśnieniowego spalania w tlenie.

Zaobserwowano, iż wzrost ciśnienia całkowitego, panującego w reaktorze nie powoduje znaczących zmian szybkości tworzenia NO, ale intensyfikuje redukcję tego gazu na powierzchni karbonizatu [25-26]. Szybkość redukcji NO (równanie (4)) jest liniową funkcją ciśnienia, której postać przedstawia równanie (9).

$$\frac{dn_{NO}}{dt} = -k_{NO} n_C \eta_{NO} p_{NO} \quad (9)$$

k_{NO} = (Pa·s)⁻¹ to stała szybkości, zależna od temperatury i niezależna od ciśnienia,

n_C – liczba moli węgla zawartych w próbce,

η_{NO} – efektywny współczynnik wyrażony jako ułamek objętości próbki, która bierze udział w reakcji,

p_{NO} – parcjalne ciśnienie NO w reaktorze.

Ponieważ badania zostały przeprowadzone w atmosferze modelowej 100 ppm NO/He nie jest do końca jasne, jaki wpływ na przebieg reakcji (4) będą miały gazy obecne w atmosferach spalin pochodzących z procesu spalania tlenowego. Uwaga ta dotyczy w szczególności CO₂, mającego duży wpływ na powstawanie CO w atmosferze reakcyjnej, które z kolei determinuje szybkość redukcji NO, jak wynika z analizy równania (4). Dodatkowo zaobserwowano, iż wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie udziału N₂O powstających podczas spalania [27].

Aho i inni [28] badali wpływ ciśnienia na tworzenie się tlenków azotu (NO, NO₂, N₂O) podczas spalania węgla w mieszankach tlenu i azotu o różnych udziałach objętościowych. Eksperymenty były przeprowadzone w reaktorze przepływowym, w warunkach temperatury 800-1300°C i ciśnieniu 1-20 barów. W konkluzji badacze stwierdzili, iż wzrost ciśnienia wpłynął na ilości tworzących się tlenków azotu. Zaobserwowano obniżenie koncentracji NO i N₂O oraz jej wzrost w odniesieniu do NO₂. Podwyższenie temperatury spowodowało obniżenie emisji ostatniego z wymienionych tlenków.

Przeprowadzona analiza porównawcza wyników eksperymentalnych i obliczeń modelowych wykazała duże rozbieżności, co skłoniło do prowadzenia dalszych badań. Wspomniani badacze stwierdzili, iż zastosowanie ciśnieniowego procesu spalania przyczyni się do obniżenia emisji tlenków azotu, przy założeniu, że proces będzie prowadzony przy niewielkim nadmiarze tlenu potrzebnego do całkowitego i zupełnego spalania, a także przy ograniczeniu termicznego tworzenia się NO. Ostatnia uwaga może być łatwo spełniona przy zastosowaniu procesu spalania tlenowego. Lu [29] badał emisję tlenków azotu w ciśnieniowym reaktorze fluidalnym, w którym utleniaczem było powietrze. Eksperymenty zostały przeprowadzone dla dziesięciu rodzajów paliw (węgli, torfów oraz koksu) w temperaturze 850°C i ciśnieniu do 11 barów. Wzrost ciśnienia spowodował obniżenie emisji NO przy jednoczesnym wzroście NO₂. Hämäläinen i Aho [30] zaobserwowali znaczące podwyższenie koncentracji N₂O oraz NO₂ podczas ciśnieniowego spalania w powietrzu.

Metody usuwania NO_x z procesów spalania tlenowego

Metody eliminacji tlenków azotu stosowane w przypadku spalania w powietrzu mogą być z powodzeniem wykorzystane w technologii spalania tlenowego. Dotyczy to zarówno pierwotnych jak i wtórnych metod usuwania NO_x. Normann i inni [17]

Porównanie metod usuwania NO_x planowanych w procesie spalania tlenowego [17]

Metoda	Zalety	Wady	Skuteczność
Metody pierwotne			
Stopniowanie paliwa (<i>reburning</i>)	opanowana technologia	zużycie dodatkowego paliwa, korozja wysokotemperaturowa	60% ^a
Stopniowanie utleniacza (<i>staging</i>)	opanowana technologia	obniżenie sprawności spalania, korozja wysokotemperaturowa	40% ^a
Palniki niskoemisyjne	opanowana technologia	obniżenie sprawności spalania, korozja wysokotemperaturowa	60% ^a
Recykulacja spalin	zawarta w technologii spalania tlenowego		65% ^b
Redukcja wysokotemperaturowa	podwyższenie sprawności spalania, uzyskanie zwartej i małej komory spalania	topienie popiołu, konieczność niskiego udziału N ₂ , korozja niskotemperaturowa	90% ^c
Metody wtórne			
Selektywna redukcja katalityczna (SCR)	opanowana technologia	konieczność zastosowania katalizatora i amoniaku (wycieki), dodatkowa instalacja	95% ^a
Selektywna redukcja niekatalityczna	opanowana technologia	Konieczność zastosowania amoniaku i jego wycieki	50% ^a
Absorpcja	równoczesne usuwanie SO ₂ , umiejscowione w części wysokociśnieniowej	dodatkowa instalacja, odpady (słaby kwas azotowy)	90% ^c
Współ-składowanie	zawarte w technologii spalania tlenowego	zanieczyszczenie CO ₂ poprzez NO ₂	95% ^c
Destylacja	równoczesne usuwanie SO ₂ , umiejscowione w części wysokociśnieniowej	zużycie energii, dodatkowa instalacja, odpady (ciekły NO _x)	95% ^c

^a oparte na eksperymentach przeprowadzanych dla spalania w powietrzu

^b oparte na eksperymentach przeprowadzanych w warunkach spalania w tlenie

^c oparte na modelowaniu procesu spalania w tlenie

przeprowadzili analizę porównawczą tych metod, którą przedstawiono w tabeli 1. Zarówno szansą jak i zagrożeniem jest występowanie podwyższonej temperatury podczas spalania tlenowego w porównaniu ze spalaniem w powietrzu. Z jednej strony zauważalne są korzyści wynikające z zwiększenia szybkości usuwania NO, z drugiej strony są problemy technologiczne pojawiające się wraz z podwyższeniem temperatury, jak zużłowanie czy korozja elementów umiejscowionych w komorze spalania.

Powszechnie [31] uważa się, iż wzrost ciśnienia sprzyja zwiększeniu szybkości konwersji NO do NO₂, dlatego w literaturze [17, 32] uwypukla się możliwość absorpcyjnego usuwania jednocześnie NO₂ i SO₂ w ciśnieniowym procesie *oxy-fuel*. Niestety, równoczesny wzrost temperatury powoduje przesunięcie warunków równowagowych w kierunku niższych udziałów NO₂. Innymi słowy, wzrost temperatury może spowodować ograniczenie ilości NO₂, które można otrzymać w wyniku reakcji pomiędzy NO i O₂ w danych warunkach. Może być to częściowo skompensowane poprzez wychłodzenie spalin przy zachowaniu podwyższonego ciśnienia. Przedstawiony problem stawia pewne ograniczenia w zastosowaniu absorpcyjnej metody usuwania NO_x (utleniania NO do NO₂ i transformację w kierunku HNO₃), ale jej nie wyklucza.

Aktualne problemy badawcze

Doskonalenie metody spalania w tlenie obejmuje szereg aspektów badawczych (w tym dotyczących zagadnienia NO_x), które podejmowane są przez różne ośrodki naukowe na świecie. Zestawienie głównych jednostek zagranicznych oraz stanowisk eksperymentalnych, jakimi dysponują można znaleźć w publikacji Toftegaard i innych [1].

Demonstracja procesu spalania tlenowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego i ciśnienia podwyższonego jest jednym z elementów programu badawczego realizowanego przez

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, członka konsorcjum jednostek naukowych, badawczych i przemysłowych, stworzonego w celu realizacji *Projektu Strategicznego „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂”* [33]. Wybrane zadania badawcze podejmowane przez konsorcjum wraz z wyszczególnieniem jej członków przedstawia tabela 2.

Zagadnienia, które zostały podjęte można zaklasyfikować do dwóch głównych grup, które obejmują następujące cele:

- zwiększenie sprawności konwersji energii w procesie spalania tlenowego,
- zmniejszenie emisji szkodliwych substancji do możliwie najniższego poziomu.

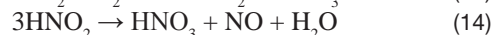
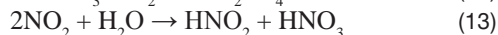
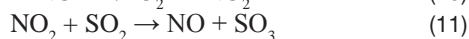
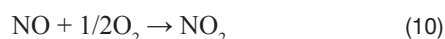
W ramach pierwszej grupy zostają podjęte badania zarówno eksperymentalne (na stanowiskach o skali laboratoryjnej i pilotowej) jak i modelowe (modelowanie matematyczne, obliczenia numeryczne, analizy systemowe), dotyczące ściśle spalania w tlenie jak i procesów pomocniczych (produkcja tlenu, sekwestracja CO₂ i inne), które pozwolą na udoskonalenie technologii *oxy-fuel*. Szczególny nacisk zostanie położony na wysokociśnieniowe spalanie w warunkach cyrkulującej warstwy fluidalnej.

W ramach drugiej grupy przeprowadza się analizę emisji głównych zanieczyszczeń (SO₂, NO_x, CO₂ i innych) wraz z doskonaleniem metod ich eliminacji. Kompleksowa analiza problemu, obejmująca wszystkie etapy procesu (od przygotowania paliw i etapu projektowania do testów na stanowiskach różnej skali i analizę systemową), pozwoli na stworzenie wysokosprawnych metod usuwania zanieczyszczeń przy jednoczesnych optymalnych kosztach jednostkowych. W ramach zagadnień dotyczących NO_x przewidziana jest seria badań, których celem jest opracowanie skutecznej metody usuwania tlenków azotu w ramach ciśnieniowego spalania w tlenie z wykorzystaniem warstwy fluidalnej. Należy zaznaczyć, iż prowadzone procesy

Skład konsorcjum oraz główne zadania badawcze dotyczące doskonalenia technologii spalania w tlenie, w warunkach podwyższonego ciśnienia [33]

Członkowie konsorcjum	Zadania
<p>Politechnika Częstochowska (Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska), Politechnika Śląska (Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice) Politechnika Wrocławska (Wydział Mechaniczno-Energetyczny) Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla (Zabrze) Instytut Energetyki (Zakład Procesów Ciepłych, Warszawa) EUROL Innovative Technology Solutions Sp. z o.o. (Gliwice) Południowy Koncern Energetyczny S.A. (Katowice) PGE Elektrownia Turów S.A. (Bogatynia) Foster Wheeler Energia Polska Sp. z o.o. (Warszawa)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • badania kinetyki i mechanizmu oxy-spalania węgla, • badania technologiczne operacji i procesów jednostkowych, • badania technologiczne oxy-spalania w skali pilotowej, • badania usuwania CO₂ ze strumienia gazów, • symulacje numeryczne oraz analizy systemowe oxy-spalania, • produkcja tlenu na potrzeby oxy-spalania węgla, • wstępna analiza wykonalności instalacji demonstracyjnej, • koordynacja i rozpowszechnienie wyników projektu

usuwania tlenków azotu znacząco oddziałują także na usuwanie tlenków siarki z procesów spalania w tlenie. Tlenek azotu (NO) może bowiem odgrywać rolę katalizatora w procesie usuwania SO_x wg reakcji [34]:



Metoda jednoczesnego usuwania NO_x i SO_x doczekała się zgłoszenia patentowego [50]. Jednoczesne usuwanie tych gazów wymagają ustalenia koncentracji NO_x na odpowiednim, optymalnym poziomie. Zbyt niskie udziały tlenków azotu powodują obniżenie skuteczności eliminacji SO_x [35]. Należy zatem ostrożnie rozważyć zakres stosowania pierwotnych metod usuwania tlenków azotu, jeżeli planuje się zastosowanie równoczesnego ograniczenia emisji NO_x i SO_x. Dokładne poznanie procesów tworzenia i eliminacji tlenków azotu podczas ciśnieniowego spalania z wykorzystaniem warstwy fluidalnej pozwoli na wypracowanie skutecznej metody kompleksowego oddziaływania na główne zanieczyszczenia gazowe, a w szczególności SO_x i NO_x.

Podsumowanie

Technologia spalania w tlenie jest metodą pozwalającą na wysokosprawną konwersję energii przy jednocześnie zmniejszonej emisji zanieczyszczeń w stosunku do tradycyjnego spalania w powietrzu. Zagadnienia związane z tworzeniem i usuwaniem NO_x w procesie spalania tlenowego są istotnym problemem badawczym, podejmowanym przez wiele ośrodków naukowych. Chociaż metoda ta pozwala na zmniejszenie emisji NO_x w stosunku do tradycyjnego sposobu spalania, nie budzi wątpliwości, iż ciągle istnieje możliwość jej doskonalenia. Szczególne możliwości kryje, jak się wydaje, spalanie tlenowe w warunkach podwyższonego ciśnienia z wykorzystaniem warstwy fluidalnej. Prowadzone obecnie przez wymienione konsorcjum badania mają na celu umożliwienie osiągnięcia technicznej gotowości do demonstracji w skali przemysłowej koncepcji bloku energetycznego ze spalaniem tlenowym zintegrowanego z układem sekwestracji CO₂ (CCS).

LITERATURA

- [1] Toftegaard, M.B., et al., *Oxy-fuel combustion of solid fuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2010. 36(5): p. 581-625
- [2] *II POSITION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT*, in *EP-PE_TC2-COD(2007)0286*, T.E.P.a.C.o.i. emissions, Editor. 2010. p. 1-348
- [3] Liszka, M. and A. Ziebig, *Coal-fired oxy-fuel power unit - Process and system analysis*. Energy, 2010. 35(2): p. 943-951.
- [4] Hong, J., et al., *Performance of the pressurized oxy-fuel combustion power cycle with increasing operating pressures*, in *The 34th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*. 2009: Clearwater, Florida, USA
- [5] McDonald, D., et al., *B&W and Air Liquide's 100 MWe Oxy-fuel Demonstration Program*, in *The 34th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*. 2009: Clearwater, Florida, USA
- [6] Gradoń, B., *Rola podtlenu azotu w modelowaniu emisji NO z procesów spalania paliw gazowych w piecach wysokotemperaturowych*. Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo, 2003. 67
- [7] Fenimore, C.P., *Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames*. Proceedings of the Combustion Institute, 1971: p. 373-380
- [8] Tomeczek, J. and B. Gradoń, *The role of N₂O and NNH in the formation of NO via HCN in hydrocarbon flames*. Combustion and Flame, 2003. 133(3): p. 311-322
- [9] Sutton, J.A. and J.W. Fleming, *Towards accurate kinetic modeling of prompt NO formation in hydrocarbon flames via the NCN pathway*. Combustion and Flame, 2008. 154(3): p. 630-636
- [10] Skeen, S.A., B.M. Kumfer, and R.L. Axelbaum, *The effects of cofiring biomass with PRB coal on NOx formation under air-fired and oxy-fuel conditions*, in *The 34th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*. 2009: Clearwater, Florida, USA
- [11] Glarborg, P., A.D. Jensen, and J.E. Johnsson, *Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems*. Progress in Energy and Combustion Science, 2003. 29(2): p. 89-113
- [12] Lin, S., Y. Suzuki, and H. Hatano, *Effect of Pressure on NOx Emission from Char Particle Combustion*. Energy & Fuels, 2002. 16(3): p. 634-639
- [13] Tomeczek, J., *Pierwotne sposoby obniżania emisji tlenków azotu z pieców przemysłowych opalanych gazem ziemnym*. Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 1994. 7: p. 235-238
- [14] Hu, Y., et al., *CO₂, NOx and SO₂ emissions from the combustion of coal with high oxygen concentration gases*. Fuel, 2000. 79(15): p. 1925-1932
- [15] Mendiara, T. and P. Glarborg, *Reburn Chemistry in Oxy-fuel Combustion of Methane*. Energy & Fuels, 2009. 23(7): p. 3565-3572

- [16] Mendiara, T. and P. Glarborg, *Ammonia chemistry in oxy-fuel combustion of methane*. Combustion and Flame, 2009. 156(10): p. 1937-1949
- [17] Normann, F., et al., *Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process*. Progress in Energy and Combustion Science, 2009. 35(5): p. 385-397
- [18] Toporov, D., et al., *Detailed investigation of a pulverized fuel swirl flame in CO₂/O₂ atmosphere*. Combustion and Flame, 2008. 155(4): p. 605-618
- [19] Glarborg, P. and L.L.B. Bentzen, *Chemical Effects of a High CO₂ Concentration in Oxy-Fuel Combustion of Methane*. Energy & Fuels, 2007. 22(1): p. 291-296
- [20] Seepana, S. and S. Jayanti, *Flame structure and NO generation in oxy-fuel combustion at high pressures*. Energy Conversion and Management, 2009. 50(4): p. 1116-1123
- [21] Rathnam, R.K., et al., *Differences in reactivity of pulverised coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions*. Fuel Processing Technology, 2009. 90(6): p. 797-802
- [22] Hu, Y.Q., N. Kobayashi, and M. Hasatani, *Effects of coal properties on recycled-NO_x reduction in coal combustion with O₂/recycled flue gas*. Energy Conversion and Management, 2003. 44(14): p. 2331-2340
- [23] Liu, H., R. Zailani, and B.M. Gibbs, *Pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures with NO_x recycle*. Fuel, 2005. 84(16): p. 2109-2115
- [24] Hu, Y.Q., N. Kobayashi, and M. Hasatani, *The reduction of recycled-NO_x in coal combustion with O₂/recycled flue gas under low recycling ratio*. Fuel, 2001. 80(13): p. 1851-1855
- [25] Croiset, E., et al., *Influence of pressure on the heterogeneous formation and destruction of nitrogen oxides during char combustion*. Combustion and Flame, 1998. 112(1-2): p. 33-44
- [26] Tomeczek, J. and S. Gil, *Influence of pressure on the rate of nitric oxide reduction by char*. Combustion and Flame, 2001. 126(1-2): p. 1602-1606
- [27] Gil, S., *Influence of Combustion Pressure on Fuel-N Conversion to NO, N₂O and N₂*. Karbo, 2002. 9: p. 272-275
- [28] Aho, M.J., et al., *The effects of pressure, oxygen partial pressure, and temperature on the formation of N₂O, NO, and NO₂ from pulverized coal*. Combustion and Flame, 1995. 102(3): p. 387-400
- [29] Lu, Y., *Laboratory Studies on Devolatilization and Char Oxidation under PFBC Conditions. 2. Fuel Nitrogen Conversion to Nitrogen Oxides*. Energy & Fuels, 1996. 10(2): p. 357-363
- [30] Hämäläinen, J.P. and M.J. Aho, *Conversion of fuel nitrogen through HCN and NH₃ to nitrogen oxides at elevated pressure*. Fuel, 1996. 75(12): p. 1377-1386
- [31] Tsukahara, H., T. Ishida, and M. Mayumi, *Gas-Phase Oxidation of Nitric Oxide: Chemical Kinetics and Rate Constant*. Nitric Oxide, 1999. 3(3): p. 191-198
- [32] Hong, J., et al., *Analysis of oxy-fuel combustion power cycle utilizing a pressurized coal combustor*. Energy, 2009. 34(9): p. 1332-1340
- [33] Projekt Strategiczny. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii: Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂”, <http://www.is.pcz.czest.pl/strategiczny/index.php>. 17.12.2010
- [34] Stanger, R. and T. Wall, *Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage*. Progress in Energy and Combustion Science, 2011. 37(1): p. 69-88
- [35] Murciano, L.T., V. White, and D. Chadwick, *Removal of SO_x and NO_x from oxyfuel derived CO₂*, in 1st OXYFUEL COMBUSTION CONFERENCE. 2009: Radisson Hotel, Cottbus, Germany

