

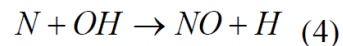
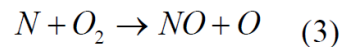
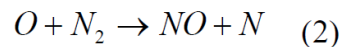
Sposoby tworzenia NO_x w procesach spalania

Powstawanie tlenków azotu w oczywisty sposób wymaga obecności tlenu i azotu. Azot zawarty w emitowanych z procesów spalania tlenkach azotu NO^x może pochodzić z powietrza wprowadzonego do komory spalania lub z azotu zawartego w paliwie.

- Wyróżnia się następujące sposoby tworzenia NO^x w procesach spalania:
- a). mechanizm termiczny powstawania NO według Zeldowicza - przez utlenienie azotu znajdującego się w otaczającej atmosferze,
- b). mechanizm szybkiego powstawania NO, tzw. "prompt" NO,
- c). mechanizm utleniania organicznych związków paliw kopalnych, zawierających w swoim składzie azot,
- d). mechanizm powstawania dwutlenku azotu NO²,
- e). mechanizm powstawania podtlenku azotu N²O.

Termiczne tlenki azotu

- Wzrostowi temperatury towarzyszy wzrost stężenia równowagowego NO. Szybkość tworzenia się tlenku azotu w wysokich temperaturach opisana jest reakcjami według Zeldowicza:



- Parametry związane z szybkością tych reakcji chemicznych zostały zmierzone w szerokim zakresie zmian temperatury. Szybkość powstawania NO jest kontrolowana przez reakcję 2 która jako wolniejsza decyduje o szybkości tego mechanizmu. Zakładając, że stężenie atomów tlenu może być obliczone w oparciu o stany równowagowe, maksymalną szybkość powstawania tlenku azotu NO można określić z zależności:

$$d[NO]/dt = 1,45 \cdot 10^{17} T^{-0,5} \exp[-69460/T] \cdot [O_2]_{eg}^{0,5} [N_2]_{eg} \quad (5)$$

gdzie szybkość powstawania NO jest mierzona w [mol/cm³·s], a temperatura T w [K]. Wykładnicza zależność szybkości powstawania NO od temperatury spalin i nieco słabsza od stężenia tlenu w spalinach [O]_{eg}, jest widoczna z analizy tej zależności.

NO z N₂ z powietrza

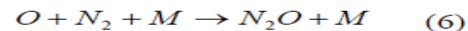
Mechanizm szybkiego powstawania NO, tzw. „prompt” NO.

W obszarze spalania, w którym stężenie rodników jest znacznie większe niż stężenie równowagowe, szybkość powstawania NO jest również wyższa niż ta odpowiadająca mechanizmowi Zeldowicza w obszarze gazów popłomiennych.

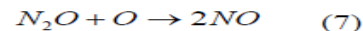
Mechanizm szybkiego powstawania tlenków azotu jest o rząd wartości szybszy niż termiczny mechanizm Zeldowicza oparty na równowagowym stężeniu rodników.

Wyróżnia się trzy źródła szybkiego formowania NO podczas spalania paliw węglowodorowych:

1. nierównowagowe stężenie rodników O i OH w obszarze reakcji i spalin, które przyspieszają mechanizm termiczny powstawania NO;
2. ciąg reakcji, który jest zapoczątkowany przez reakcje rodników węglowodorowych, obecnych w obszarze reakcji i blisko niego, wraz z cząsteczkami azotu (mechanizm Fenimore);
3. reakcja atomów tlenu z azotem N₂, w wyniku której powstaje N₂O, przez reakcję rekombinacji z udziałem trzech składników:



z późniejszą reakcją przemiany N₂O w NO przez:



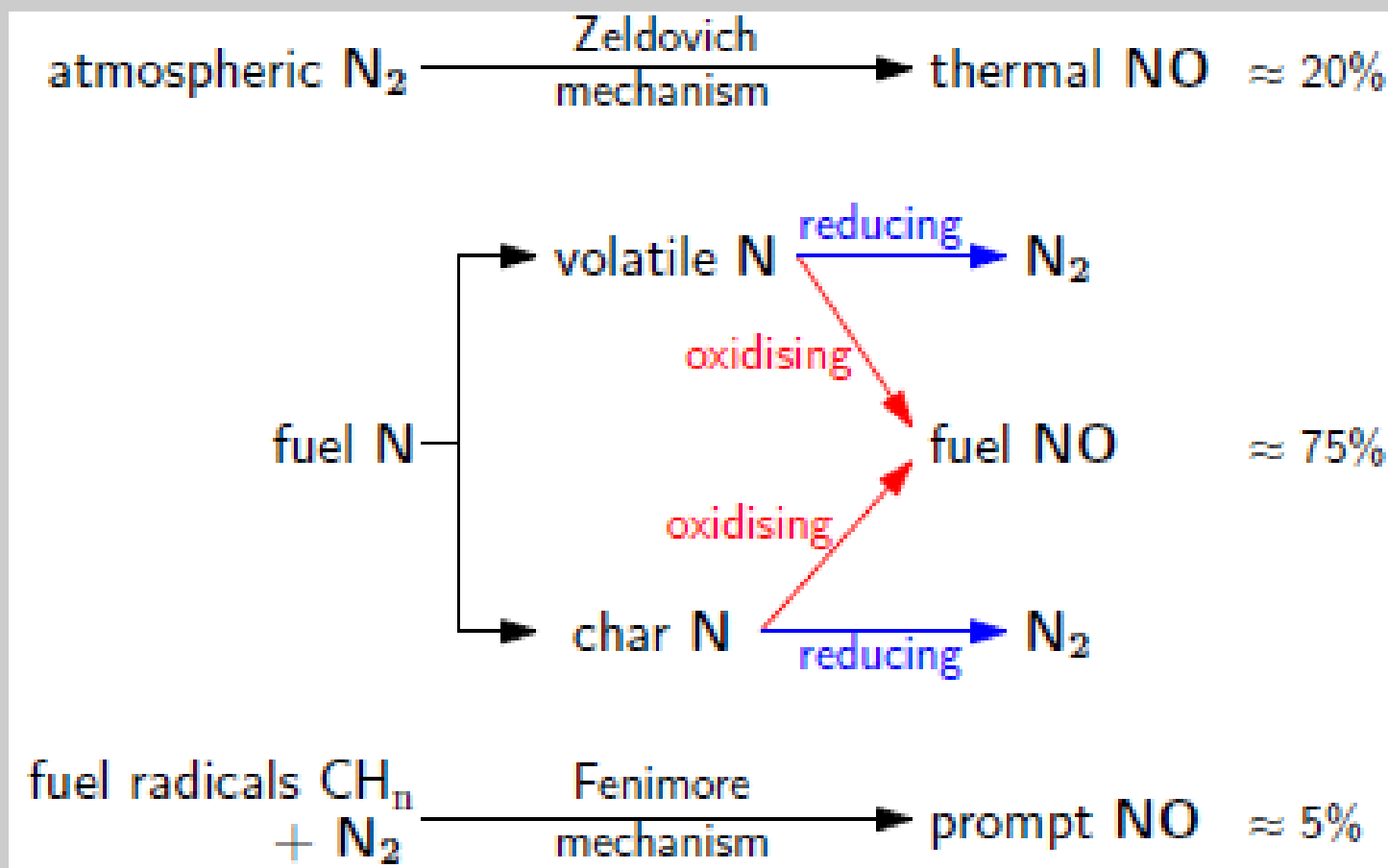
Wpływ tych trzech mechanizmów na powstawanie NO i całkowita ilość tlenku azotu utworzonego w wyniku szybkiego formowania NO zależą od warunków istniejących w komorze spalania. Przyspieszenie formowania NO przez oddziaływanie nierównowagowych stężeń rodników O i OH występuje przede wszystkim w płomieniach dyfuzyjnych, w komorach homogenicznego mieszania przy spalaniu ubogich mieszanek i w płomieniach rozprzestrzeniających się w mieszanekach jednorodnych przy niskim ciśnieniu (80% powstaje przez szybkie formowanie).

Przyspieszenie powstawania NO w wyniku reakcji rodników węglowodorowych z cząsteczkami azotu występuje podczas spalania przebogaczonych jednorodnych mieszanek paliw węglowodorowych z powietrzem i podczas spalania paliw węglowodorowych w płomieniach dyfuzyjnych (50% NO powstaje przez szybkie

Tabela 1. Podstawowe własności głównych tlenków azotu.

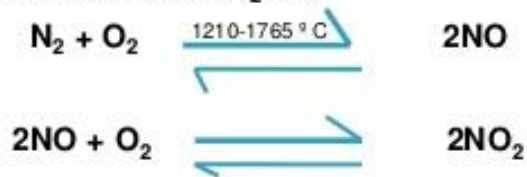
Nazwa tlenku	Stopień utlenienia	Wzór	Barwa
Pięcioletek dwuazotu	V	N_2O_5	Bezbarwny
Czterotlenek dwuazotu	IV	N_2O_4	Bezbarwny
Dwutlenek azotu	IV	NO_2	Brunatny
Trójtlenek dwuazotu	III	N_2O_3	Stały - niebieski
Tlenek azotu	II	NO	Bezbarwny
Tlenek dwuazotu	I	N_2O	Bezbarwny

RODZAJE TLENKOW AZOTU: TERMICZNE, PALIWOWE, SZYBKIE-PROMPT



Nitrogen oxides NO_x :

NO_x represents composite atmospheric gases, nitric oxides & nitrogen dioxide, which are primarily involved in air pollution. NO is colorless, odorless gas but NO₂ has a reddish-brown color and pungent suffocating odor. The basic chemical reaction leading to the formation of NO & NO₂ are

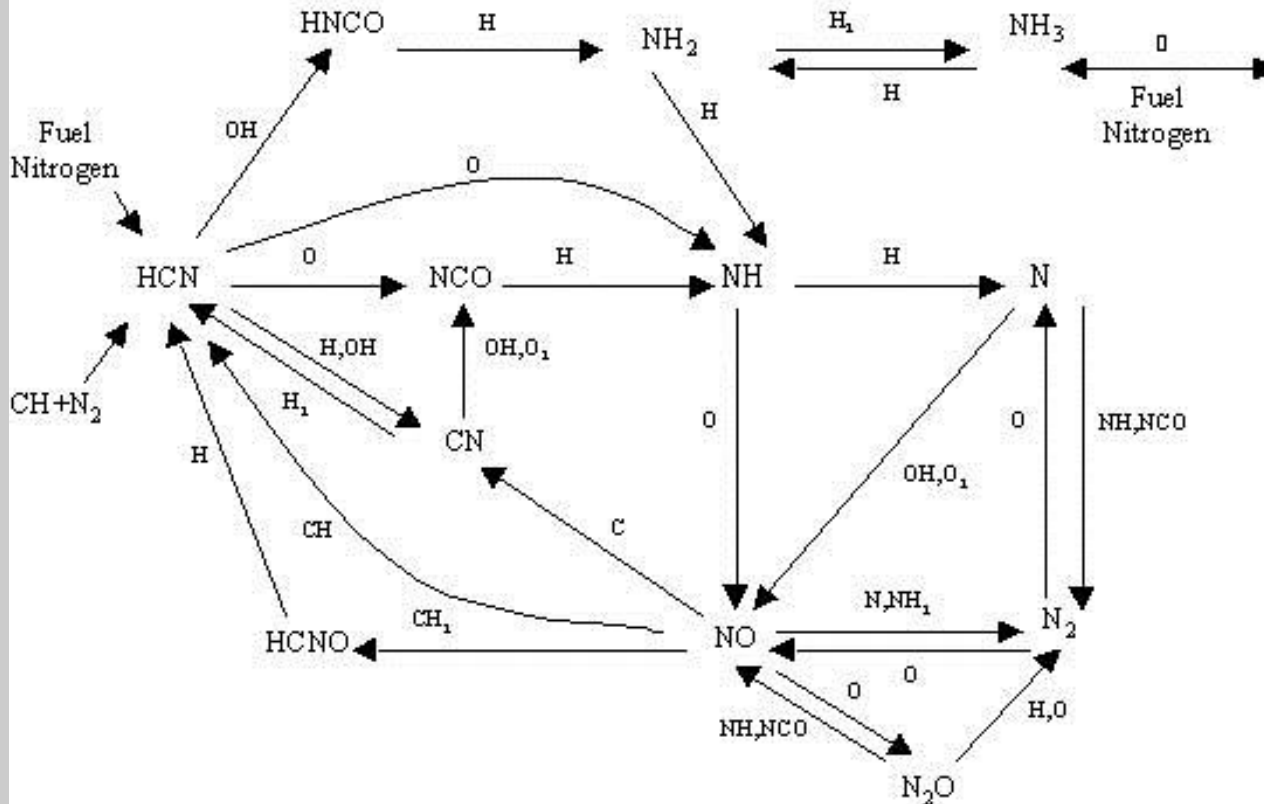


The 2nd reaction is also favored at temps. About 1100°C

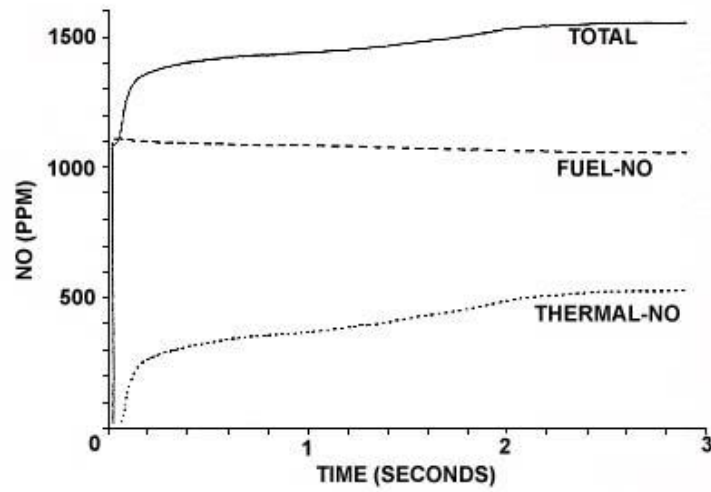


The distribution of NO_x from natural sources is more or less uniform on a global basis but man-made sources varies depending Urban / rural areas. In Urban atmospheres, NO_x is 10-100 times greater than in rural areas.

Mechanisms for NO_x formation from Nitrogen in a fuel such as coal



NO_x formation in a coal-fired boiler



Dostępne technologie redukcji NO_x, SO_x oraz CO₂ w trakcie procesu spalania

1. **Usuwanie źródła emisji** (tzn. N, S, "C") z paliwa poprzez:
 - Usuwanie siarki z paliwa przed spalaniem (wzbogacanie),
 - Zastępowanie węgla o wysokiej zawartości S oraz N węglami o niskich zawartościach,
 - Zastępowanie kopalnego C odnawialnym C (współspalanie paliw kopalnych z odnawialnymi),
2. **Ograniczanie produkcji zanieczyszczeń** poprzez tzw. metody pierwotne
3. **Redukcja zanieczyszczeń** bezpośrednio w komorze spalania
 - NO_x:
 - a. Selective Non Catalitic Reduction, SNCR,
 - b. Reburning)
 - SO_x: Furnace Sorbent Injection, FSI

Czynniki wpływające na ilość produkowanych NOx w kotłach:

Komora spalania:

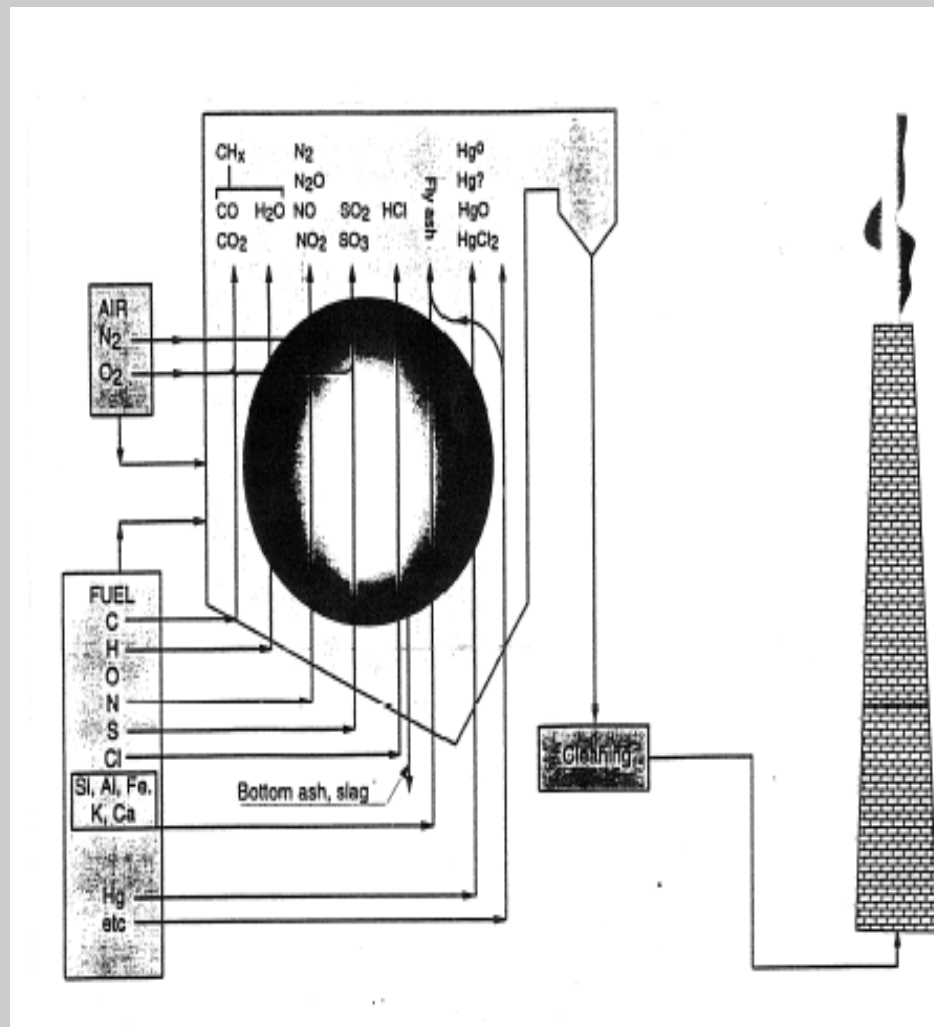
1. Konstrukcja (kształt, wymiary)
2. Konfiguracja spalania (palniki naścienne, narożnikowe, cyklony, ruszty...)

Paliwo:

1. Właściwości (temperatura płomienia, promieniowanie); węgiel - najwyższe NO, gaz - najniższe,
2. N w paliwie, stosunek ilości części lotnych do węgla stałego

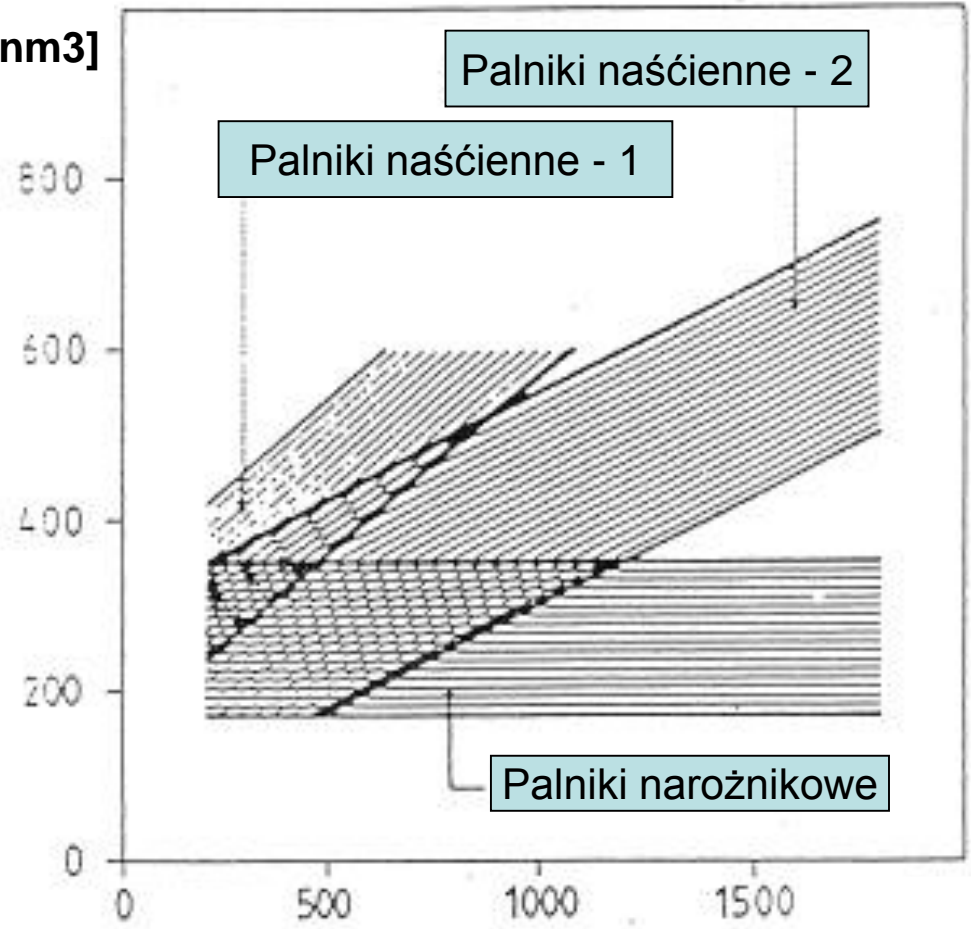
Powietrze spalania:

1. Nadmiar
2. Sprawność mieszania (rozkład O₂ w komorze spalania)



Czynniki decydujące o ilości emitowanych NOx z kotłów: Konstrukcja, Konfiguracja Spalania (palników)

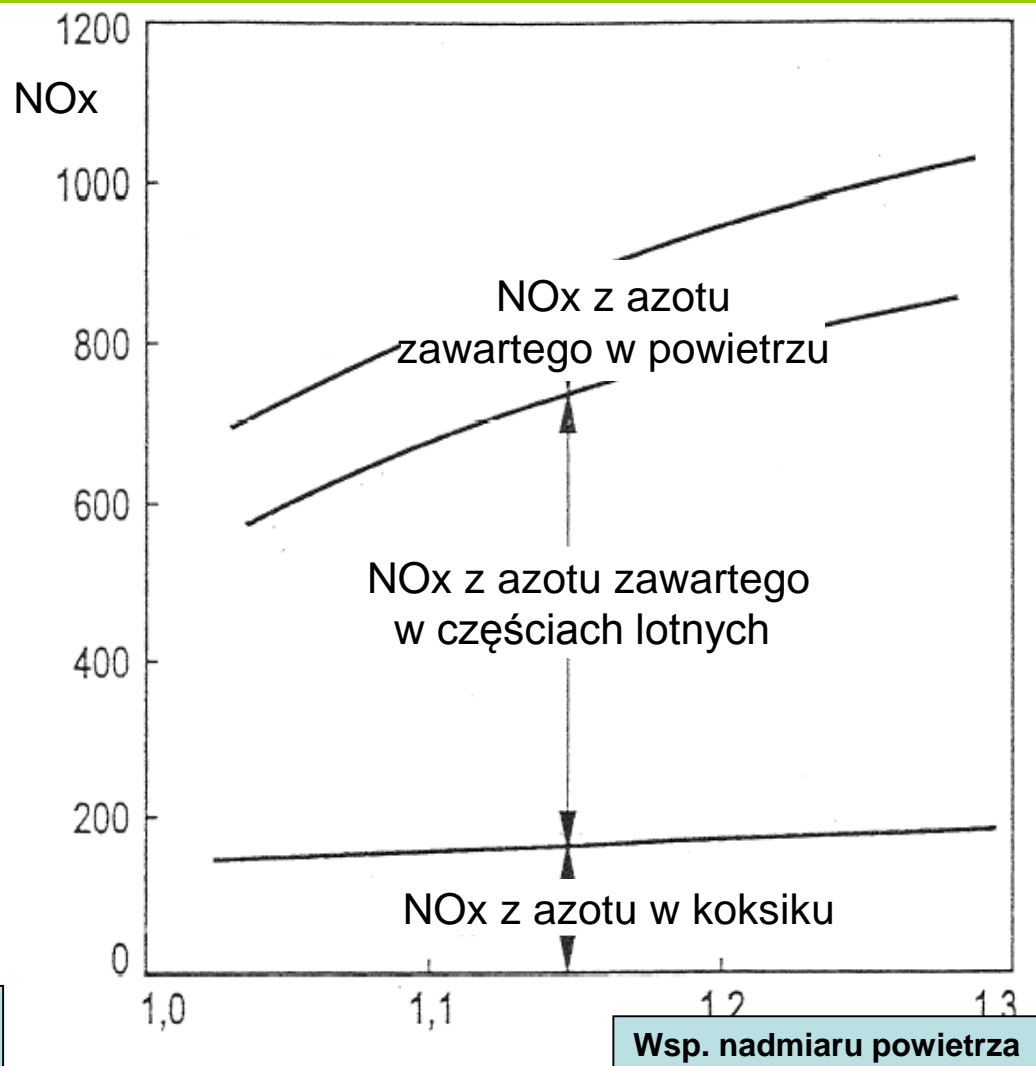
NOx [mg/nm³]



Wydajność kotła, MWt

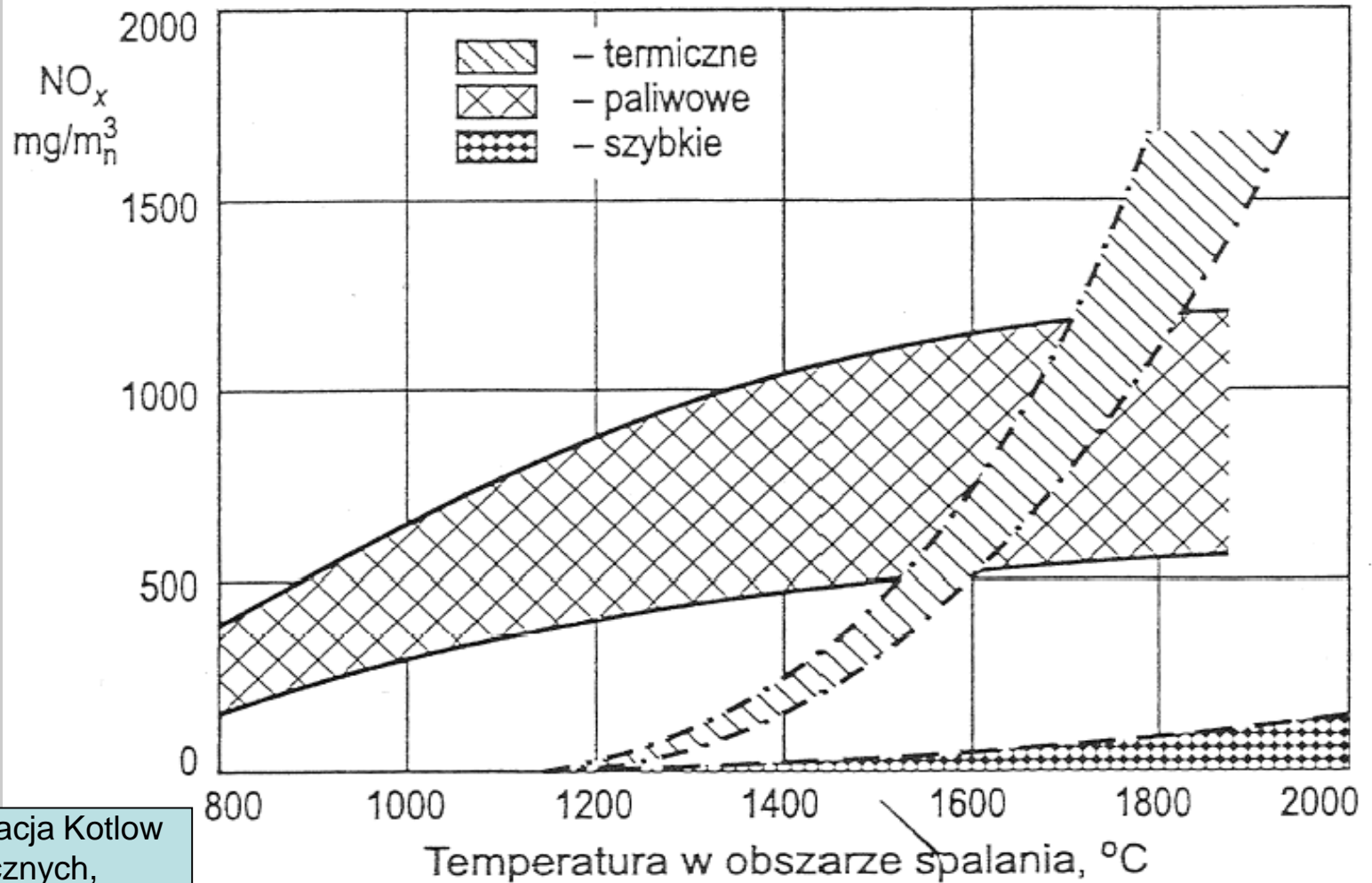
Czynniki decydujące o ilości emitowanych NOx z kotłów: Paliwo

1. Właściwości (temperatura płomienia, promieniowanie); węgiel-najwyższe NO, gaz - najniższe,
2. N w paliwie, stosunek ilości części lotnych do węgla stałego



Ref: Albrecht W,
VGB Kraftwerkstechnik 1992

Kontrola temperatury oraz koncentracji O₂ celem kontroli mechanizmów formowania NO



Ref: Modernizacja Kotłow Energetycznych, Prof Marek Pronobis, WNT, 2002

Kontrola temperatury oraz koncentracji O₂ celem kontroli mechanizmów termicznego oraz paliwowego

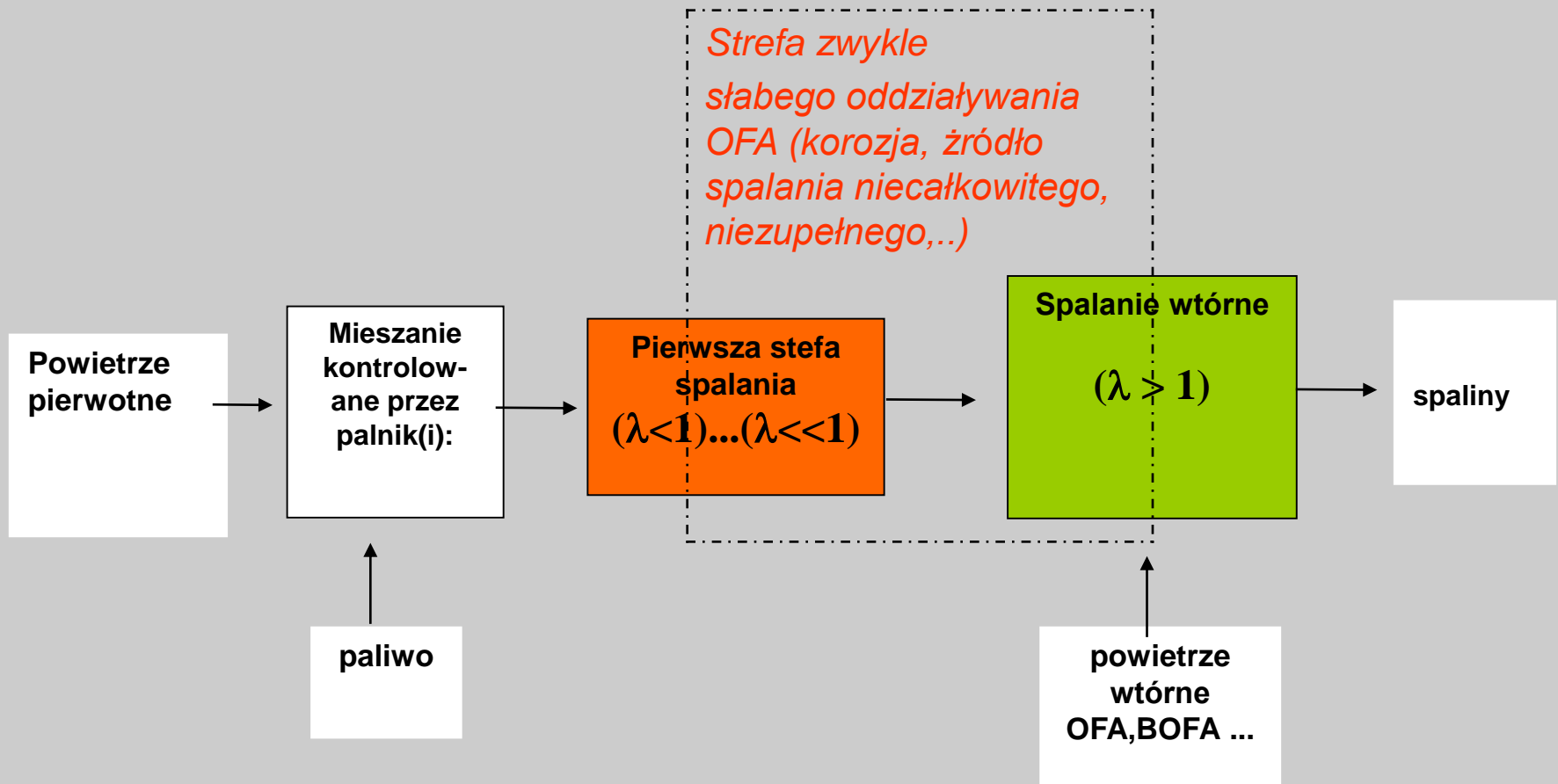
- **Termiczne NO – silnie zależy od temperatury, słabiej od O₂ (20-40% produkowanych NO)**
 - redukcja najpierw przez obniżenie temperatury (eliminacja “hot spots”) a następnie ograniczenie dostępności tlenu.
- **Paliwowe NO – silnie zależy od O₂, słabiej od temperatury (60-80 % produkowanych NO)**
 - redukcja najpierw przez ograniczenie dostępności tlenu na początku procesu spalania (podczas odgazowania),
 - oraz poprzez kontrolę spalania cząstek koksiku tzn. kontrolę poziomu tlenu, temperatury oraz czasu pobytu w trakcie ruchu cząstek

Metody pierwotne (ograniczenie formowania NO): niskoemisyjne stopniowe spalanie (low-NOx staged combustion)

Poprzez:

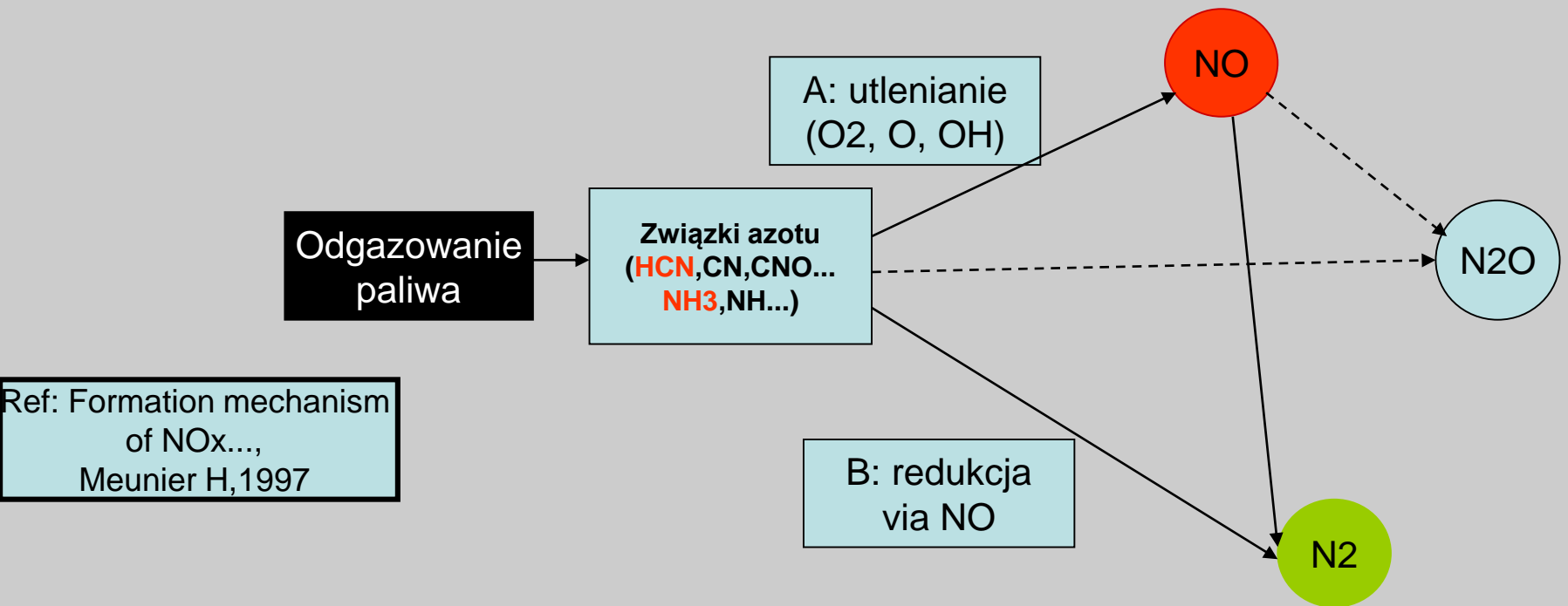
- Stopniowanie powietrza spalania,
- Recyrkulacja spalin
 - Wewnętrzna,
 - Zewnętrzna ... (spadek sprawności kotła...)
- Wtrysk wody/pary ... (spadek sprawności kotła...).

Tradycyjny sposób organizacji procesu spalania



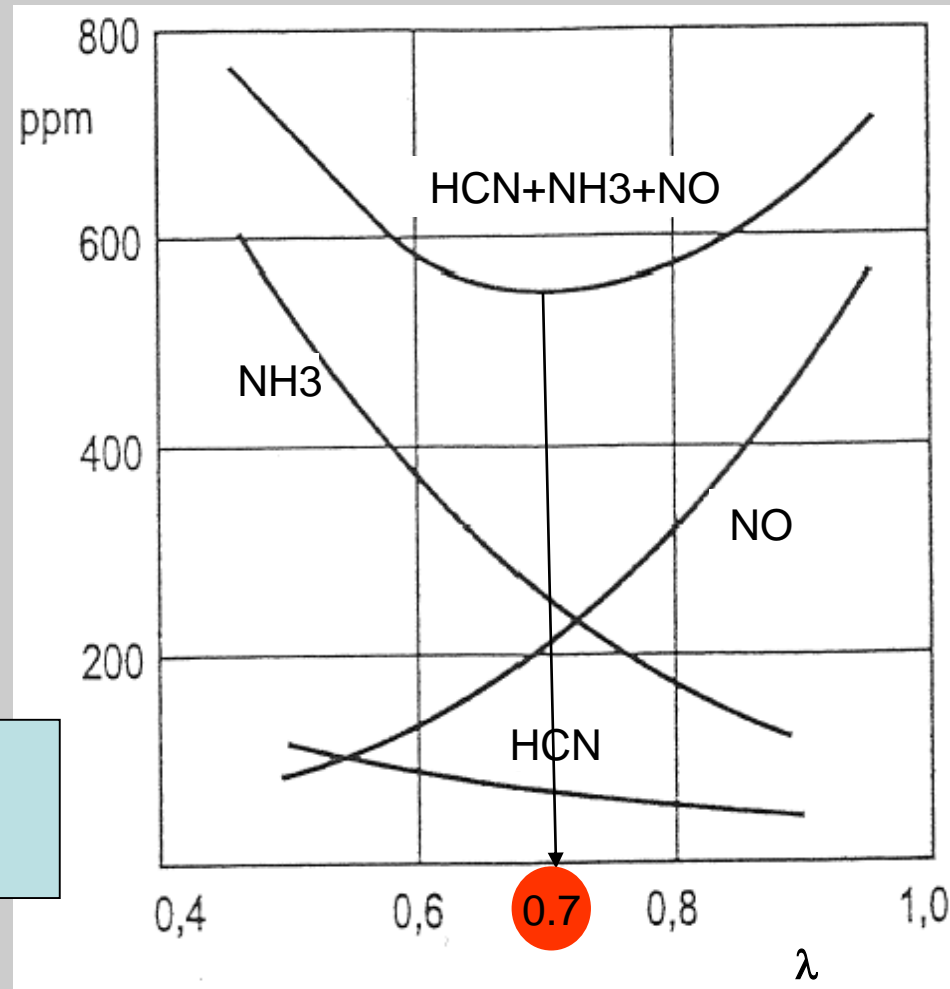
Powietrze wtórne nie kontroluje dobrze ruchu spalin oraz procesu spalania

Konwersja związków azotu w trakcie pierwszego etapu spalania pyłu węglowego



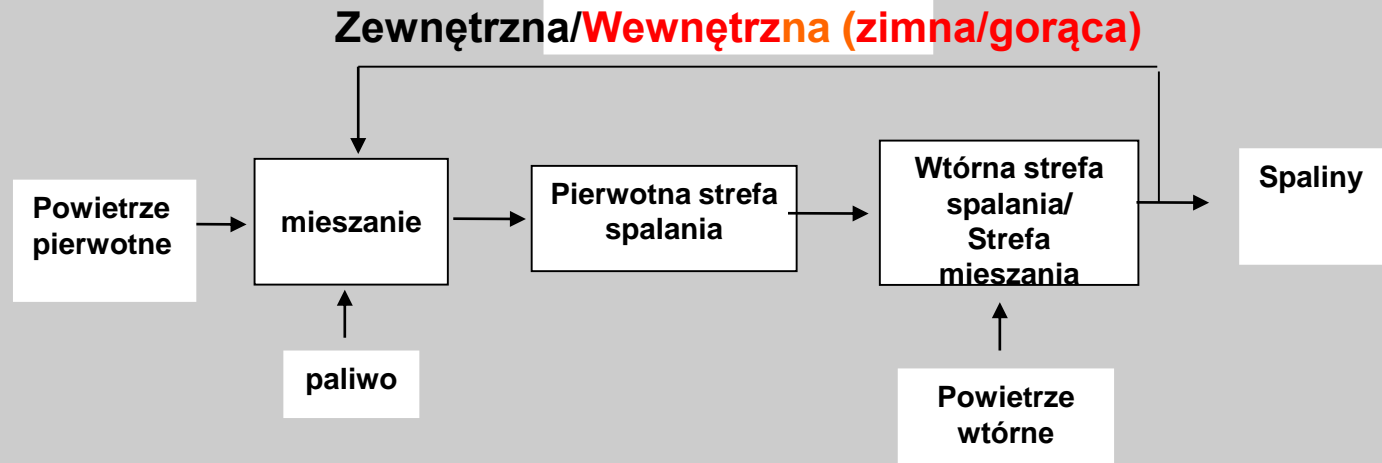
1. Stosunek HCN/NH₃ zależy od rodzaju paliwa (np. węgiel i biomasa)
2. Formowanie NO jest bezpośrednio zależne od poziomu tlenu, dlatego kontrola dostępności tlenu jest oczywistą metodą redukcji NO

Związki azotu w funkcji nadmiaru powietrza (etap pierwszy spalania pyłu węglowego)



Ref: Formation mechanism of NO_x...,
Meunier H, 1997

Stopniowanie powietrza + recyrkulacja spalin (FGR)



FGRz (Zimna=Zewnętrzna):
Redukuje temperaturę spalania (płomienia),
Redukuje poziom O₂,
Zwiększa objętość spalania,
Pewna strata sprawności,
Zmiany w wymianie ciepła.

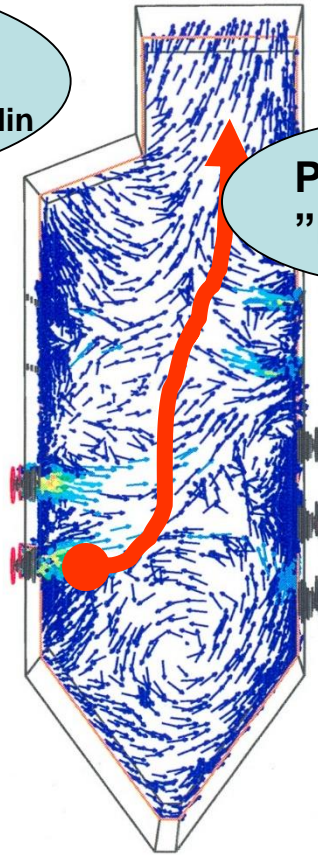
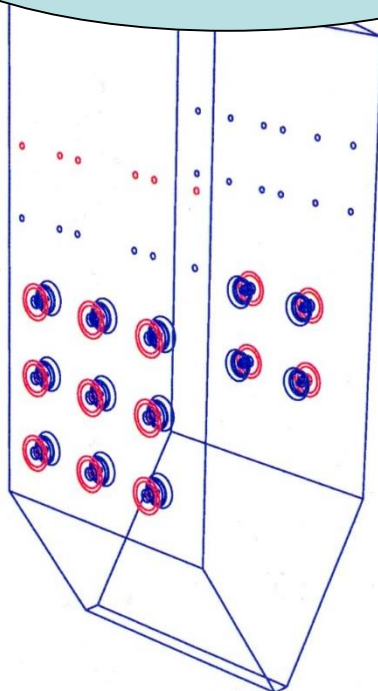
FGRg (gorąca=Wewnętrzna):
Temperatura spalania (płomienia) bez zmian,
Redukuje poziom O₂,
Zwiększa objętość spalania,
Pewna strata sprawności ale kompensacja
Zmiany w wymianie ciepła.

FGRg > FGRz

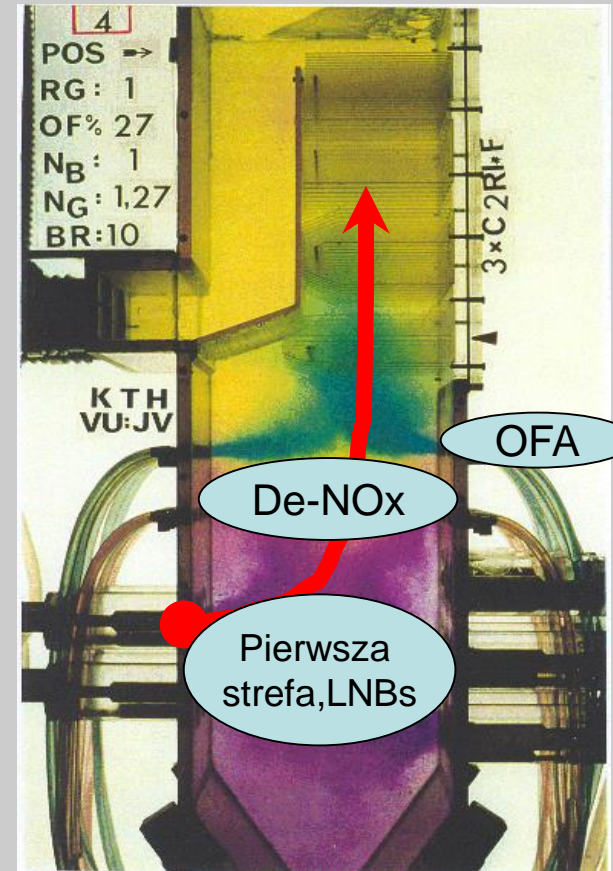
System wielu dysz naściennych (konwencjonalne OFA).

Główna wada: brak "kontroli" pola przepływu, mieszania oraz rozkładu koncentracji tlenu.

1. Palniki naścienne
2. OFA
3. Zewnętrzna Recyrkulacja spalin



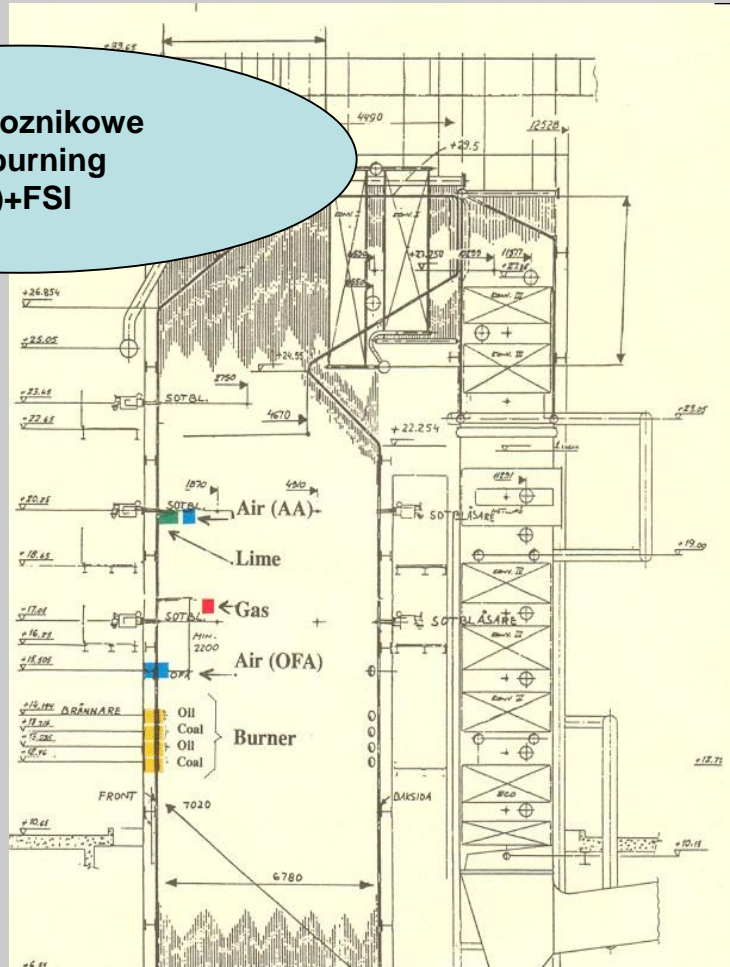
Przepływ "kominowy"



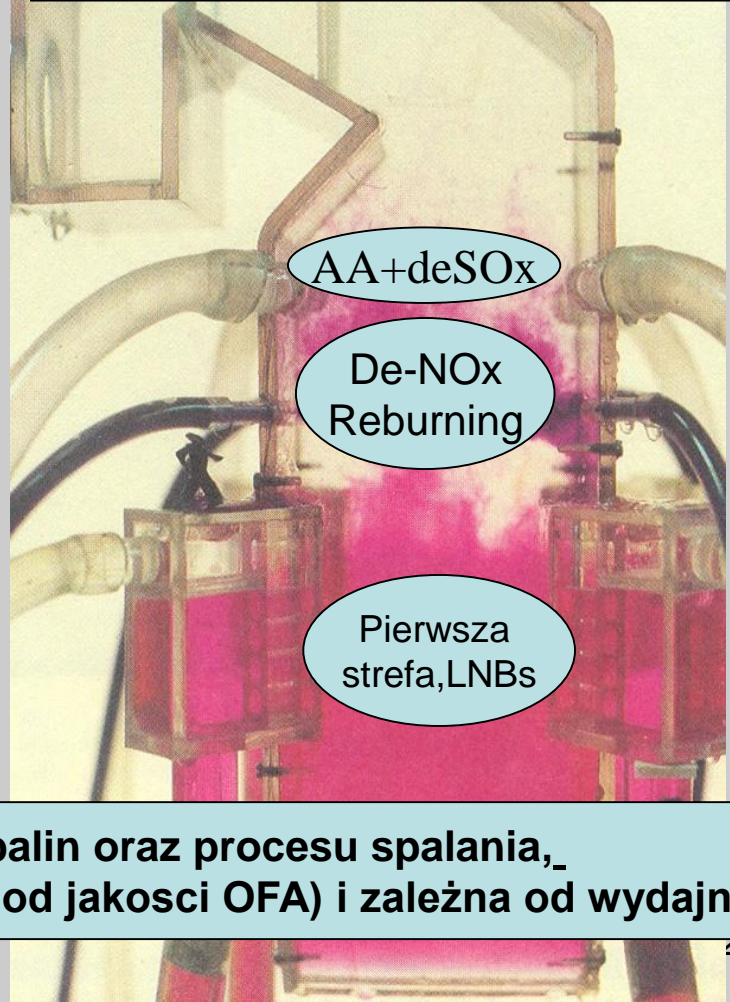
1. OFA nie kontroluje dobrze ruchu spalin oraz procesu spalania,
2. Wewnętrzna recyrkulacja spalin słaba (zależnie od jakości OFA) i zależna od wydajności

OFA, Reburning, drugi poziom OFA (AA), Furnace Sorbent Injection (FSI) – Malmö, 1992; Problemy – LOI, CO, korozja, regulacja temp pary, trudności w utrzymaniu NOx – rezygnacja z reburningu w 1994

- 1. Palniki narożnikowe
- 2. OFA 1, Reburning
- 3. OFA 2 (AA)+FSI



- 1. CO, LOI zbyt wysokie
- 2. NOx zależne od wydajności
- 3. Korozja, temp. pary



- 1. OFA nie kontroluje dobrze ruchu spalin oraz procesu spalania,
- 2. Wewnętrzna recyrkulacja spalin słaba (zależnie od jakości OFA) i zależna od wydajności

Często spotykane problemy systemu LNB + m*OFA+...

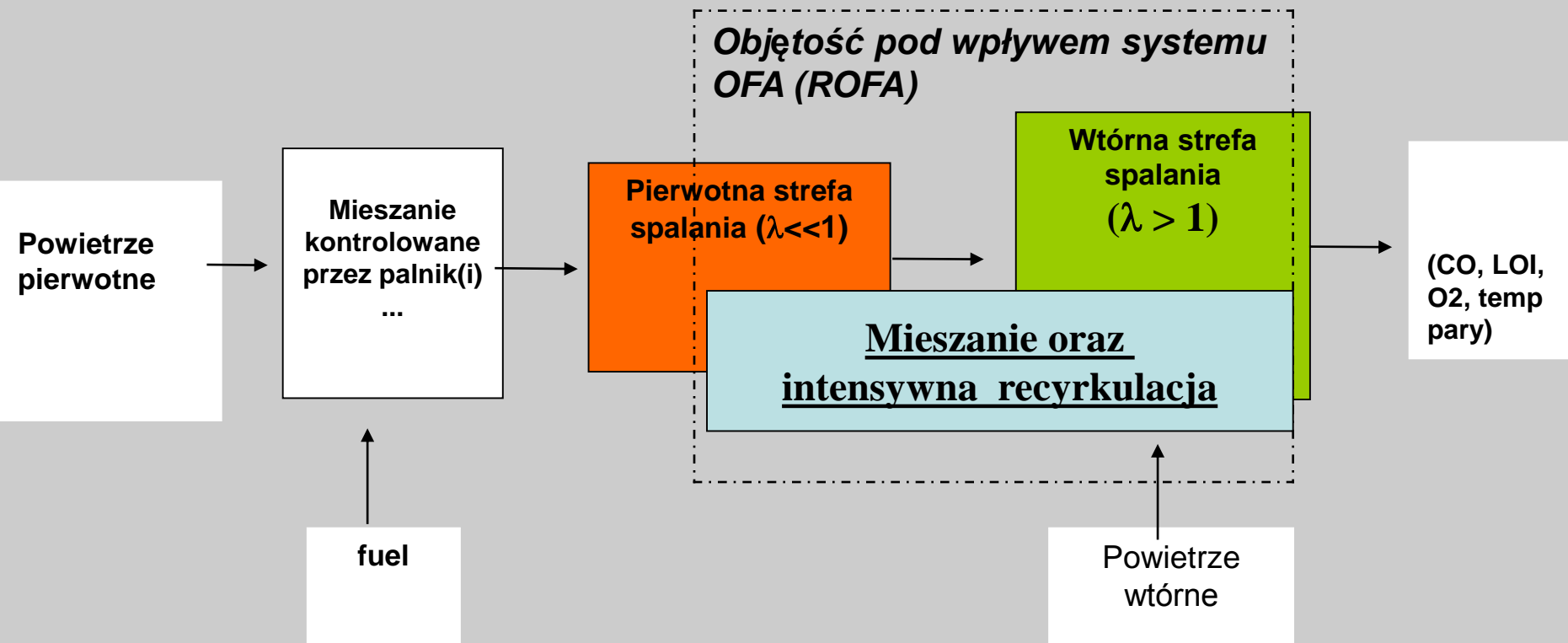
wynikające z faktu podziału na oddzielne strefy spalania:

- Pierwotna strefa spalania tworzona przez palniki,
- wtórna strefa spalania tworzona przez OFA,
- Strefa reburningu (de-NO_x),
- Strefa dopalania (+de-SO_x).

Często spotykane doświadczenia negatywne:

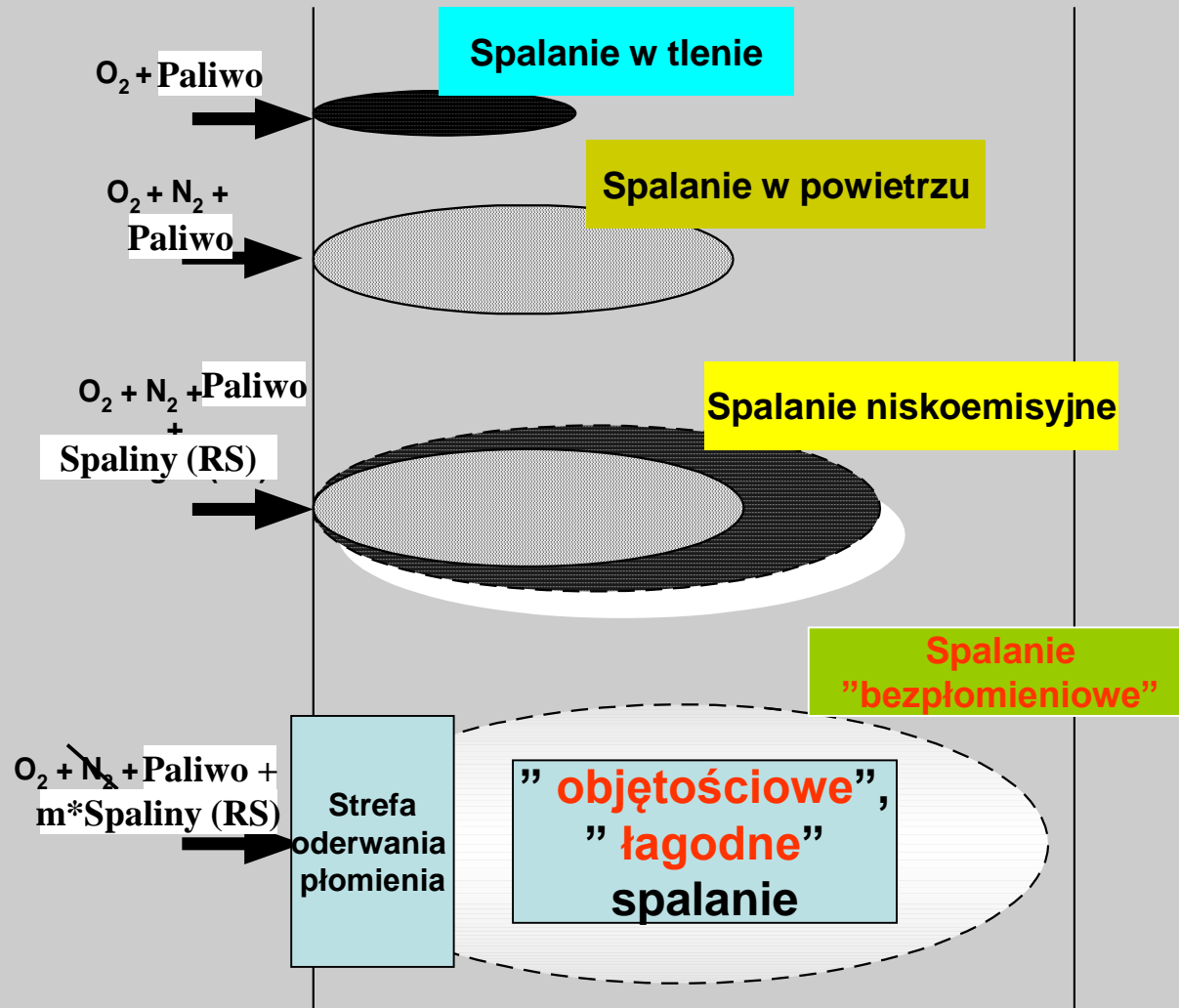
- LOI, CO zbyt wysokie szczególnie przy zmiennej wydajności kotła,
- Różna redukcja NO_x w zależności od wydajności kotła,
- Korozja niskotlenowa (niestabilny przepływ spalin, niewłaściwy skład spalin,..),
- Szlakowanie powierzchni ogrzewalnych kotła,
- Niestabilna praca kotła,
- Trudności przy zastosowaniu współspalania przy większych ilościach biomasy np. 30/70 lub 70/30
- Trudniejsze warunki do wprowadzenia FSI (de-SO_x) lub SNCR (de-NO_x),
- ...

Nowy sposób organizacji spalania



ROFA przejmuje kontrol nad ruchem spalin oraz procesem spalania tworząc proces spalania "objętościowego"

Co to jest spalanie objętościowe ?



Co to jest spalanie objętościowe ?

- Gaz+powietrze+m*RecSpal

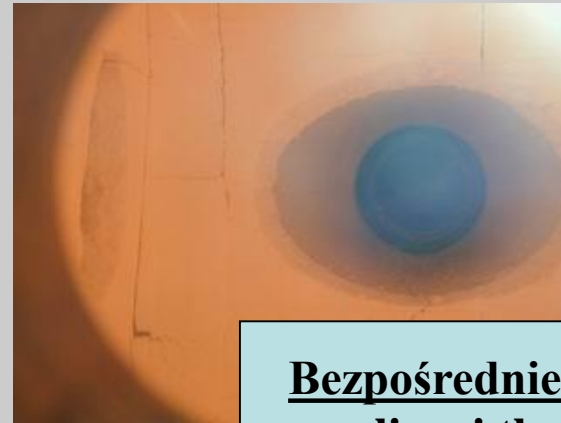


Bezpośrednie wprowadzanie paliwa i powietrza do komory

- Gaz+tlen+m*RecSpal



Palnik niskoemisyjny konwencjonalny (redukcja NO w płomieniu)



Bezpośrednie wprowadzanie paliwa i tlenu do komory

Co to jest spalanie objętościowe ?

- Węgiel+powietrze+m* RecSpaliny



Spalanie
konwencjonalne

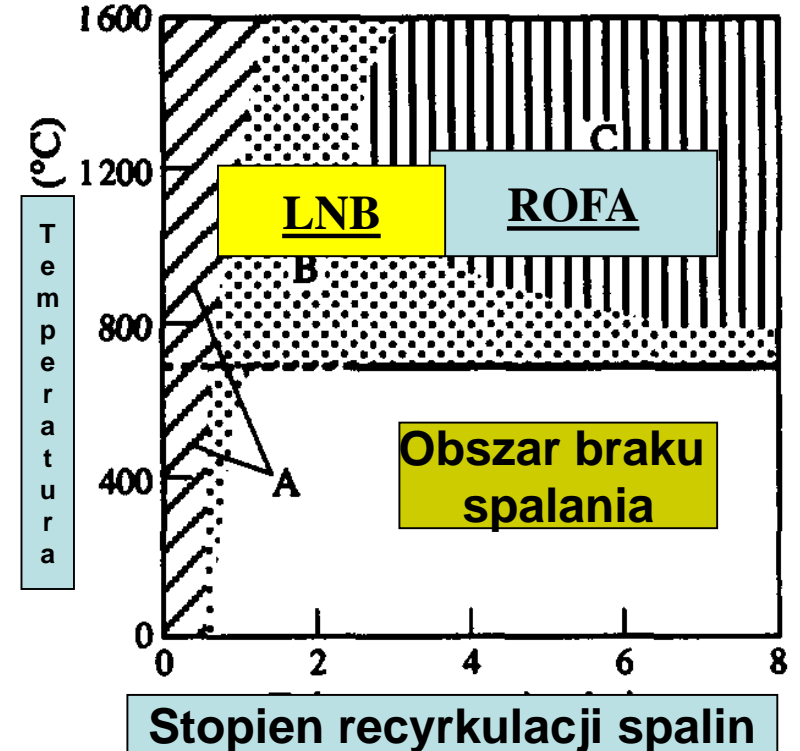
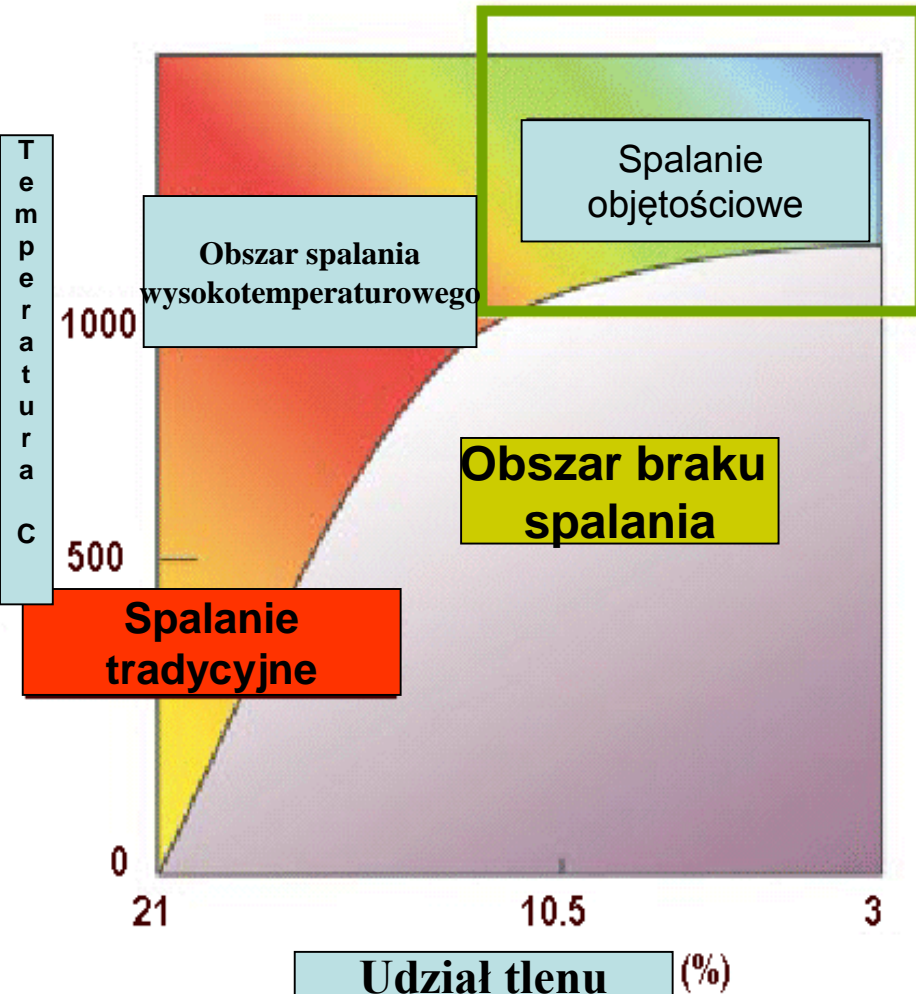


Spalanie
objętościowe

Fotografie wykonane przez
W. Kordylewski, T. Hardy
Politechnika Wroclawska

- Węgiel+tlen+m* RecSpaliny
 - Intensywne badania są prowadzone w kilku krajach
 - Projekt DEMO

Zjawisko spalania **objętościowego** może być wywołane za pomocą:

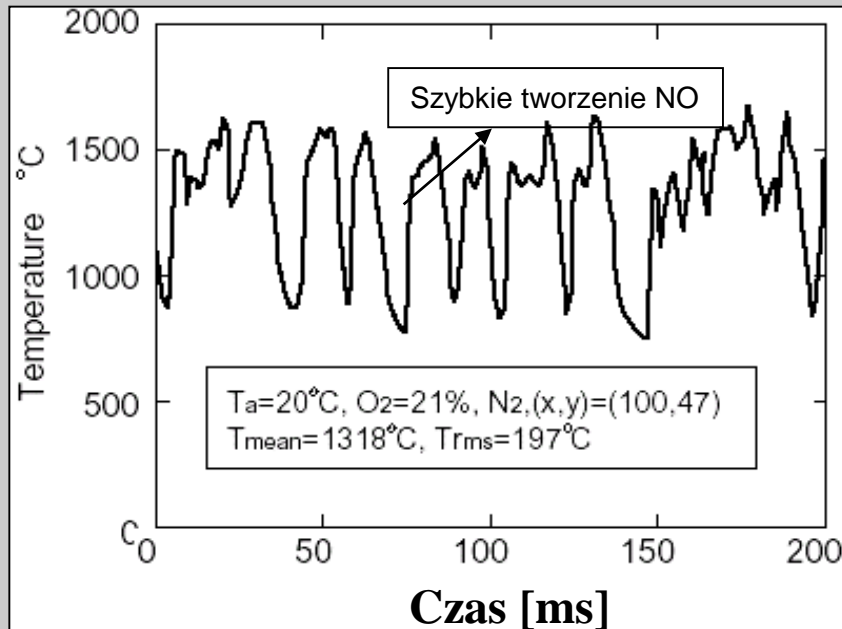


$$K_V = \frac{\dot{M}_E}{\dot{M}_J + \dot{M}_A}$$

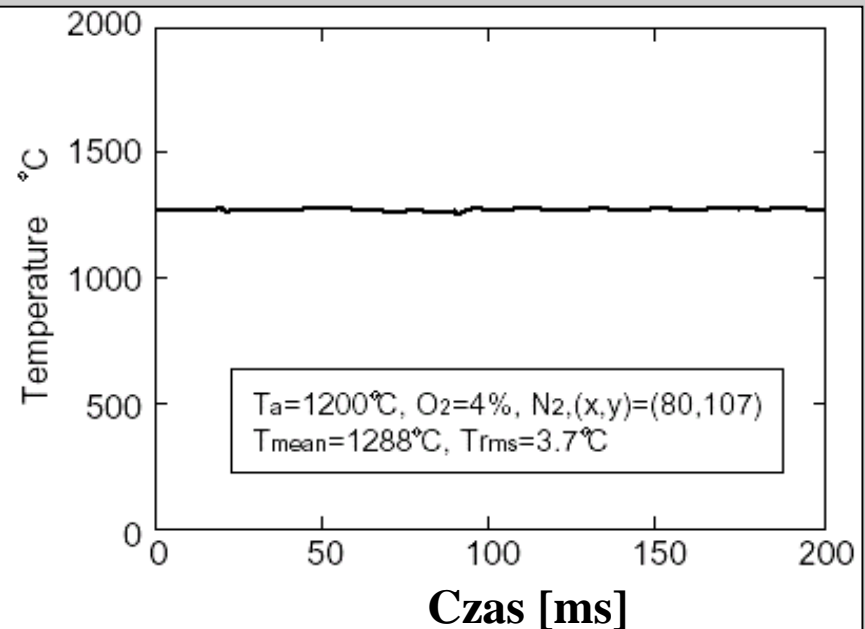
$$\dot{M}_J = \dot{M}_E + \dot{M}_F + \dot{M}_A$$

Fluktuacje Temperatury

- Fluktuacje temperatury w objętości komory spalania maleją gwałtownie kiedy spalanie objętościowe jest stosowane,
- Znaczne emisje NO występują jeżeli spaliny zawierające tlen poddane są działaniu temperatury:
 - $> 1600\text{ C}$ przez czas kilku sekund lub
 - $> 2000\text{ C}$ przez czas milisekund.



Płomień konwencjonalny



Objętościowe spalanie

Podsumowanie technologii

- **Technologie konwencjonalne:**

- Palniki + OFA
- LNB + OFA,
- Reburning,
- Stopniowanie paliwa,
- ...

- **Nowe technologie komercyjne:**

Spalanie “objętościowe” nazywane również “bezpłomieniowe”, ” łagodne”

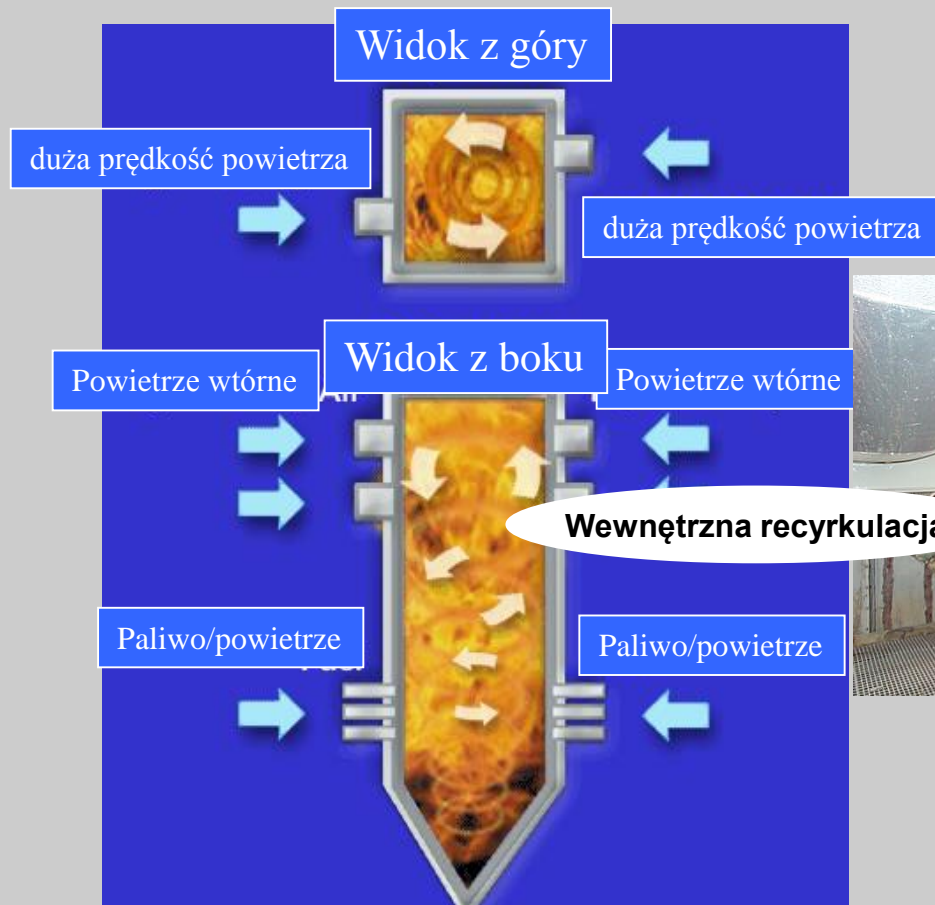
Dla paliw ciekłych i gazowych

- Spalanie w powietrzu (temp >1000 C)
- Spalanie w tlenie (tlen techniczny)

Dla paliw stałych: węgla, biomasy

- **ROFA**
- **ROFA+ROTAMIX**
- **ROFA+ROTAMIX+...SCR**

Współczesny system OFA (tzw. Rotacyjne OFA - ROFA) nowy opatentowany system spalania objętościowego



Realizowany za pomocą układu asymetrycznych, wysoko-prędkościowych strug powietrza

LNB + OFA kontra ROFA

(OFA + LNB+...) – system wielodyszowy,

Pozwala na redukcje powietrza pierwotnego do poziomu 90-95% zapotrzebowania teoretycznego,

ROFA – spalanie objętościowe

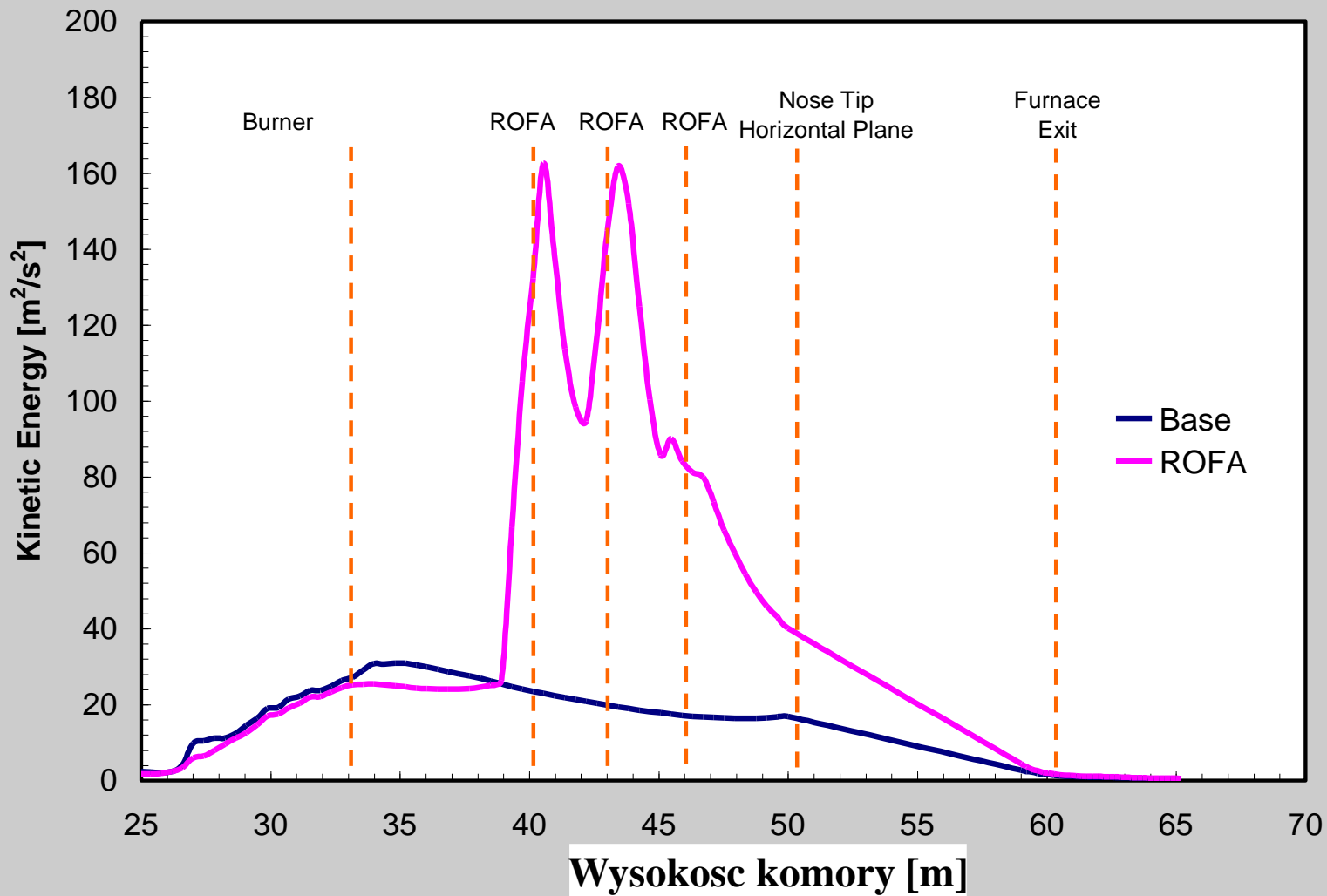
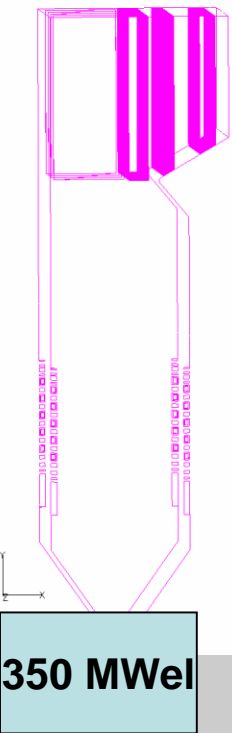
Pozwala na redukcje powietrza pierwotnego do poziomu $\lambda=0.7$ zapotrzebowania teoretycznego bez efektów ubocznych takich jak:

- LOI, CO zbyt wysokie szczególnie przy zmiennej wydajności kotła,
- Różna redukcja NOx w zależności od wydajności kotła,
- Korozja niskotlenowa (niestabilny przepływ spalin, niewłaściwy skład spalin,..),
- Szlakowanie powierzchni ogrzewalnych kotła,
- Niestabilna praca kotła,
- Trudności przy zastosowaniu współspalania przy większych ilościach biomasy np. 30/70 lub 70/30
- Trudniejsze warunki do wprowadzenia FSI (de-SOx) lub SNCR (de-NOx)...

Spalanie objętościowe ROFA® wpływa na 3T odpowiedzialne za spalanie

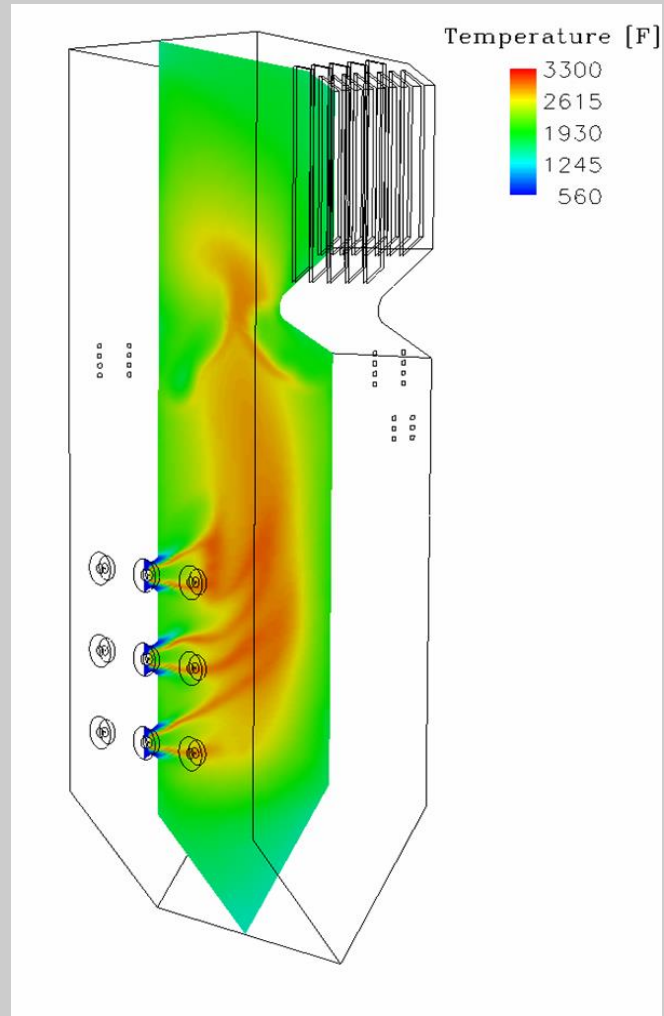
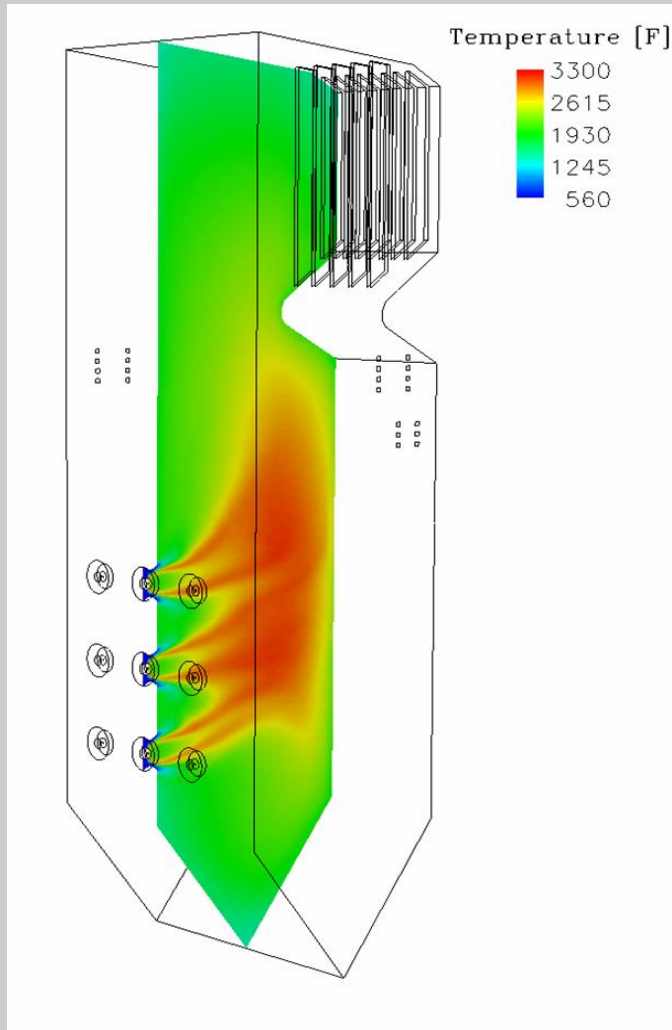
- Czas (**T**ime) – ROFA zwiększa czas pobytu gazów oraz cząstek,
- Mieszanie (**T**urbulencja) – ROFA intensyfikuje mieszanie w komorze spalania, powoduje silną recyrkulację spalin
- **T**emperatura – ROFA ujednoradnia rozkład temperatury w komorze spalania.

Turbulencja: Rozkład energii kinetycznej



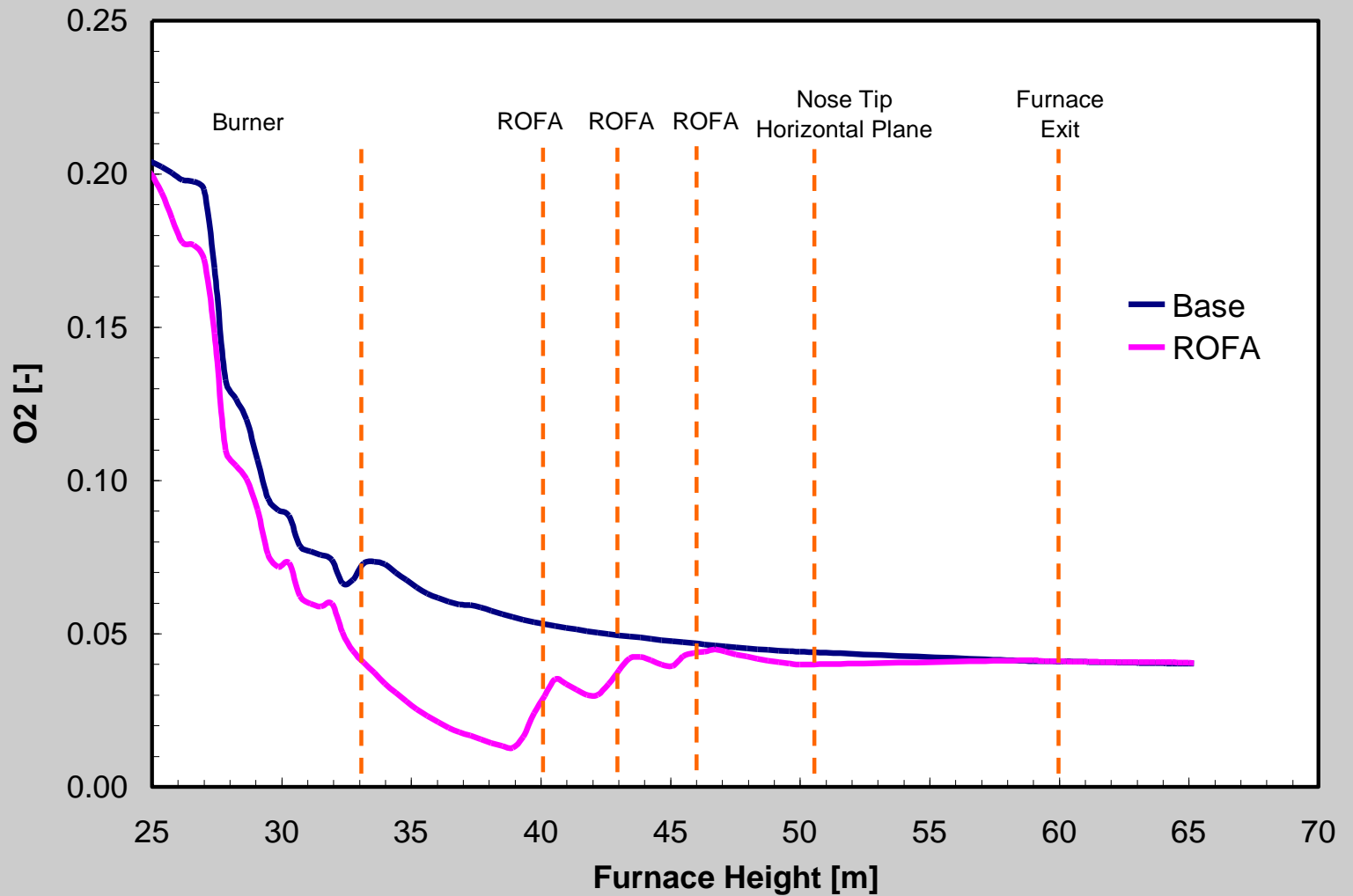
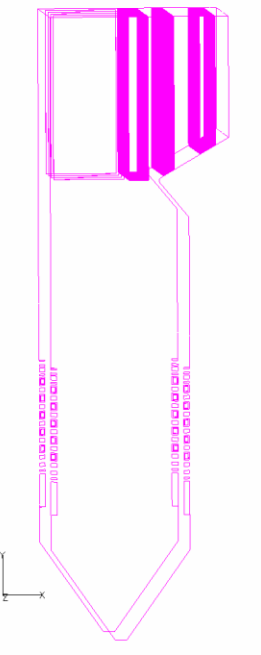
Temperatura

Bez ROFA

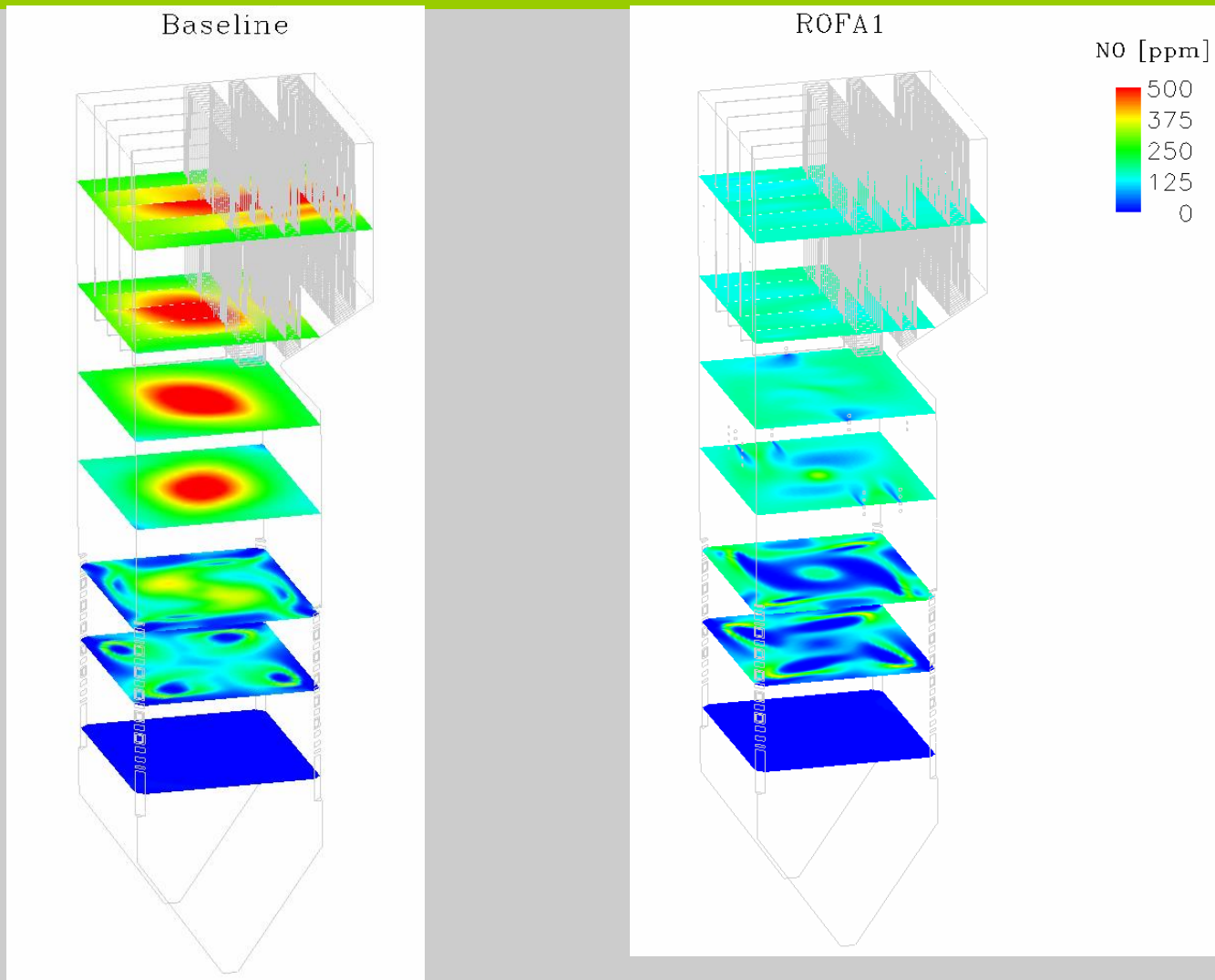


ROFA

Rozkład zawartości tlenu (wartości średnie)



Redukcja formowania, NO,

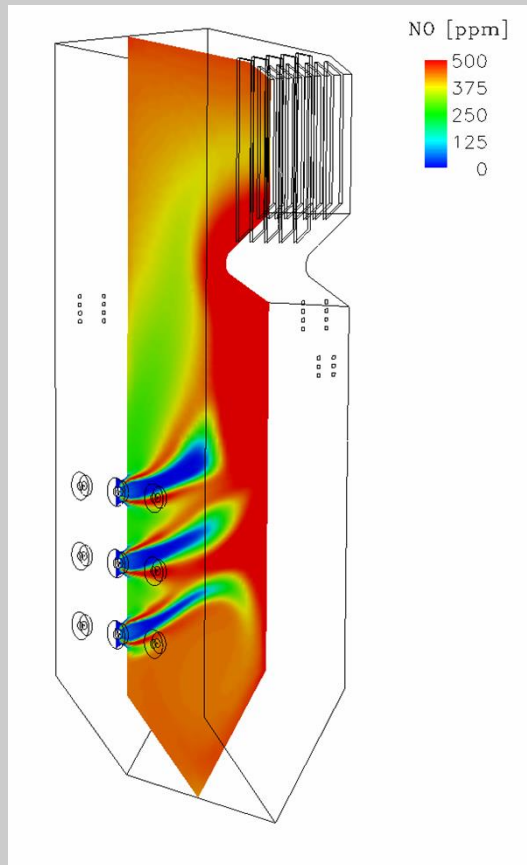


Układ tradycyjny

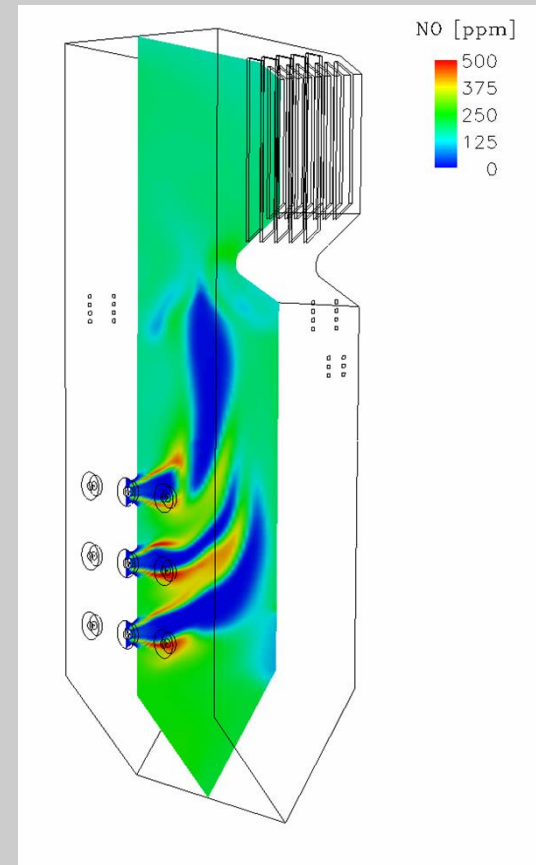
ROFA

Redukcja formowania NO

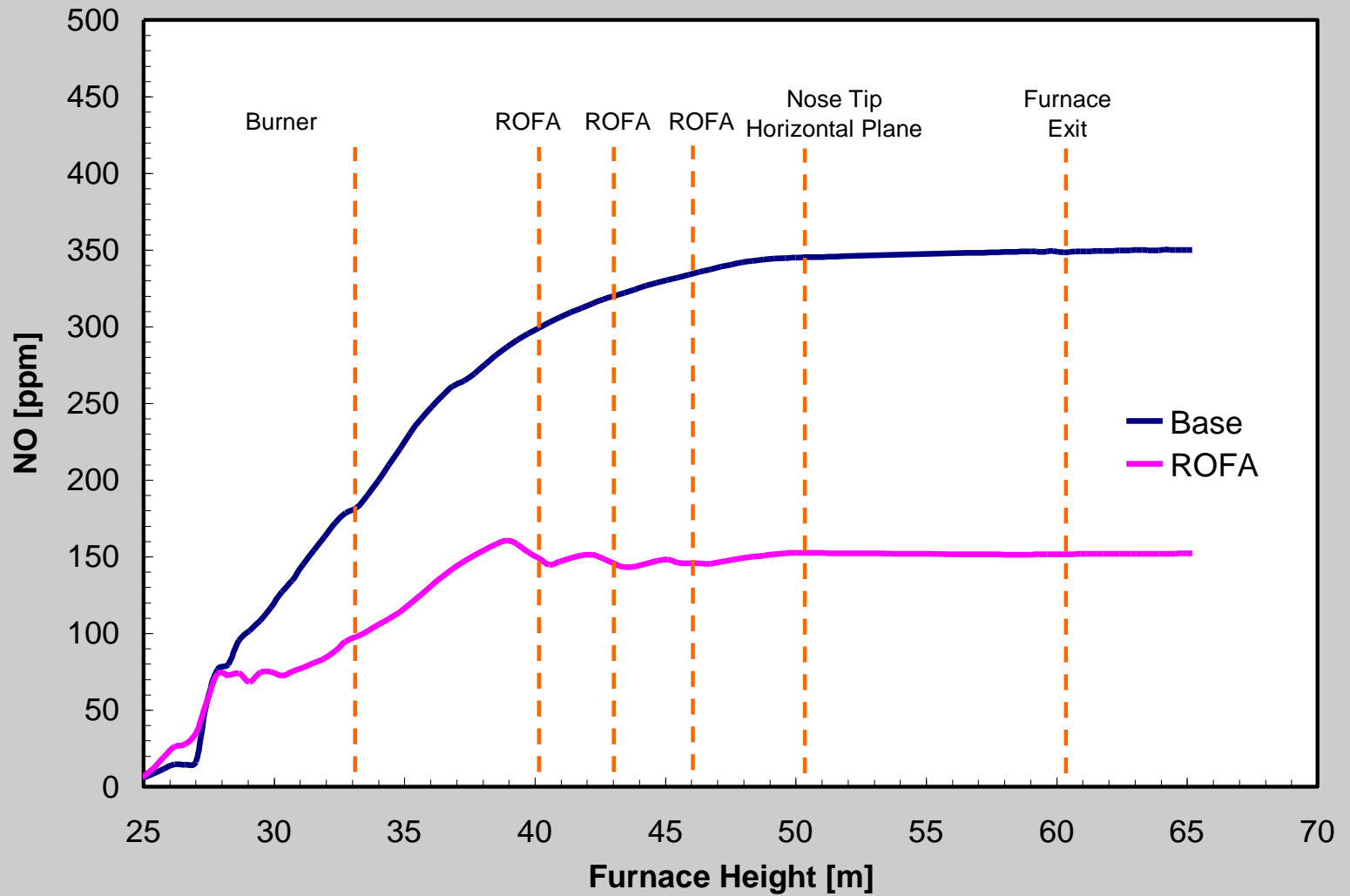
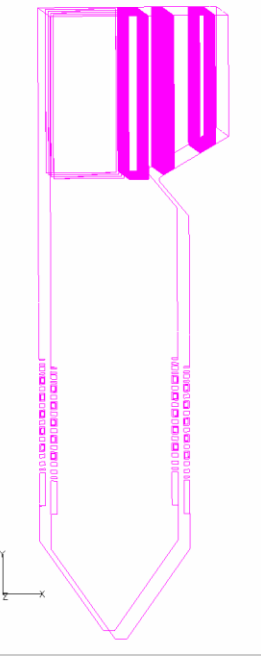
Bez ROFA



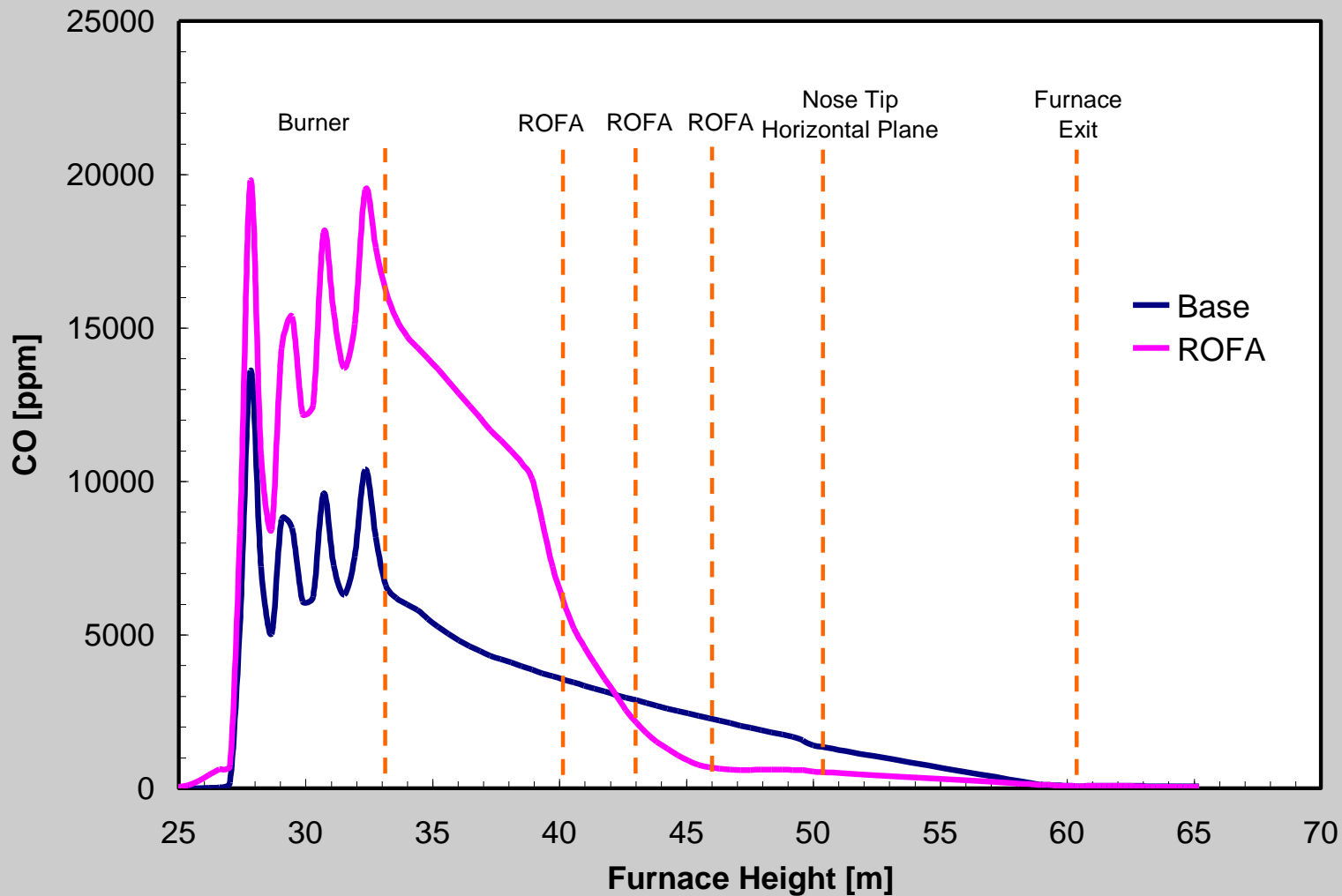
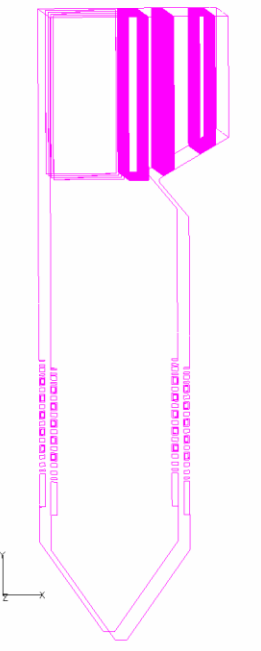
Z ROFA



Rozkład NO (wartości średnie)



Rozkład CO (wartości średnie)



Efektem wprowadzenia ROFA:

Zalety:

- Optymalizacja procesu spalania (stabilne, całkowite i zupełne),
- Redukcja formowania NO w całym zakresie wydajności,
- Redukcja CO, zawartości węgla w popiele (LOI) oraz ilości pyłów,
- Redukcja SO₃, (50-70%)
- Ujednorodnienie strumienia ciepła przekazywany do ścian komory,
- Redukcja korozji niskotlenowej,
- Umożliwia efektywne współspalanie np. węgla z biomasą,
- Przygotowuje kocioł do efektywnego zastosowania metod wtórnych redukcji NO_x, SO_x, Hg.

Wady:

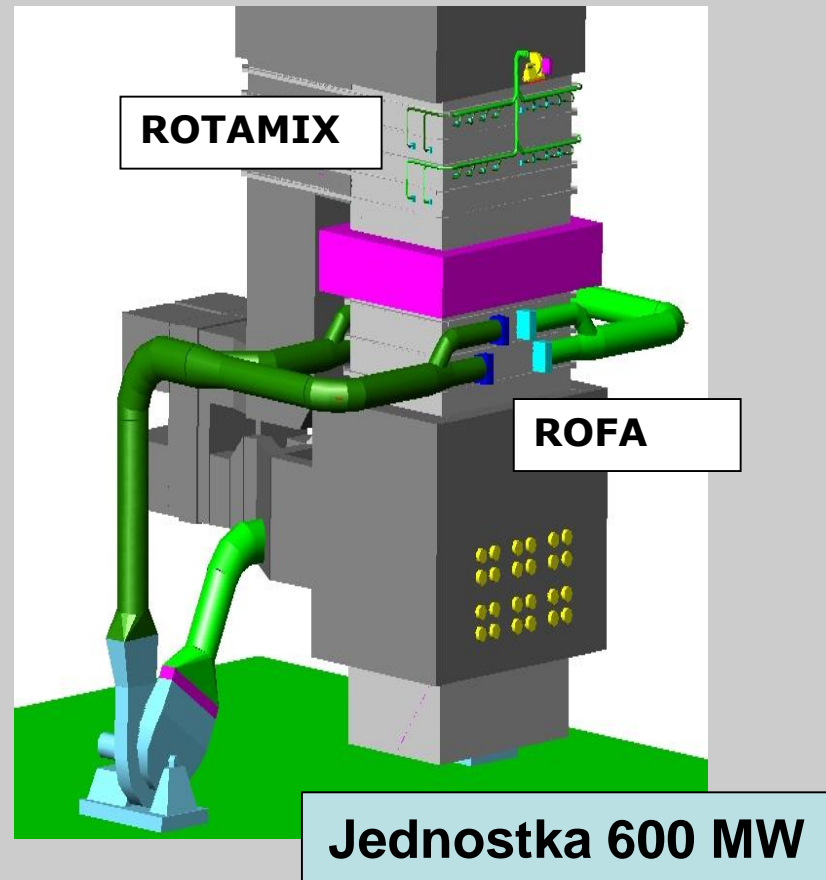
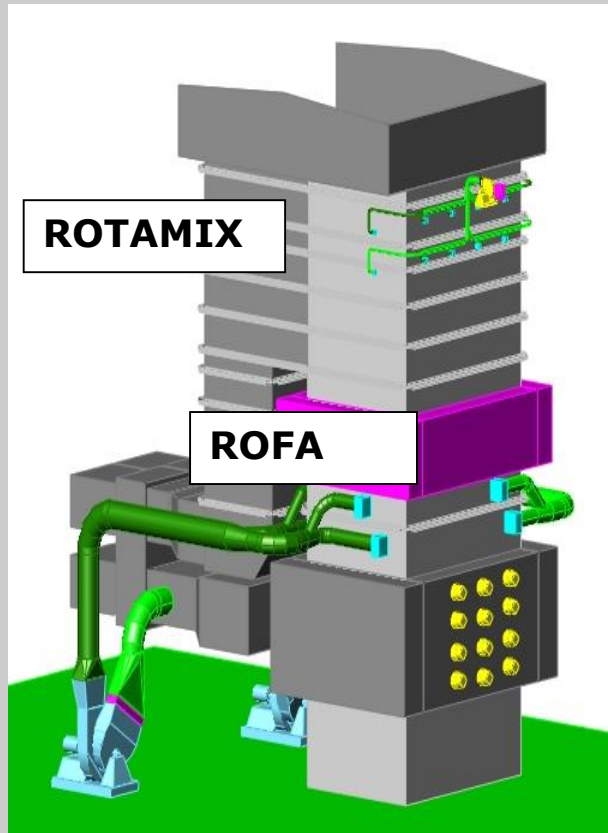
- Wzrost konsumpcji energii na potrzeby własne
- Zwiększone wymagania od obsługi kotła lub konieczność modernizacji systemu komputerowego nadzoru pracy kotła.

ROFA – Rotating Opposed Fired Air

ROFA to technologia spalania należąca do grupy najbardziej zaawansowanych współczesnych technologii: volume (objętościowe), zmierzających w kierunku uczynienia z komory spalania kotła reaktora "perfectly mixed" i dlatego;

- Optymalizuje procesu spalania,
- Kontroluje mechanizm formowania się NO,
- Bardzo efektywne zastosowanie metod wtórnych - **ROTAMIX**:
 - a. Redukcji NO_x (Selective Non-Catalytic Reduction), **ROTAMIX-SNCR**
 - b. Redukcji SO_x (Furnace Sorbent Injection), **ROTAMIX-FSI**
 - c. Redukcja CO₂-Współspalanie węgla z biomasą (Co-firing), **ROTAMIX-BIO**
 - d. Redukcja Hg, **MinPlus**

Przykład instalacji ROFA oraz ROTAMIX w kotle pyłowym



Przykład instalacji ROFA



Wentylator ROFA

Vermillion #1

DYNEGY

0 KPPH

0 KPPH Steam flow

10% 0.0% 0.0% 0.0% O₂

0 ppm CO

0.000 NO_x

0% Bias AA
0% Bias A
0% Bias AB
0% Bias B
0% Bias BC
0% Bias C
0% Bias CD
0% Bias D
0% Bias DD
0% Bias fuel A
0% Bias fuel B
0% Bias fuel C
0% Bias fuel D

F12 - Acknowledge alarm

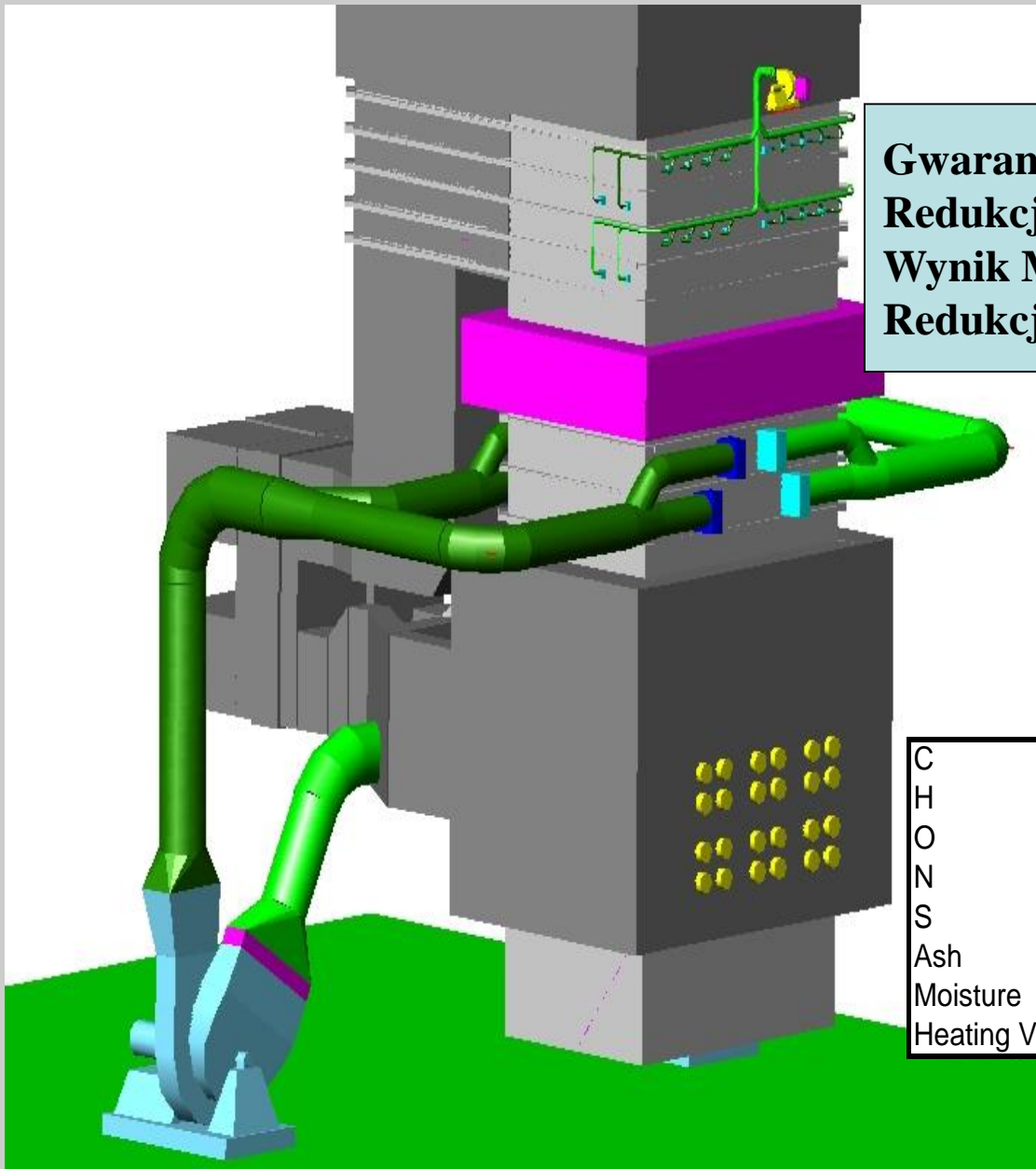
MOBOTEC

10/1/03 5:10:28 PM F12

1/10/03 05:10 PM

MoboView – system nadzoru

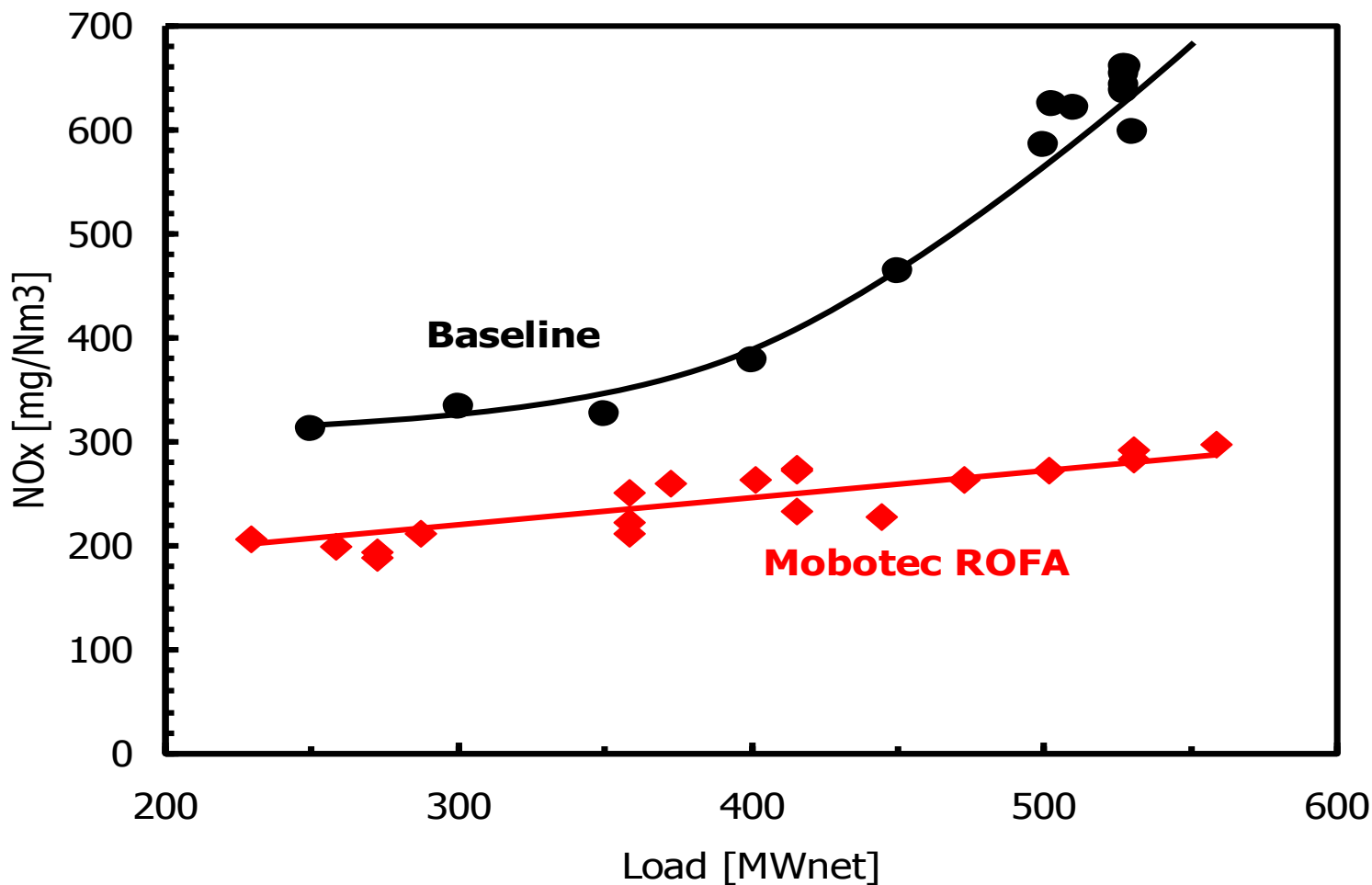
Przykład zastosowania w kotle pyłowym dwukomorowym z palnikami naściennymi 600 MWel, węgiel kamienny



Gwarancje dla MobotecSystem:
Redukcja NO_x 50% przy pełnej wydajności.
Wynik MobotecSystem:
Redukcja NO_x 55% przy pełnej wydajności.

C	[wt%]	72.07
H	[wt%]	4.84
O	[wt%]	3.93
N	[wt%]	1.40
S	[wt%]	2.23
Ash	[wt%]	9.41
Moisture	[wt%]	6.12
Heating Value	[MJ/kg]	29.7

Przykład zastosowania w kotle pyłowym dwukomorowym z palnikami naściennymi; 600 MWel, węgiel kamienny



Inne wyniki:

Ta sama temperatura spalin na wylocie,

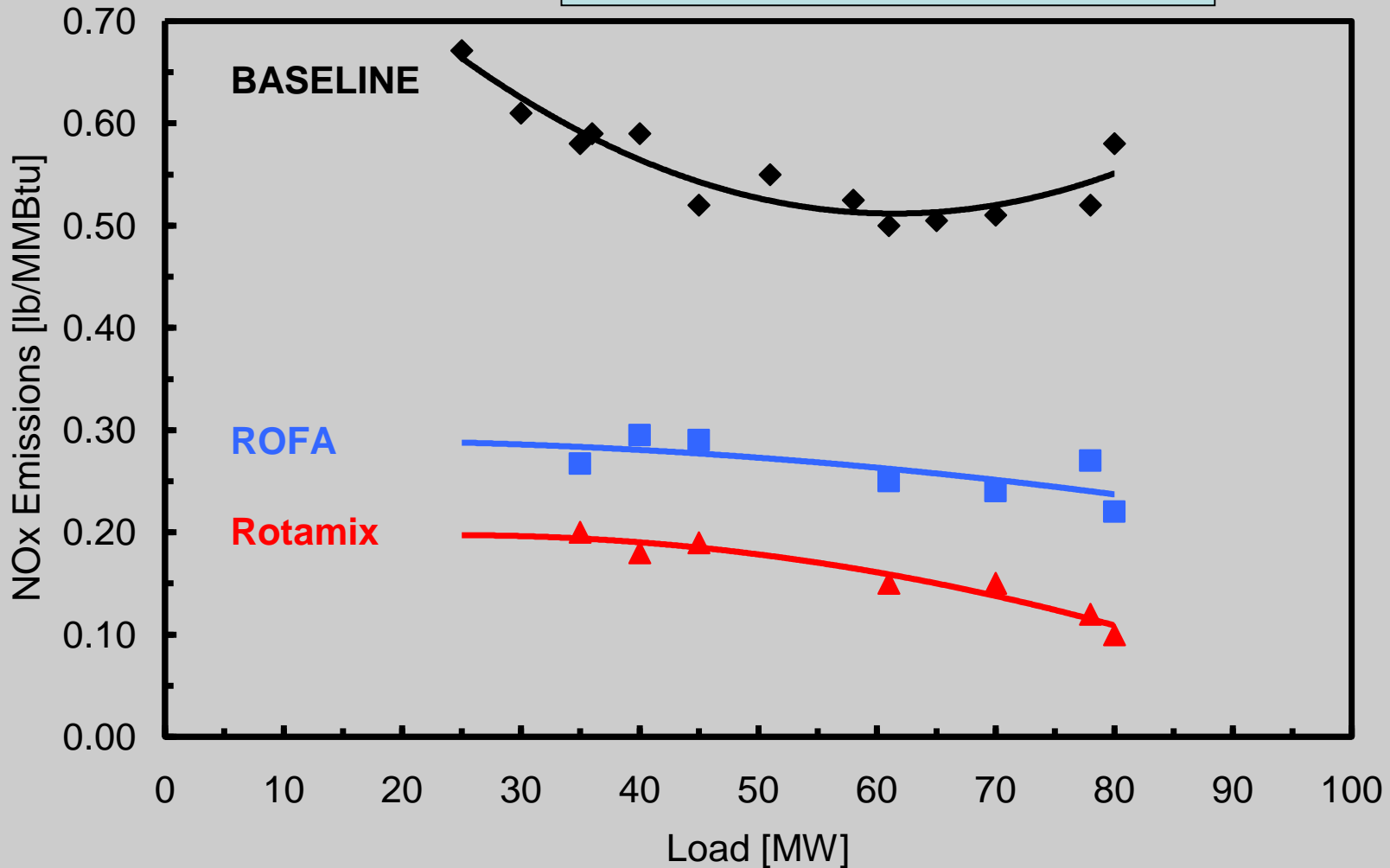
Ta sama sprawność (wliczając wentylator ROFA),

Ten sam poziom LOI,

Zredukowane szlakowanie wokół palników oraz na ścianach w strefie palników.

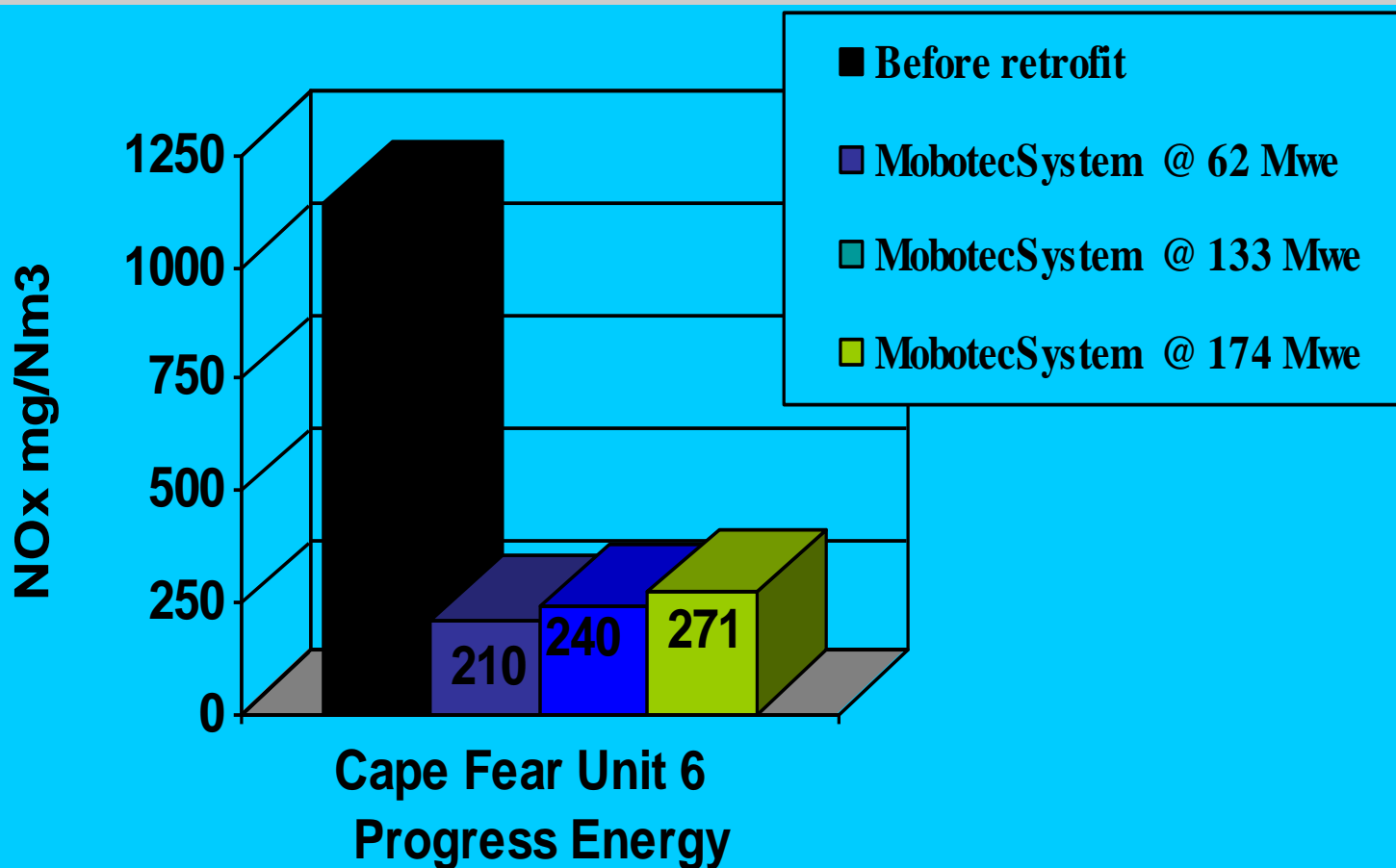
Przykład zastosowania w kotle pyłowym (węgiel kamienny) z palnikami narożnymi: 80 MWeI

Elektrownia Vermillon



Przykład zastosowania w kotle pyłowym (węgiel kamienny) z palnikami narożnymi; 174 MWe

Elektrownia Cape Fear



Przykład zastosowania w kotle pyłowym (węgiel kamienny) z palnikami narożnymi; 2 x 175 MWel

Elektrownia Yorktown



Wentylatory ROFA

Przykład zastosowania w kotle pyłowym (węgiel kamienny) z palnikami narożnymi; 2 x 175 MWel

Elektrownia Yorktown



Kanały powietrza ROFA

