



Vliv provozních parametrů fluidního kotle se stacionární fluidní vrstvou na tvorbu emisí SO₂, NO_x a CO při spalování hnědého uhlí

Pavel SKOPEC^{1,*}, *Jan HRDLIČKA*¹

¹ ČVUT v Praze, Fakulta strojní, Ústav energetiky, Technická 4, Praha 6, 166 07

* Email: p.skopec@fs.cvut.cz

Příspěvek se zabývá vlivem provozních parametrů experimentálního fluidního kotle se stacionární fluidní vrstvou na tvorbu oxidů dusíku NO_x, oxidu uhelnatého CO a redukcí emisí oxidu siřičitého SO₂ přímým přidavkem vápence do vrstvy. Sledovány byly vlivy koncentrace kyslíku ve fluidní vrstvě, teploty, rychlosti fluidace a vliv přívodu sekundárního vzduchu vyjádřený jako poměr mezi množstvím primárního a sekundárního vzduchu. Jako palivo bylo použité méně kvalitní hnědé uhlí s obsahem vody větším než 40% a s téměř 2% obsahem spalitelné síry v suchém stavu. Pro odsiřování byl použit vápenec s vysokou čistotou (téměř 99% CaCO₃). Klíčovým parametrem ovlivňujícím tvorbu emisí je koncentrace kyslíku ve fluidní vrstvě. V případě redukce emisí oxidu siřičitého byla patrná ještě silná závislost na teplotě, kdy s teplotou vyšší než 870°C prudce klesá účinnost odsiřování. Vliv ostatních parametrů je méně významný.

Klíčová slova: spalování uhlí, stacionární fluidní vrstva, SO₂, NO_x, CO, přebytek vzduchu

1 Úvod

Produkce energie pocházející ze spalování fosilních paliv je doprovázena vznikem škodlivých emisí. Již delší dobu se diskutuje o změnách klimatu, způsobených produkcí škodlivých plynů a je snaha tuto produkci co nejvíce snížit. Ačkoli se čím dál tím více prosazuje produkce energie z obnovitelných zdrojů a s postupem času bude mít čím dál tím větší podíl na energetickém mixu, nemají tyto technologie v současné době dostatečnou kapacitu na to, aby uspokojily celkovou spotřebu energie. Nezastupitelnou složkou energetického mixu i v nejbližších dekáдах nadále zůstanou fosilní paliva a role uhlí bude stále velice důležitá.

Fluidní technologie spalování vykazuje oproti práškovému či roštovému spalování z hlediska tvorby emisí několik výhod. Z důvodu nižších spalovacích teplot (790 – 900 °C) dochází k nižší produkci oxidů dusíku, kdy je potlačena zejména tvorba termických a promptních oxidů dusíku. Za použití různých aditiv (vápenec, dolomit) umožňují tyto teploty *in situ* snižování emisí oxidu siřičitého.

Tento článek souhrnně řeší vliv provozních parametrů experimentálního fluidního kotle se stacionární fluidní vrstvou na tvorbu základních plynných znečišťujících látek. Sledována byla tvorba oxidů dusíku NO_x a oxidu uhelnatého CO a účinnost separace oxidu siřičitého SO₂. Cílem bylo určit, jaký vliv mají koncentrace kyslíku, teploty, rychlost fluidace a sekundární distribuce vzduchu na tvorbu těchto emisí.



2 Teorie

2.1 Oxidy dusíku

Při spalování vznikají dva druhy oxidů dusíku, oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO₂). Jejich součet se souhrnně označuje jako NO_x a podléhá emisním limitům. Existují tři základní způsoby jejich vzniku – termické, promptní a palivové NO_x. První dva zmíněné způsoby jsou výsledkem reakcí vzdušného dusíku a kyslíku a jsou velice závislé na teplotě, začínají být významné až při teplotách vyšších než 1200°C (u promptních NO_x okolo 1500°C). Ve fluidních kotlích je díky nižším spalovacím teplotám jejich produkce velmi nízká. Klíčovým způsobem vzniku emisí NO_x ve fluidních kotlích tedy zůstává oxidace dusíku obsaženého v palivu kyslíkem ze spalovacího vzduchu (palivové NO_x).

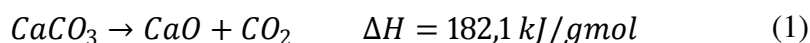
Hlavním faktorem ovlivňujícím množství emisí NO_x je množství a způsob navázání dusíku obsaženého v palivu. Tento vliv ale v tomto případě nebyl sledován, neboť byl experiment proveden pouze s jedním druhem uhlí.

2.2 Oxid siřičitý

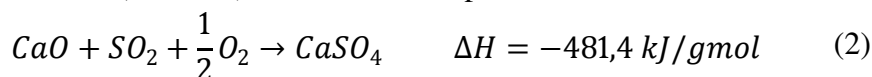
Síra je obsažena v každém druhu pevných paliv a oxidací jejich spalitelných forem vznikají dva druhy oxidů síry – oxid siřičitý (SO₂) a oxid sírový (SO₃), ten ovšem při spalování vzduchem tvoří pouze 1 až 5 % oxidů síry, a proto se sledují pouze emise oxidu siřičitého.

Jednou z nesporných výhod spalování ve fluidních kotlích je možnost redukce emisí SO₂ přímo během spalování ve spalovací komoře a to pouze přidáním vhodných aditiv přímo do vrstvy. Nejvhodnějšími adsorbenty jsou vápenec (CaCO₃) a dolomit (CaCO₃.MgCO₃). Ačkoli dolomit většinou vykazuje lepší reaktivitu než vápenec, je to právě vápenec, který je častěji používán. Důvodem bývá nižší cena a nižší míra oteru teplosměnných ploch kotle [1].

Vápenec reaguje přímo s SO₂ jen velice pomalu, procesu odsíření předchází kalcinace vápence. Kalcinace je klíčová pro průběh samotného odsířování. Reakce je řízena převážně teplotami a parciálním tlakem CO₂ ve spalinách. Ideální teplotní interval, při kterém dochází ke kalcinaci, se pohybuje v teplotách okolo 750 až 850°C. Reakce je endotermická a probíhá dle rovnice **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** 1:



Samotnou reakci odsíření (sulfataci) lze sumarizovat pomocí rovnice 2:



Existuje ovšem několik rozdílných cest konverze CaO a SO₂ na CaSO₄, více viz [1]. Celá řada faktorů ovlivňuje množství emisí SO₂. Od samotného obsahu spalitelné síry v palivu, přes různé vlastnosti přidávaných aditiv (granulometrie, pórovitost, stáří a geologický původ vápence, poměr Ca/S atd.). Jak již bylo řečeno, sledovány byly v tomto případě pouze provozní vlastnosti spalovacího procesu (teplota, koncentrace kyslíku, rychlost fluidace, množství sekundárního vzduchu).

2.3 Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý je produktem nedokonalého spalování uhlíku. Vzniká v případě, že množství dodávaného oksyličovadla do spalovacího procesu je menší než stechiometrické



množství oksylichovadla potřebného pro dokonalé spalování na oxid uhličitý (CO₂). Dále v případě, že dochází k nedostatečné době setrvání produktů spalování ve spalovací komoře, případně při nedostatečném promíchávání paliva s oksylichovadlem. Důležitá je také teplotní závislost oxidace CO na CO₂. Její reakční rychlost má pro vyhoření CO význam až od teploty přibližně 800°C.

3 Popis experimentu

Experiment byl prováděn na experimentálním fluidním kotli se stacionární fluidní vrstvou. Kotel má výkon přibližně 500 kW a je vybaven separátním přívodem primárního a sekundárního vzduchu pomocí dvou ventilátorů, které mají možnost plynulé regulace otáček. Teplota fluidní vrstvy je regulována pomocí množství přiváděného paliva a pomocí recirkulace spalin. Nastavením určitého poměru mezi distribucí primárního vzduchu a recirkulací je možno nastavit požadovaný přebytek vzduchu i při zachování rovnoměrné fluidace. Bližší technický popis celého experimentálního zařízení je uveden např. v [2], [3].

Experiment, jehož výsledky jsou uvedeny níže, trval 4 hodiny. Použita byla jedna kombinace uhlí – vápenc, jejich vlastnosti jsou uvedeny v tabulkách 1 a 2. Z Tab. 1 je patrné, že použité uhlí má poměrně velký obsah vody a vysoký obsah síry, který dosahuje téměř 2% v suchém stavu.

Tab. 1: Prvkové složení uhlí

Cr [%]	Hr [%]	Nr [%]	Sr [%]	Ar [%]	Wr [%]	V ^{daf} [%]	Q _{ir} [MJ/kg]
28,78	2,53	0,35	1,09	13,26	43,61	57,9	10,54

Tab. 2: Charakteristické vlastnosti vápence

Charakteristické rozměry			Čistota vápence	
Střední průměr d _s [mm]	Modus d _{mod} [mm]	Medián d _{med} [mm]	Množství CaCO ₃ [hm %]	Obsah CaO [hm %]
0,19	0,22	0,31	98,84	55,5

Množství přidávaného vápence bylo v molárním poměru Ca/S=5, což odpovídá hmotnostnímu poměru uhlí/vápenec=4/1. Tento poměr je poměrně vysoký, byl zvolen na základě předchozích experimentů a zkušeností s touto kombinací paliva a vápence. Cílem bylo pohybovat se s emisemi SO₂ na hranici emisního limitu pro kategorii zdrojů o příkonu 5-50 MW, který je 1500 mg/m³ při 6 % referenčního O₂ ve spalinách.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Vliv koncentrace kyslíku

Během experimentu byly postupně měněny provozní parametry kotle. Odběrné místo spalin pro měření emisí se nachází hned za vývodem spalin z kotle. Koncentrace kyslíku ve spalinách se pohybovala od cca 3 do 12 %. Vzhledem k tomu, že kotel je experimentální zařízení, obsahuje poměrně velké množství netěsností. Kontrolním měřením bylo zjištěno, že zhruba 4 procentní body kyslíku se dostanou do spalin při průchodu spalinovou trasou. Naměřené hodnoty obsahu kyslíku za kotlem jsou tedy o cca 4 procentní body vyšší než je jejich skutečné množství ve freeboardu. Díky použití velkého množství recirkulace bylo



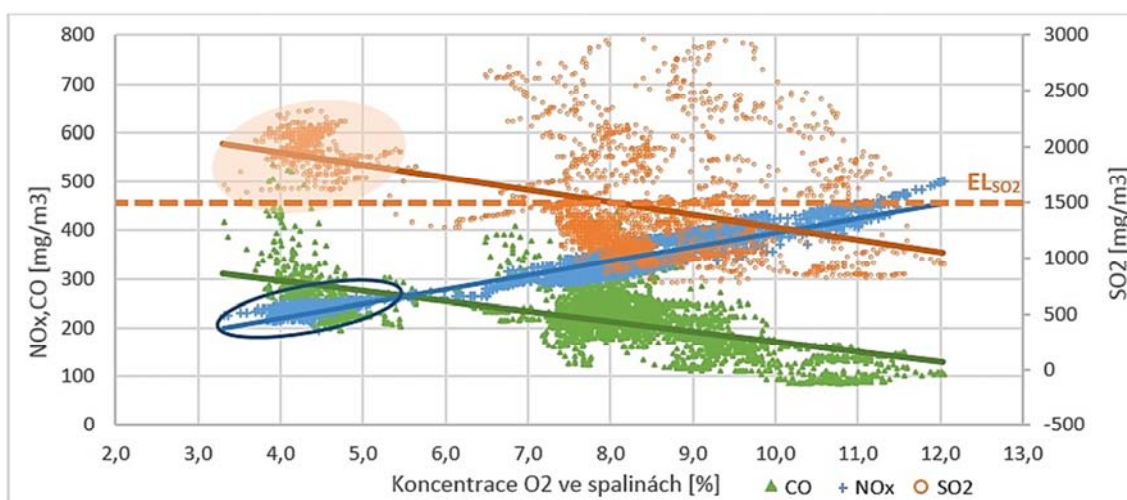
možno dosáhnout stavu s koncentrací kyslíku za kotlem pod 4 %, což by po odečtení přísávaného množství vzduchu odpovídalo stechiometrickým a částečně i podstechiometrickým podmínkám ve fluidní vrstvě.

Vliv koncentrace kyslíku na vznik sledovaných emisí je zobrazen na Obr. 1. Barevným zakroužkováním je označen stav s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu a je sledován i u dalších závislostí (Obr. 2 až 4).

U všech analyzovaných emisí je jasně patrné, že přebytek vzduchu výrazně ovlivňuje jejich vznik (v případě SO_2 účinnost jeho odstraňování). Zvyšování přebytku vzduchu přispívá ke zmenšení redukčních zón ve vrstvě. V redukčních zónách dochází k zpětné redukci již vzniklého síranu vápenatého oxidem uhelnatým, a proto má nízký přebytek vzduchu negativní vliv na odsiřování. Vyšší přebytek vzduchu rovněž přispívá k menší koncentraci CO_2 , což má pozitivní vliv na kalcinaci a vede opět k vyšší účinnosti odsiřování.

Podobný efekt přebytku vzduchu je patrný i pro vznik CO , neboť s rostoucím přebytkem vzduchu dochází k dokonalejšímu dohoření uhlíku až na CO_2 . Opačný efekt má přebytek vzduchu na produkci NO_x , to odpovídá i zjištěním autorů [4], [5]. Důvodem je fakt, že se stoupajícím množstvím kyslíku roste i rychlost a intenzita hoření a zreaguje větší množství palivového dusíku.

Je tedy třeba vždy najít určitou optimální hodnotu přebytku vzduchu. Ta je v praxi ještě ovlivněna např. komínovou ztrátou. Emisní limit CO určuje mezní provozní stav, při kterém lze redukovat emise NO_x pouze snižováním přebytku vzduchu. Případné zhoršení účinnosti odsiřování při nízkém přebytku vzduchu je potom třeba vyrovnat jinými způsoby, např. optimalizací teploty či zvýšením množství aditiva.



Obr. 1 Závislost měřených emisí na koncentraci kyslíku ve spalinách

4.2 Vliv teploty

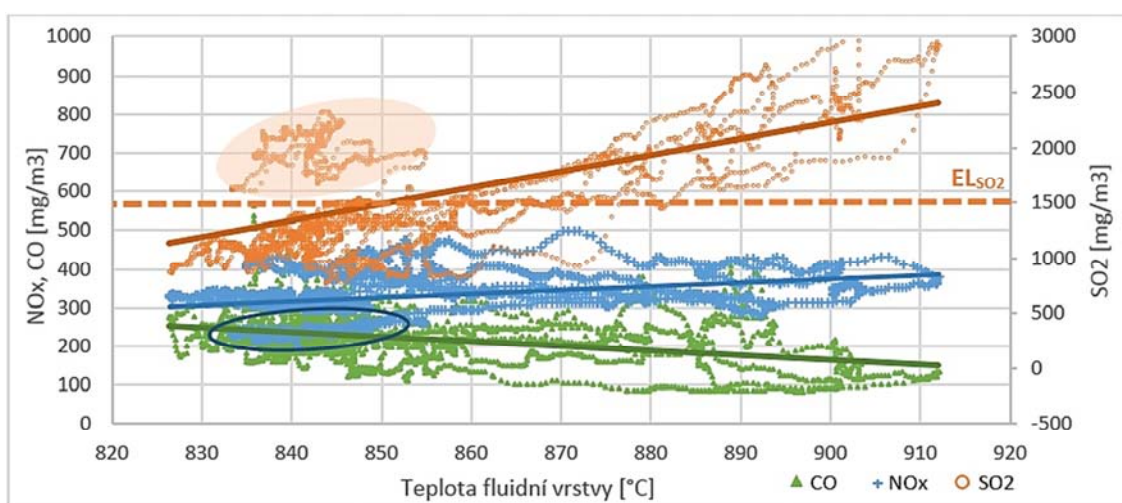
Teplota fluidní vrstvy se v průběhu zkoušky pohybovala v rozmezí od 825°C do 910°C a její vliv na zkoumané emise je uveden na Obr. 2. Nejvyšší dopad měla teplota na účinnost odsiřování, kdy se stoupající teplotou rostou emise oxidu siřičitého (snižuje se účinnost odsiřování). Obecně se uvádí, že teplotní optimum pro odsiřování se pohybuje v rozmezí od 790°C do 850°C . Spodní hranice je dána počátkem kalcinace vápence (pod 790°C dochází pouze k velmi pomalé kalcinaci). V případě tohoto měření nebyl vliv nízké teploty sledován. Horní hranice je pak dána kombinací dvou efektů: zaprvé začíná docházet k termickému



rozkladu již vzniklého síranu vápenatého (probíhá zpětná reakce č. 2), zadruhé dochází při vyšších teplotách k příliš rychlému vytvoření tenké vrstvy síranu vápenatého na částici vápence, která pak brání difúzi oxidu siřičitého dále do částice vápence a dochází k jeho nízkému proreagování [6].

V případě emisí oxidů dusíku můžeme vidět jejich mírný nárůst spolu s rostoucí teplotou, což může být způsobeno zvýšenou intenzitou hoření při vyšších teplotách a zároveň snižujícím se množstvím oxidu uhelnatého, čímž se snižuje redukční prostředí [6].

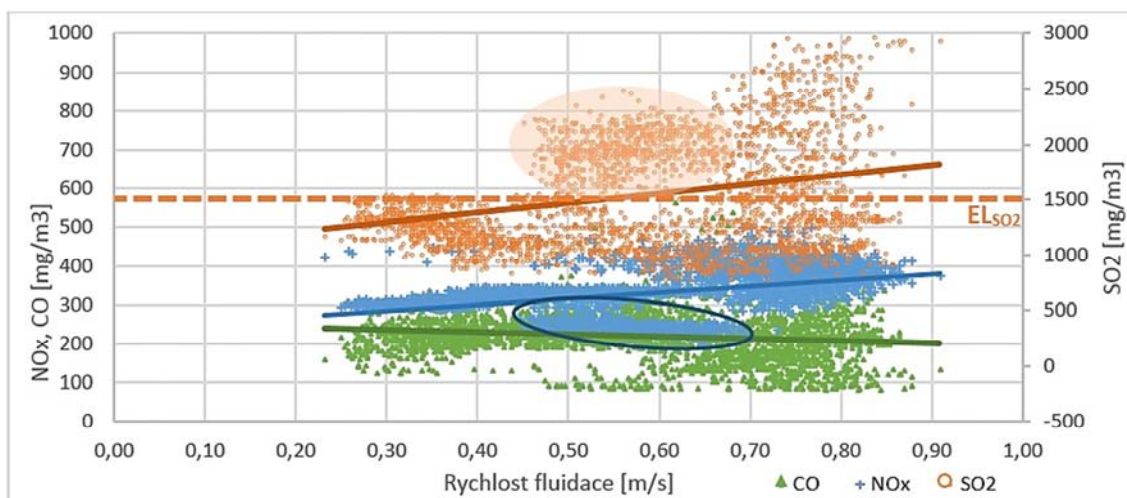
Zajímavé je jiné umístění hodnot v grafu z měření s nízkým přebytkem kyslíku (zakroužkováno). Pokud se týká emisí oxidu siřičitého, je jasně patrná snížená účinnost i přes to, že se pohybujeme v oblasti optimálních teplot. V absolutních číslech se jedná průměrně o nárůst o téměř 800 mg/m^3 SO_2 . V případě emisí oxidů dusíku jsou jejich hodnoty umístěny průměrně o 80 mg/m^3 níže. I v této oblasti je ovšem stejný trend mírného nárůstu emisí NO_x spolu s rostoucí teplotou.



Obr. 2 Závislost měřených emisí na teplotě fluidní vrstvy

4.3 Vliv rychlosti fluidace

Rychlost fluidace se pohybovala v poměrně velkém rozsahu od 0,25 do 0,9 m/s a její vliv na tvorbu emisí je sledován na Obr. 3. Je patrné, že na oxid uhelnatý nemá rychlost fluidace nikterak dominantní vliv. U emisí SO_2 a NO_x je pak patrný jejich mírný nárůst. Vliv rychlosti fluidace na proces odsiřování je obecně poměrně obtížně kvantifikovatelný. Hlavním faktorem je doba setrvání částic vápence ve spalovací komoře. Při zvětšování rychlosti fluidace dochází k úletu malých částic vápence a nedostatečnému setrvání ve vrstvě, a tudíž k nižší účinnosti odsiřování. Na druhou stranu ovšem vyšší rychlost fluidace přispívá k lepšímu promíchávání vrstvy, zvyšuje se přestup tepla a hmoty, reakce probíhají intenzivněji a zvyšuje se také otěr částic vápence, což působí naopak ve prospěch odsiřovacích reakcí. Tyto dva efekty tedy působí proti sobě. Obecně se ale uvažuje, že efekt únosu částic je vyšší a tudíž při zvyšování rychlosti dochází ke snižování účinnosti odsiřování [7], což potvrzuje i toto měření. Zajímavá je v tomto případě opět zakroužkováná oblast grafu, označující hodnoty měřené při nízkém přebytku spalovacího vzduchu. V případě emisí NO_x je patrná jejich opačná závislost, tedy s rostoucí rychlostí fluidace, snižující se tvorba NO_x . Jednou z příčin by mohla být opět krátká doba setrvání v oblasti optimálních teplot pro oxidaci palivového dusíku.

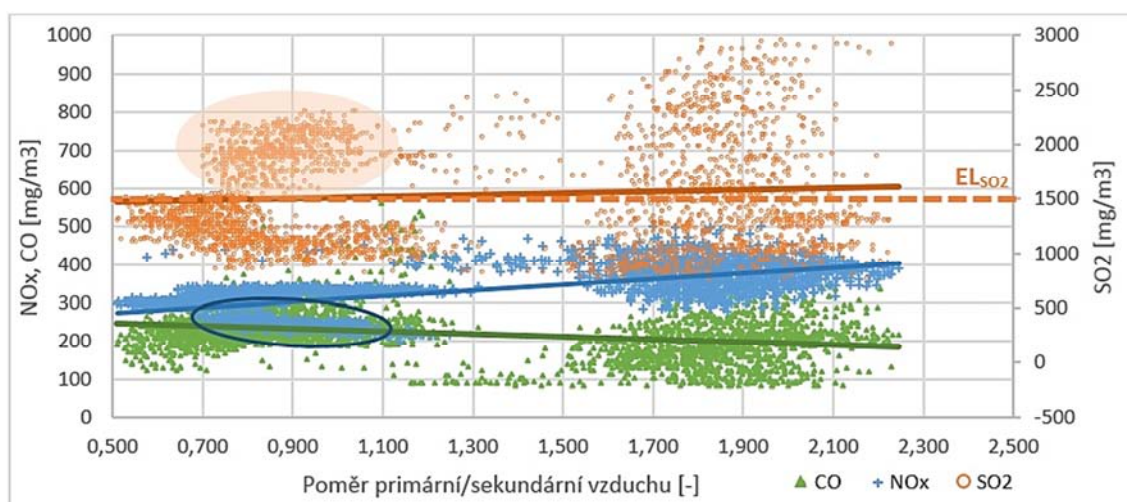


Obr. 3 Závislost měřených emisí na rychlosti fluidace

4.4 Vliv distribuce vzduchu

Vliv distribuce vzduchu je zobrazen na Obr. 4. Poměr přívodu primárního k sekundárnímu vzduchu se pohyboval v širokém rozsahu od 0,5 do 2,2. V případě SO_2 je patrné, že vliv distribuce vzduchu má na odsiřování pouze minimální vliv. Naopak vliv distribuce vzduchu má poměrně výrazný vliv na vznik NO_x . Se zvyšujícím se množstvím sekundárního vzduchu (nižší hodnota poměru primární/sekundární vzduch) dochází k snižování emisí NO_x . Tento pokles je zapříčiněn zvýšenou redukční atmosférou ve fluidní vrstvě, kdy dochází k redukci NO a kdy se větší množství palivového dusíku uvolňuje ve formě N_2 [5]. Trochu jinou závislost opět ukazují hodnoty NO_x změřené při nízkém přebytku kyslíku (zakroužkovaná oblast). Je zde patrná naopak mírně klesající tendence jejich vzniku spolu se zvyšujícím se množstvím přívodu primárního vzduchu.

Poměrně zajímavý je vliv distribuce vzduchu na emise oxidu uhelnatého, kdy tyto emise se stoupajícím množstvím použitého sekundárního vzduchu stoupají. Redukční prostředí ve vrstvě tedy zajišťuje nižší produkci oxidů dusíku, ale zvyšuje se množství oxidu uhelnatého, který se již nestačí ve freeboardu doreagovat na oxid uhličitý.



Obr. 4 Závislost měřených emisí na poměru primární a sekundární distribuce vzduchu



5 Závěr

Cílem měření bylo ukázat vliv jednotlivých provozních parametrů kotle na produkci emisí CO, SO₂ a NO_x. Bylo zjištěno, že nejsilnějším faktorem ovlivňujícím tvorbu sledovaných emisí je koncentrace kyslíku ve fluidní vrstvě, vyjádřená jako koncentrace kyslíku ve spalínách za kotlem. Tento fakt je ukázán i v ostatních pozorovaných závislostech zakroužkováním oblastí dat odpovídajících měření při stechiometrických podmínkách ve vrstvě. Pokud se týká emisí oxidu siřičitého, je v oblasti teplot do 870°C hlavním faktorem právě přebytek vzduchu. Nad 870°C se ovšem začíná projevovat snížená účinnost odsiřování a vliv teploty se stává hlavním faktorem pro odsiřovací reakce. V případě emisí oxidu uhelnatého a oxidů dusíku je rovněž patrná silná závislost na přebytku vzduchu, kdy ovšem tyto závislosti působí proti sobě a je nutné najít optimální hodnotu přebytku vzduchu danou emisním limitem CO.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS13/181/OHK2/3T/12 s názvem „Studium chování fluidní vrstvy pro spalování nekonvenčních paliv“.

Použitá literatura

- [1] ANTHONY, E. J. a D. L. GRANATSTEIN. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2001, č. 27, s. 215-36
- [2] SKOPEC, P. a další, NO_x emissions from bubbling fluidized bed combustion of lignite coal. ERIN 2014, Blansko
- [3] HRDLIČKA, J. Fluidní kotel na biomasu s inertní náplní Liapor, ENBIO 2009, Brno
- [4] Vejvoda, J. and Machač, P. and Buryan, P (2003) *Technologie Ochrany Ověduší a Čištění Odpadních Plynů*. Praha, 226, ISBN 80-7080-517-X
- [5] Carpenter, A.M.; Niksa S.; Scott, D.H.; Wu, Z. (2007) *Fundamentals of coal combustion*. IEA Clean Coal Centre [Online] 2007 [cit. 15.8.2014] <http://www.coalonline.org/site/coalonline/content/viewer?LogDocId=81591&PhyDocId=7731&filename=773100119.html>
- [6] BASU, P. *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*. Boca Raton: CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-3396-2.
- [7] OKA, S. N. *Fluidized Bed Combustion*. Marcel Dekker, 2004. ISBN 0-8247-4699-6