

Wojciech NOWAK

Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska

EMISJE NO_x, N₂O i SO₂ Z CYRKULACYJNYCH KOTŁÓW FLUIDALNYCH PRACUJĄCYCH W JAPONII

Streszczenie. Rozwój technologii cyrkulacyjnej warstwy fluidalnej (CFB) odbywa się ze szczególnym naciskiem na usuwanie siarki, niskich emisji NO_x i N₂O, wysokiej sprawności spalania oraz utylizacji różnorodnych paliw. Zdolność układu CFB do kontroli emisji gazów sprawia, że w świecie jest to najbardziej przyjazna środowisku technologia kotłowa. W artykule przedstawiono rozwój technologii CFB w Japonii oraz emisje SO₂, NO_x i N₂O z pracujących kotłów CFB.

EMISSIONS OF NO_x, N₂O AND SO₂ FROM CIRCULATING FLUIDIZED BED BOILERS OPERATING IN JAPAN

Summary. The development of circulating fluidized bed (CFB) technology continues with emphasis on sulfur removal, low NO_x and N₂O emissions, high combustion efficiency and utilization of a variety of fuels. The CFB system's proven ability to control gas emissions makes it one of the most environmentally acceptable boiler technology in the world today. In the present paper, the development of CFB technology in Japan and emissions of SO₂, NO_x and N₂O from the operating CFB boilers are presented.

EMISSIONEN VON NO_x, N₂O UND SO₂ AUS DEN KESSELN MIT WIRBELSCHICHTFEUERUNG IN JAPAN

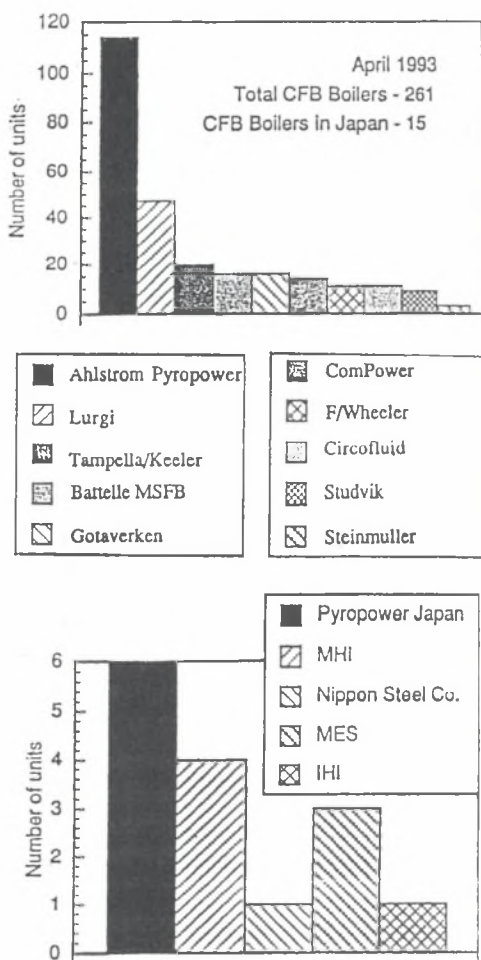
Zusammenfassung. Die Entwicklung von CFB Technologie setzt sich mit Nachdruck von Schwefel-Ausschluß fort, niedrigen NO_x und N₂O Emission, hoher effizienter Verbrennung und die Möglichkeit Verschiedene Arten von Brennstoffen. Die Möglichkeit des CFB Systems die Gasemission zu Kontrollieren, macht es zu einem höchst wirtschaftlich akzeptablen Boiler Technologie in der heutigen Welt. In vorliegender Arbeit, wird die Entwicklung der CFB Technologie in Japan und Ausstoß von SO₂, NO_x und N₂O des arbeitenden CFB Boilers vorgestellt.

WSTĘP

Aby kotły z cyrkulacyjną warstwą fluidalną (CFB) mogły zarówno od strony technologicznej jak i ekonomicznej być konkurencyjne dla kotłów pyłowych, olejowych i gazowych muszą być spełnione następujące wymagania:

- sprawność cieplna powyżej 90%,
- sprawność odsiarczania 90 – 93% przy $Ca/S = 1,5$,
- poziom CO poniżej 100 ppm,
- lotne części organiczne (VOC) poniżej 5 – 10 ppm,
- wielkość bloków od 500 do 1000 MW i wyżej,
- szeroki zakres zmian obciążenia powyżej 3 : 1 oraz elastyczna praca dużych jednostek,
- stabilne spalanie różnorodnych paliw.

Ogólna liczba kotłów CFB (do kwietnia 1993) pracujących lub będących w fazie konstrukcji na świecie wynosi 261 (rys. 1). Największy udział przypada na firmę Ahlstrom Pyropower (około 40%), która posiada ponad 100 kotłów CFB pracujących w ponad 12 krajach. Obecnie w Japonii znajduje się 15 kotłów CFB, w których spalane są węgle o szerokim składzie chemicznym i frakcyjnym, oleje, gazy niskokaloryczne oraz odpady. Ostatnio opracowana została również koncepcja 300 MW ciśnieniowego kotła CFB jako jedna z najbardziej atrakcyjnych technologii czystego spalania węgla.



Rys. 1. Kotły CFB na świecie i w Japonii

Fig. 1. CFB boilers in the world and Japan

KOTŁY CFB W JAPONII

Obecnie kotły CFB dostarczane są na rynek japoński przez następujące firmy:

- Ahlstrom Pyropower Ltd, (6 kotłów),
- Mitsubishi Heavy Industries Ltd, (4 kotły),
- Mitsui Engineering & Shipbuilding Co, Ltd, (3 kotły),
- Nippon Steel Co, Ltd, (1 kocioł)
- Ishikawajima – Harima Heavy Industries Ltd, (1 kocioł).

Ahlstrom Pyropower posiada 5 kotłów CFB pracujących w Japonii [1, 2]. Pierwsze kotły (34 t/h i 54 t/h) uruchomiono w 1988 roku. Od tego czasu moc kotłów wzrosła 6,4 razy, z największym kotłem 250 t/h pracującym w zakładach Hirohata Nippon Steel Co. Cechą znaną tego kotła jest produkcja pary o stosunkowo wysokiej temperaturze 571°C, praca przy pełnym obciążeniu w dzień i 50% obciążeniu w nocy oraz spalanie różnorodnych węgli. Ostatnio firma otrzymała kontrakt na kocioł 120 t/h dla Senko Paper Manufacturing Co. Kocioł zostanie dostarczony w styczniu 1995 roku.

Pierwszym kotłem **Mitsubishi Heavy Industries–Lurgi** był kocioł 63 t/h dla Nihon Cement Co, uruchomiony w 1989 roku [3, 4]. Drugim kotłem była jednostka 150 t/h dla Honshu Paper Ltd. Ostatnio uruchomiono na Hokkaido dwa kolejne kotły 180 t/h i 260 t/h. Podstawowa różnica pomiędzy kotłami tej firmy a pozostałymi, z wyjątkiem kotłów Mitsui E&S, polega na wykorzystaniu zewnętrznego wymiennika ciepła (External Heat Exchanger – EHE). Wymiennik ten zapewnia lepszą kontrolę procesu spalania oraz umożliwia spalanie różnorodnych paliw przy minimalnych zanieczyszczeniach środowiska.

Mitsui E&S jako pierwsza w Japonii wdrożyła technologię spalania w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej [5, 6]. Firma dostarczyła trzy kotły CFB typu Multi–Solid Fluidized Bed (MSFB) o mocy 70 t/h, 300 t/h i 88 t/h każdy. Kotły zostały zaprojektowane na bazie technologii Battelle Laboratories w Stanach Zjednoczonych. Kocioł 300 t/h jest największym pracującym w Japonii kotłem CFB. Najnowszy kocioł o mocy 20 MW (88 t/h) dostarczony zostanie do zakładów Hofy firmy samochodowej Mazda. W okresie weekendów kocioł musi pracować z 25% obciążeniem.

Kotły typu MSFB posiadają cztery znamienne cechy różniące je od innych konstrukcji CFB:

1. możliwość spalania węgla o uziarnieniu dochodzącym do 60 mm dzięki własnościom fazy gęstej utworzonej z kulek ceramicznych o średnicy 10 – 15 mm,
2. niezależna kontrola temperatury i koncentracji ziaren w komorze paleniskowej,
3. praca kotła w szerokim zakresie obciążeń przy zachowaniu stałej temperatury w komorze paleniskowej, dzięki wykorzystaniu EHE,
4. podciśnienie około 100 mm H₂O w punkcie zasilania kotła paliwem.

Nippon Steel Corporation opierając się na licencji Tampella Power [7] uruchomiła w 1989 roku 62 MW (250 t/h) kocioł CFB dla zakładów Kurosaku Mitsubishi Kasei Co. W kotle tym spala się trzy gatunki paliw: węgiel, mazut i gaz koksowniczy. **Ishikawajima-Harima Heavy Ind Co, Ltd, (IHI)**, partner firmy Foster Wheeler, posiada jeden kocioł CFB o wydajności 30 t/h w zakładach Tsu firmy Omokenshi Co, Ltd. Jest to najmniejszy kocioł z rodziny kotłów IHI-FW, ale parametry pary są stosunkowo wysokie (62 bar, 485°C).

Nippon Kokkan KK Co (NKK) rozpoczęła produkcję kotłów CFB typu HEX (High Expanded) w kooperacji z firmą Steinmüller [9]. Kawasaki Heavy Industries (KHI) Ltd posiada instalację pilotową na bazie kotła typu Circofluid opracowanego przez LLB Lurgi Lentjes Babcock AG [10]. Licencjobiorcy i licencjodawcy KHI posiadają w sumie 26 jednostek Circofluid: 8 w Niemczech, 14 w Chinach, 2 w Republice Czeskiej, 1 w USA i 1 w Indiach.

Chubu Electric Power Co [11] w kooperacji z Ahlstrom Pyropower Inc i A. Ahlstrom Corporation opracowała koncepcję ciśnieniowego kotła z cyrkulacyjną warstwą fluidalną w układzie skojarzonym o mocy 300 MW. **Ebara Corporation** [12] projektuje oraz dostarcza spalarnie odpadów na bazie cyrkulacyjnej warstwy fluidalnej z wewnętrzną cyrkulacją materiału ziarnistego. Jedno z rozwiązań kotła nosi nazwę Twin Interchanging Fluidized Bed (TIF) i przeznaczone jest dla paliw o dużej zawartości wilgoci i niskiej wartości opałowej. Natomiast drugie rozwiązanie o nazwie Internally CFB (ICFB), posiadające wymienniki ciepła zanurzone w warstwie, służy do spalania paliw o dużej wartości opałowej. Ostatnio Center for Coal Utilization (CCUJ) wspólnie z Ebarą i Idemitsu Kosan rozpoczęło testowanie kotła węglowego typu ICFB o wydajności 10 t/h.

PALIWA SPALANE W KOTŁACH CFB

Kotły węglowe pracujące w Japonii odpowiadają innym wymaganiom niż podobne jednostki w innych krajach. Zarówno turbina parowa, jak i układ oczyszczania spalin zaprojektowane muszą być na szeroki zakres paliw spalanych w kotle. Jedną z zalet kotłów CFB spełniających powyższy wymóg jest możliwość spalania paliw o szerokim składzie chemicznym i frakcyjnym. Doświadczenia japońskie obejmują węgle antracytowe, węgle kamienne i brunatne, jak również koks, łupki, gaz koksowniczy oraz szlasy i inne odpady. W większości kotłów spalany jest węgiel kamienny (13 jednostek), w 8 kotłach – półkoks, w 4 kotłach – koks naftowy, w 2 kotłach – antracyt, w 5 kotłach – mazut, w 2 kotłach – odpady przemysłu papierniczego, w 1 kotle – gaz odpadowy oraz w 2 kotłach – gaz koksowniczy.

W kotłach CFB typu MSFB spalane są węgle o górnym ziarnie dochodzącym do 60 mm dzięki własnościom fazy gęstej znajdującej się w dolnej strefie paleniska. Kotły CFB są również elastyczne w odniesieniu do zawartości siarki w

paliwie. W japońskich kotłach CFB spalane są węgle o zawartości siarki dochodzącej do 3,4%, oleje z zawartością siarki 2,7% oraz koks naftowy – 4,6% siarki.

Mimo że węgle o dużej zawartości popiołu można z powodzeniem spalać w kotłach CFB, w japońskich kotłach stosuje się węgle o zawartości popiołu do 19,2%, dzięki czemu ilość odpadów stałych jest mniejsza. Węgłe zawierające mało części lotnych spalane są bez trudu w kotłach CFB. Gorące, cyrkulujące ziarna stanowią doskonałe źródło zapłonu zapewniając stabilne warunki procesu spalania paliwa.

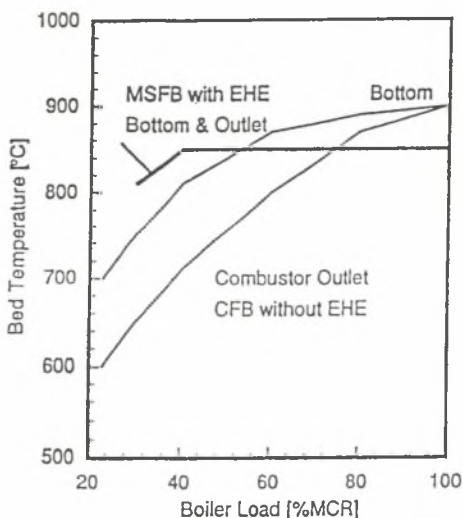
W kotłach CFB prowadzona jest również termiczna utylizacja odpadów, takich jak koks naftowy, popiół z elektrofiltrów, trociny, odpady przemysłowe o zawartości wilgoci do 70% i niskiej wartości opałowej, bez modyfikacji komory paleniskowej, układu nawęglania, kontroli i automatyki kotła.

ELASTYCZNOŚĆ KOTŁÓW CFB

Zmiana obciążenia kotła CFB dokonywana jest dwoma metodami:

- z zewnętrznym wymiennikiem ciepła (EHE),
- bez zewnętrznego wymiennika.

Sprawność kotła maleje w wyniku spadku obciążenia w obu metodach. W kotłach z EHE temperatura w komorze paleniskowej zmienia się nieznacznie ze zmianą obciążenia w szerokim zakresie. Natomiast w kotłach CFB bez wymiennika ciepła temperatura spada ze spadkiem obciążenia. Dodatkowo spadkowi obciążenia w kotłach bez EHE towarzyszy spadek emisji NO_x oraz wzrost emisji N₂O i CO. Zainstalowanie zewnętrznego wymiennika ciepła w kotłach opalanych węglem powoduje wzrost NO_x i spadek SO₂ ze spadkiem obciążenia kotła. System ten nie wpływa natomiast na emisje CO i N₂O ze spadkiem obciążenia, gdyż gazy te nie są zbyt czułe na zmiany współczynnika nadmiaru



Rys. 2. Temperatura spalania dla dwóch procedur obniżania obciążenia kotła

Fig. 2. Combustion temperature for two operating procedures for boilers load reduction

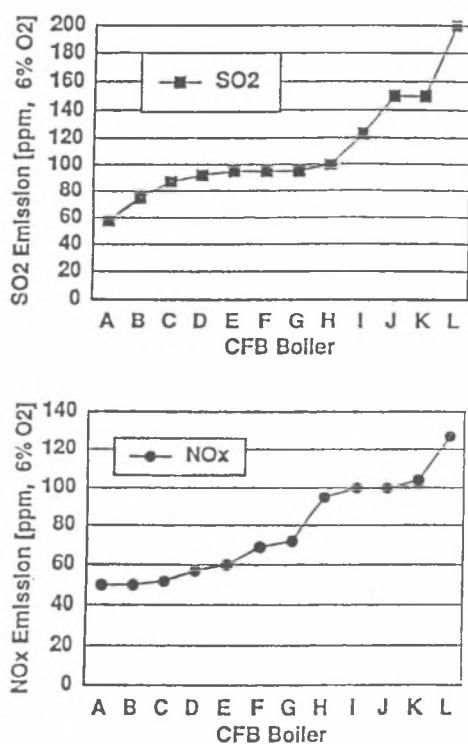
powietrza. W przypadku kotła typu MSFB zmiany obciążenia kotła nie wpływają na emisje NO_x i SO_2 , gdyż temperatura w komorze paleniskowej kontrolowana jest przez specjalny układ nawrotu ziaren. Na rys. 2 przedstawiono zależność temperatury w komorze paleniskowej od obciążenia kotła. Jak widać, w kotle MSFB temperatura spalania jest stała przy spadku obciążenia nawet do 40%.

EMISJE SZKODLIWYCH GAZÓW DO ATMOSFERY Z KOTŁÓW CFB

Obecnie technologia CFB została powszechnie zaakceptowana jako jedna z najbardziej zaawansowanych technologii przyjaznych człowiekowi i środowisku. Faktem jest, że niskie emisje szkodliwych gazów do atmosfery stanowią siłę napędową przy wyborze tej technologii, w odniesieniu do klasycznych kotłów pyłowych. Udowodniono, że poziom NO_x z kotłów CFB jest pięciokrotnie niższy niż z kotłów pyłowych bez kontroli NO_x oraz dwukrotnie niższy niż w przypadku wykorzystania w kotłach pyłowych niskoemisyjnych technologii.

W celu przeprowadzenia obiektywnej analizy emisji gazów z kotłów CFB pracujących w Japonii wszystkie dane przedstawione są bez wskazania konkretnego producenta kotła używając liter alfabetycznych A, B, C itd. do nazw kotła CFB. Litera przypisana konkretnej jednostce zmienia się w poszczególnych opisach, tzn, czasami A oznacza Ahlstrom Pyropower, a czasami MES lub inną firmę. Ponieważ emisje NO_x , N_2O i SO_2 zmieniają się w zależności od warunków pracy kotła i rodzaju paliwa, przeprowadzona ocena kotłów CFB dotyczy takich samych warunków ich pracy.

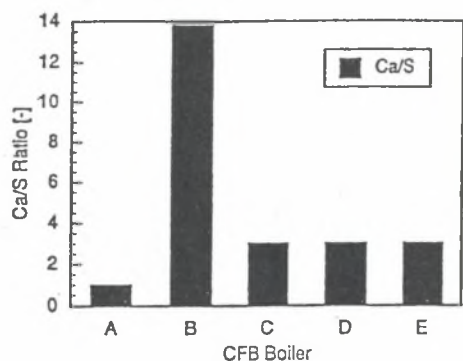
Emisje SO_2 i NO_x pokazano na rys. 3. Poziom SO_2 zmienia się w przedziale od 60 do 100 ppm (odniesiono do 6% tlenu), natomiast



Rys. 3. Emisje SO_2 i NO_x z pracujących kotłów CFB

Fig. 3. SO_2 and NO_x emissions from commercial CFB boilers

NO_x od 50 do 130 ppm bez dodatkowych instalacji DeNO_x . W przemysłowych regionach o ostrych wymaganiach środowiskowych (< 45 ppm) zaleca się wtrysk amoniaku do komory lub instalację selektywnej katalitycznej redukcji (SCR). Należy w tym miejscu podkreślić, że wtrysk amoniaku lub mocznika do kotła CFB stanowi bardziej skuteczną metodę redukcji NO_x niż w przypadku zastosowania tej metody w kotłach fluidalnych z warstwą pęcherzykową ze względu na intensywne mieszanie gazu w kotle CFB.



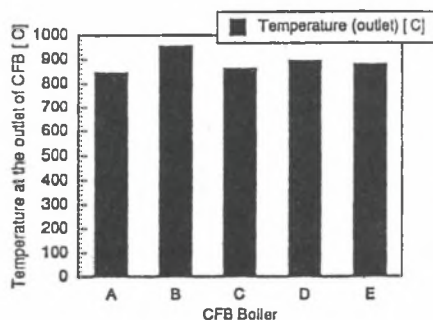
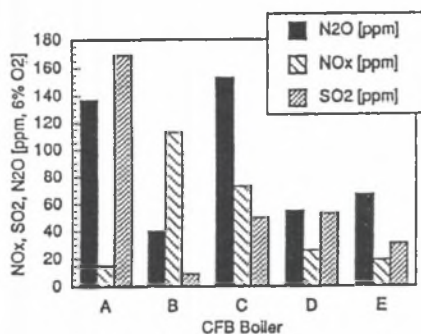
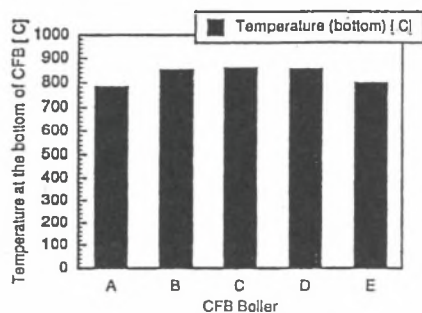
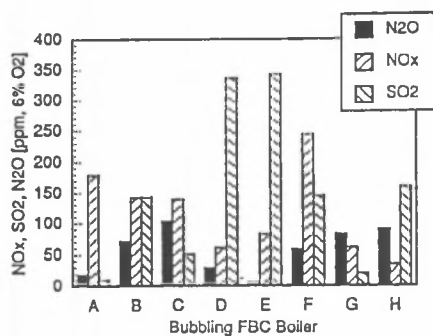
Rys. 4. Stosunek Ca/S w wybranych kotłach CFB

Fig. 4. Ca/S ratio in some CFB boilers

Masa sorbentu koniecznego do związania siarki określona jest stosunkiem molowym Ca/S. Stosunek ten zmienia się w zależności od rodzaju paliwa i użytego sorbentu. Na przykład, z rys. 4 widać, że w kotle B stosunek ten wynosił 13,8, a emisja SO_2 była na poziomie 9 ppm. Jednakże w większości przypadków 90% wiązanie siarki możliwe jest przy Ca/S od 1 do 3 w zależności od rodzaju węgla. Również źródło i rozmiar ziaren sorbentu jest ważnym elementem w procesie wiązania siarki. W większości kotłów używany jest wapień o rozmiarze ziarna poniżej 1 mm.

Stężenia N_2O nie podlegają oddzielnym przepisom ochrony środowiska w Japonii. Jednakże gaz ten może stać się w przyszłości poważnym problemem z uwagi na efekt cieplarniany. Emisje N_2O są nawet bardziej uzależnione od własności paliwa niż emisje NO_x . Ważnym czynnikiem wpływającym na emisję N_2O jest temperatura spalania. Dla danego paliwa poziom N_2O maleje ze wzrostem temperatury na wylocie z komory paleniskowej. Emisja N_2O jest wyższa z kotłów CFB (40 – 153 ppm) niż pęcherzykowych (6–103 ppm). Poziomy zanieczyszczeń przedstawiono na rys. 5.

Niska temperatura spalania w kotłach CFB (850°C) znacząco ogranicza powstawanie NO_x i sprzyja intensywnemu wiązaniu siarki. Jednakże dobór temperatury w komorze paleniskowej powinien być uwarunkowany relacją między wszystkimi zanieczyszczeniami oraz sprawnością spalania. Rys. 6 przedstawia temperatury w dolnej i górnej strefie komory paleniskowej. Jak wcześniej pokazano na rys. 2, temperatury te w kotle CFB bez wymiennika ciepła zależą od obciążenia kotła. Emisje CO przy obniżonym obciążeniu są większe niż przy pełnym. Duże różnice temperatur wskazują na ponadstrefo-



Rys. 5. Emisje z kotłów CFB oraz kotłów fluidalnych z warstwą pęcherzykową

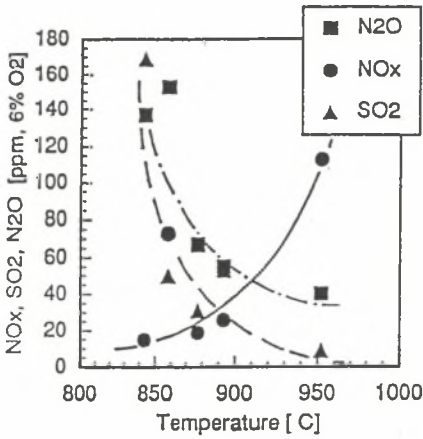
Rys. 6. Temperatury w dolnej i górnej strefie pracujących kotłów CFB

Fig. 5. Emissions from CFB and bubbling fluidized bed boilers

Fig. 6. Temperatures at the bottom and outlet of commercial CFB boilers

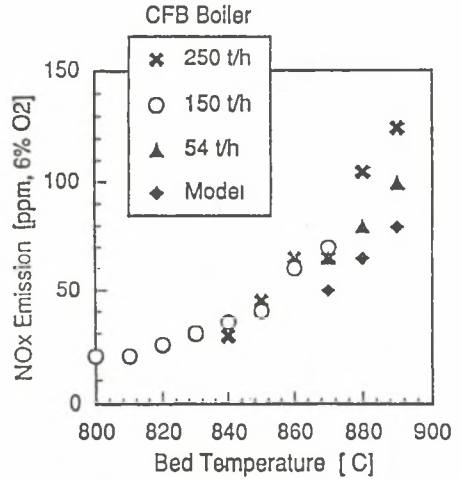
we dopalanie, co nie jest zjawiskiem wskazanym. Jak widać, temperatury w dolnej i górnej strefie są stosunkowo jednakowe, z wyjątkiem kotła B, w którym temperatura na wylocie jest większa. Optymalny zakres temperatur, wynikający z najniższych emisji SO₂, NO_x i N₂O, wynosi 880 – 890°C, jak pokazano na rys. 7. N₂O maleje ze wzrostem temperatury, natomiast NO_x rośnie.

Rys. 8 przedstawia emisje NO_x w funkcji temperatury dla różnych wydajności kotłów CFB [13]. NO_x jest nieznacznie wyższy w większych kotłach CFB pracujących w tej samej temperaturze. Emisje NO_x z instalacji doświadczalnych były zawsze niższe niż z pracujących kotłów CFB. Jak widać z rys. 9, emisja NO_x jest niska, jeżeli zawartość części lotnych w paliwie jest wysoka. Jedną z metod obniżenia emisji NO_x, o ile istnieje taka możliwość, jest obniżenie nadmiaru tlenu, jak widać na rys. 10. Jednakże w tym przypadku może wzrosnąć strata niezupełnego spalania, którą w pewnym zakresie można



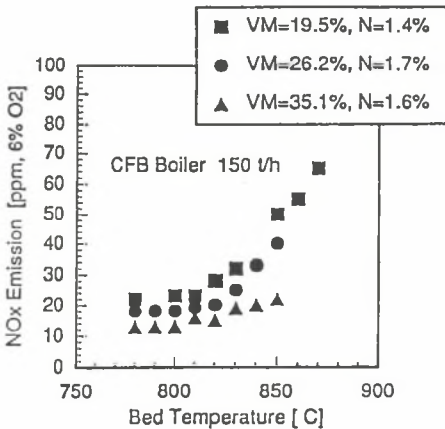
Rys. 7. Wpływ temperatury warstwy na emisje zanieczyszczeń

Fig. 7. Effect of bed temperature on pollutant emissions



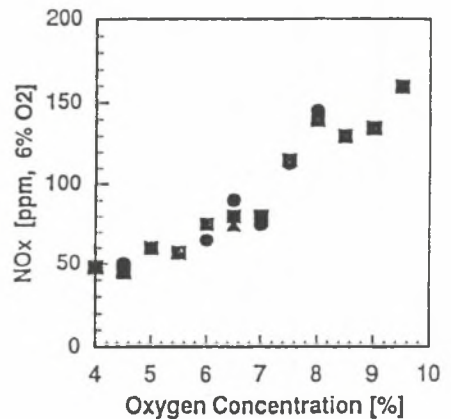
Rys. 8. Porównanie emisji NO_x z kotłów CFB o różnej wielkości

Fig. 8. Comparison of NO_x emissions from different scales of CFB boilers



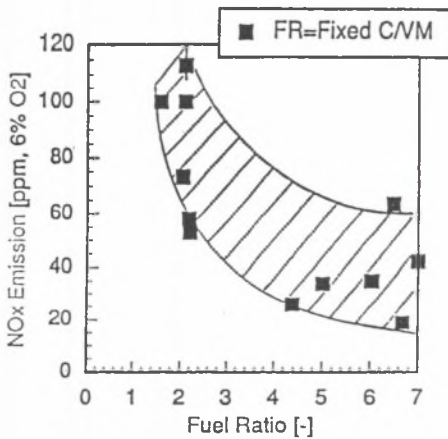
Rys. 9. Wpływ zawartości części lotnych na emisje NO_x

Fig. 9. The influence of the volatile matter content on NO_x emissions



Rys. 10. Wpływ nadmiaru tlenu na emisje NO_x (punkty odpowiadają różnym kotłom)

Fig. 10. The influence of excess oxygen content on NO_x emission (points correspond to different boilers)

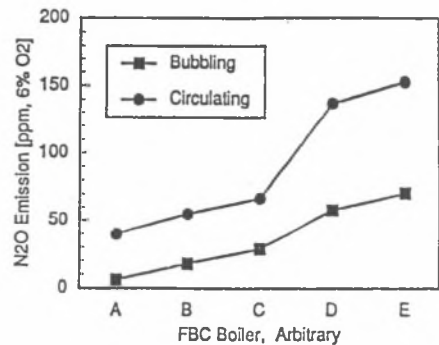
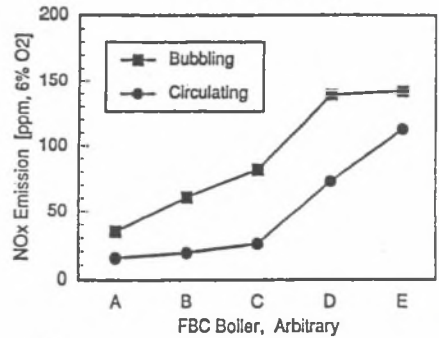
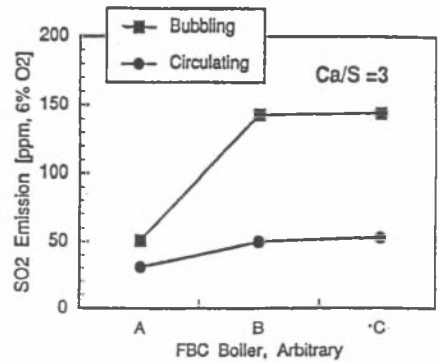


Rys. 11. Wpływ stosunku paliwowego na emisje NO_x z różnych kotłów CFB

Fig. 11. The influence of fuel ratio on NO_x emissions from different CFB boilers

ograniczyć poprzez poprawę mieszania powietrza z paliwem. Duże wartości stosunku paliwowego (stosunek elementarnego węgla do części lotnych) stanowi zaletę ograniczającą powstawanie NO_x (rys. 11). Jak widać, poziom emisji NO_x poniżej 100 ppm może być łatwo osiągnięty poprzez dobranie odpowiednich warunków pracy kotła i własności paliwa.

Rys. 12 ilustruje emisje SO_2 , NO_x i N_2O z kotłów fluidalnych z warstwą pęcherzykową i kotłów CFB dla $\text{Ca/S} = 3$. Osiągnięcia kotłów CFB są lepsze w odniesieniu do wiązania siarki i redukcji NO_x . Natomiast poziom N_2O jest wyższy w kotłach CFB.



Rys. 12. Porównanie emisji z kotłów CFB i pęcherzykowych dla $\text{Ca/S} = 3$

Fig. 12. Comparison of emissions from CFB and bubbling boilers at $\text{Ca/S} = 3$

LITERATURA

- [1] Morita A. (1993) Personal information.
- [2] Martin G. (1991). Proc. of China–Japan Symp., „Fluidization ’91”, 148.
- [3] Takatsuka et al. (1991). Circulating Fluidized Bed III, Basu P., M. Horio and M. Hasatani (Eds), Pergamon Press, Oxford, 335–340.
- [4] Fujima Y. (1993). Personal information.
- [5] Kojima et al (1988). Circulating Fluidized Bed Technology II, Basu P., JF. Large (Eds), Pergamon Press, Oxford, 369–374.
- [6] Ishida et al. (1991). Circulating Fluidized Bed III, Basu P., M. Horio and M. Hasatani (Eds), Pergamon Press, Oxford, 313–318.
- [7] Tawara et al. (1991) idem, 353–359.
- [8] Asai et al. (1991). idem, 3379–384.
- [9] Yoshida et al. (1991). NKK Review, 33
- [10] Itoh et al. (1991) Circulating Fluidized Bed III, Basu P., M Horio and M. Hasatani (Eds), Pergamon Press, Oxford, 485–490.
- [11] Sugiura et al. (1993). 12 th Int. Fluidized Bed Combustion Conference, San Diego, 573.
- [12] Durante et al. (1993). idem, 743.
- [13] Suzuki et al. (1991), Circulating Fluidized Bed III, Basu P., M. Horio and M. Hasatani (Eds), Pergamon Press, Oxford, 387–393.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz CHMIELNIAK

Wpłynęło do Redakcji 10.08.1994 r.

Abstract

The development of circulating fluidized bed (CFB) technology continues with emphasis on sulfur removal, low NO_x and N₂O emissions, high combustion efficiency and utilization of a variety of fuels. The development has proceeded step by step to larger units, different fuels and higher pressure.

Since 1987, fifteen CFB boilers have been in operation or under construction in Japan utilizing a wide variety of fuels and wastes and meeting today's environmental requirements with no additional equipment. On the basis of performance data, the CFB boilers met and significantly exceeded all emission levels. Thus, the CFB system's proven ability to control gas emissions makes it one of the most environmentally acceptable boiler technology in the world today.

In the present paper, the development of CFB technology in Japan and main characteristics of CFB boilers are summarized. Performance data and emissions of SO_2 , NO_x and N_2O from the operating CFB boilers are discussed. It has proven that CFB boilers are suitable for burning a wide variety of fuels and wastes.