

Mere i metode za smanjenja emisije oksida azota iz peći za topljenje stakla

JELENA D. NIKOLIĆ, MIHAJLO B. TOŠIĆ, VLADIMIR D. ŽIVANOVIĆ,
SRĐAN D. MATIJAŠEVIĆ, DEANA B. ŽIVANOVIĆ,
ITNMS, Beograd, SNEŽANA R. GRUJIĆ, SONJA V. ŽDRALE,
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Pregledni rad
UDC: 666.1.031.2/6.074.32

Razvojem tehnike i tehnologije javlja se potreba za većom proizvodnjom energije. Iako se danas uvode u upotrebu i drugi izvori energije, još uvek je najzastupljenije dobijanje energije u procesu sagorevanja goriva. Zbog visokih temperatura koje nastaju pri sagorevanju dolazi do velike emisije NO_x oksida. U ovom radu opisane su mere i metode kojima je moguće smanjiti emisiju NO_x u procesima dobijanja stakla.

Ključne reči: oksidi azota, peći za topljenje stakla, emisija.

1. UVOD

Najveće količine oksida azota nastaju u procesima sagorevanja, dok pri samim procesima topljenja stakla nastaju znatno manje količine. Upravo zbog toga veoma je bitno kako je organizovan proces sagorevanja.

Radne temperature u pećima za topljenje stakla su do 1600 °C, a temperature pregrejanog vazduha su oko 1350 °C. Pri ovim temperaturama i u zavisnosti od tehnike sagorevanja i opreme koja se koristi, količine oksida azota koje se oslobađaju mogu da budu veoma značajne.

Lokalni i ukupni nedostatak kiseonika u gorivoj smeši najčešće je uzrok stvaranja visokih koncentracija ugljenmonoksida u proizvodima sagorevanja. Ovaj se uzrok relativno lako može otkloniti povećanjem količine vazduha u smeši i poboljšanjem procesa mešanja. Međutim, povećanje koeficijenta viška vazduha do vrednosti koja odgovara minimalnim koncentracijama ugljenmonoksida i ugljovodonika istovremeno dovodi do maksimalne koncentracije oksida azota.

Oksidi azota koji se emituju u atmosferu igraju važnu ulogu u stvaranju fotohemijskog smoga, kiselih kiša kao i u uništavanju ozonskog omotača Zemlje. Upravo zbog toga, ograničenja o dozvoljenoj emisiji azotnih oksida u atmosferu se stalno pooštavaju.

Smanjenje emisije oksida azota u procesu sagorevanja može se postići sprečavanjem njihovog stvaranja u komori za sagorevanje ili njihovim naknadnim uništavanjem. Shodno tome, načini za smanje emisije NO_x dele se na primarne i sekundarne mere.

Primarne mere usmerene su na razvoj i modifikaciju postupka sagorevanja sa ciljem da se u što većoj meri oteža nastajanje NO_x, odnosno ovim merama vrši se uticaj na parametre koji su najviše odgovorni za termičko formiranje NO_x. Njihov princip je "bolje sprečiti nego lečiti".

Sekundarne mere usmerene su na razvoj postupaka za uklanjanje azotnih oksida iz dimnih gasova. Uprkos uspesima primarnih mera, ima mnogo slučajeva (uglavnom u proizvodnji specijalnog stakla, ali i kod proizvodnje ambalažnog i float stakla) gde su sekundarne mere neophodne da bi se ispunila emisivna ograničenja.

U ovom radu su opisane neke od primarnih mera koje značajno sprečavaju nastajanja oksida azota.[1]

2. DISKUSIJA

Na termičko formiranje oksida azota najviše utiču temperatura plamena i sadržaj kiseonika u zoni dejstva plamena. Proces sagorevanja najbolje je organizovati tako da nema viška vazduha, ali da nema ni viška goriva; zatim da je temperatura sagorevanja što niža i vreme zadržavanja goriva i proizvoda sagorevanja u zoni visokih temperatura što kraće. U daljem tekstu predstavljeni su neki od načina kojima je moguće smanjiti emisiju oksida azota.

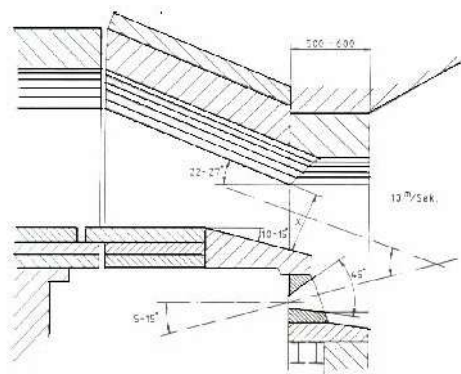
2.1. Stehiometrijsko sagorevanje i korišćenje poboljšanih sistema gorionika

Stehiometrijsko sagorevanje (što je približnije moguće) se danas koristi u većini peći za topljenje stakla. Da bi se postiglo ovakvo sagorevanje vrši se zatvaranje svih puteva kojima može da dospe suvišni hladni vazduh u prostor za sagorevanje. Vršiti se zatvaranje gorioničkih blokova i zatvaranje hranilice. U

Adresa autora: Jelena D. Nikolić, ITNMS, Franšed'Eperea 86, Beograd

Rad primljen: 27.04.2011.

zavisnosti od početne količine azota nivo smanjenja NO_x iznosi 30-70 %. Ovim jednostavnim merama postiže se dosta visok nivo smanjenja emisije NO_x . Međutim, u pećima za topljenje stakla je vrlo teško obezbediti stehiometrijsko sagorevanje jer vazduh za sagorevanje se dovodi iz regeneratorskih komora do peći tzv. vratima gorionika, a gorivo se raspršuje kopljem u struju vazduha pod uglom koji se individualno podešava. Ako se dovod vazduha za sagorevanje smanji (zaptivanjem gorionika) do stehiometrijske vrednosti, postoji rizik da nastane CO usled nepotpunog sagorevanja. Ovo mora da se izbegne jer ovakav redukcionni plamen otežava bistrenje stakla. S druge strane različitim postavljanjem gorionika moguće je obezbediti stehiometrijsko sagorevanje kao i uštedu energije. Najuobičajeniji raspored gorionika predstavljen je na slici 1.



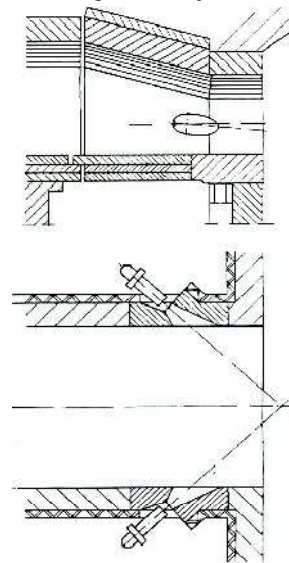
Slika 1 – Sistem za U - plamen.

Sistem sa U-plamenom se vrlo uspešno koristi i na gorionicima koji koriste naftu i na onima koji koriste prirodni gas kao gorivo. Ovakav raspored daje mogućnost postavljanja više kopalja na svaki ulaz u gorionik. Na ovaj način obezbeđuje se širok grupni plamen koji leži na površini stakla obezbeđujući optimalnu emisiju toplote i koji štiti krunu peći od velikog istezanja. Geometrija prikazana na slici 1. preporučuje se za sve vrste peći. Maksimalna brzina vazduha za sagorevanje ne sme da prelazi 10 ms^{-1} na najužem mestu. Iz radnog iskustva pokazano je da je brzina vazduha 8 ms^{-1} . Ova brzina plamena, zavisno od dužine peći, povećava isijavanje plamena, kao i faktor zračenja.

Pravilan dizajn vrata gorionika i korektno određivanje širine i dužine plamena osnovni su uslovi za optimalan rad bez formiranja CO i minimalnog formiranja NO_x , dok se istovremeno održava kapacitet topljenja i kvalitet stakla.

Pored ovog sistema postoje i sistemi sa podužnim i poprečnim plamenom. Kod sistema sa podužnim plamenom postavljene su dve mlaznice za svaki oziđani gorionik. Hipotetičke linije iz mlaznica seku se u tački koja se nalazi na ivici staklarske peći. Plamen se razvija horizontalno. Ovaj sistem ne može biti kori-

šćen ako se kao gorivo koristi nafta, zato što bi dva atomizirana mlaza smetala jedan drugom. Sistem sa podužnim plamenom prikazan je na slici 2.



Slika 2 – Sistem sa podužnim plamenom

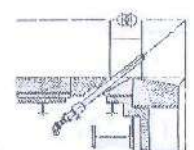
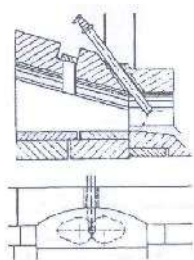
Kada se koristi sistem sa poprečnim plamenom razvija se širok i dug plamen. Ugaona koplja uvode se direktno u struju vrellog vazduha. Voda hladi ova koplja i neprekidno cirkuliše. Preporučuje se korišćenje jednog ili dva koplja za svaka vrata gorionika. Sistem sa poprečnim plamenom je prikazan na slici 3. Kod specijalnog Korting gorionika sa dve brizgaljke, za lepezast oblik plamena postavljen je zajednički omotač za hlađenje. Sa obe brizgaljke može se upravljati spolja. U ovom sistemu mogu se koristiti i nafta i gas kao gorivo.

Kod sve tri vrste gorionika količina vazduha za sagorevanje može biti smanjena do stehiometrijske vrednosti. Moguća je kombinacija ova tri sistema sa faznim dodavanjem vazduha da bi se zaostali CO spalio. Da bi se kompenzovao mali gubitak toplote usled hladnog vazduha koji dospeva u prostor za sagorevanje, treba primeniti komplementarne primarne mere. One nude dvostruku prednost: redukciju NO_x i uštedu energije.

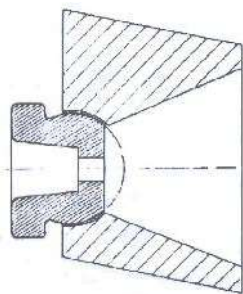
Značajne količine hladnog vazduha mogu biti usisane u peć kroz anularni otvor na bloku gorionika. To se vrlo često dešava ako su blokovi stari i istrošeni od duge upotrebe. Testovi su pokazali da 1% uvučenog vazduha povećava potrošnju goriva od 33-50%. Korting kuglasti zaptivni blok, prikazan na slici 4, koristi se da bi se sprečio ulazak hladnog vazduha [2].

Kuglasti oblik bloka izabran je da bi se menjao ugao mlaza goriva. Prednja strana mlaznice koristi se kao zatvarač bloka. Sistem koji hladi kadu peći hladi i brizgaljke. Korting blok koristi se na mnogim pećima koje koriste prirodni gas kao gorivo. Kada se koristi

nafta gorionički blok se razlikuje od onog koji se koristi za prirodni gas, postoji sistem recirkulacije u bloku.



Slika 3 – Sistem sa poprečnim plamenom



Slika 4 - Korting kuglasti zaptivni blok

Moguće je koristiti pečatne gorioničke blokove, pa su za ovu svrhu razvijeni omotači sa vodom za hlađenje, koji hlade mlaznicu za gorivo i istovremeno zapečaćuju gorionički blok. Mora se obezbediti da mlaznica gorionika i omotač za hlađenje budu dovoljno daleko u gorioničkom bloku tako da se recirkulacione čestice pojavljuju van gorioničkog bloka. Injektori ili jet pumpe ubacuju gas, a vazduh se usisava pomoću usisnih mlaznica u mlaz gasa. Količina usisanog vazduha može biti prilagođena promenama usisnih mlaznica. U novije vreme širina mlaznica gorionika je menjana, tako da sada mlaznice imaju mogućnost promene širine i na taj način i kontrolu brzine na izlazu. Ovo će dovesti do toga da u nekim pećima neće biti potrebno prethodno mešanje goriva i vazduha, dok će u kraćim pećima ta mogućnost ostati otvorena.[3]

2.2. Stepeno sagorevanje

Vazduh za sagorevanje se meša sa gorivom u više različitih tačaka. Toplota se mnogo uniformnije prostire kroz ceo prostor za sagorevanje u peći, a nastajanje NO_x se značajno smanjuje. Sagorevanje u dva stupnja može se ostvariti na dva načina:

Sagorevanje sa dodavanjem vazduha u dva stupnja - vazduha za sagorevanje je podeljen na primarnu i sekundarnu struju da bi se postiglo kompletno sagorevanje i smanjio nastanak NO_x . Primarni vazduh (iz regeneratora) 70-90 %, meša se sa gorivom i stvara u peći zonu siromašnu kiseonikom a obogaćenu gorivom, u ovom delu temperature su relativno niske. Sekundarni vazduh se uvodi u peć iznad zone sagorevanja kroz posebnu vazдушnu komoru sa otvorima za unošenje vazduha. Uvođenjem sekundarnog vazduha sagorevanje se obavlja do kraja. Relativno niska temperatura sekundarnog vazduha ograničava nastajanje termičkog NO_x . Ova metoda našla je široku primenu u svetu, važi za najjeftiniju, ne utiče na produktivnost peći i kvalitet proizvedenog stakla i može biti instalirana na bilo koju regenerativnu peć.

Stepeno ili kaskadno sagorevanje goriva. Oko 8-10% potrebnog goriva uvodi se kroz gorionički blok stvarajući preplamen pri veoma visokom koeficijentu viška vazduha, što dovodi do redukcije sadržaja kiseonika u glavnom plamenu za približno 19%. Korišćenjem kaskadnog sagorevanja goriva u kombinaciji sa stehiometrijskim sagorevanjem, koncentracija NO_x u otpadnim gasovima se smanjuje do 800 mgm^{-3} pri početnim koncentracijama od 1800 do 2200 mgm^{-3} .

Postoji više oblika faznog sagorevanja. Jedan oblik poznat je kao "gorionik van funkcije". Kod ove metode se iz jednog gorionika ili više njih uključuje ili isključuje gorivo i na taj način se formiraju zone bogate ili siromašne gorivom. Drugi metod naziva se "preusmeravanje goriva", ovde se gorivo preusmerava sa gornjih nivoa gorionika do donjih nivoa ili do centralnih gorionika od gorionika sa strane. Cilj je da niža ili centralna zona budu bogatije gorivom. Ovim se snižava temperatura plamena i poboljšava ravnotežna koncentracija kiseonika u peći. Sledeća metoda je trostepeno sagorevanje. Sagorevanje goriva vrši se kroz tri zone: primarna zona sagorevanja, zona ponovnog sagorevanja i zona potpunog sagorevanja. U primarnoj zoni gorivo se pali kroz konvencionalne ili gorionike za nizak - NO_x najčešće u uslovima niskog viška vazduha da bi se redukovalo početno stvaranje NO_x . Sekundarno gorivo se ubrizgava u gornji deo peći. Ovo je sekundarna substehiometrijska zona ponovnog sagorevanja bez vazduha za sagorevanje. Recirkulisani proizvodi sagorevanja se ponekad koriste kao nosači goriva za ponovno sagorevanje. Kao sekundarno gorivo najčešće se koristi prirodni gas, mada to mogu biti i ugalj i nafta. Primarna funkcija druge zone je da obezbedi efikasno mešanje prirodnog gasa sa količinom dimnog gasa u zoni ponovnog sagorevanja. U trećoj zoni potpunog sagorevanja, gasovi koji izlaze iz zone ponovnog sagorevanja bivaju podvrgnuti dodatnom sagorevanju sa dodatnim vazduhom iznad plamena. Ovaj finalni stepen sagoreva-

nja je neophodan da bi se iskoristili CO i nesagoreli ugljovodonici koji izlaze iz druge zone [4].

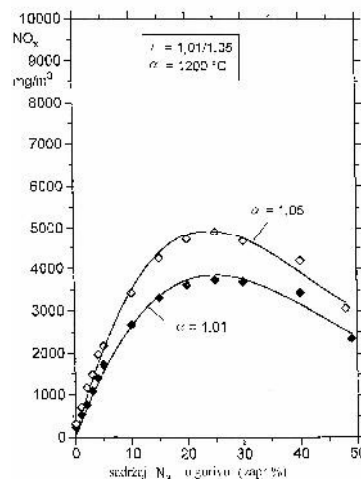
2.3. Smanjivanje temperature pregrejanog vazduha

Smanjivanje temperature pregrejanog vazduha u praksi znači promenu iz regenerativno zagrevane peći u rekuperativno zagrevanu peć. Konvencionalna rekuperativna peć je modifikovana i nazvana peć niskog NO_x (low NO_x). Ova peć se suštinski razlikuje od konvencionalne rekuperativne peći. Otpadna toplota iz otpadnih gasova koristi se za zagrevanje staklenog krša i sirovina, pa se tako nadoknađuju gubici koje ova metoda nosi sa sobom. U peći postoje tri zone: zona predgrevanja, zona topljenja i zona bistrenja. U zoni predgrevanja toplota otpadnih gasova koristi se za zagrevanje sirovina. Zona topljenja je duboko u peći. U ovom delu je postavljen veliki broj gorionika. Postavljeni su sa svake strane kade i u njima sagoreva rekuperativno pregrejan vazduh, tako da svi gorionici rade kontinualno. Gorionici se snabdevaju sa manje vazduha nego što je potrebno za potpuno sagorevanje. Ostatak vazduha potrebnog za sagorevanje dodaje se kasnije u procesu. Zona bistrenja sledi zonu topljenja i izgrađena je u obliku tradicionalnog bistrilišta. Posle napuštanja peći, otpadni gasovi iz kade prolaze kroz rekuperatore za predgrevanje vazduha i nakon toga ulaze u toranj za predgrevanje staklenog krša. Rekuperativno predgrevanje vazduha koristi se za ograničenje temperature plamena. Otpadni gasovi napuštaju peć na temperaturi od oko $1000\text{ }^\circ\text{C}$, kao rezultat prolaska kroz zonu predgrevanja. Toplotno opterećenje rekuperatora je stoga minimalizovano, pa im je život dug. Posle napuštanja peći i prolaza kroz rekuperatore vazduha za sagorevanje, otpadni gasovi ulaze u toranj za predgrevanje staklenog krša. Temperatura otpadnih gasova u ovom delu je relativno niska, obično $100\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, tako da se neki od gasova kondenzuju. Većina čvrstih proizvoda sagorevanja i kondenzovani gasovi vezuju se za stakleni krš i automatski se vraćaju u peć. Kapacitet tornja projektuje se tako da vreme zadržavanja u potpuno napunjenom tornju bude 8 h. Stakleni krš dostiže temperaturu od oko $400\text{ }^\circ\text{C}$ pošto je temperatura gasa oko $500\text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura otpadnih gasova po napuštanju predgrejača stakla je približno $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ tako da se može koristiti običan tekstilni filter ukoliko je neophodno dalje smanjivanje količine prašine i drugih materija [5,6].

2.4 Upotreba čistog kiseonika umesto vazduha za sagorevanje

Ako se za sagorevanje koristi čist kiseonik, oksidi koji se dobijaju prilikom sagorevanja praktično ne sadrže azot tako da ne postoji mogućnost formiranja NO_x . Azot iz goriva može da prouzrokuje značajnu emisiju NO_x ako se sagorevanje obavlja kroz konvencionalne gorionike. Za analiziranje uticaja konce-

ncije azota u gasovitom gorivu na količinu NO_x koja izlazi prilikom sagorevanja korišćene su različite smeše CH_4/N_2 za sagorevanje. Kao što je prikazano na slici 5 u otpadnim gasovima koncentracija NO_x raste oštro, kako koncentracija azota raste u gasovitom gorivu. U ovim eksperimentima gorivo sagoreva putem gorionika sa paralelnim jet mlaznicama pri dva različita odnosa kiseonik/gorivo [7,8].



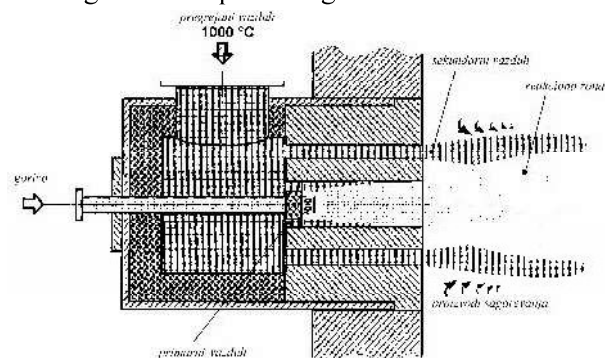
Slika 5 - Koncentracija NO_x u funkciji sadržaja N_2 u gasovitom gorivu [8]

2.5. Upotreba nekonvencionalnih gorionika

Gorionici sa stepenim sagorevanjem - Osnovna istraživanja pokazuju da kada vazduh stepeno sagoreva može doći do smanjenja emisije NO_x . Veoma je važno da se razdvoje primarna i sekundarna zona sagorevanja. Ovo razdvajanje se postiže pomeranjem izlazne zone gorionika u prostor komore peći. Otpadni gas teži da iz komore peći uđe u sekundarni vazduh i tako se smanji emisija NO_x za nekoliko procenata. Da bi se obavljalo ovo stepeno sagorevanje neophodno je da se modifikuju i blokovi oko gorionika kao što je prikazano na slici 6. Geometrija gorioničkih blokova je prilagođena tako da je struja vazduha za sagorevanje jednaka strujama primarnog i sekundarnog vazduha. Pri temperaturi zida eksperimentalne peći od $1600\text{ }^\circ\text{C}$ koncentracija NO_x na izlazu je oko 750 mg/m^3 dok je kod konvencionalnog gorionika oko 1500 mg/m^3 . S obzirom da je brzina formiranja NO_x u eksperimentalnoj peći viša nego u realnim pećima za topljenje stakla, čini se da je izvodljivo dostići zakonske granice.

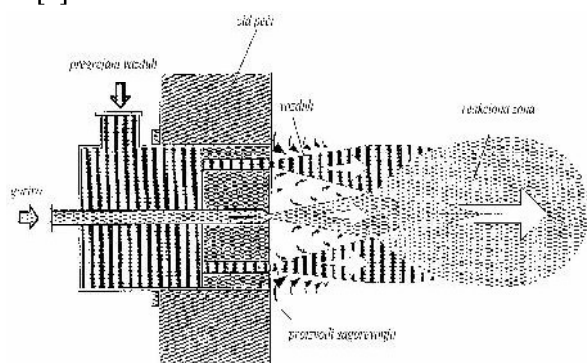
FLOX gorionici - Kod ovih gorionika gorivo i vazduh se ubacuju direktno u prostor peći. Njihova reakcija teče nizvodno od tačke ubacivanja. Ovo dovodi do niskih temperatura plamena i niskog parcijalnog pritiska kiseonika u zoni reakcije nastajanje manje količine NO. Plamenik sa manje oksidacionim plamenom prikazan je na slici 7. Manji oksidacioni

plamen nije sličan stepenom sagorevanju, a karakteriše ga da nema primarnog vazduha.



Slika 6 - Gorionik sa stepenim sagorevanjem

Energija koja je neophodna za paljenje se obezbeđuje recirkulacijom otpadnog gasa. Zbog toga temperatura u prostoru peći mora biti manja od 800-900 °C. [8].



Slika 7 - FLOX gorionik

2.6. Upotreba električne energije

Kao gorivo, uslovno rečeno, u industriji stakla može da se koristi električna energija. Ovaj trenutno dostupan izvor energije zadovoljava različite zahteve staklarske industrije. U pitanju je efikasno zagrevanje čijim se korišćenjem ne stvaraju štetne i opasne materije koje inače potiču od sagorevanja goriva. Stvaraju se samo gasovi i čestice pri topljenju staklarske smeše. Za električnu energiju nije potreban kiseonik za sagorevanje, pa samim tim ni vazduh, tako da se može zaključiti da ovakav način zagrevanja stvara najmanje opasnih i štetnih materija prilikom korišćenja. S druge strane, prilikom proizvodnje električne energije dolazi do zagađivanja vazduha i do narušavanja okoline, tako da se zagađenje ne ispoljava direktno pri proizvodnji stakla ali se pojavljuje pri proizvodnji električne energije. Iskustva u korišćenju električne energije pokazuju da ona može da se primenjuje samo na manjim pećima i koristi se za proizvo-

dnju specijalnih vrsta stakla. Upotrebu električne energije u proizvodnji stakla mogu sebi da priušte samo zemlje bogate vodom [7,8]

3. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikazane su primarne mere sprečavanja nastajanja oksida azota u procesima sagorevanja pri topljenju stakla. Stehiometrijskim sagorevanjem postiže se velika ušteda energije a smanjuje se emisija oksida azota. Optimalnom organizacijom sistema gorionika moguće je obezbediti stehiometrijsko sagorevanje kao i uštedu energije. Kaskadnim dodavanjem vazduha prilikom sagorevanja podstiče se nastajanje N_2 a ne NO_x i dolazi do potpunog sagorevanja. Kaskadnim sagorevanjem goriva stvara se pretpalmen pri veoma visokom koeficijentu viška vazduha, što dovodi do redukcije sadržaja kiseonika u glavnom plamenu i na taj način se smanjuje nastajanje NO_x . Peći sa niskim sadržajem ($LoNO_x$) projektovane su tako da se u njima postiže snižavanje temperature pregrejanog vazduha i samim tim smanjuje se nastajanje NO_x . Upotrebom čistog kiseonika umesto vazduha za sagorevanje nastaju oksidi koji praktično ne sadrže azot tako da ne postoji mogućnost formiranja NO_x . Nekonvencionalni gorionici takodje pružaju mogućnost potpunog sagorevanja. Zagrevanje peći za topljenje stakla električnom energijom je najelegantnija i najčistija metoda za samu industriju stakla ali je ovaj vid energije prilično skup, može da se koristi na manjim pećima, a okolina se zagađuje samo eventualnim isparenjima polaznih sirovina.

LITERATURA

- [1] Joksimović, Tjapkin, Procesi sagorevanja, TMF, Beograd, 1987., p.361-371.
- [2] Sims R., Glass Prod. Technol. Inter., p. 76-80, 1990.
- [3] Sieger W., Nahler H., Glass Prod. Technol. Inter., p. 99-103, 1991.
- [4] Lewins J., Glass Prod. Technol. Inter., p. 46-51, 1992.
- [5] Sims R., Glass Prod. Technol. Inter., p. 63-67, 1992.
- [6] Larsson P., Glass Prod. Technol. Inter., p. 67-71, 1992.
- [7] Kircher U., Glass Prod. Technol. Inter., p. 86-71, 1996.
- [8] M. Flamme, Energ. Convers. Manage. 42, p. 1919-1935, 2001.

SUMMARY**MESURES AND METHODS FOR NO_x REDUCTION FROM GLASS-MELTING FURNACES**

The nitrogen oxides emitted to atmosphere effect significantly on formation of photochemical smog, acidic rains and destroying of ozone shell of the earth. Therefore, the regulations for limited emission of nitrogen oxides to atmosphere become very strict.

Glass manufacturing is a high-temperature, energy-intensive activity, because of the high temperature NO_x emissions are extremely high. NO_x emissions could be reduced by primary process modifications measures and secondary post-combustion measures. Primary process modifications are usually based on the following techniques: stoichiometric combustion and advanced burners systems, staged combustion (air- or fuelstaged), recirculation of flue gasses.

Keywords: *NO_x, burners, glass melting furnace, emission.*