



TECHNOLOGIE OCHRANY OVZDUŠÍ

Přednáška č. 7

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D.

tel. 220 444 458; e-mail marek.staf@vscht.cz

budova A, ústav 216, č. dveří 162

Osnova přednášky



- Původ oxidů dusíku a emisní limity
- Zdravotní a ekologická rizika expozice oxidy dusíku
- Shrnutí možností snižování emisí NO_x
- Metody odlučování NO_x
- Selektivní katalytická redukce
- Optimalizace katalytických metod

Často používané zkratky



- LNB Low NOx Burner (Nízkoemisní NOx hořák)
- SCR Selective Catalytic Reduction (Selektivní katalytická redukce)
- SNCR Selective non-catalytic reduction (Selektivní nekatalytická redukce)
- NECD National Emission Ceiling Directive (Směrnice o národních emisních stropích)
- UNECE United Nations Economic Commission for Europe
- LRTAP Long-Range Transboundary Air Pollution Convention (Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států)
- LCPD Large Combustion Plant Directive (Směrnice o velkých spalovacích zařízeních)
- ELV Emission Limit Value (Hodnota emisního limitu)

Emisní limity NO_x



■ Vyhláška č. 415/2012 Sb.

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m ⁻³]		
	Do 31. 12. 2017		
	> 0,3-1 MW	> 1-5 MW	> 5-50 MW
Pevné	650 1100 výtavné	650 1100 výtav.	650 500 fluid. 1100 výtav.
Dřevotříděvovl překliž.	650	650	650
Kapal	500	500	450
Plyn a zkapal plyn	200 300 PB	200 300 PB	200 300 PB

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m ³]					
	do provozu do 7. ledna 2014			do provozu po 7. lednu 2014		
	50-100	> 100-300	> 300 MW	50-100	> 100-300	> 300 MW
Pevné	300	200	200	300 400 práš. uhlí	200	150 200 práš. uhlí
Biom.	300	250	200	250	200	150
Rašel.	300	250	200	250	200	150
Kapal.	450	200	150	300 50 turbíny	150 50 turbíny	100 50 turbíny
Zkapal plyn	200	200	200	300	150	150
Plyn	200	200	200	100 50 PB 75 mimo vef. sítě	100 50 PB 75 mimo vef. sítě	100 50 PB 75 mimo vef. sítě
Zemní plyn	100	100	100	100 50 PB 75 mimo vef. sítě	100 50 PB 75 mimo vef. sítě	100 50 PB 75 mimo vef. sítě
Koks. plyn	200	200	200	100	100	100
Vysok. plyn	200	200	200	100	100	100
Plyn zplyň. rafinér zbytků	200	200	200	100	100	100

Imisní limity NO_x



■ Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.

- Imisní limity jsou specifikovány v příloze č. 1 Zákona, a to zvlášť pro ochranu zdraví lidí (oxid dusičitý) a zvlášť pro ochranu ekosystémů a vegetace (suma NO_x):
- Pro ochranu zdraví lidí je průměrný 1 hodinový imisní limit 200 μg.m⁻³ a smí být za rok překročen 18 x; dále je stanoven průměrný roční limit 40 μg.m⁻³, který však nesmí být překročen nikdy.
- Pro ochranu ekosystémů a vegetace je průměrný limit pro kalendářní rok 30 μg.m⁻³, bez stanoveného počtu překročení.

Poplatek za emise NO_x



■ Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.

- Poplatníci jsou specifikováni v příloze č. 2 Zákona (energetika, zpracování nerostných surovin, chemický průmysl, potravinářský průmysl atd.)
- Výše poplatků je uváděna v Kč/t a je specifikována přílohou č. 9.

	2013 až 2016	2017	2018	2019	2020	2021 a dále
NO _x	1100	1700	2200	2800	3300	3900

- Dále jsou uvedeny koeficienty v procentech specifického emisního limitu pro určení výše platby konkrétního zdroje:

50 - 60 %	> 60 - 70 %	> 70 - 80 %	> 80 - 90 %	> 90 %
0,2	0,4	0,6	0,8	1

- Pozn. Koeficienty platí stejné pro SO₂, NO_x, TZL, VOC

Původ emisí NO_x



- **Původ emisí NO_x v Evropě** (Zdroj: EEA)
- **Hlavní zdroje emisí**
 - Pozemní doprava
 - Energetika;
- **Časový vývoj emisí**
 - V letech 1990 – 2011 pokles emisí NO_x o 44 %;
 - Převažující zdroj emisí v celém období silniční doprava;
 - Největší redukce (1990 – 2011) v oblasti silniční dopravy o 48 % (rychlost poklesu v průměru 3 % ročně);
 - Pozor: koncentrace v městském ovzduší klesaly méně, než ukazuje vývoj emisí ve členských státech (tj. reálné emise jsou vyšší);
 - V energetice pokles v důsledku zavádění nízkoemisních hořáků, skrubrů, SCR, SNCR a částečný přechod z uhlí na plyn;

Původ emisí NO_x



- **Původ emisí NO_x v Evropě** (Zdroj: EEA)
- **Problém automobilové dopravy (zejm. dieselové motory)**
 - Celkový pokles průměrné koncentrace NO_x ve městech mezi lety 2001 – 2010 byl 10,6 % (hlášené emise však poklesly o 29,5 %);
 - Vysvětlení: skutečné emise moderních dieselů neodpovídají zlepšení deklarovanému na základě emisních faktorů z testovacích cyklů motorů;
 - Druhý důvod: zvýšený podíl NO_x emitovaný přímo jako NO₂ z výfukových plynů nových dieselových motorů s katalyzátory na odstraňování jiných polutantů

Původ emisí NO_x

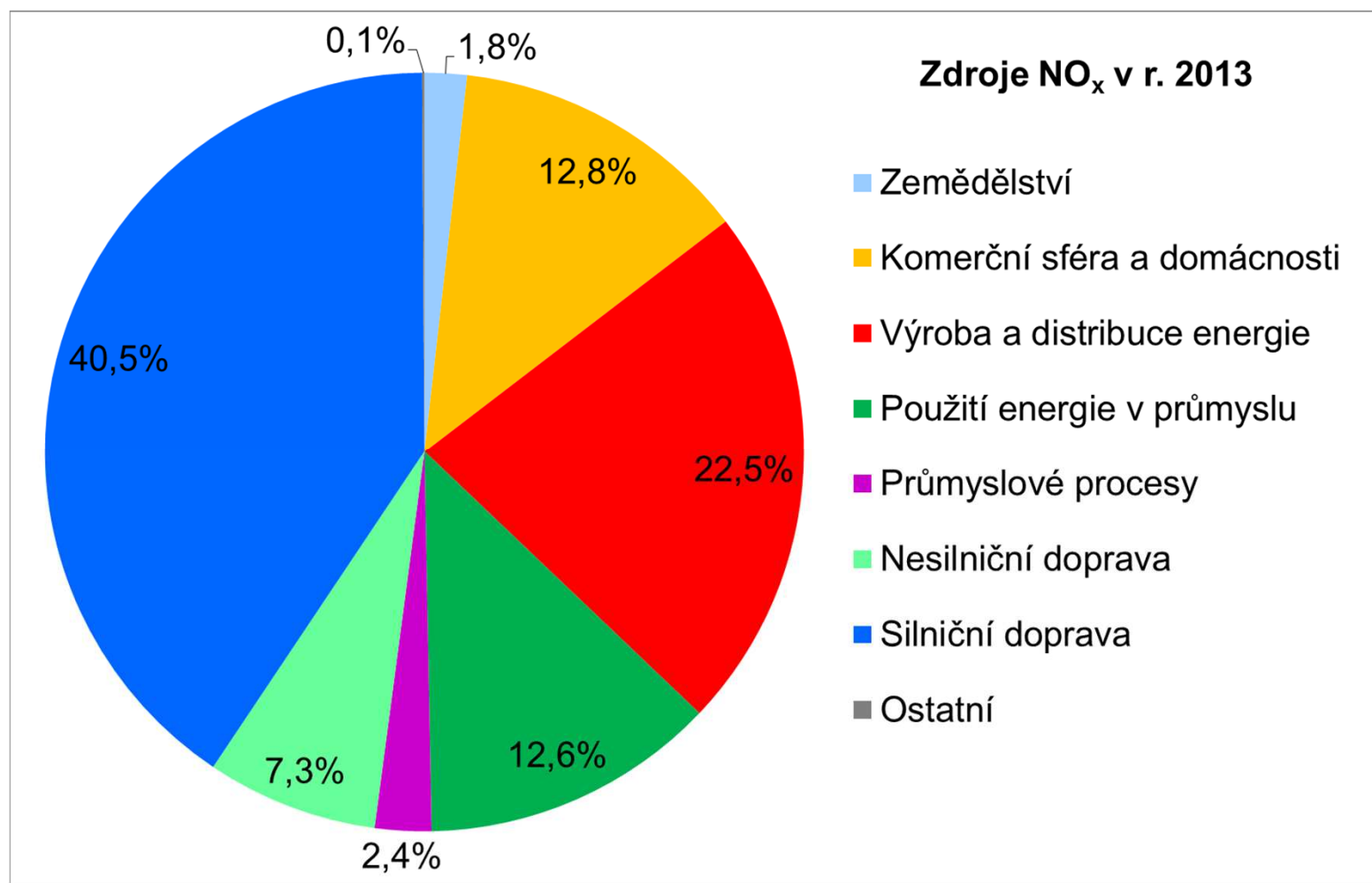


- **Opatření EU vedoucí ke snižování emisí NO_x** (Zdroj: EEA)
- **NECD (National Emission Ceiling Directive, Směrnice o národních emisních stropích)**
 - Stanovuje stropy pro členské země, jichž mělo být dosaženo v r. 2010.
- **Časový vývoj emisí**
 - Obecně lepší výsledky v plnění NECD dosahovali novější členové (tzv. EU-13) než stará EU-15;
 - Celkem 12 ze států EU-13 snížilo emise více než bylo dáno NECD (pozn. splnili: Bulharsko, Kypr, ČR, Estonsko, Maďarsko, Lotyšsko, Litva, Polsko, SR, Slovinsko, Rumunsko, Chorvatsko; o rok později splnila Malta)
 - Jen 5 ze států EU-15 splnilo NECD do roku 2010;

Původ emisí NO_x



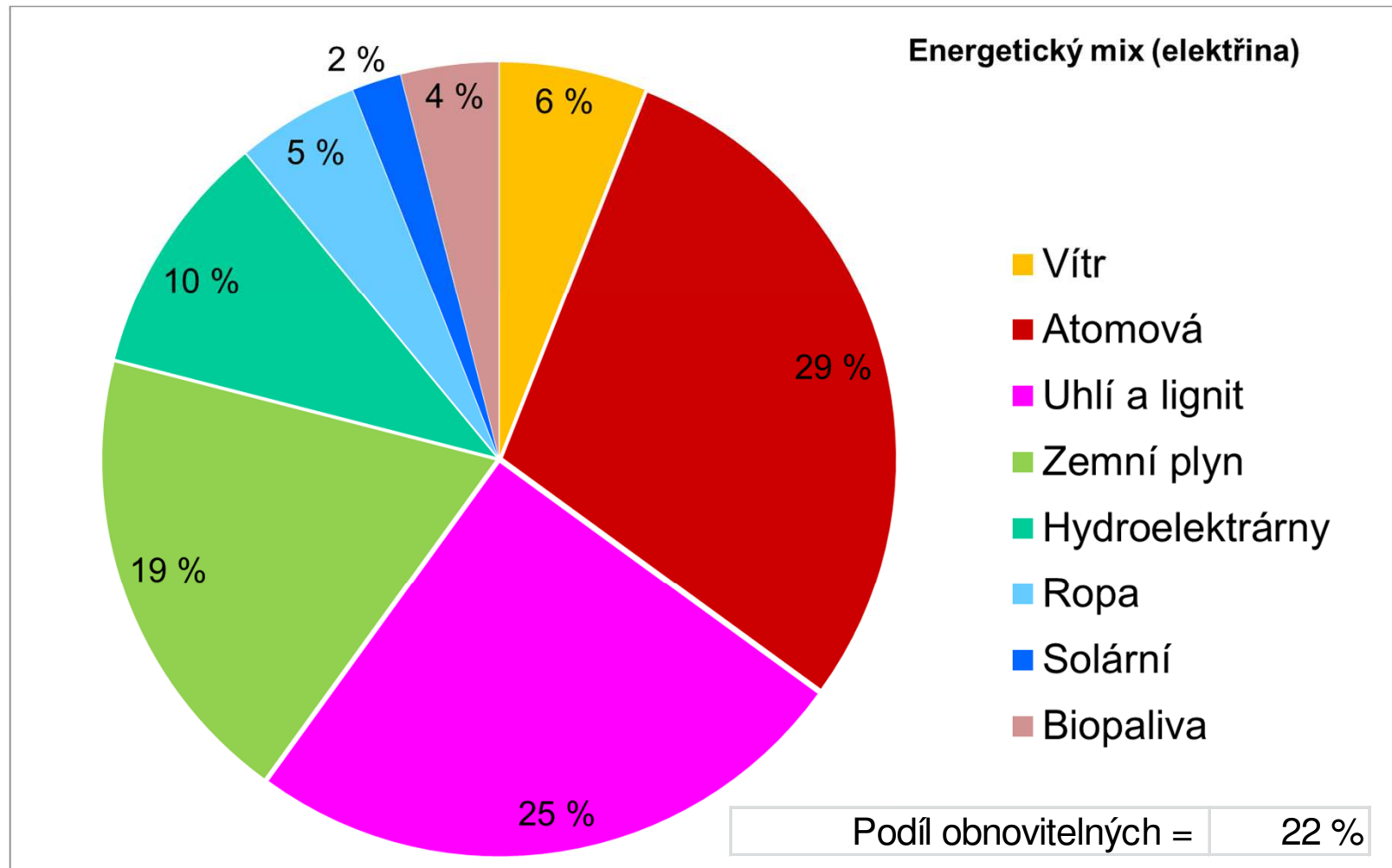
■ Distribuce zdrojů v EU v r. 2013 (Zdroj: EEA)



Energetika a emise NO_x



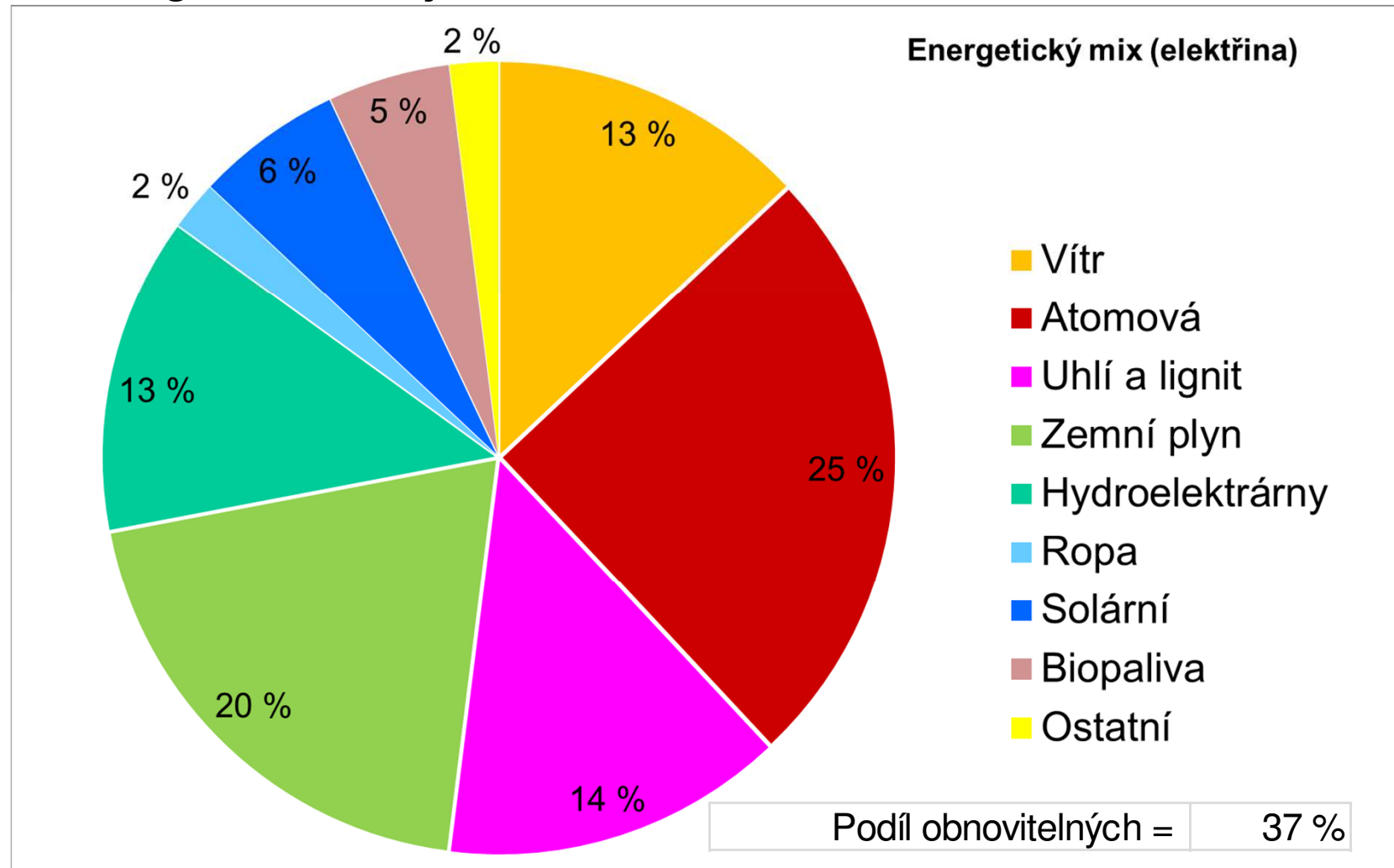
■ Energetické zdroje EU v r. 2011 (Zdroj: www.visualcapitalist.com)



Energetika a emise NO_x



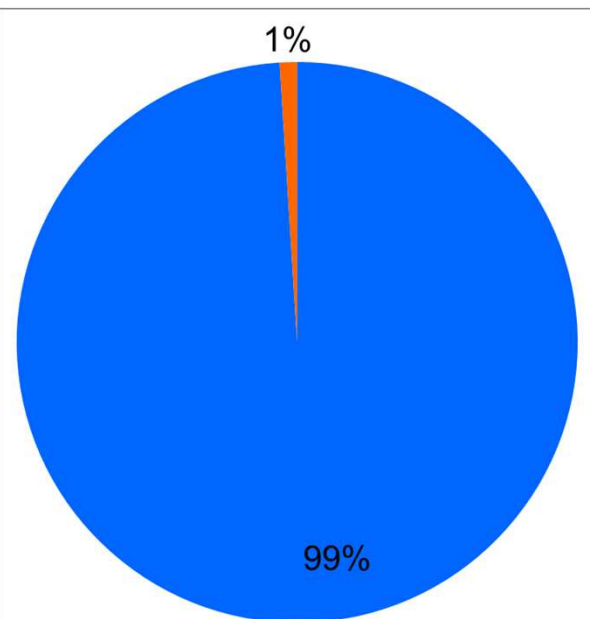
■ Energetické zdroje EU v r. 2021 (Zdroj: www.visualcapitalist.com)



Původ emisí NO_x

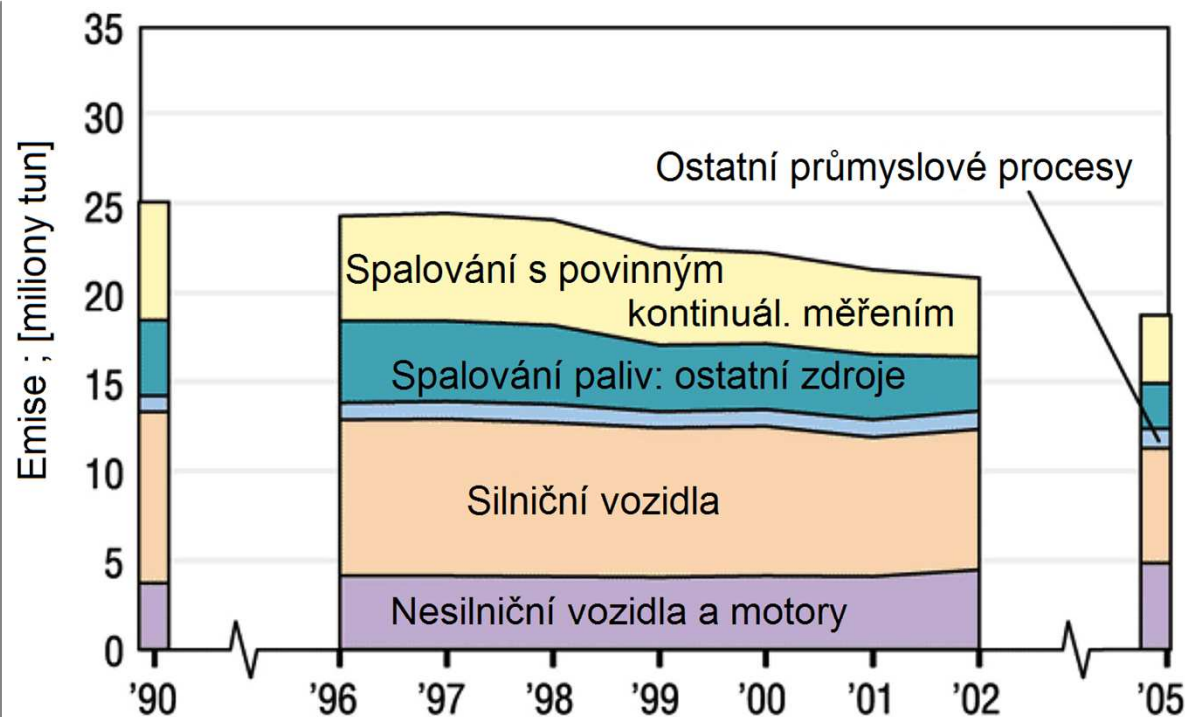


■ Distribuce zdrojů v USA (Zdroj: EPA)



Podíl zdrojů NO_x v USA v r. 2005

- Antropogenní
- Biogenní



Rizika emisí NO_x



■ Hlavní rizika emisí NO_x z pohledu EU (Zdroj: EEA)

- NO_x přispívá ke kyselé depozici a eutrofizaci půdy a vody, přispívá k formaci sekundárních aerosolů TZL a troposférického ozonu;
- Následné dopady na vodní ekosystémy v řekách a jezerech, poškození lesních porostů, polních plodin a vegetace obecně.
- Eutrofizace významně snižuje kvalitu vody s následným snížením biodiverzity (vč. změny zastoupení biologických druhů);
- Lidské zdraví: vyšší koncentrace způsobují kašel, pálení, suchost sliznic až dušnost, záněty dýchacích cest, chronická expozice zvyšuje citlivost na respirační infekce;
- Vysoké koncentrace NO₂ způsobují až smrtelný edém plic s latencí až 72 hodin. N₂O snižuje konc. hemoglobinu v krvi.
- Alterace plicních funkcí (změna vlastností) v důsledku expozice NO₂ u zdravých jedinců > 4 mg/m³, u astmatiků ≥ 0,2 mg/m³, u dětí s prvními příznaky již v rozsahu 0,09 – 0,5 mg/m³.

Rozdělení a vznik NO_x



■ Rozsah pojmu NO_x

- Obecně míněn oxid dusnatý NO a dusičitý NO₂;
- Ve směsi výskyt dalších: azoxid N₂O, N₂O₃ a N₂O₅;
- V praxi se suma přepočítává na NO₂;
- Vznik zejména v energetických procesech (spalování), při výrobě kyseliny dusičné a při spalování nafty v dieselových motorech;
- Při spalování převažuje formace NO (90 – 99 %), na druhém místě pak NO₂ (u kapalných paliv 1 – 10 % sumy, u tuhých paliv 1 – 5 % sumy).
- Sekundárně se v kouřové vlečce dle podmínek oxiduje část NO na NO₂
- Při kondenzaci vodní páry vzniká z NO₂ směs kyselin HNO₃ a HNO₂ představující následnou kyselou depozici do ekosystému.

Rozdělení a vznik NO_x



■ Generování oxidů dusíku při spalování paliv

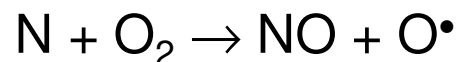
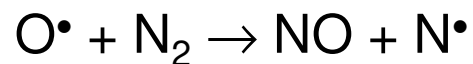
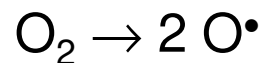
- Generování NO_x je s výjimkou některých chemických výrobní podmíněno vysokou teplotou;
- Při spalování 3 mechanismy vzniku NO_x :
 - Vysokoteplotní NO_x
 - Palivové NO_x
 - Promptní NO_x
- Z chemických výrobní největší podíl reprezentuje výroba kyseliny dusičné;

Vznik NO_x



■ Vysokoteplotní mechanismus

- Oxidace vzdušného N₂ za vysoké teploty (především při spalovacích procesech);
- Rychlost reakce závisí na teplotě, koncentraci dusíku, koncentraci kyslíku a době zdržení;
- Podmínkou je dosažení teploty disociace O₂ na 2O• ;
- Ke zlomu v rychlosti tvorby dochází při dosažení cca 1200 °C;
- Mechanismus oxidace je radikálový a liší se dle konkrétních podmínek;
- Příklad: spalování uhlí v přebytku vzduchu:



Vznik NO_x



■ Vysokoteplotní mechanismus

- Pro stanovení relativní koncentrace oxidu dusnatého při vysokoteplotním mechanismu navrhl Zeldovič vztah:

$$[NO] = k_1 \cdot t \cdot e^{\frac{-k_2}{T}} \cdot [N_2] \cdot \sqrt{[O_2]}$$

- Ve vztahu je:

k_1 konstanta charakterizující systém [s^{-1}]

k_2 konstanta charakterizující systém [K]

T termodynamická teplota [K]

t doba zdržení [s]

- Z uvedeného plynou možnosti omezení tvorby NO:

Snížení koncentrace kyslíku (zejm. v pásmu vysoké teploty)

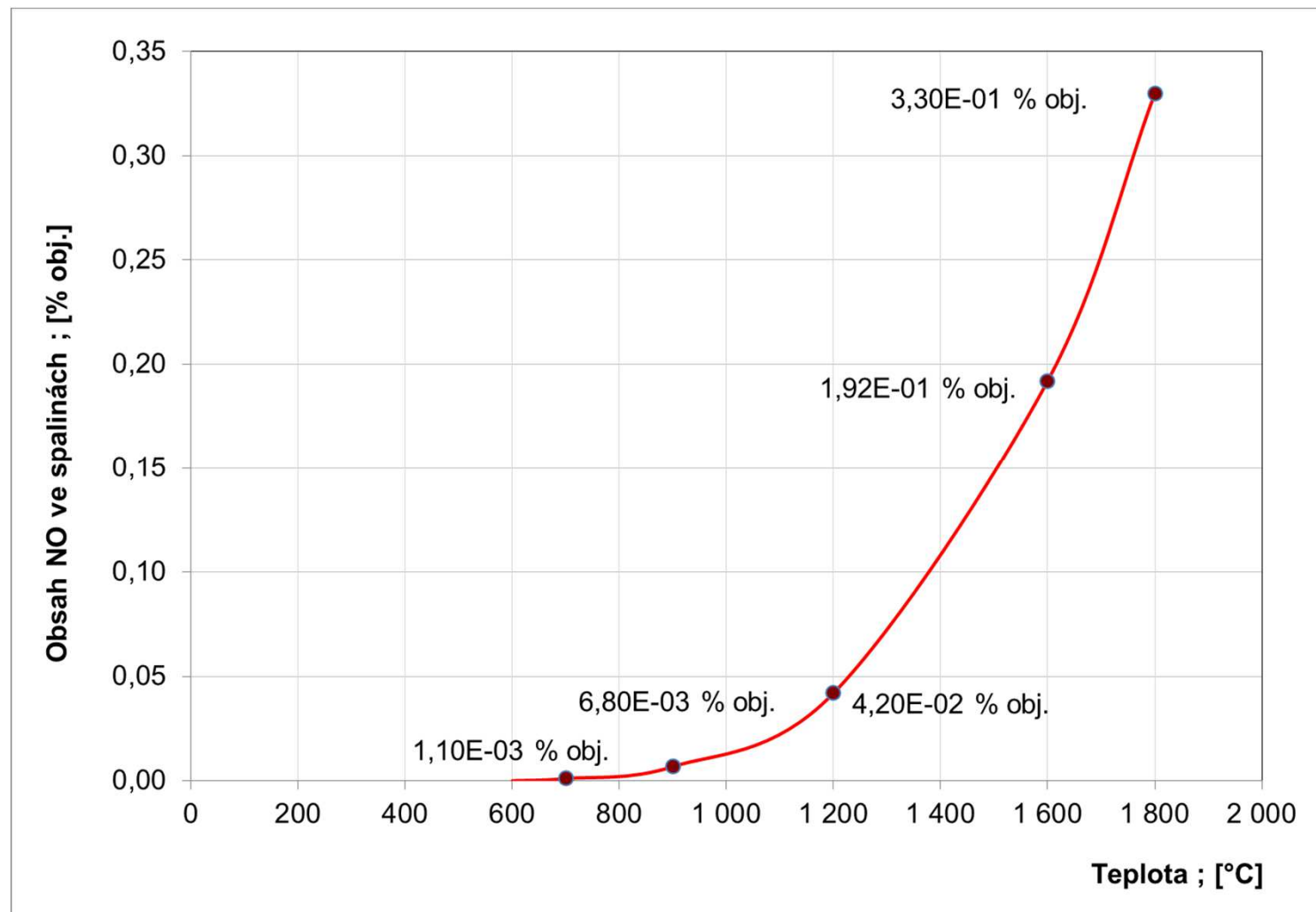
Snížení doby zdržení

Snížení spalovací teploty

Vznik NO_x



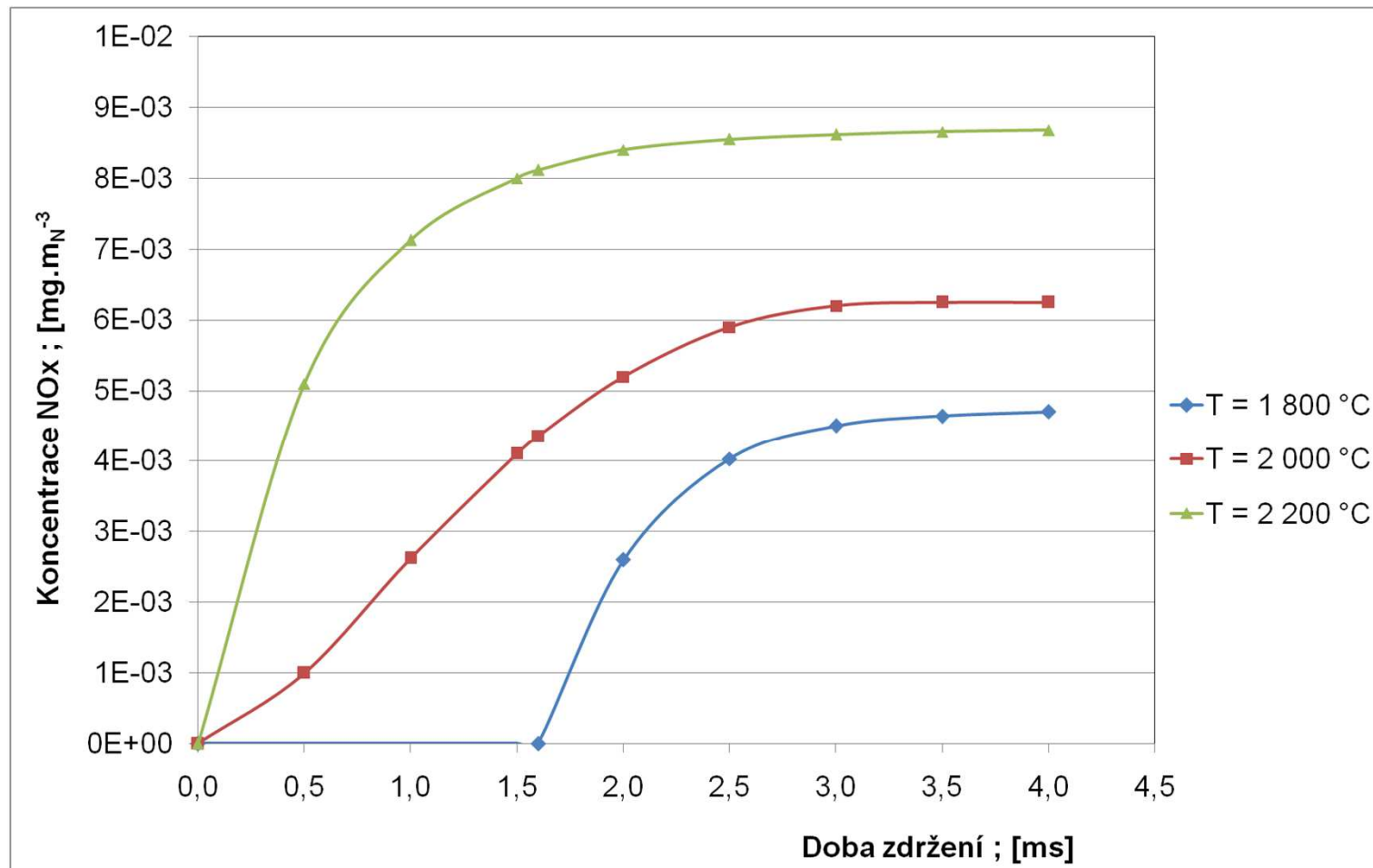
■ Závislost tvorby NO na teplotě (příklad spalování uhlí)



Vznik NO_x



■ Závislost tvorby NO_x na době zdržení

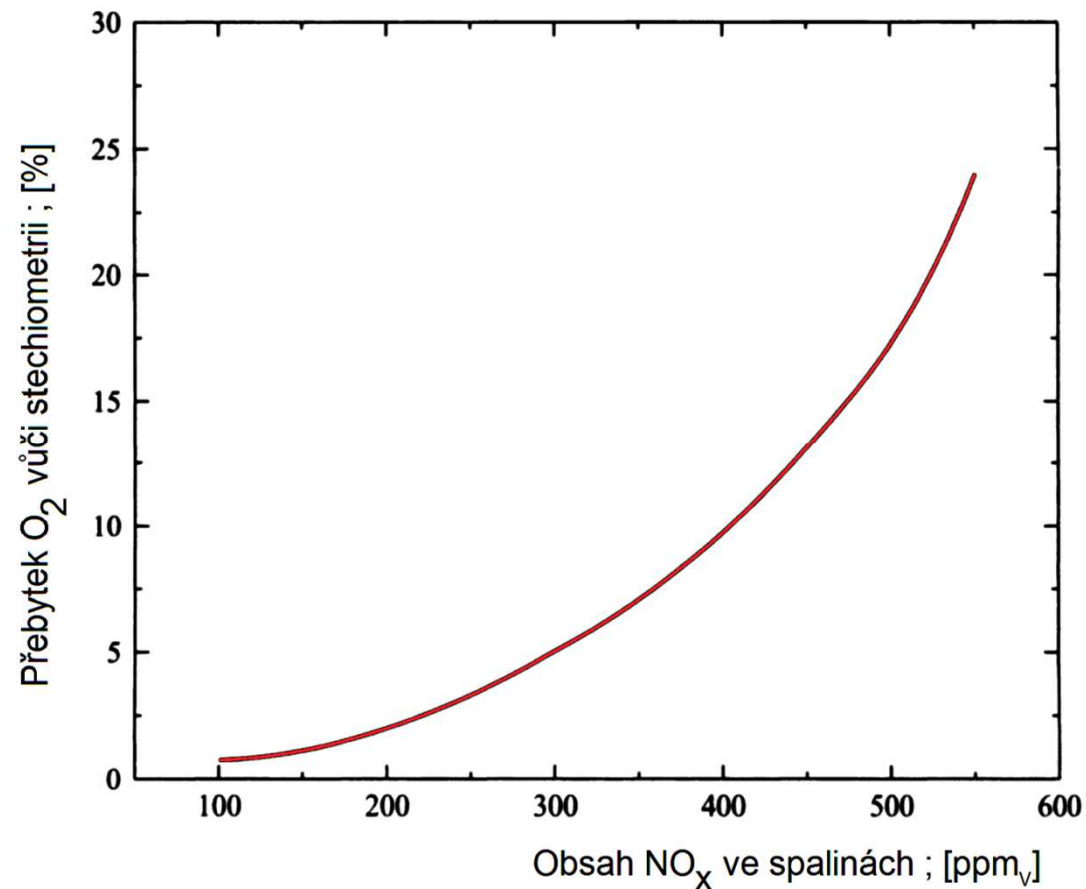


– Cílem je zkrátit dobu zdržení před dosažení rovnováhy

Vznik NO_x



- **Závislost tvorby NO_x na přebytku O₂** (Zdroj: Mishra, D., P.: Fundamentals of Combustion)



– Cílem je minimalizovat přebytek vzduchu pro spalování

Vznik NO_x



■ Palivové oxidy dusíku

- Vznik z dusíku vázaného v palivu;
- Reakce vyžadují vysoké teploty;
- Reakce se účastní jen organicky vázaný dusík;
- Mechanismus spočívá v několika dílčích dějích:
 1. Složitější sloučeniny se rozloží na nízkomolekulární (aminy a nitrily), reakce se dále účastní částice – N–H, N–C a –C≡N;
 2. Oxidace kyslíkem na NO
 3. Reakce s jinými sloučeninami s obsahem N na plynný N₂;
- Přeměna palivového N na NO jen částečná
- Konverzní poměr nabývá hodnot 0 – 0,85 v závislosti na palivu a podmínkách spalování

$$v = \frac{N_{\text{konvertovaný na NO}}}{N_{\text{celkový organicky vázaný}}}$$

Vznik NO_x



■ Palivové oxidy dusíku

– Konverzní poměr

Klesá s rostoucím obsahem N v palivu;

(pozn. to nevypovídá o absolutní koncentraci NO ve spalinách)

Průměrné hmotnostní obsahy organicky vázaného N v palivech

Černé uhlí 0,2 – 3,5 % N v hořlavině

Ropa 0,2 – 0,5 % N

Zemní plyn 0 %

– Konverzní poměr

Závisí na typu kotle (způsobu spalování: teplota, koncentrace O₂ v zóně plamene a v jejím okolí);

Roštové kotle $v = 0,08 - 0,2$

Práškové kotle $v = 0,1 - 0,3$; u černého uhlí až 0,6

Fluidní kotle stacionární $v = 0,1 - 0,3$ (cirkulační o řád nižší)

$$v = \frac{N_{\text{konvertovaný na NO}}}{N_{\text{celkový organicky vázaný}}}$$

Vznik NO_x

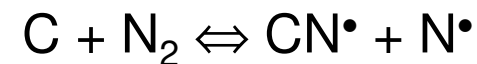


■ Promptní oxidy dusíku

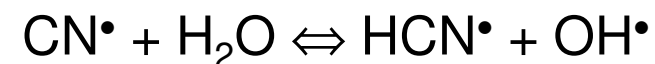
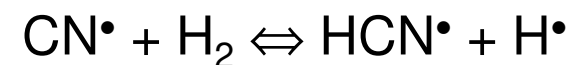
- Nejméně zastoupený mechanismus vzniku NO;
- Oxidace vzdušného N₂ v úzké zóně na hranici plamene;
- Mechanismus podmíněn přítomností plynných uhlovodíků;
- Princip objevil Fenimore:

Iniciace tvorba radikálů uhlovodíků CH•, CH₂• atd.

Reakce radikálů s dusíkem



Transformace CN•



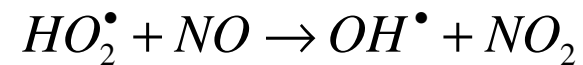
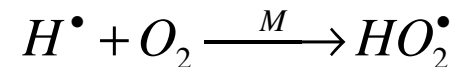
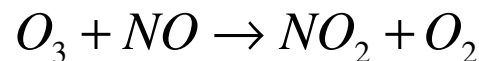
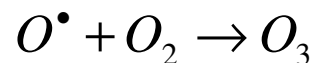
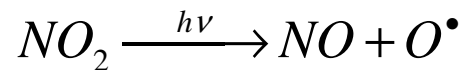
Oxidace HCN• na NO (komplikovaný mechanismus závisející na podmínkách).

Vznik NO_x



■ Primární, sekundární a terciální tvorba NO₂

- NO₂ vzniká oxidací NO;
- U standardních kotlů představuje NO₂ primárně vzniklý ve spalovacím prostoru jen max. 10 % všech NO_x;
- Primární vznik je podmíněn skokovým ochlazením spalin;
- Největší podíl primárního NO₂ vzniká v plynových turbínách:
$$\text{NO} + \text{HO}_2^\bullet \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}^\bullet$$
- Sekundárně se NO oxiduje na NO₂ v kouřovodu a komínu za teploty < 65 °C a přebytku vzduchu
- Terciálně se NO přeměňuje na NO₂ ve vnějším ovzduší fotochemickými reakcemi a působí na tvorbu troposférického ozonu.



Vznik NO_x



■ Tvorba N₂O (Zdroj: IPCC)

- N₂O vzniká v prvotní fázi spalování za nižších teplot;
- Obsah ve spalinách cca o 2 řády nižší než termický NO (NO až 0,3 % obj.; N₂O max. 3.10⁻⁶ % obj.)
U fluidních kotlů podstatně vyšší N₂O max. 2.10⁻⁴ % obj.;
- Je významným skleníkovým plynem;
- Průměrná životnost v atmosféře 114 let;
- Pro účinky plynů na globální oteplování zaveden ekvivalent CO₂ (tzv. CO₂e);
- Dopad plynů přepočítáván na CO₂e pomocí parametru GWP (Global Warming Potential):
GWP(CH₄) = 25
GWP(N₂O) = 298 (pozn. US EPA uvádí GWP 310)
- Velkým zdrojem N₂O výroba kyseliny dusičné;

Vznik NO_x



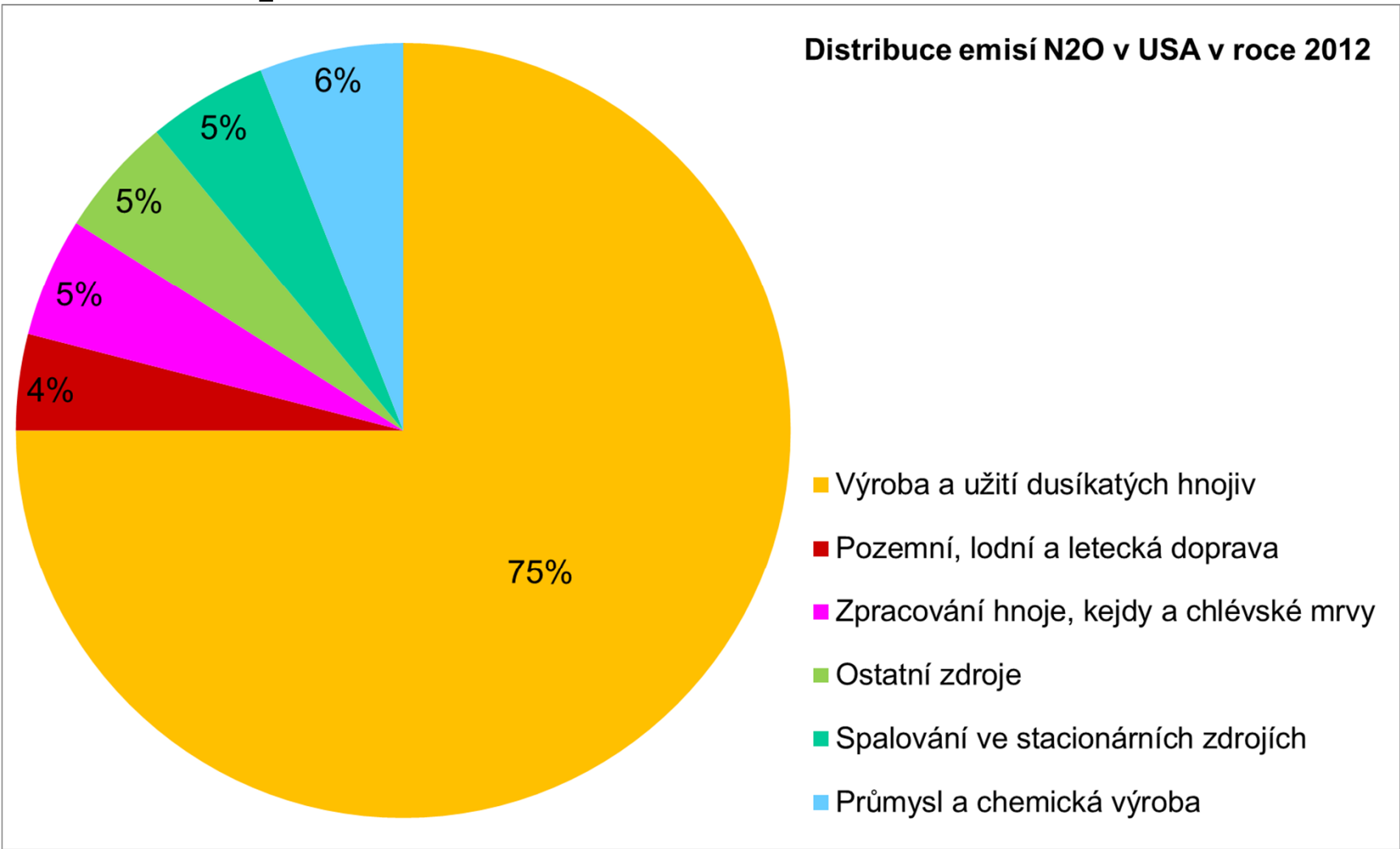
■ Tvorba N₂O (Zdroj: EPA)

- 40 % emisí N₂O je antropogenní;
- Zemědělství: Největší zdroj – výroba a použití dusíkatých syntetických hnojiv;
Rozklad přírodního hnoje, kejdy a močoviny;
- Doprava: Spalování benzínu a nafty v motorových vozidlech;
- Průmysl: Výroba kyseliny adipové a následná produkce polyamidů, např. nylonu (pozn. HNO₃ zahrnuta výše mezi syntetickými hnojivy);
- Přírodní emise N₂O: bakteriální rozklad dusíkatých sloučenin v půdě a v oceánech;
- Přirozená dekompozice uvolněného N₂O: metabolizován některými specializovanými bakteriemi, fotochemický rozklad za pomoci UV záření.

Vznik NO_x



■ Tvorba N₂O (Zdroj: EPA)



Vliv spalovacího procesu na NO_x

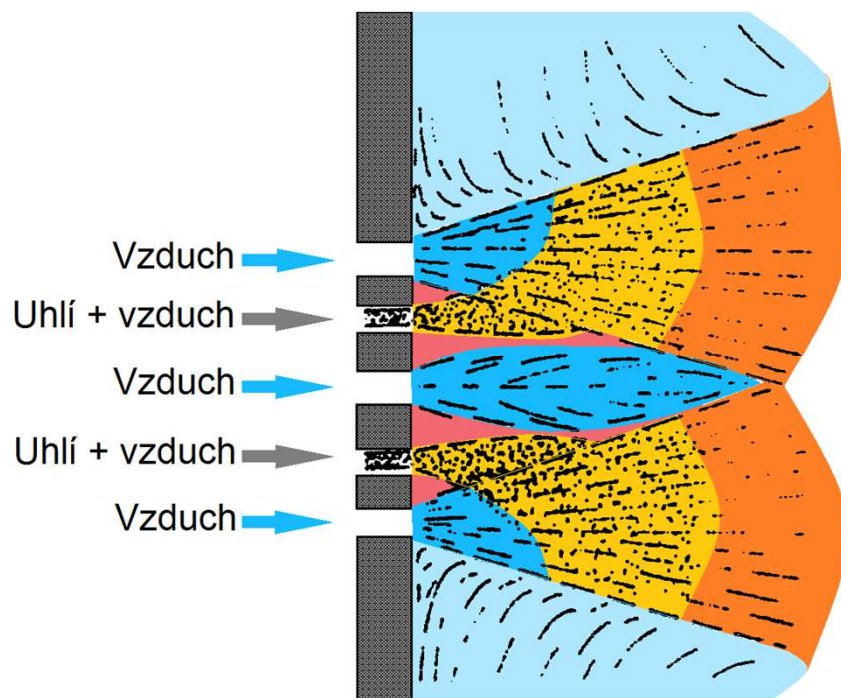


- **Technické faktory ovlivňující vznik NO_x**
 - Geometrie a konstrukce spalovacího prostoru;
 - Volný objem spalovacího prostoru (tzv. vzdušný objem);
 - Geometrie a konstrukce hořáku;
- **Typy hořáků na práškové uhlí**
 - Proudový hořák: Oddělený přívod paliva s primárním vzduchem od přívodu sekundárního vzduchu;
Palivo se odplyňuje a zapaluje pouze s primárním vzduchem (nižší tvorba NO_x);
Následně dohořívání za nižší T se sekundárním vzduchem;
 - Vířivý hořák: Přívod paliva s primárním vzduchem a přívod sekundárního vzduchu v souosém uspořádání;
Vyšší T \Rightarrow vyšší tvorba NO_x

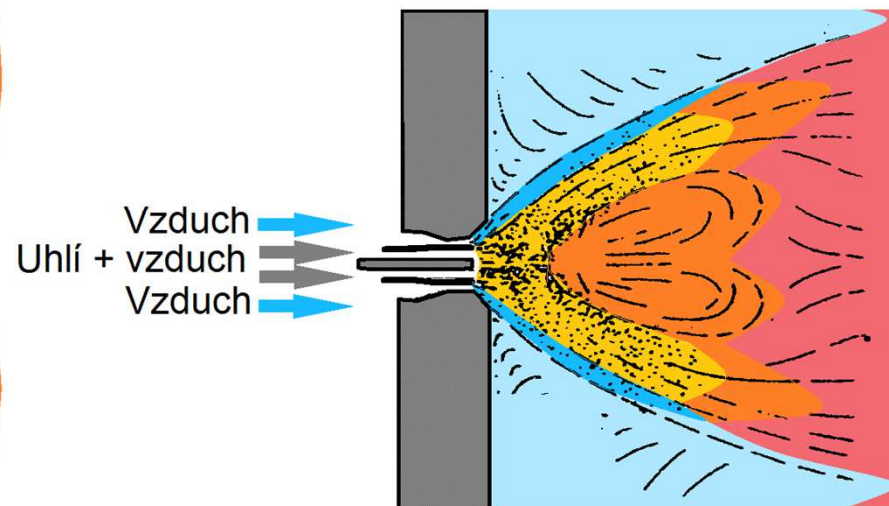
Vliv spalovacího procesu na NO_x



■ Typy hořáků na práškové uhlí



— Proudový hořák



Vířivý hořák

Vliv spalovacího procesu na NO_x



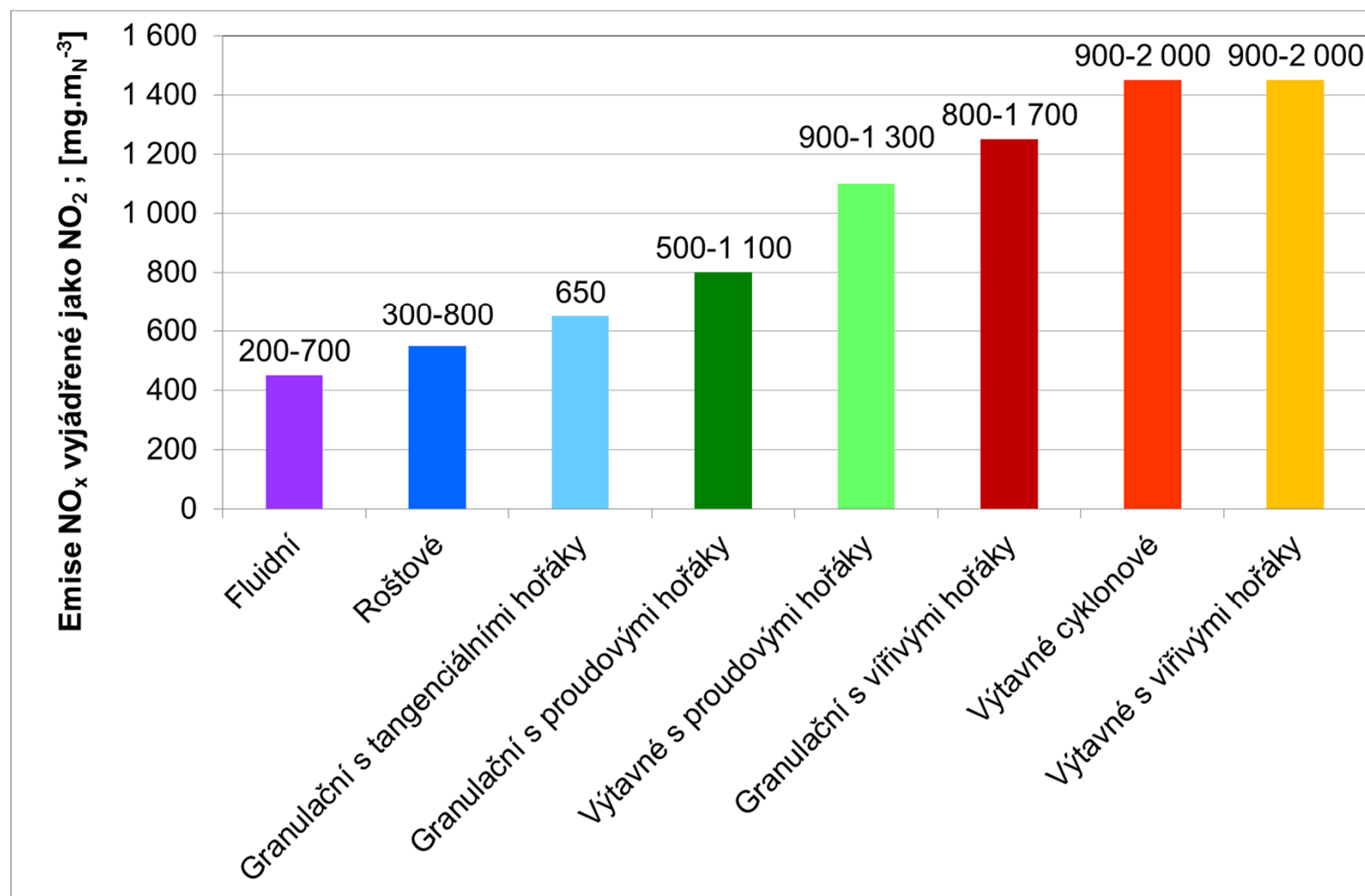
- **Technické faktory ovlivňující vznik NO_x**
- **Vliv množství uvolněného tepla a rychlosti jeho uvolňování na jednotku plochy spalovací komory**
 - dáno geometrií a rozměry komory a vzáj. vzdáleností hořáků;
- **Konstrukce spalovací komory**
 - Výtavné kotle: Nejvyšší emise NO_x ;
Kotle s teplotami nad teplotou tání strusky;
 - Granulační kotle: Nižší emise NO_x ;
Lepší při užití proudových hořáků;
Nejnižší emise při instalaci hořáků v rozích (tangenciální uspořádání);

Pozn. Vždy závisí na výkonu kotle: čím vyšší výkon, tím je menší poměr plochy odvodu tepla ku objemu spalovací komory \Rightarrow horší chlazení spalin \Rightarrow vyšší emise

Vliv spalovacího procesu na NO_x



Vliv konstrukce kotle na emise



Možnosti snižování emisí NO_x



■ Primární opatření

- Omezování tvorby NO_x při vlastním spalování;
- Založeno na optimalizaci přebytku vzduchu, spalovací komory, hořáku atd.;

■ Sekundární opatření

- Chemický rozklad již vzniklých NO_x obvykle v samostatném zařízení;
- Obvykle kombinována s primárními metodami;
- Základní postupy:

Selektivní katalytická redukce

Selektivní nekatalytická redukce

Kombinované procesy odsíření a deNO_x

Možnosti snižování emisí NO_x



■ Rizika primárních opatření

- Problémy s udržení stability plamene;
- Abraze a koroze systému;
- Změna teplotního profilu spalovacího prostoru ⇒ problémy se struskováním popela a s nápeky vitrifikovaného popela (výtavné kotle);
- Růst podílu nedopalu;
- Riziko růstu emisí CO
- Riziko vzniku sazí (zejm. u mazutu a TO);
- Problémy s výkonem a účinností ekonomizéru a přehříváku;

Primární snižování emisí NO_x



- **První generace primárních opatření**
 - Snížení přebytku vzduchu;
 - Snížení teploty předehřátí vzduchu;
 - Odstavení části hořáků;
 - Změna režimu provozu hořáků;
 - Recirkulace spalin do spalování
- **Druhá generace primárních opatření**
 - Nízkoemisní hořáky s vícefázovým vstupem vzduchu;
 - Zdokonalená recirkulace spalin do hořáků;
 - Přivádění části vzduchu nad hořáky
- **Třetí generace primárních opatření**
 - Zdokonalené nízkoemisní hořáky;
 - Kotle s redukcí NO_x přímo v kotli

Primární snižování emisí NO_x



■ První generace primárních opatření

– Snižování přebytku vzduchu;

Jednoduchá metoda, nevyžaduje technické úpravy;

V optimálním provedení sníží NO_x a mírně zvýší účinnost kotle;

Riziko tvorby sedimentu na trubkových svazcích;

Riziko koroze teplosměnných ploch (nedokonalé spalování);

Více funkční při spalování hnědého uhlí, než černého;

– Snižování teploty předehřátí vzduchu;

Pro starší typy kotlů nepoužitelné – nutný zásah do konstrukce;

Snižováním předehřátí vzduchu se sníží teplota v primární spalovací zóně;

Problém: snížení předehřevu ⇒ snížení tepelné účinnosti systému;

Primární snižování emisí NO_x



■ První generace primárních opatření

– Odstavení části hořáků;

Jednoduché opatření bez nutnosti konstrukční změny kotle;

Funkční pouze u kotlů na kapalná a plynná paliva;

Na větší část hořáků se přivádí palivo se substechiometrickým objemem vzduchu;

Na zbylé hořáky se přivádí pouze dodatečný vzduch bez paliva;

– Změna režimu provozu hořáků;

Jednoduché opatření bez konstrukční změny,

Diferenciace poměru palivo/vzduch na jednotlivých hořácích;

V jedné řadě hořáků (např. liché řady) vstup paliva se substechiometrickým objemem vzduchu;

Ve druhé řadě (např. sudé řady) vstup paliva s nadstechiometrickým objemem vzduchu;

Primární snižování emisí NO_x



■ První generace primárních opatření

– Recirkulace spalin do spalování;

Vyžaduje mírnou konstrukční úpravu kotle;

Princip: část spalin se odebere a zavádí se do primárního vzduchu (parciální náhrada vzduchu spalinami);

Přívod sekundárního vzduchu se zvýší pro dorovnání bilance;

Doporučený obsah spalin v primárním vzduchu max. 10 %;

Funkční pouze u výtavných kotlů (u tuhých paliv);

Funkční pouze u paliv s vysokou spalovací teplotou (kvalitní černé uhlí, topné oleje a zemní plyn);

Alternativa pro LTO: spaliny smísit se studeným vzduchem a zavádět separátně proti předehřátému vzduchu (u mazutu vznik sazí!)

Primární snižování emisí NO_x



■ Druhá generace primárních opatření

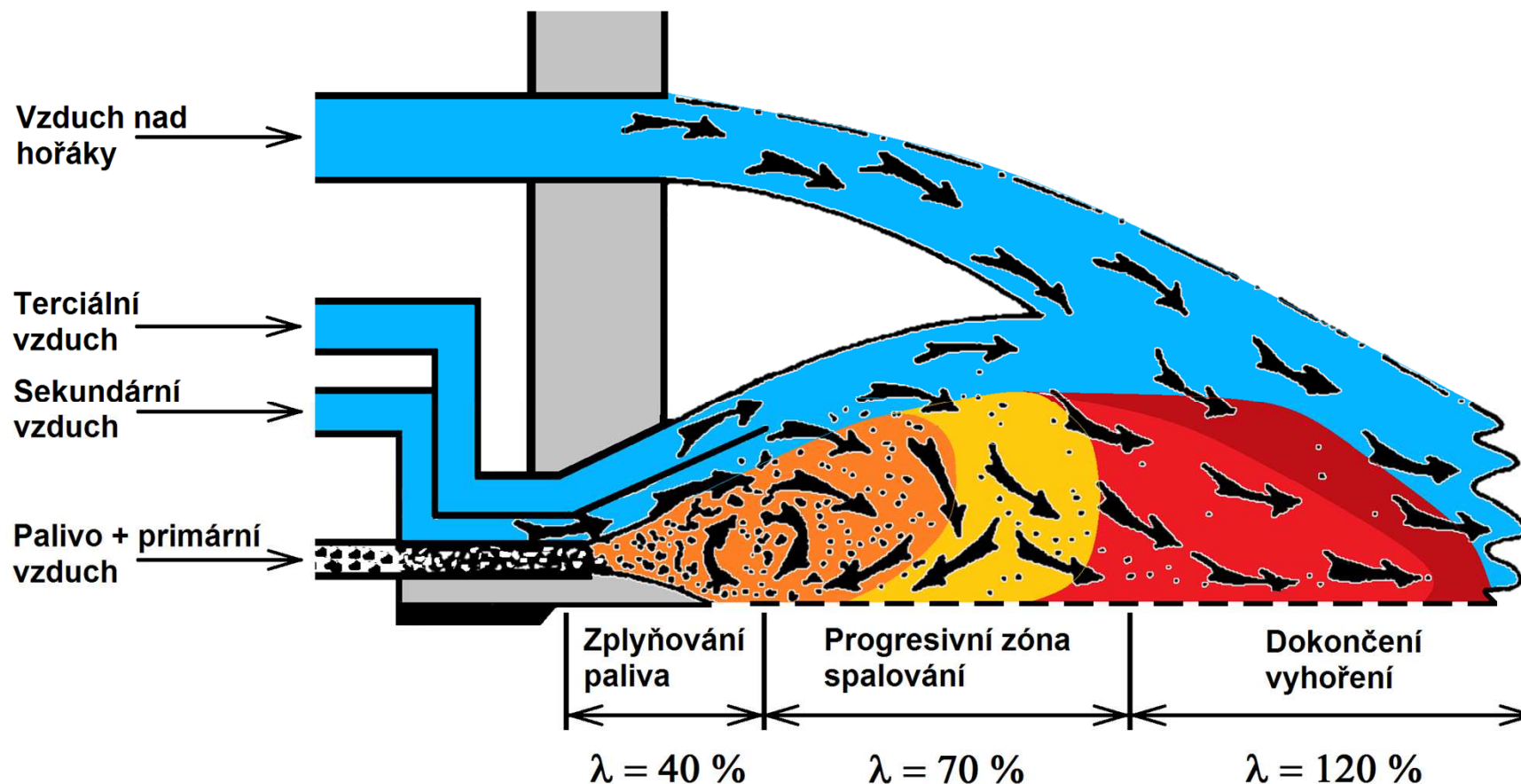
- Nízkoemisní hořáky s vícefázovým vstupem vzduchu;
Mechanickými přepážkami oddělen přívod směsi primárního vzduchu a paliva od sekundárního vzduchu;
V primárním plameni substechiometrický obsah kyslíku (40 %);
V primárním plameni evaporizace prchavé hořlaviny a nedokonalé spalování se vznikem redukčních podmínek s vysokým obsahem CO;
Sekundární vzduch přiveden tak, aby vznikl vír (sekundární plamen 70 % stech. objemu vzduchu) prostorově stabilizující plamen primární;
Terciální vzduch zaváděn nad zónu sekundárního plamene (120 % stechiometrického obsahu vzduchu);

Pozn. Řada konstrukčních řešení.

Primární snižování emisí NO_x



■ Nízkoemisní hořáky – základní provedení

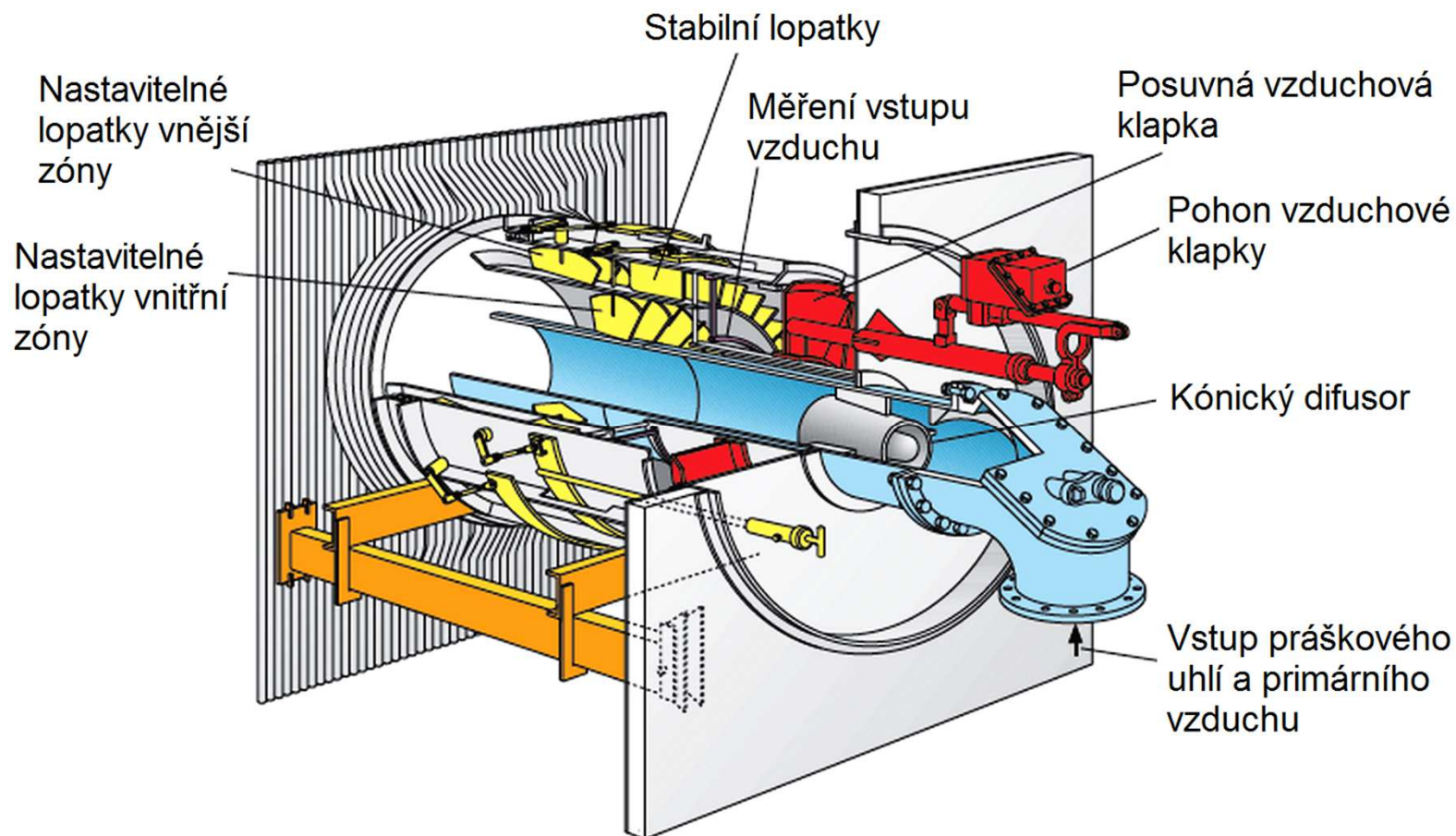


— Nízkoemisní hořáky s vícefázovým vstupem vzduchu

Primární snižování emisí NO_x



■ Nízkoemisní hořáky (Zdroj: Babcock & Wilcox)

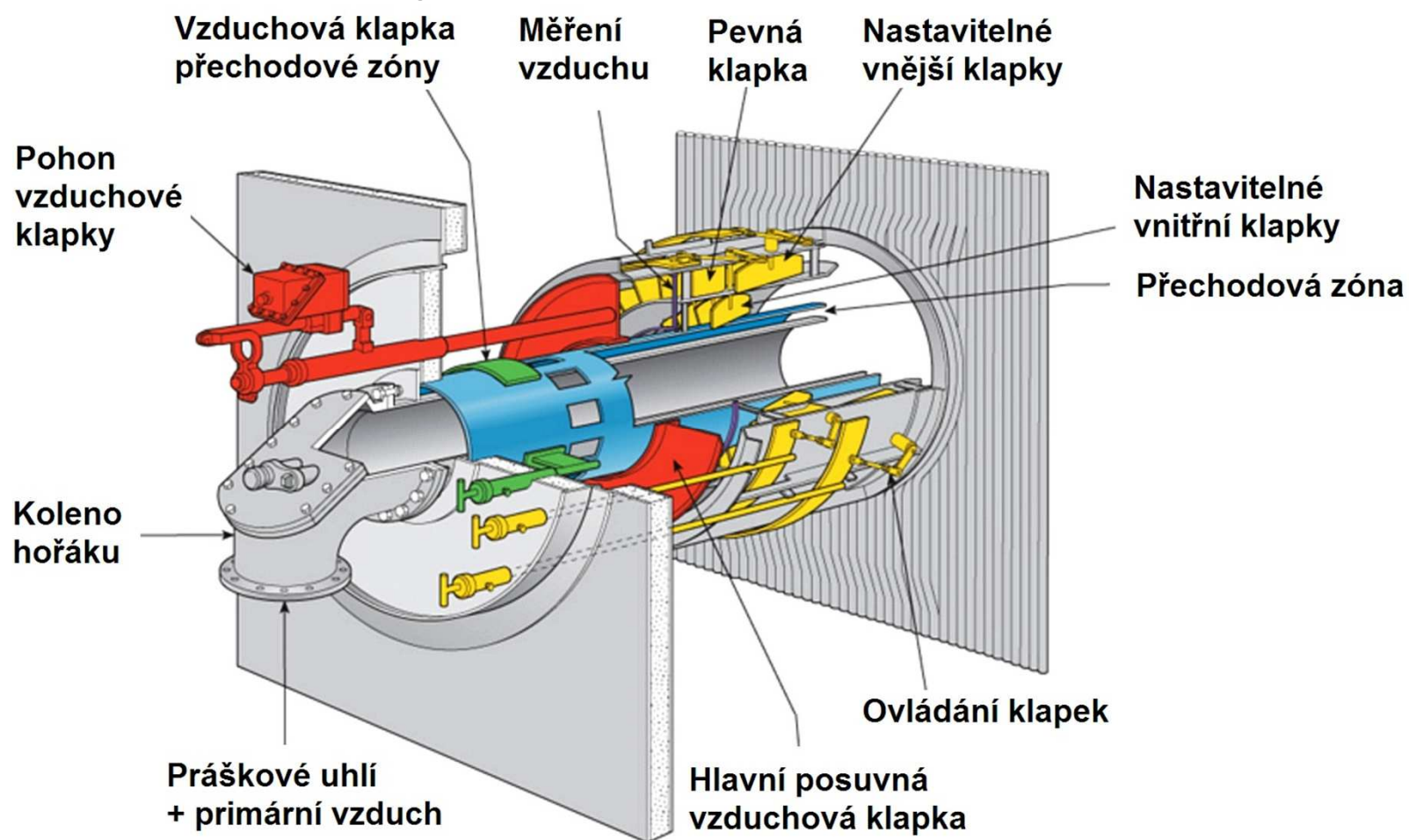


— Nízkoemisní hořáky s vícefázovým vstupem vzduchu

Primární snižování emisí NO_x



■ Nízkoemisní hořáky (Zdroj: Babcock & Wilcox)

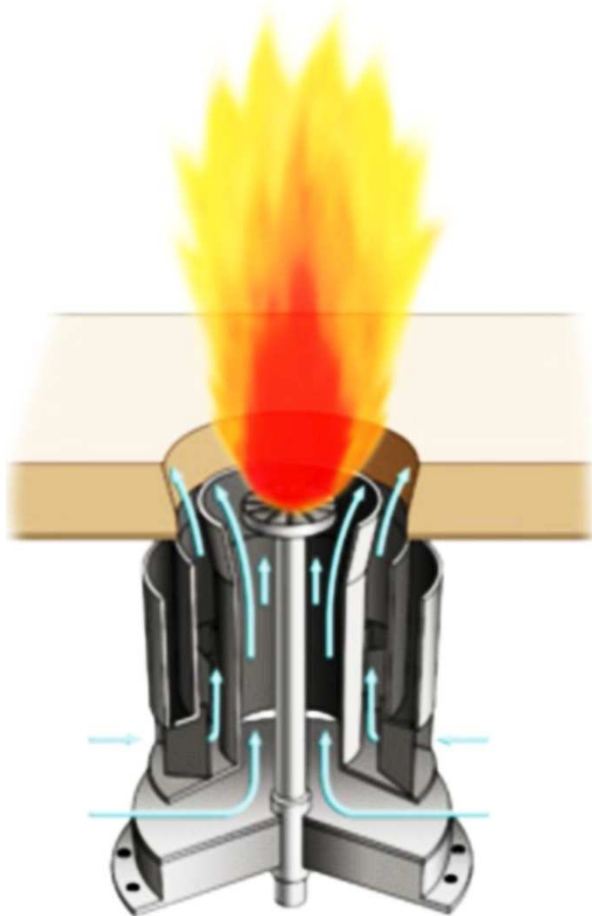


– Nízkoemisní hořáky s vícefázovým vstupem vzduchu

Primární snižování emisí NO_x



- **Nízkoemisní hořáky** (Zdroj: Zeeco)



– Nízkoemisní hořáky s vícefázovým vstupem vzduchu

Primární snižování emisí NO_x



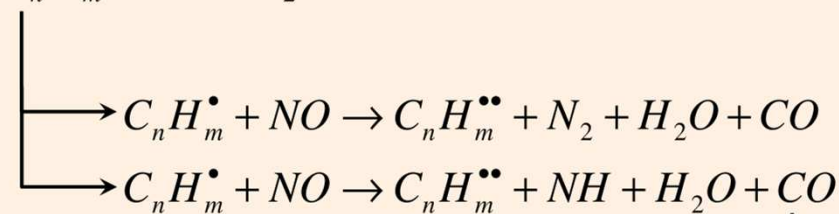
- **Druhá generace primárních opatření**
 - Zdokonalená recirkulace spalin do hořáků;
 - Přivádění části vzduchu nad hořáky.
- **Třetí generace primárních opatření**
 - Zdokonalené nízkoemisní hořáky;
 - Kotle s redukcí NO_x přímo v kotli (tzv. Přepalování = Overburning nebo Dodatečné spalování = Reburning)
- **Princip Overburning a Reburning**
 - Systém děleného spalování;
 - Větší část paliva (85 – 93 %) spálena standardně v nízkoemisním hořáku;
 - Menší část paliva (7 – 15 %) vnesena do spalin ⇒ vznik redukční zóny;

Primární snižování emisí NO_x

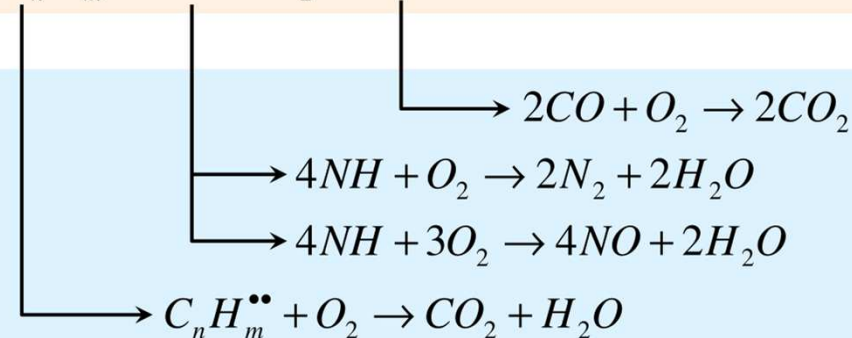


■ Princip Overburning a Reburning

- 3-zónové spalování;
- 1. zóna standardní nízkoemisní hořák;
- 2. zóna dodatečné palivo \Rightarrow redukce NO na N₂;
podmínkou teplota 1 200 °C a doba zdržení $\geq 0,1$ s
- 3. zóna dopalování;



Zóna 2



Zóna 3

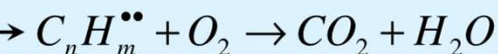
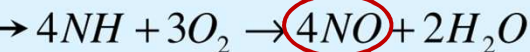
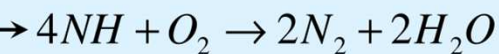
Primární snižování emisí NO_x



■ Podmínky provozu Overburning a Reburning



Zóna 2



Zóna 3

- Množství NO generované v zóně 3 $\leq 50\%$ primárně vzniklého;
- 2. zóna dodatečné palivo zemní plyn, mazut, nejlevněji uhlí
 recirkulace spalin $T = 350 - 650\text{ }^\circ\text{C}$
- Pouze pro kotle s integrovaným dopalovacím prostorem;

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Možnosti selektivní redukce

- Obecně reakce NO_x s NH₃ za vyšší teploty;
- Selektivní nekatalytická redukce (SNKR, SNCR);
bez katalyzátoru ⇒ T = 800 – 900 (nebo až 1 100) °C;
účinnost 50 – 65 %;
- Selektivní katalytická redukce (SKR, SCR);
snížení teploty T = 80 – 420 °C;
finančně dostupná účinnost 70 – 90 %;
aplikace katalyzátoru:

S kovovou aktivní složkou

Zeolitický katalyzátor

Na bázi aktivních uhlíkatých materiálů

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Princip selektivní nekatalytické redukce

- Aplikace NH₃ nebo CO(NH₂)₂ bez přítomnosti katalyzátoru;
- Pracovní teplotní rozsah – tzv. „teplotní okénko“
- Místo vstříku činidla mezi spalovací komorou a přehřívákem;
- Nízká teplota ⇒ únik NH₃ do spalin;
- Vysoká teplota ⇒ oxidace NH₃ na NO;
- Obvyklá forma injektáže: vodný roztok NH₃ nebo CO(NH₂)₂ (posun teploty + 100 °C oproti NH₃);
- Metody injektáže:
 - tlakový vzduch
 - tlaková voda
 - pára
 - recirkulované spaliny

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Technická omezení selektivní nekatalytické redukce

- Práce kotle v různých režimech výkonu ⇒ posun místa optimální teploty ve vertikální ose ⇒ změna průtoku činidla v jednotlivých vstřikovacích patrech;
- Závislost optimální teploty na složení činidla (příklady firmy Nalco Fuel Tech:

NOXOUT A (močovina + aditiva) 950 – 1 050 °C

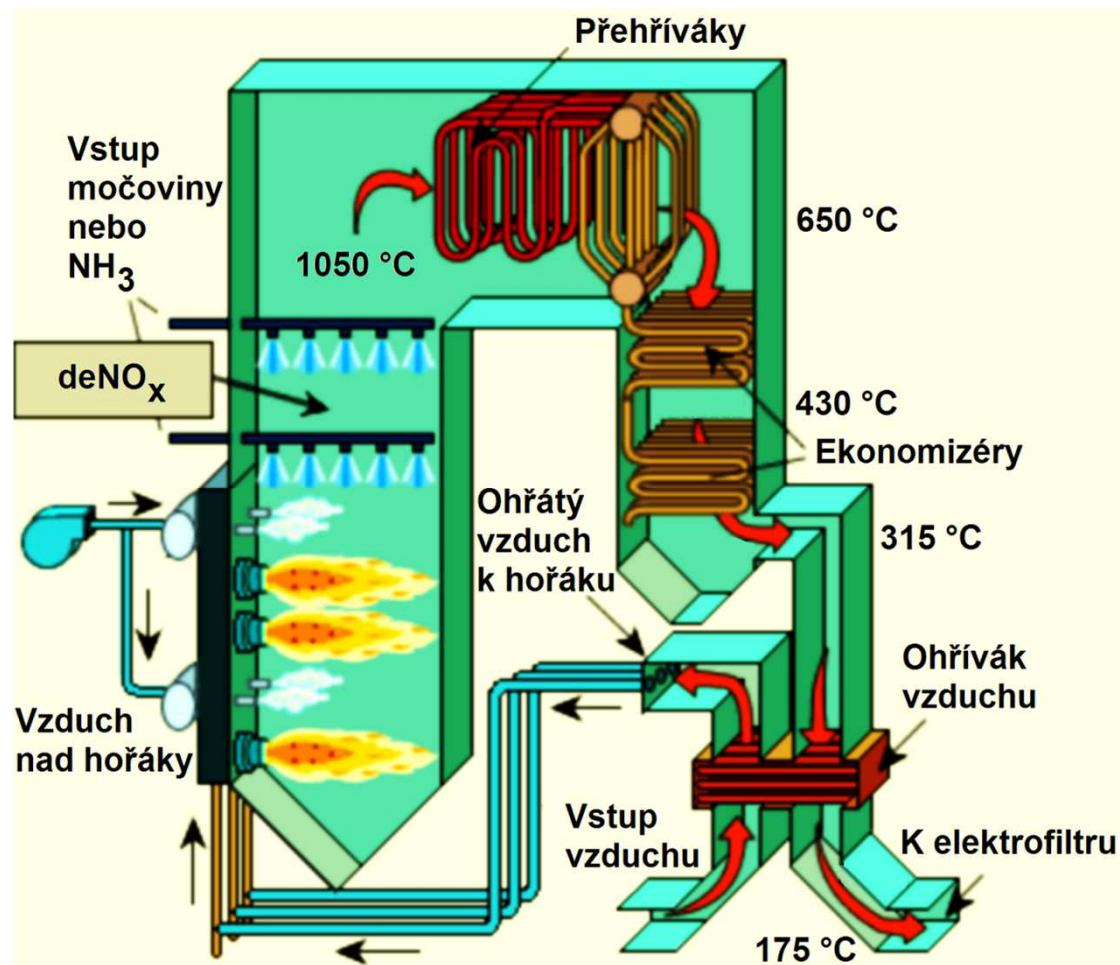
NOXOUT 34 (močovina + polyalkoholy) 850 °C

NOXOUT 83 (močovina + aminy) 700 – 850 °C

Sekundární snižování emisí NO_x



- Princip selektivní nekatalytické redukce (Zdroj: American Coal Council)

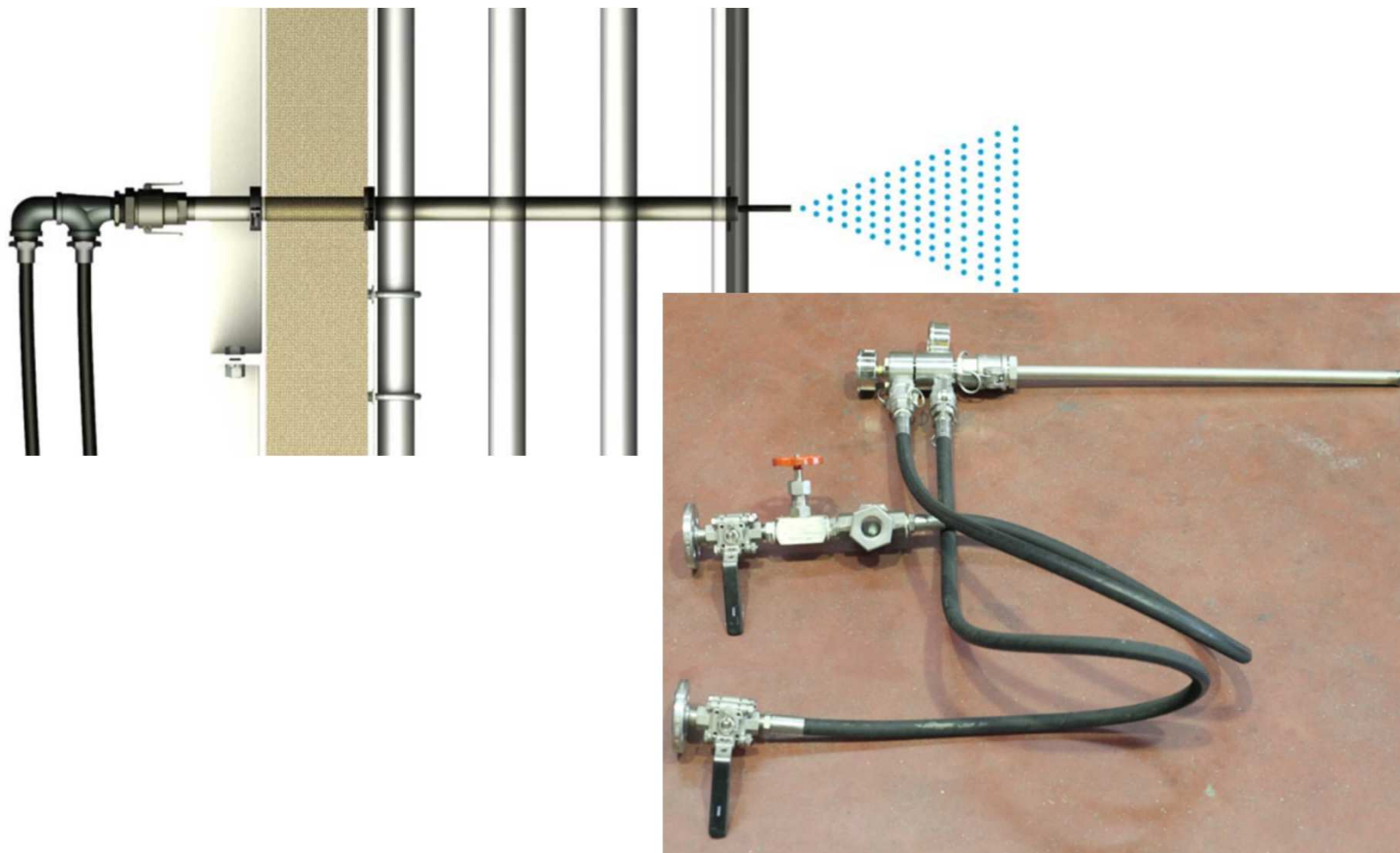


- Kotel s SNCR (trubkové svazky na stěnách kotle vynechány;

Sekundární snižování emisí NO_x



- **Princip selektivní nekatalytické redukce** (Zdroj: Wellons, ECO Spray)

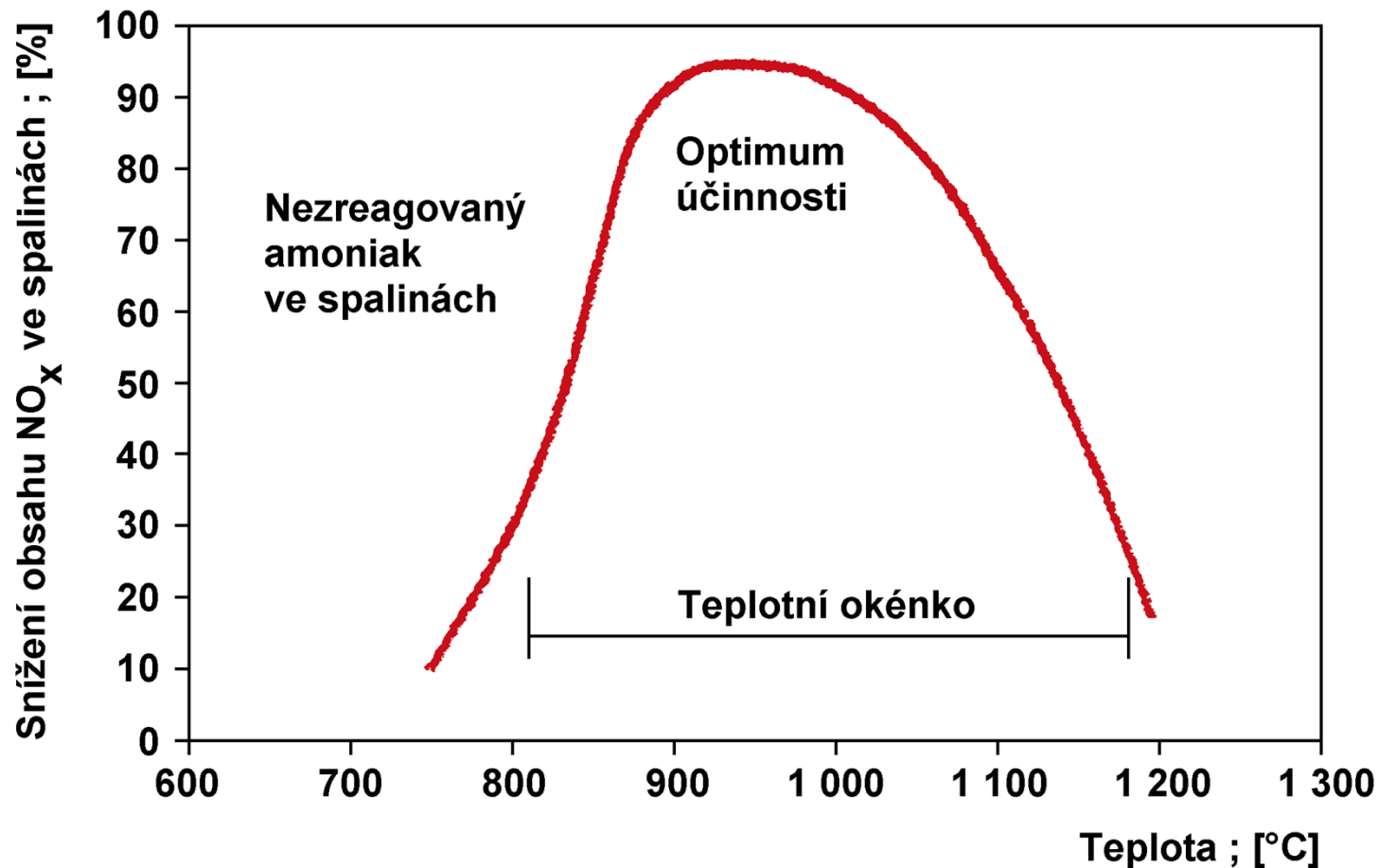


– Detail aplikační trysky na tlakový vzduch;

Sekundární snižování emisí NO_x



Princip selektivní nekatalytické redukce



— Závislost účinnosti SNCR na teplotě v reakčním prostoru

Sekundární snižování emisí NO_x

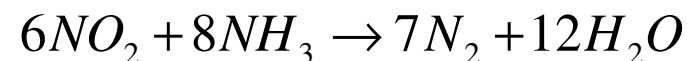
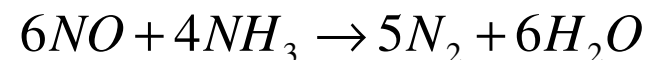


■ Princip selektivní katalytické redukce

- Na kovovém a zeolitickém katalyzátoru mechanismus Eley-Ridealův;
- Na aktivním uhlíkatém katalyzátoru paralelní adsorpce NO a NH₃ dle Lungmuir-Hinshelwoodova mechanismu;
- Vždy kritické parametry:

aktivní povrch katalyzátoru
doba zdržení (rychlost spalin)
teplota spalin
poměr NH₃ : NO_x
obsah kyslíku ve spalinách

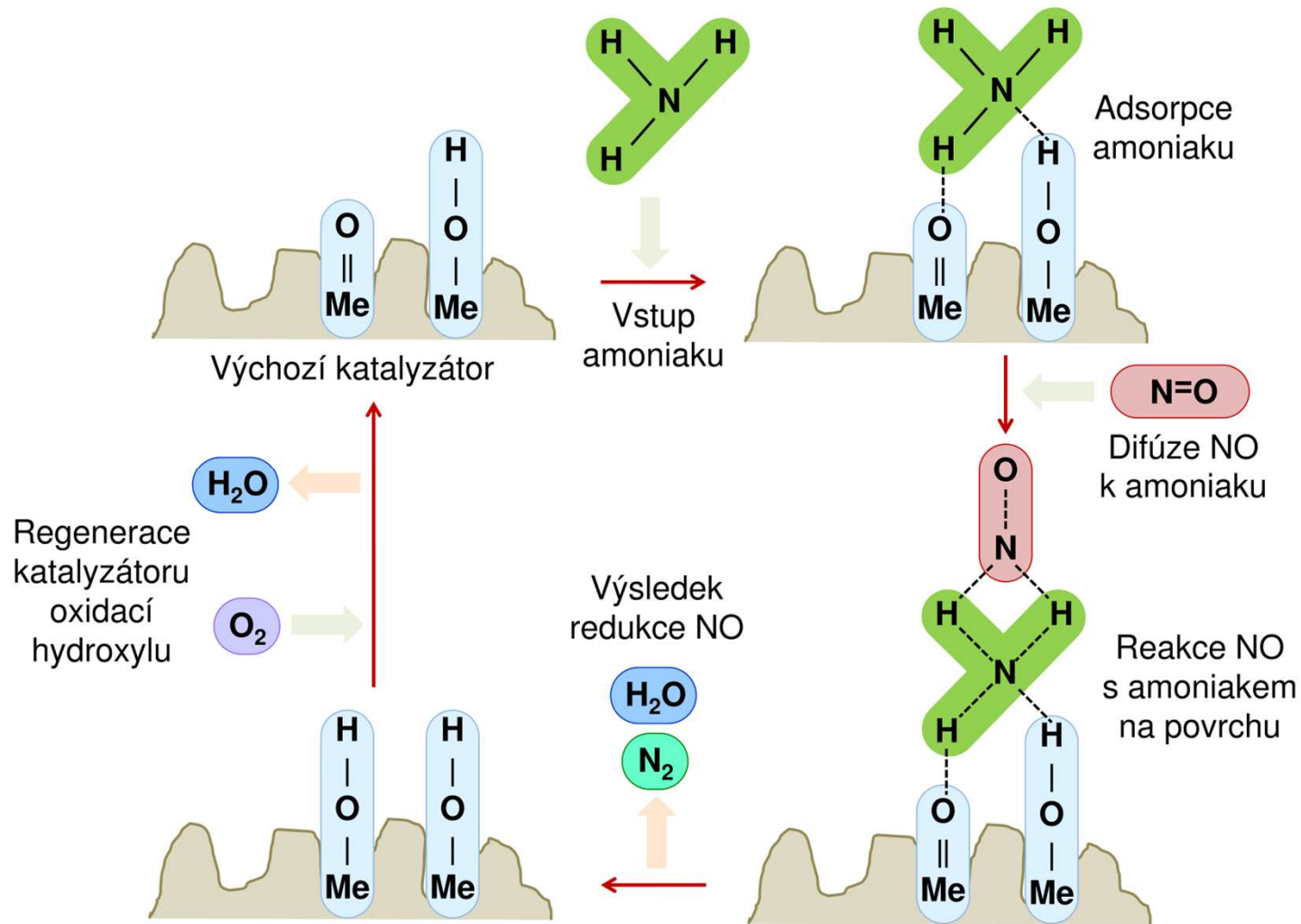
- Zároveň redukce NO i NO₂:



Sekundární snižování emisí NO_x



■ Mechanismus SCR na kovovém kat. dle Eley-Rideala



Sekundární snižování emisí NO_x

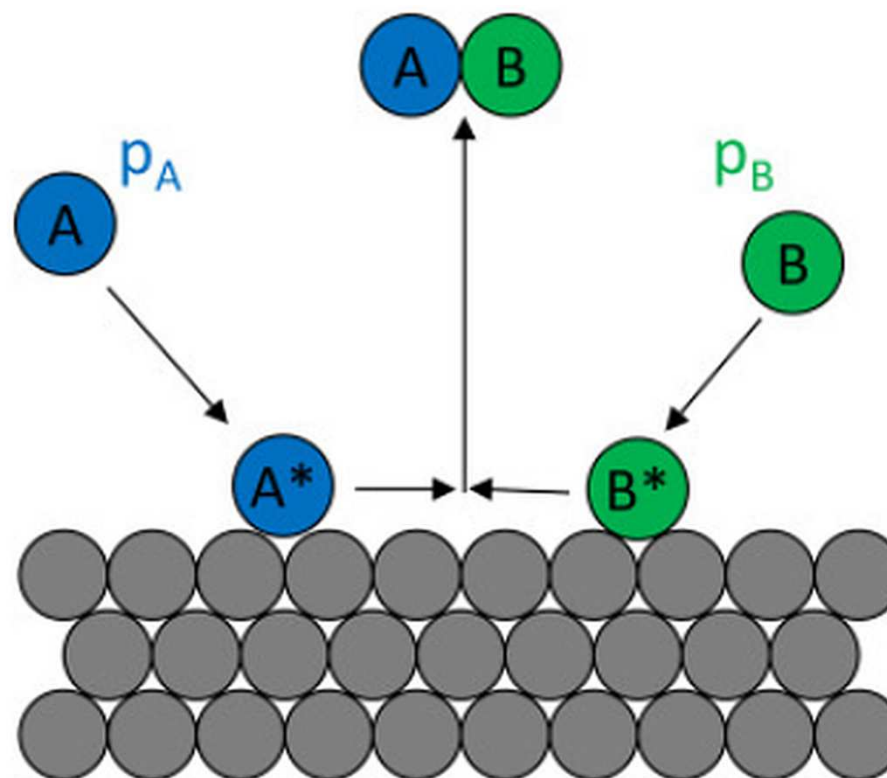


■ Mechanismus SCR na C kat. dle Lungmuir-Hinshelwooda

– Podmínkou je adsorpce obou složek A i B.

– Fáze:

1. adsorpce složky A
2. adsorpce složky B
3. vzájemná reakce
4. desorpce produktů



Sekundární snižování emisí NO_x



■ Problémy SCR

- Riziko vedlejších reakcí snižujících účinnost procesu:

Oxidace NH₃ na NO, NO₂, N₂O

Oxidace SO₂ na SO₃ (potlačeno aditivem WO₃)

reakce SO₂ a SO₃ s NH₃ na NH₄HSO₄ a (NH₄)₂SO₄

reakce chloridů s NH₃ na NH₄Cl

- Řídící děj difúze NO_x na povrch katal. s adsorbovaným NH₃;
- Z hlediska reakce lepší katalyzátory s menšími kanálky a větším povrchem ⇒ z hlediska zanášení popílkem horší;
- Pro dobu zdržení platí (reakce 1. řádu):

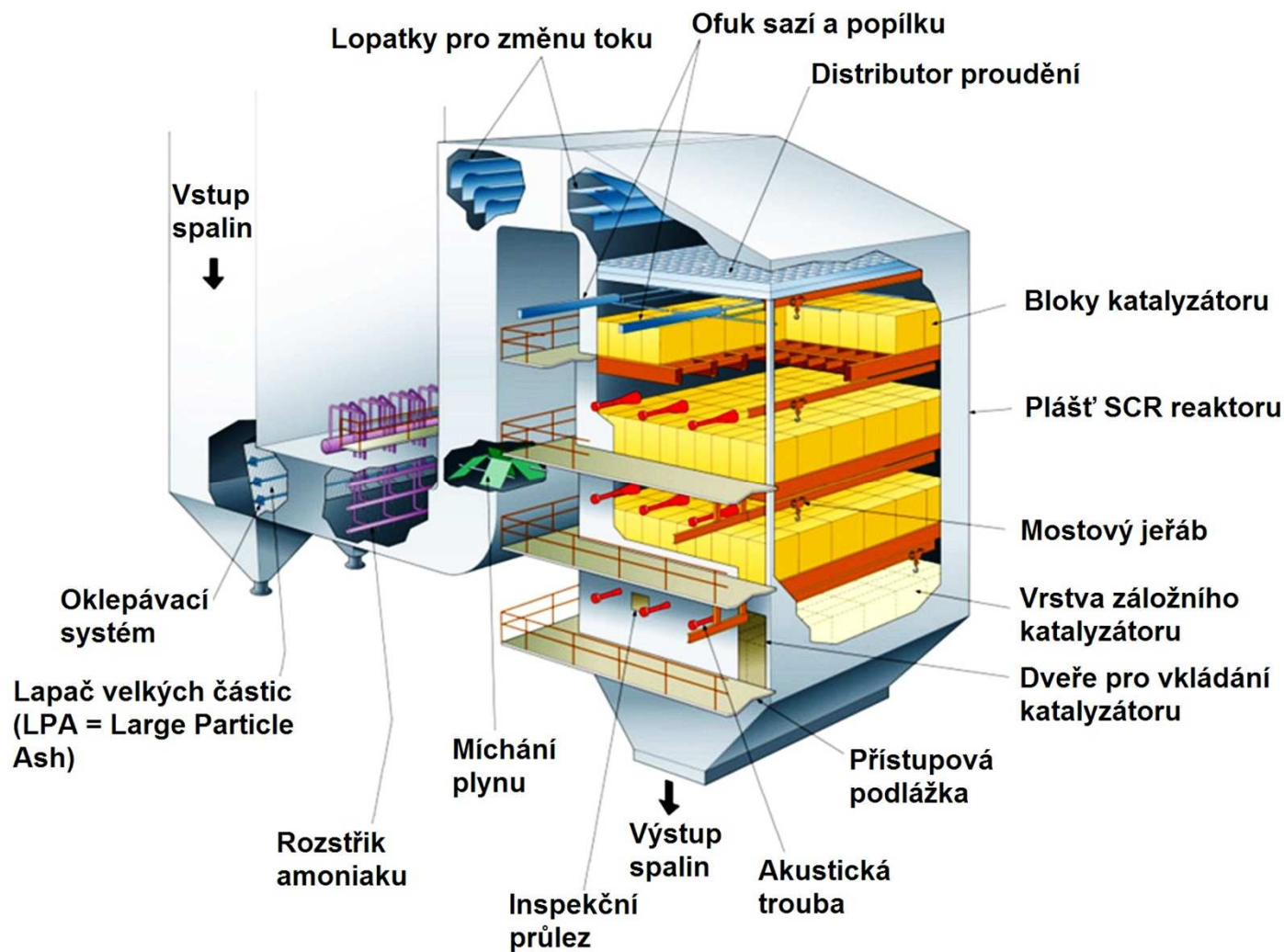
$$\alpha = \frac{C_{NO_x,i} - C_{NO_x,e}}{C_{NO_x,i}} \quad k \cdot t = -\ln(1 - \alpha) \quad k = -v_{V,i} \cdot \ln(1 - \alpha) \Rightarrow t = \frac{1}{v_{V,i}}$$

α ... stupeň přeměny NO_x na N₂, k ... rychlostní konstanta, $v_{V,i}$... objemová rychlost spalin (tj. průtok vztažený na objem prostoru);

Sekundární snižování emisí NO_x



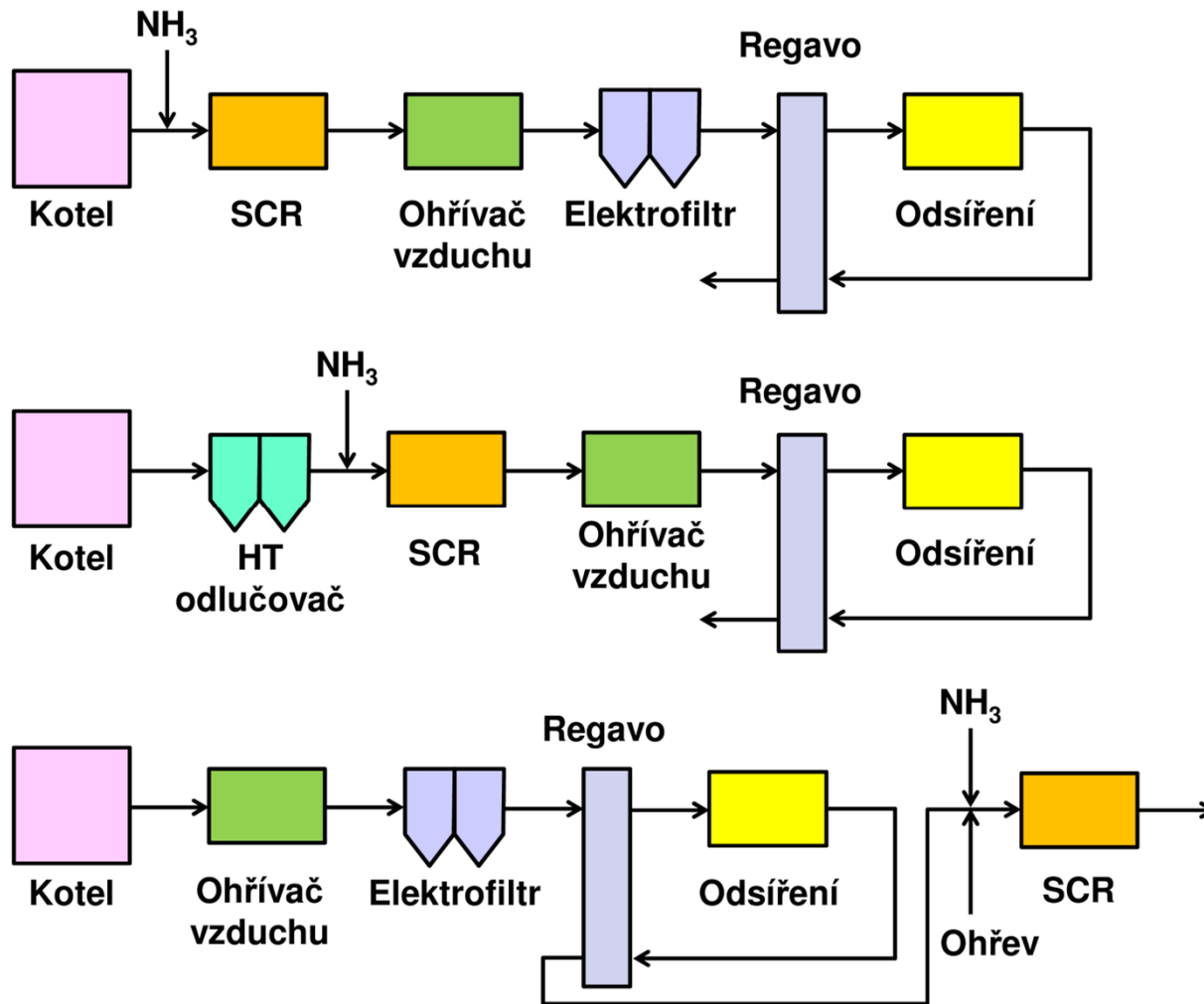
■ Technické řešení reaktoru SCR (Zdroj: Babcock & Wilcox)



Sekundární snižování emisí NO_x



■ Technické řešení reaktoru SCR



* Pozn. HT = High Temperature

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Typy katalyzátorů SCR

– Blokované katalyzátory;

Keramický nosič (α -Al₂O₃, TiO₂, méně Fe₂O₃, SiO₂)

Podoba kvádru s vylisovanými otvory

Různé průměry otvorů \Rightarrow různý povrch \Rightarrow různá tlaková ztráta \Rightarrow různá odolnost proti zaprášení

– Deskové katalyzátory;

Kovový nosič ve formě plechových desek (možno profilovat), snadná recyklace po skončení životnosti

Vysoká odolnost proti zaprášení

Malá odolnost proti abrazi a korozi

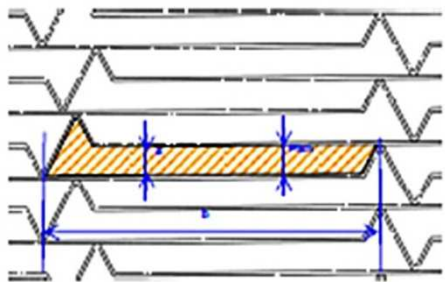
– Peletizované katalyzátory;

V pevné vrstvě nebo fluidní (když je obsah prachu $> 20 - 30 \text{ mg/m}^3$); obvykle zeolity nebo aktivní uhlí.

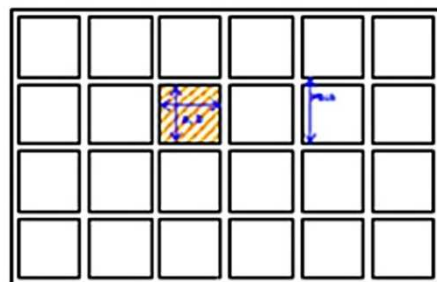
Sekundární snižování emisí NO_x



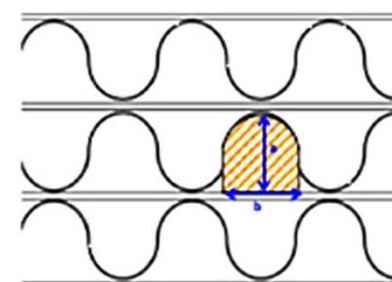
- **Používané katalyzátory pro SCR** (Zdroj: Flowvision)



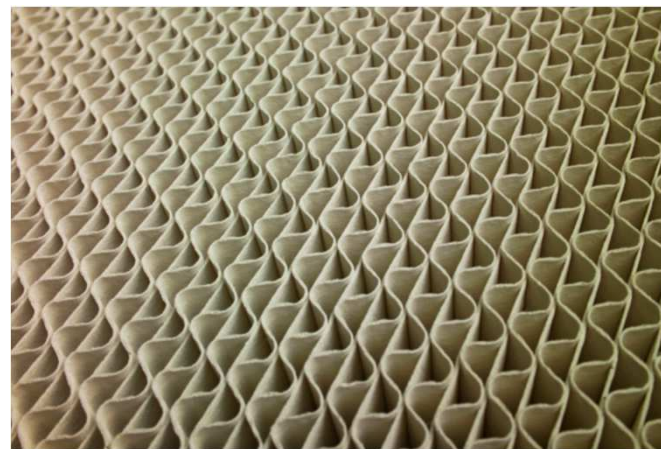
Deskový
Plate type



S lisovanými otvory
Honeycomb
(včelí plástev)



Zvlněný
Corrugated type

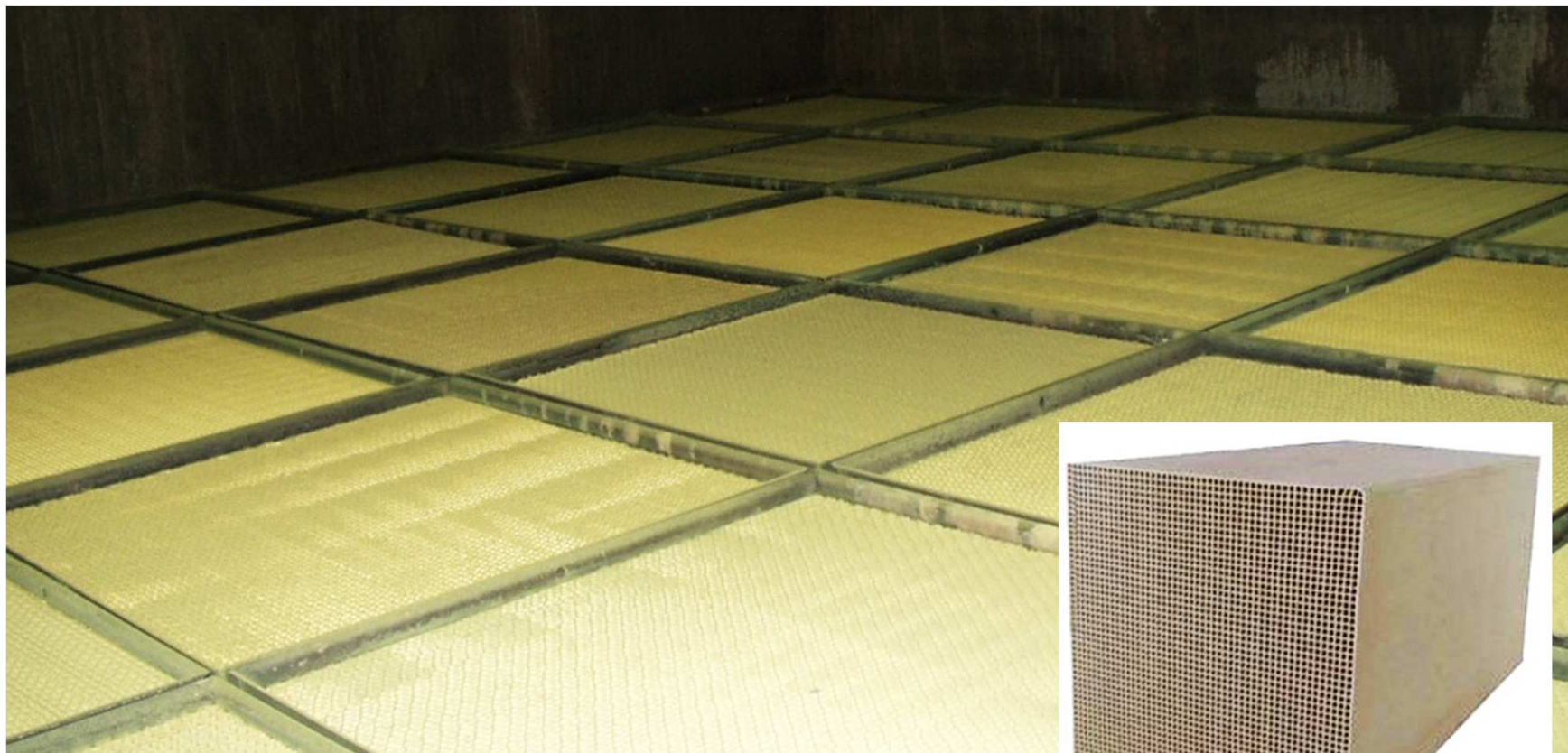


– Srovnání základních typů katalyzátorů;

Sekundární snižování emisí NO_x



- Používané katalyzátory pro SCR (Zdroj: Flowvision)



- Blokový katalyzátor (tzv. honeycomb) řazený v SCR v rámech ;

Sekundární snižování emisí NO_x



- **Používané katalyzátory pro SCR** (Zdroj: Flowvision)



— Peletizované katalyzátory;

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Materiálové provedení katalyzátorů SCR

– Aktivní složky:

V₂O₅ pozor, oxiduje i SO₂ na SO₃

WO₃ potlačuje konverzi SO₂ pod 1%

MoO₃

dále užívány: Fe, Cr, Cu, Co, Mn

– Poměr nosič : aktivní složka 90 % : 10 %

– Katalyzátor Fe₂O₃ + Cr₂O₃ stažen z výroby ⇒ deaktivace arsenem a sírany + obecně nižší účinnost;

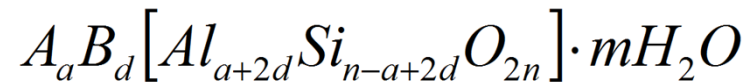
– Zeolitické katalyzátory na bázi aluminosilikátů s obsahem alkalických kovů a kovů alkalických zemin

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Zeolity

- Chemické složení zeolitu



A Li, Na, K

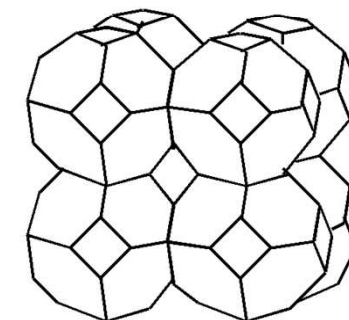
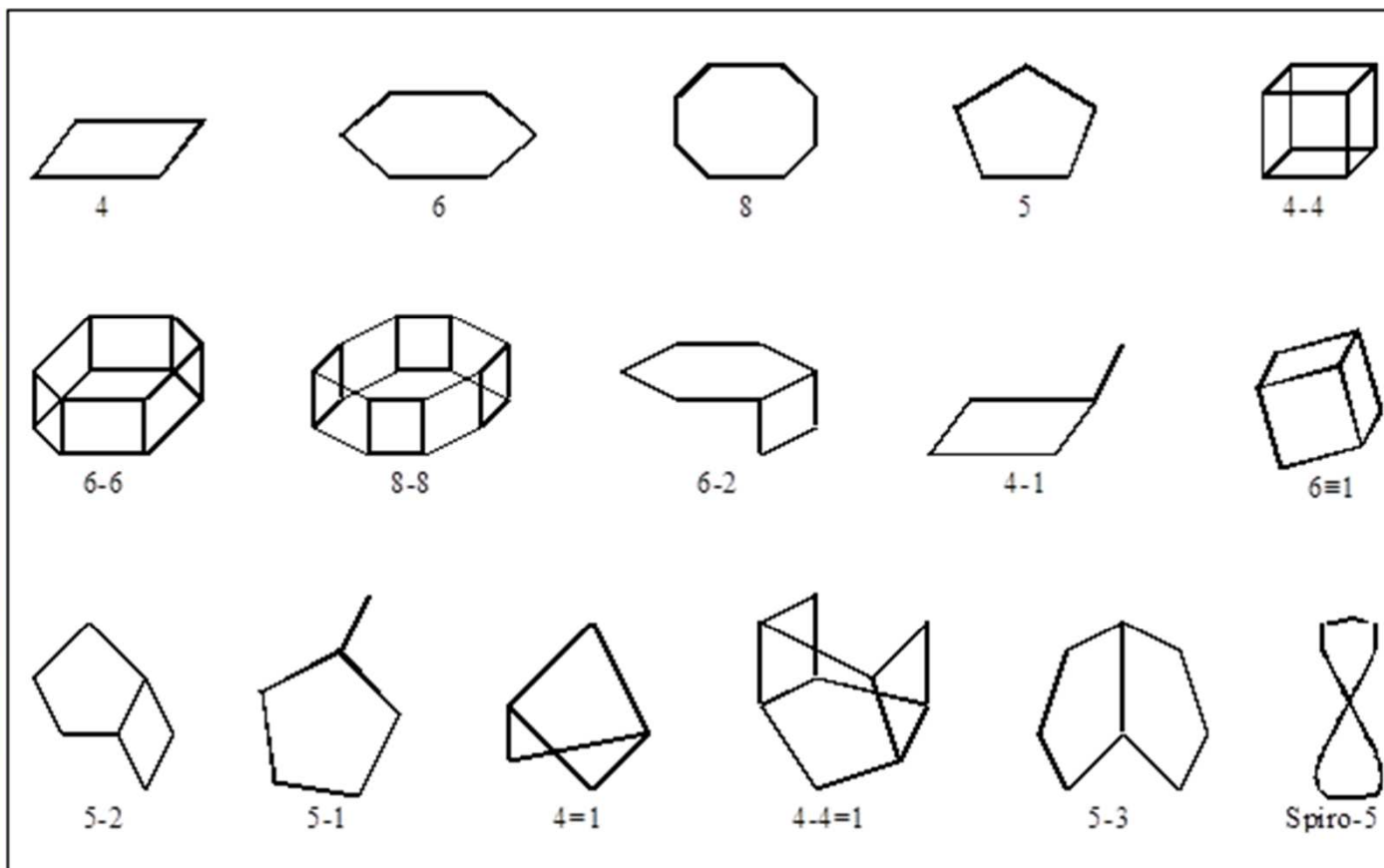
B Mg, Ca, Sr, Ba.

- V dutinách tetraedrů Si(Al)O₄ lokalizovány kationty (Na, K, Ba) a H₂O
- V krystalu periodicky se opakující sekundární stavební jednotky struktury, SBU (secondary building units), tvořené skupinami tetraedrů.

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Zeolity



— Příklady tvaru SBU

příklad struktury (sodalit)

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Provozní parametry katalyzátorů SCR

– Katalyzátory s nosičem TiO₂

Provozní teplota	270 – 400 °C
Spec. povrch deskového provedení	250 – 500 m ² .m ⁻³
- pro desky vzdálenosti a síly	6 – 10 mm 1,4 – 2,0 mm
Spec. povrch blokového provedení	428 – 860 m ² .m ⁻³
- pro bloky s kanálky průměru a tloušťkou stěn	3,7 – 7,4 mm 1,0 – 2,4 mm

– Katalyzátory Zeolitové

Provozní teplota	300 – 480 °C
Pelety (příp. voštiny)	

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Nežádoucí snížení životnosti katalyzátorů SCR

– Negativní vlivy:

Otrava (trvalá vazba zejm. As a dalších těkajících složek popílku)

Mechanické zanesení (popílek, (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄);

Abraze (eroze aktivních složek z nosiče, rychlost popílku 4 – 8 m/s = 14 – 29 km/h!);

– Obecná životnost:

Plynná paliva 6 – 7 let

Kapalná paliva 5 let

Uhlí 3 – 4 roky

– Kritérium konce životnosti – růst koncentrace nezreagovaného NH₃ (> 6,7 mg.m_n⁻³).

Sekundární snižování emisí NO_x



■ SCR s použitím aktivních uhlíkatých materiálů

- Omezení použití v praxi – hořlavost náplně;
- Nejznámější technologie: Bergbau-Forschung-Uhde;
- Kombinovaný proces deNO_x a FGD;
- Provozní nasazení – Elektrárna Arzberg (SRN);

2 bloky (107 MW_e + 130 MW_e)

náplň: aktivní koks

primární emise SO₂: 2 300 mg.mn⁻³

primární emise NO_x: 500 mg.mn⁻³

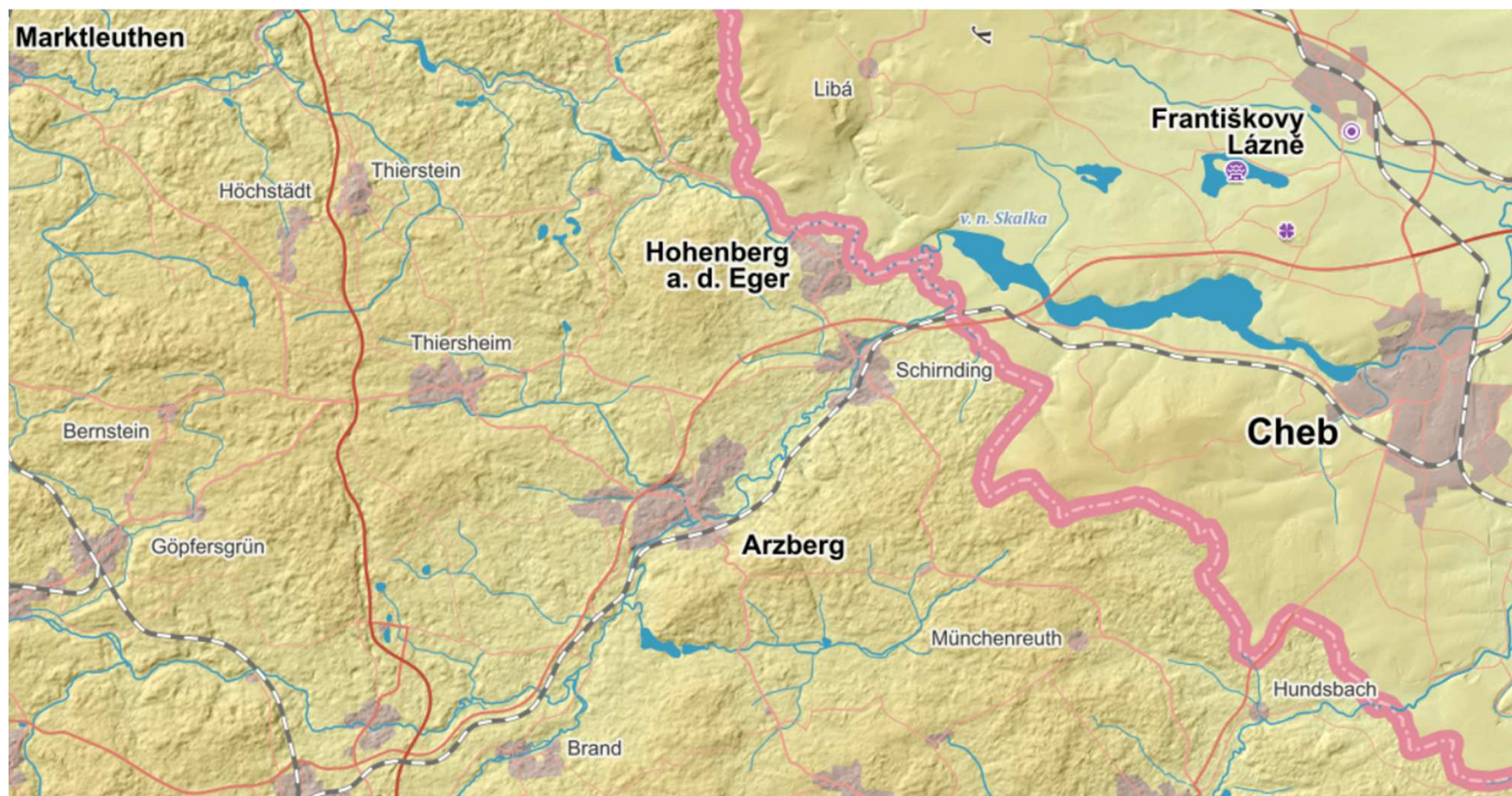
koncové emise SO₂: 18 mg.mn⁻³

koncové emise NO_x: 90 mg.m⁻³

Sekundární snižování emisí NO_x



- SCR s použitím aktivních uhlíkatých materiálů



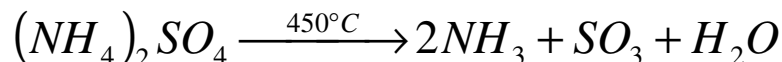
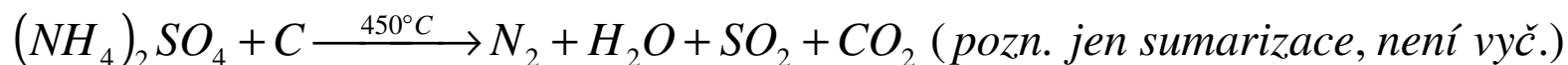
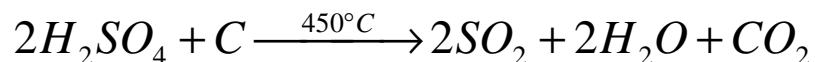
— Elektrárna Arzberg (SRN)

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Proces Bergbau-Forschung-Uhde

- 1 kombinovaný reaktor s křížovým tokem;
- Aktivní koks shora dolů, spaliny křížem se dvěma průchody skrze aktivní vrstvu;
- 1. krok – v dolní části reaktoru odsíření: adsorpce SO₂ ;
- 2. krok – v horní části reaktoru denitrifikace: nástřik NH₃ a následná reakce NO_x na N₂;
- 3. krok – sítování koksu na vibračních sítích (nadsítné do regenerace, podsítný prach na spálení);
- 4. krok – regenerace aktivního koksu nepřímým ohřevem:

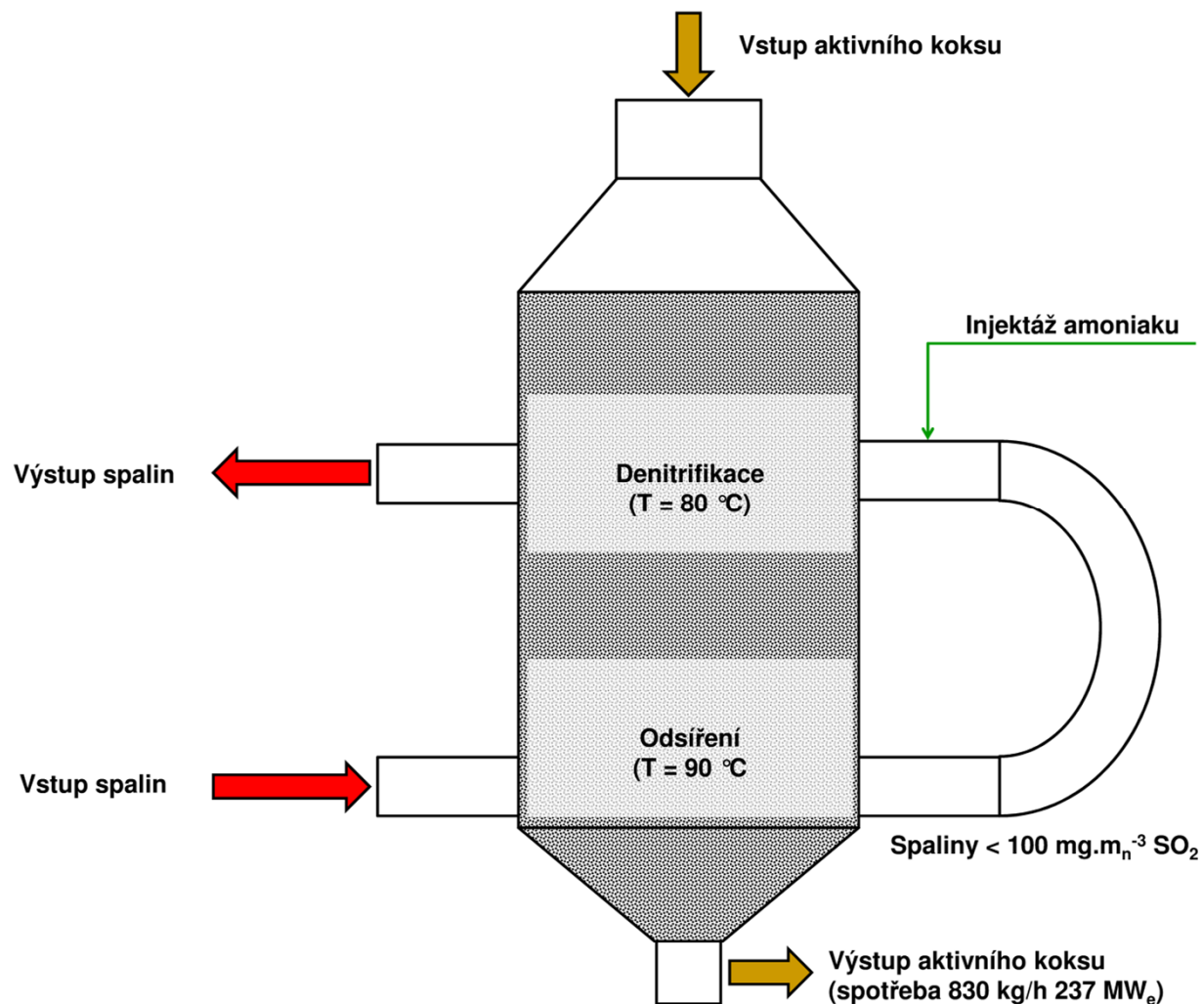


- 5. krok – výroba H₂SO₄ z koncentrovaného SO₂ (30.10³ t/blok/rok)

Sekundární snižování emisí NO_x



■ Proces Bergbau-Forschung-Uhde



Sekundární snižování emisí NO_x



■ Proces Bergbau-Forschung-Uhde

