

## Tvorba a emise škodlivin při spalování

- ve spalinách z ohniště odchází řada škodlivin, znečišťujících ovzduší
- splnění uzákoněných limitní koncentraci lze dosáhnout
  - vhodným řešením spalovacího zařízení
  - vhodným vedením spalovacího procesu
  - dodatečnými opatřeními zachytu škodlivin
- emisní limity se uvádějí v přepočtu na suché spaliny za normálního stavu a při referenčním obsahu kyslíku
  - 3 % O<sub>2</sub> při spalování kapalných a plyných paliv
  - 6 % při spalování paliv tuhých
  - 11 % při spalování dřeva, biomasy a odpadů
- Škodliviny lze rozdělit do tří skupin
  - škodliviny, jejichž emise jsou dány složením paliva a které nelze vůbec, nebo jen omezeně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu - SO<sub>2</sub>, tuhé částice, Cl, F, toxické kovy,
  - škodliviny, jejichž vznik lze zcela, nebo částečně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu – CO, NO<sub>x</sub>
  - CO<sub>2</sub>

1

## Tvorba a emise škodlivin při spalování

Opatření, která lze obecně uplatnit pro snížení emisí, se dělí na

- primární – cílí na omezení produkce škodlivin ve fázi jejich vzniku v průběhu nebo bezprostředně po spalování paliva ve spalovací komoře kotle
  - aplikace vyžaduje vhodné konstrukční provedení spalovacího zařízení a řízení jeho provozu
  - implementace má dopad do investičních nákladů
- sekundární – rozklad nebo zachyt již vzniklých škodlivin za spalovací komorou nebo až za kotlem
  - aplikace vyžaduje doplnění specifické technologie pro zachyt konkrétní škodliviny
  - implementace má dopad do investičních i provozních nákladů – je spojena se spotřebou sorbentů či jiných materiálů a produkcí obvykle tuhých odpadů

2

## Emise CO

- vznik CO při spalování je projevem nedokonalého spalování paliva, který nelze zcela vyloučit
- příčiny vysoké emise CO může být
  - příliš nízký přebytek spalovacího vzduchu
  - špatná příprava spalovací směsi – směšování paliva a okysličovadla
  - nevhodná distribuce spalovacího vzduchu – vzduch se nedostává k uvolněné prchavé hořlavině
  - příliš nízká spalovací teplota – zpomalení hoření, CO nestihne vyhořet
- primární opatření pro snížení produkce cílí na odstranění uvedených příčin úpravou konstrukce spalovacího zařízení a vhodným řízením jeho provozu
- s aplikací sekundárních opatření pro snížení emise CO se v současnosti nepočítá
- efekt opatření pro snížení emise CO je třeba vzájemně konfrontovat s dopadem na emise NO<sub>x</sub>, kde mohou mít opačný vliv

3

## Emise NO<sub>x</sub> při spalování

- NO<sub>x</sub> představují směs
  - oxidu dusnatého NO
  - oxidu dusičitého NO<sub>2</sub> – podíl 5 - 10 %, výrazně toxicitější
- porovnání škodlivosti - koncentrace 0,085 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>2</sub> srovnatelná
  - s 0,5 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> a tuhých částic
  - s 5 mg/m<sup>3</sup> CO
- přitom se škodlivé účinky SO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub> sčítají
- NO<sub>x</sub> představují z celkové toxicity spalin
  - 90 - 95 % při spalování zemního plynu
  - 40 - 50 %, při spalování uhlí a mazutu
- zhruba 95 % světové produkce NO<sub>x</sub> pochází ze spalovacích procesů

4

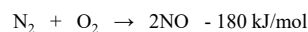
## Vznik oxidů dusíku

- NO<sub>x</sub> vznikají reakcí mezi atomem kyslíku a molekulou dusíku
- množství molekulárního kyslíku je úměrné stupni disociace molekuly O<sub>2</sub>
- procesy mají vysokou energetickou bariéru => jsou výrazně závislé na teplotě
- podle vzniku se rozlišují tři druhy NO<sub>x</sub>
  - termické
  - palivové
  - rychlé (promptní)

5

## Vznik termických oxidů dusíku

- vznikají reakcí vzdušného dusíku a kyslíku
- řetězový mechanismus tvorby termických NO<sub>x</sub> popsal Zeldovič



- rychlost této reakce je

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{O}_2} - k_2 \cdot C_{\text{NO}}^2$$

konstanty rychlosti reakce jsou

- $k_1 = 6 \cdot 10^6 \cdot e^{-542/RT}$
- $k_2 = 3 \cdot 10^6 \cdot e^{-360/RT}$

$C_{\text{NO}}^R$  je rovnovážná koncentrace NO

$$C_{\text{NO}}^R = 4,6 \cdot \left( C_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot e^{-\frac{21500}{RT}} \right)^{0,5}$$

6

## Vznik termických oxidů dusíku

- reakce má kinetický charakter - rychlost tvorby termických  $\text{NO}_x$  je tedy výrazně závislá na teplotě v zóně hoření
- vypočtené hodnoty doby dosažení rovnovážného stavu reakce  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$  pro spalování metanu při součiniteli přebytku vzduchu  $\alpha = 1,1$

T [K]	1700	1870	2000	2300	2600
$\tau_R$ [s]	140	20	1,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

7

## Vznik termických oxidů dusíku

- na tvorbu termických  $\text{NO}_x$  má výrazný vliv
  - maximální teplota
  - doba trvání reakce, kterou lze charakterizovat rychlostí poklesu teploty v zóně maximálních teplot

$$\text{NO} = f_1(T_{\max}, \tau_R) = f_1\left(T_{\max}, \frac{dT}{d\tau}\right)$$

- pro velká ohniště je teplotní gradient funkcí poměru výšky a objemu ohniště

$$\frac{dT}{d\tau} = f\left(\frac{H}{V}\right)$$

- proto existuje rozdíl v produkci NO u velkých a malých ohnišť

8

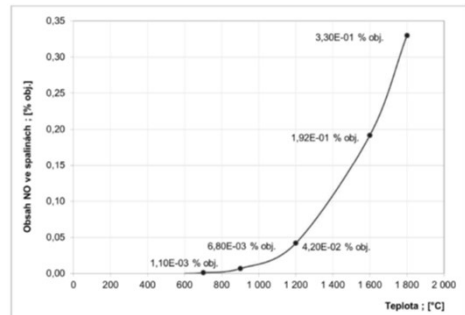
## Vznik termických oxidů dusíku

- tvorbu termických  $\text{NO}_x$  lze omezit
  - snížením celkové teplotní úrovně,
  - snížením lokálních teplotních maxim
  - snížením obsahu kyslíku v oblasti maximálních teplot v ohništi
  - zkrácení doby setrvání v zóně maximálních teplot

9

## Vznik termických oxidů dusíku

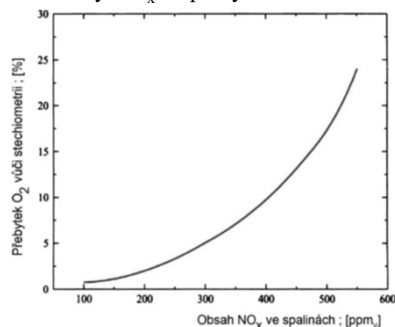
- závislost tvorby NO na teplotě při spalování uhlí



10

## Vznik termických oxidů dusíku

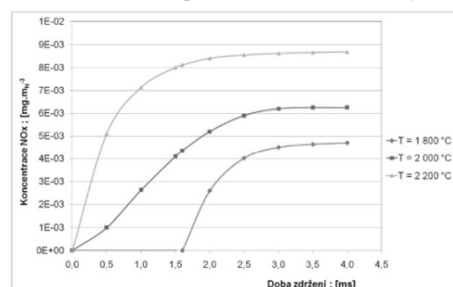
- závislost tvorby  $\text{NO}_x$  na přebytku vzduchu



11

## Vznik termických oxidů dusíku

- závislost tvorby  $\text{NO}_x$  na době zdržení - cílem je zkrátit dobu zdržení před dosažení rovnováhy



12

## Vznik palivových oxidů dusíku

- vznikají oxidací dusíkatých složek paliva
- hrají významnou roli při spalování hnědých uhlí a biomasy - produkce termických  $\text{NO}_x$  malá
- Příklad
  - při teplotě 1300°C může produkce palivových  $\text{NO}_x$  představovat až 75% z celkového množství
- pokud by veškerý obsah dusíku v palivu oxidoval na NO, byla by koncentrace palivových  $\text{NO}_x$  ve spalinách
  - při spalování uhlí 2 - 4 g/m<sup>3</sup>
  - při spalování mazu 0,5 - 1,0 g/m<sup>3</sup>
- ve skutečnosti pouze část palivového dusíku oxiduje na NO, stupeň konverze
  - roste s přebytkem vzduchu
  - klešá s rostoucím obsahem dusíku v palivu

13

## Vznik palivových oxidů dusíku

Produkce palivových  $\text{NO}_x$  je při teplotách nad 900°C

- slabě závislá na teplotě
- výrazně závislá na koncentraci molekulárního kyslíku v zóně hoření

V teplotním rozsahu 900 – 1800 °C je koncentrace palivových  $\text{NO}_x$  ve spalinách

$$C_{NO} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot C_{NO_{max}} \cdot C_{O_2}^2 \cdot (T_{max} - 1025)^{0,33} \quad [\%]$$

$C_{NO_{max}}$  koncentrace NO ve spalinách při 100 % konverzi palivového dusíku na NO, [%]  
 $C_{O_2}$  střední koncentrace kyslíku v zóně hoření [%]  
 $T_{max}$  maximální teplotu v zóně hoření [K]

- tvorbu palivových  $\text{NO}_x$  lze omezit především snížením koncentrace molekulárního kyslíku v zóně hoření
- snížení maximálních teplot přináší méně výrazný efekt

14

## Vznik promptních oxidů dusíku

- experimenty bylo prokázáno, že  $\text{NO}_x$  vznikají i při hoření stechiometrické vzducho-metanové směsi, jejíž doba hoření je o řád menší, než doba potřebná k dosažení rovnovážné koncentrace NO
- rychlé  $\text{NO}_x$  se tvoří vazbou molekul dusíku s radikály v reakcích s nízkou energetickou potřebou
- vznik je charakteristický
  - krátkodobostí procesu
  - malou závislostí na teplotě plamene
  - výraznou závislostí na součiniteli přebytku vzduchu s maximem v oblasti, blízké stechiometrickým poměrům
- vznik je omezen na úzkou část fronty plamene - svázán s hořením uhlovodíků a paliv obsahujících dusík

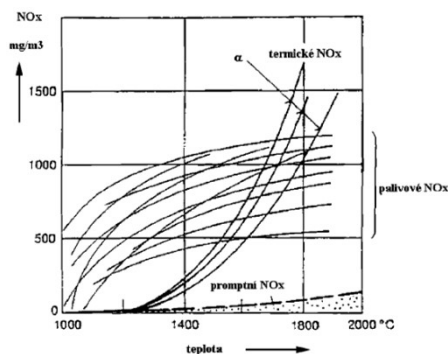
15

## Sumární produkce $\text{NO}_x$ v závislosti na teplotě

- při teplotách do 1200°C vznikají při spalování paliv obsahujících dusík především rychlé a palivové  $\text{NO}_x$  = spalování ve fluidní vrstvě při teplotě do 900 °C
- za obvyklých teplot v roštovém a práškovém ohništi 1200 - 1700°C se tvoří  $\text{NO}_x$  všemi třemi mechanismy
- vliv palivových  $\text{NO}_x$  slabne při teplotách nad 1600°C
- při teplotách nad 1800°C se tvoří termické  $\text{NO}_x$  v rovnovážných koncentracích
- při teplotě cca 2000°C dosahuje produkce rychlých a palivových  $\text{NO}_x$  rovnovážné koncentrace a dále neroste, dále roste produkce termických  $\text{NO}_x$

16

## Sumární produkce $\text{NO}_x$ v závislosti na teplotě



17

## Možnosti snižování tvorby $\text{NO}_x$

- spočívají
  - v omezování jejich tvorby při spalování paliva v ohništi (tzv. primární opatření)
  - v aplikaci chemických procesů denitrifikace spalin (tzv. sekundární opatření).
- Úroveň emisních koncentrací  $\text{NO}_x$  pro jednotlivé typy kotlů bez opatření pro jejich snížení je následující:
 

plynové kotle	240-1400 mg/m <sup>3</sup>
mazutové kotle	500 -1500 mg/m <sup>3</sup>
uhelné kotle - černé uhlí	900 -1500 mg/m <sup>3</sup>
- hnědé uhlí	800 -1200 mg/m <sup>3</sup>
biomasové kotle	700 -1500 mg/m <sup>3</sup>
fluidní ohniště	400 - 800 mg/m <sup>3</sup> .

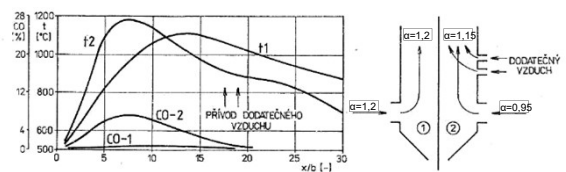
18

## Možnosti snižování tvorby NO<sub>x</sub>

- tvorbu a emisní koncentraci NO lze ovlivnit snížením
  - koncentrace kyslíku v zóně hoření
  - teploty v zóně hoření
- nejvíce používaným řešením je postupný přívod spalovacího vzduchu
- běžný způsob spalování zajišťuje již v ústí hořáku požadovaný a konečný přebytek vzduchu
- metoda postupného přívodu vzduchu znamená
  - hořák je provozován jako mírně podstechiometrický
  - zbývající spalovací vzduch je přiváděn postupně až v průběhu hoření
- Možné vedlejší účinky opatření pro snížení tvorby NO<sub>x</sub>
  - zhoršení stability hoření
  - zhoršení dosažené úrovně mechanického i chemického nedopalu (CO)
  - struskování stěn ohniště
  - koroze v ohništi i na dodatkových plochách
  - zvýšení výstupní teploty spalin.

19

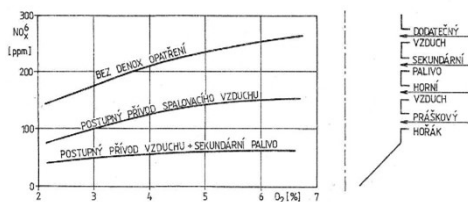
## Metoda postupného přívodu vzduchu



- při součiniteli přebytku vzduchu  $\alpha = 0,95$  na hořáku dojde k rychlejšímu zapálení prášku a zvýšení teploty plamene v blízkosti hořáku
- následuje pokles teploty v důsledku odvodu tepla do stěn ohniště
- mírný nedostatek kyslíku v počátečních fázích hoření vede k zvýšené tvorbě CO
- projevuje se redukcí účinek vzniklého CO na produkovaný NO
 
$$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$$
- podobným mechanismem působí nevyhořené uhlovodíky a ještě v průběhu hoření koncentrace NO klesá

20

## Metoda postupného přívodu paliva

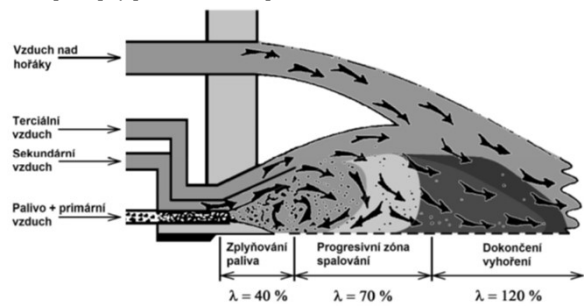


- v horní části ohniště přiváděno tzv. sekundární palivo
- tak je zajištěna dodatečná tvorba CO – proto dojde k dalšímu snížení koncentrace NO v průběhu hoření
- jako sekundární palivo může být použito
  - základní palivo
  - zemní plyn nebo např. odpadní plyny s výrazným obsahem CO (vysokopeční plyn).

21

## Princip nízkoemisního hořáku

- při spalování plynu a práškového černého uhlí je snaha řešit postupný přívod vzduchu přímo v hořáku



22

## Další možná primární opatření deNO<sub>x</sub>

- Snižování maximální spalovací teploty:
  - snížení výhřevnosti paliva
  - podstechiometrické spalování
  - snížení teploty spalovacího vzduchu
  - intenzifikace přenosu tepla (chlazení plamene)
  - recirkulace spalin
  - vstřikování vody nebo páry do zóny hoření
  - vyrovnání teplot po průřezu ohniště
- Snižování koncentrace kyslíku:
  - recirkulace spalin
  - snížení přebytku vzduchu
  - postupný přívod spalovacího vzduchu
  - postupný přívod paliva

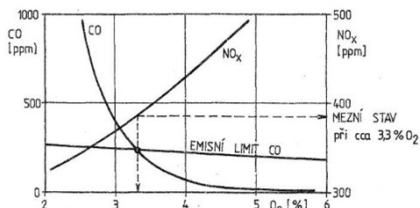
23

## Další možná primární opatření deNO<sub>x</sub>

- Zkrácení doby setrvání v oblasti vysokých teplot:
  - zmenšení plamene tj. použití většího počtu menších hořáků
  - konstrukční změny hořáku
  - zkrácení doby hoření (intenzifikace spalování)
- Ovlivnění průběhu zapálení paliva:
  - změna jemnosti mletí uhlí
  - přerozdělení uhlénoho prášku po výšce proudového hořáku
- Zpomalení míšení paliva se spalovacím vzduchem
  - konstrukce hořáku
  - nasměrování proudových hořáků v ohništi
  - vertikální rozčlenění hořáků
  - změna relativní rychlosti primární směsi a sekundárního vzduchu
- Kombinované spalování více druhů paliv.

24

### Limit aplikace primárních opatření deNO<sub>x</sub>



- snižování celkového množství vzduchu do ohniště má vždy za následek pokles emisní koncentrace NO<sub>x</sub>
- současně však roste produkce CO, způsobená nedostatkem kyslíku
- emisní limit CO určuje mezní provozní stav při minimalizaci tvorby NO<sub>x</sub> snižováním přebytku vzduchu

25

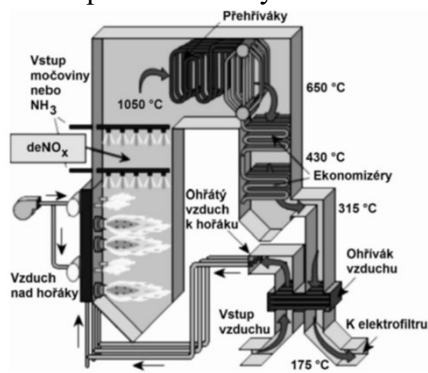
### Sekundární opatření deNO<sub>x</sub>

Pokud se nepodaří primárními opatřeními splnit emisní limit NO<sub>x</sub>, je třeba aplikovat denitrifikaci spalin

- metoda selektivní nekatalytické redukce SNCR
- metoda selektivní katalytické redukce SCR
- do spalin se provádí nástřik redukčního činidla – čpavek, roztok močoviny
- dojde k rozkladu NO na N<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>,
- rozklad může být podpořen keramickým katalyzátorem
  - snižuje spotřebu redukčního činidla
  - reakce probíhá v oblasti nižších teplot
  - je poměrně drahý



### Aplikace metody SNCR



27

### Oxidy síry

- teoreticky veškerá spalitelná síra obsažená v palivu shoří na SO<sub>2</sub> = 1 kg síry vzniknou 2 kg SO<sub>2</sub>
- při spalování tuhých paliv se vždy část organické síry váže na popel
  - u černého uhlí, které má vyšší obsah alkálií, se takto může vázat 10 - 20 % vzniklého SO<sub>2</sub>
  - stupeň zachycení síry na škváru lze ovlivnit vhodným vedením spalovacího procesu v ohništi
- oxid sírový SO<sub>3</sub> vzniká
  - disociací sranů,
  - reakcí SO<sub>2</sub> s atomárním kyslíkem v plameni
  - katalytickou oxidací SO<sub>2</sub> ve spalinách
  - jeho obsah ve spalinách dosahuje nanejvýš 3 - 5 % celkového obsahu oxidů síry při spalování uhlí

28

### Oxidy síry

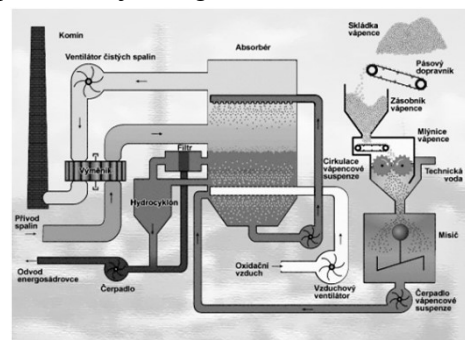
existují dvě použitelné metody snižování jejich emisí

- odsíření paliva před spalováním – málo vyvinuté
- odstranění vzniklých oxidů síry ze spalin
  - nejrozšířenější jsou procesy mokré vypírky, při nichž je jako sorbentu použito vápno nebo vápence
  - polosuchá metoda, kdy do spalin je rozstříkována suspenze Ca(OH)<sub>2</sub>, dochází k úplnému odpaření vody a zůstává suchý produkt, který se zachycuje ve filtrech
  - suchá aditivní vápencová metoda
    - dávkování jemně mletého vápence nebo dolomitu do ohniště
    - jeho následná kalcinace při teplotách 800 -900°C
    - vazba oxidu siřičitého na vzniklý oxid vápenatý nebo horečnatý

29

### Mokrý vápencová vypírka

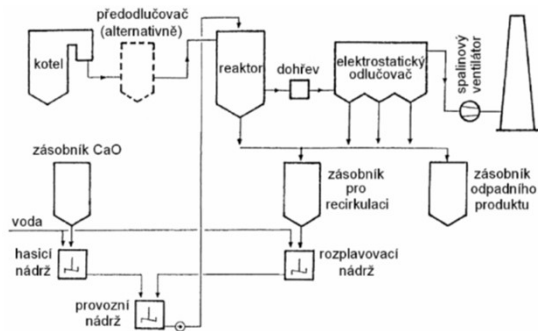
- produktem je energosádrovec, účinnost > 95 %



30

## Polosuchá vápenná metoda

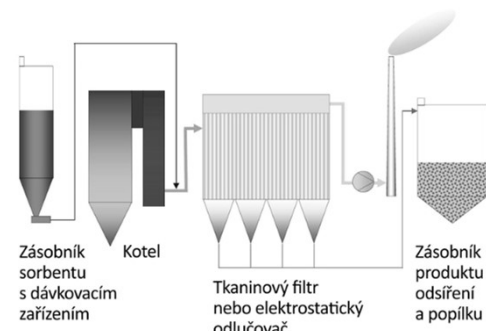
- produkt je suchý, účinnost > 75 %



31

## Suchá vápenná metoda

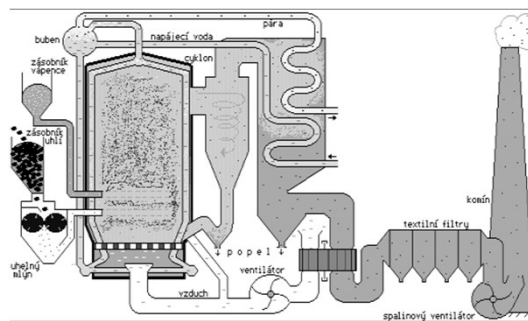
- účinnost < 50 %



32

## Suchá vápencová metoda

- aplikace u fluidních kotlů dávkováním vápence přímo do spalovací komory, účinnost > 90 %

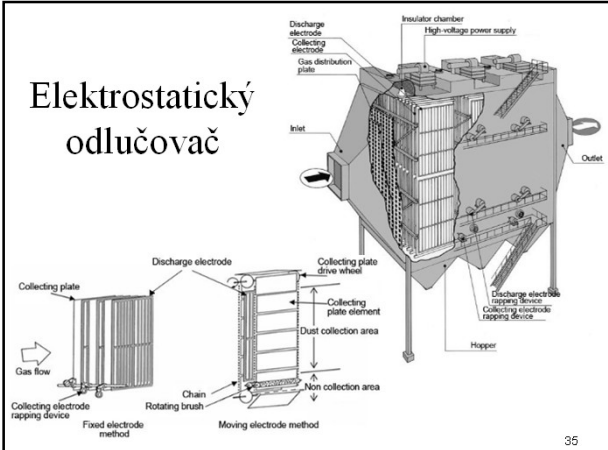


## Tuhé částice

- při spalování tuhých paliv vznikají tuhé exhaláty ve formě popílku až aerosolů
- množství exhalátů a jejich vlastnosti závisí na
  - druhu spalovacího zařízení,
  - spalovaném palivu,
  - tahových poměrech,
  - způsobu vedení spalovacího procesu
- na stupni zachycení popela v ohništi
- na účinnosti odlučovačů
- zásadní vliv zde má vždy zrnitost spalovaného paliva
- K odlučování tuhých částic ze spalin se používají odlučovací zařízení - filtry, pracující na různých principech:
  - mechanické filtry sedimentační, žaluziové, odstředivé, cyklonové
  - mokré filtry, skrubry
  - elektrostatické filtry
  - tkaninové filtry.

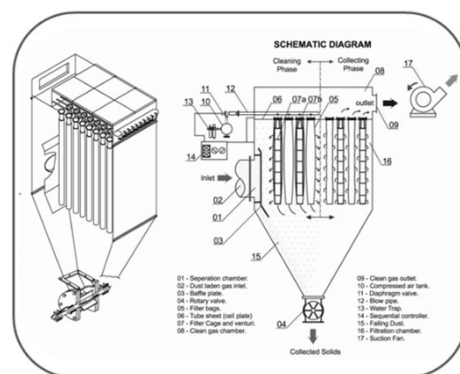
34

## Elektrostatický odlučovač



35

## Látkový (hadicový) filtr



36

## Látkový (hadicový) filtr



## Oxid uhličitý

- podmínkou pro využití paliv při spalovacích procesech je spálení uhlíku na  $\text{CO}_2$
- cílem všech opatření na snížení emisí oxidu uhličitého je vyhnout se zvýšeným účinkům skleníkového efektu
- snížit množství  $\text{CO}_2$  vypouštěného do ovzduší ze stávajících technologií lze
  - spalováním paliva s nižším podílem uhlíku (zemní plyn, ropa)
  - spalováním biomasy jako náhrady fosilních paliv, pro jejíž vznik je spotřebováno z ovzduší právě tolik  $\text{CO}_2$ , kolik vznikne spálením
  - snížením spotřeby energie, vyráběné spalováním fosilních paliv
  - zvýšením účinnosti transformace uvolněného tepla při spalování na užitečnou energii
- ve vývoji jsou projekty pro zachycování a ukládání  $\text{CO}_2$  – CCS
  - post-combustion
  - oxyfuel
  - pre-combustion

38