

## Tvorba a emise škodlivin při spalování

- ve spalinách z ohniště odchází řada škodlivin, znečišťujících ovzduší
- splnění uzákoněných limitní koncentrací lze dosáhnout
  - vhodným řešením spalovacího zařízení
  - vhodným vedením spalovacího procesu
  - dodatečnými opatřeními záchytu 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 plynných 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 záchyt již vzniklých škodlivin za spalovací komorou nebo až za kotlem
  - aplikace vyžaduje doplnění specifické technologie pro záchyt 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 – směřování 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  $\text{NO}_x$ , kde mohou mít opačný vliv

3

## Emise $\text{NO}_x$ při spalování

- $\text{NO}_x$  představují směs
  - oxidu dusnatého NO
  - oxidu dusičitého  $\text{NO}_2$  – podíl 5 - 10 %, výrazně toxickejší
- porovnání škodlivosti - koncentrace 0,085  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{NO}_2$  srovnatelná
  - s 0,5  $\text{mg}/\text{m}^3$   $\text{SO}_2$  a tuhých částic
  - s 5  $\text{mg}/\text{m}^3$  CO
- přitom se škodlivé účinky  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$  sčítají
- $\text{NO}_x$  představují z celkové toxicity spalin
  - 90 - 95 % při spalování zemního plynu
  - 40 - 50 %, při spalování uhlí a mazutu
- zhruba 95 % světové produkce  $\text{NO}_x$  pochází ze spalovacích procesů

4

## Vznik oxidů dusíku

- $\text{NO}_x$  vznikají reakcí mezi atomem kyslíku a molekulou dusíku
- množství molekulárního kyslíku je úměrné stupni disociace molekuly  $\text{O}_2$
- procesy mají vysokou energetickou bariéru => jsou výrazně závislé na teplotě
- podle vzniku se rozlišují tři druhy  $\text{NO}_x$ 
  - termické
  - palivové
  - rychlé (promptní)

5

## Vznik termických oxidů dusíku

- vznikají reakcí vzdušného dusíku a kyslíku
- řetězový mechanismus tvorby termických  $\text{NO}_x$  popsal Zeldovič



- rychlost této reakce je

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

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

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

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

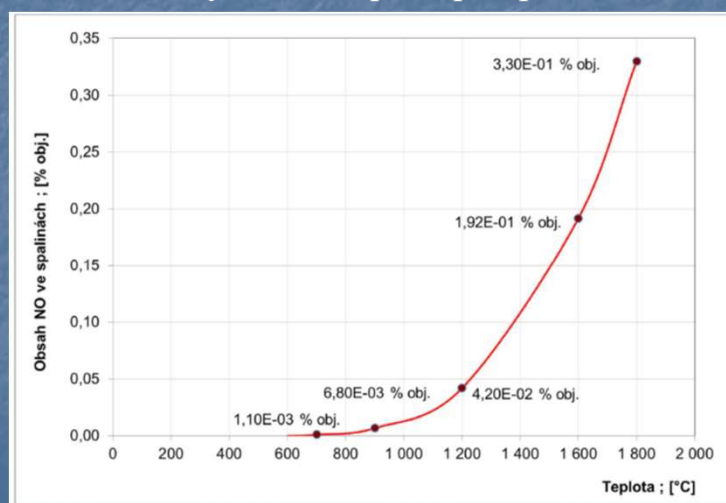
## Vznik termických oxidů dusíku

- 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

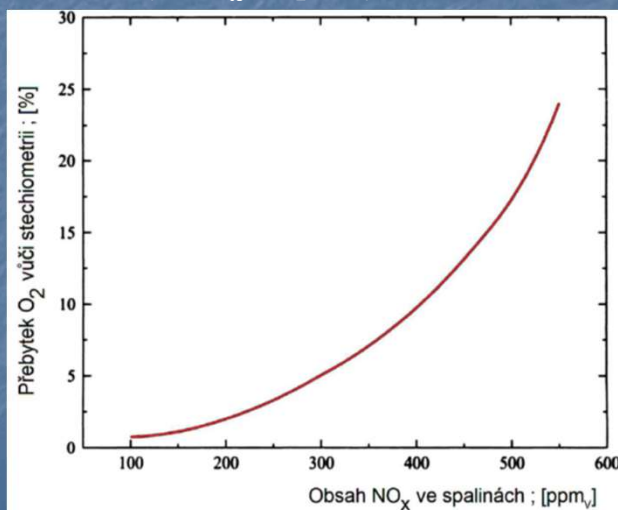
- závislost tvorby NO na teplotě při spalování uhlí



10

## Vznik termických oxidů dusíku

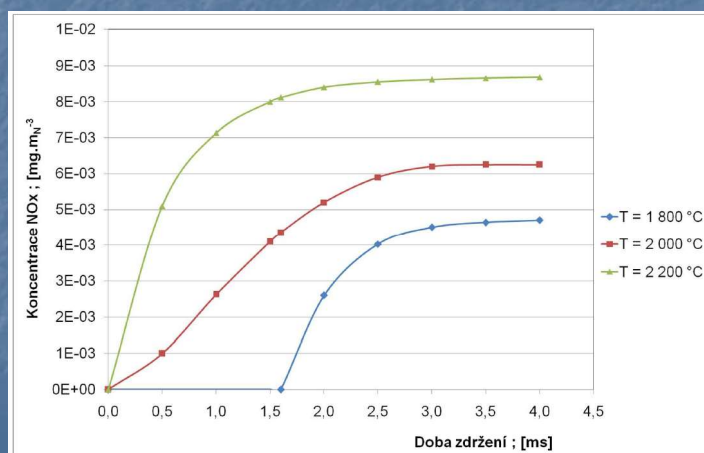
- závislost tvorby  $\text{NO}_x$  na přebytku vzduchu



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  $1300^\circ\text{C}$  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  $\text{g/m}^3$
  - při spalování mazutu 0,5 - 1,0  $\text{g/m}^3$
- ve skutečnosti pouze část palivového dusíku oxiduje na NO, stupeň konverze
  - roste s přebytkem vzduchu
  - klesá s rostoucím obsahem dusíku v palivu

13

## Vznik palivových oxidů dusíku

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

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

V teplotním rozsahu  $900 - 1800^\circ\text{C}$  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 - svázan s hořením uhlovodíků a paliv obsahujících dusík

15

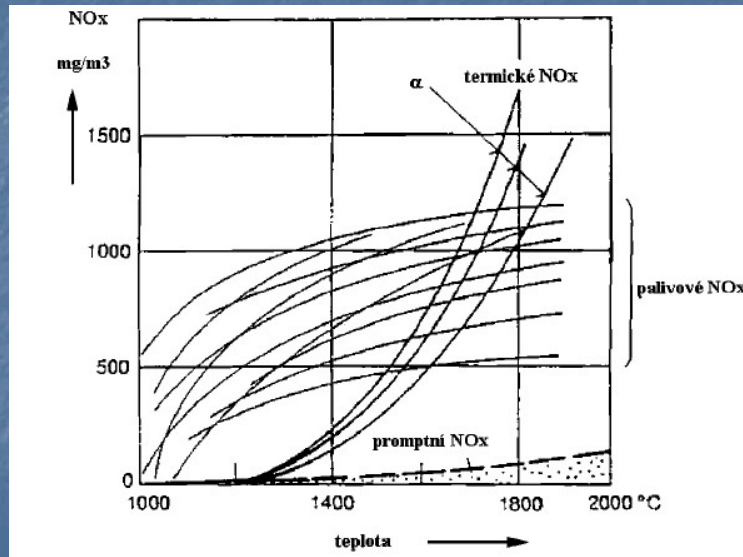
## Sumární produkce $\text{NO}_x$ v závislosti na teplotě

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

16



## Sumární produkce NO<sub>x</sub> v závislosti na teplotě



17

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

- 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 NO<sub>x</sub> 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> .

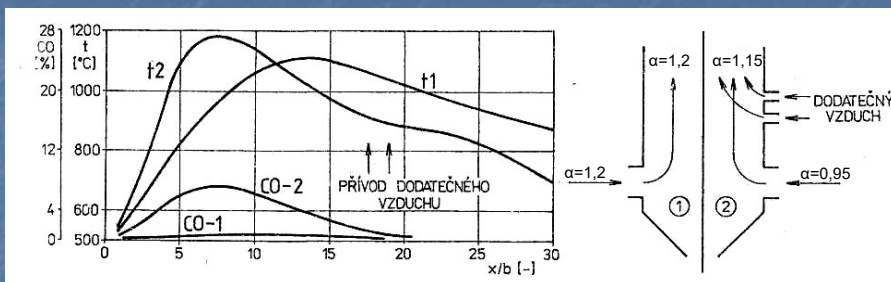
18

## 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 dosahované úrovně mechanického i chemického nedopalu (CO)
  - struskování stěn ohniště
  - koroze v ohništi i na dodatkových plochách
  - zvýšení výstupní teploty spalin.

19

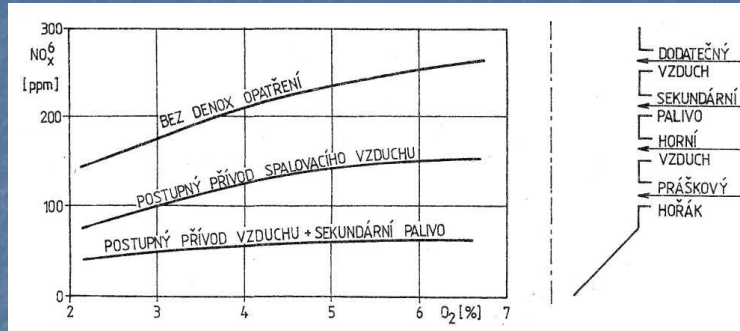
## Metoda postupného přívodu vzduchu



- 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 redukční účinek vzniklého CO na produkovaný NO
 
$$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$$
- podobným mechanismem působí nevyhořené uhlovodíky a ještě v průběhu hoření koncentrace NO klesá

20

## Metoda postupného přívodu paliva

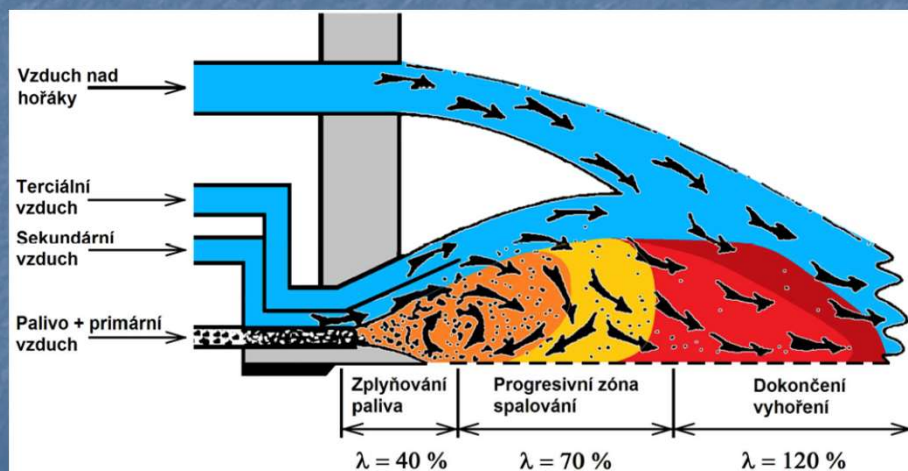


- v horní části ohniště přiváděno tzv. sekundární palivo
- tak je zajištěna dodatečná tvorba CO – proto dojde k dalšímu snížení koncentrace NO v průběhu hoření
- jako sekundární palivo může být použito
  - základní palivo
  - zemní plyn nebo např. odpadní plyny s výrazným obsahem CO (vysokopecní plyn).

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>

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

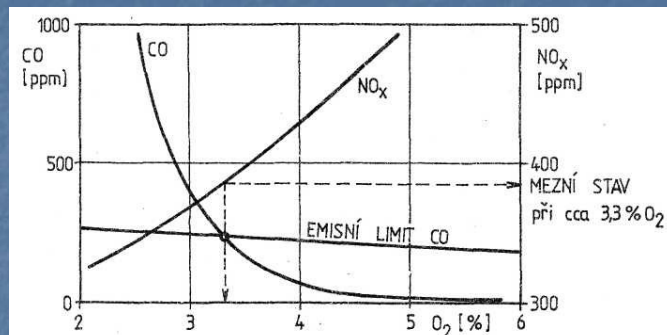
23

## 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 uhelného 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

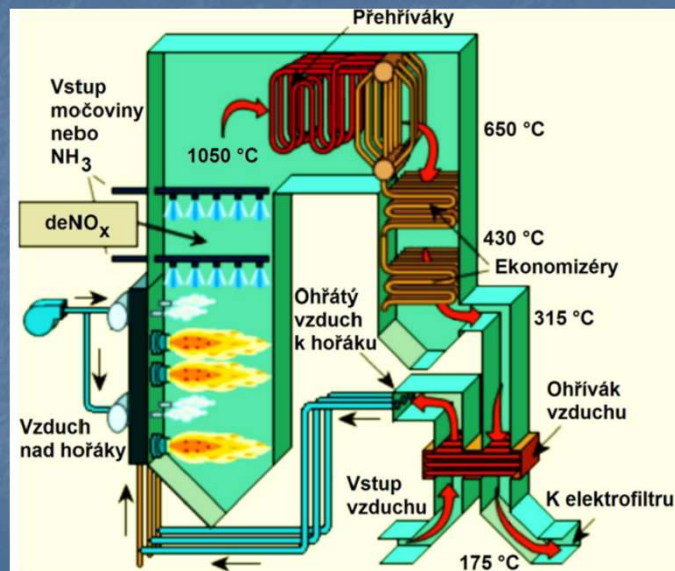
## Sekundární opatření deNO<sub>x</sub>

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 keramický 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  $\text{SO}_2$  = 1 kg síry vzniknou 2 kg  $\text{SO}_2$
- 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  $\text{SO}_2$
  - stupeň zachycení síry na škváru lze ovlivnit vhodným vedením spalovacího procesu v ohništi
- oxid sírový  $\text{SO}_3$  vzniká
  - disociací síranů,
  - reakcí  $\text{SO}_2$  s atomárním kyslíkem v plameni
  - katalytickou oxidací  $\text{SO}_2$  ve spalinách
  - jeho obsah ve spalinách dosahuje nanejvýš 3 - 5 % celkového obsahu oxidů síry při spalování uhlí

28

## Oxidy síry

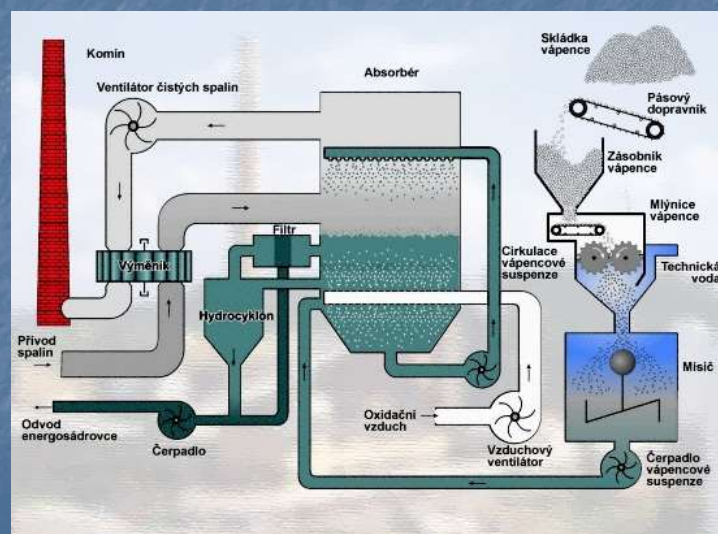
existují dvě použitelné metody snižování jejich emisí

- 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 vápenc
  - polosuchá metoda, kdy do spalin je rozstříkována suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 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

## Mokrá vápencová vypírka

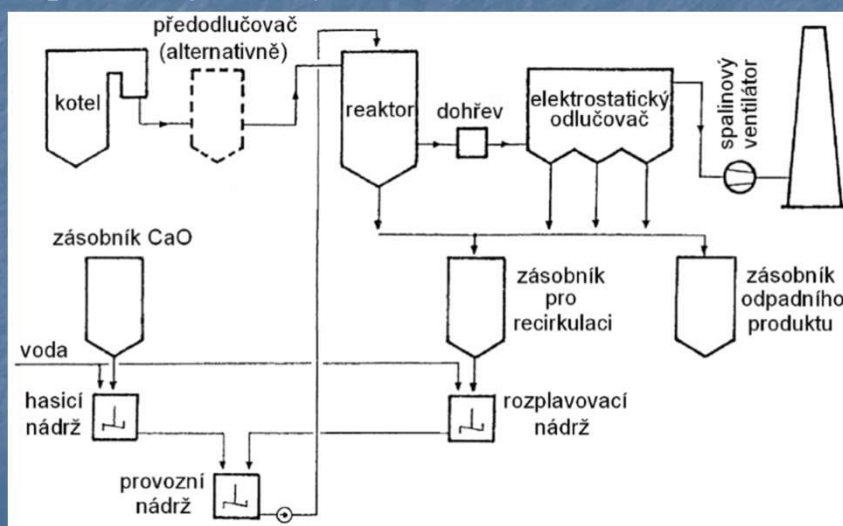
- produktem je energosádrovec, účinnost > 95 %



30

## Polosuchá vápenná metoda

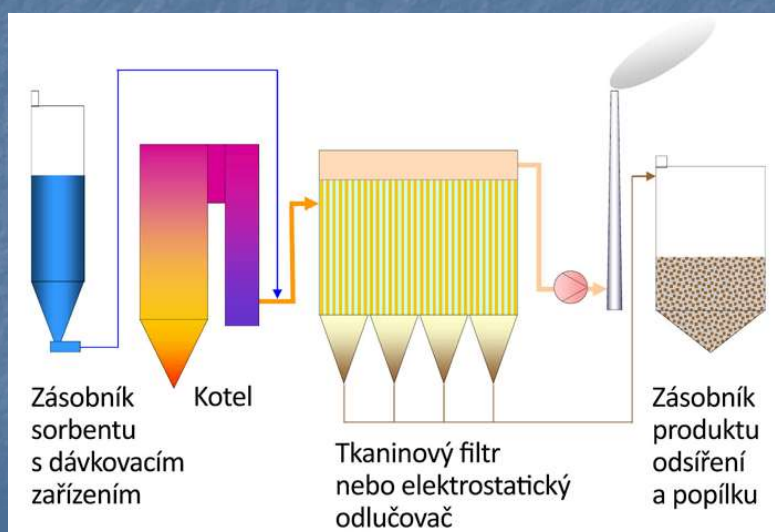
- produkt je suchý, účinnost > 75 %



31

## Suchá vápenná metoda

- účinnost < 50 %

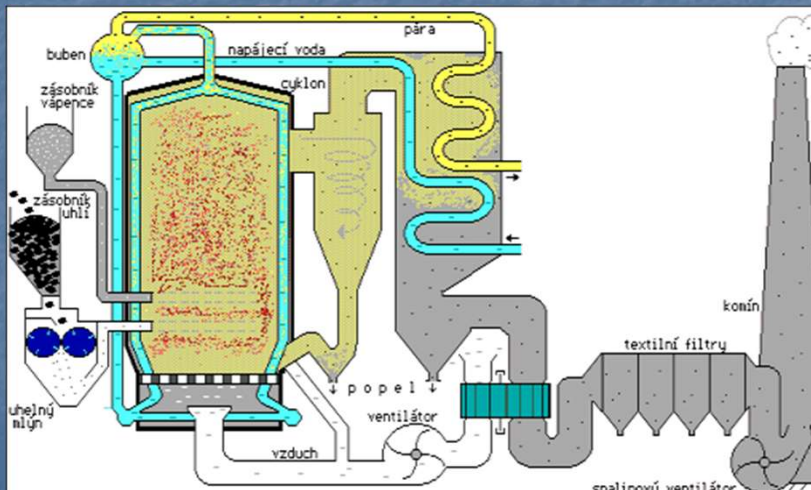


32



## Suchá vápencová metoda

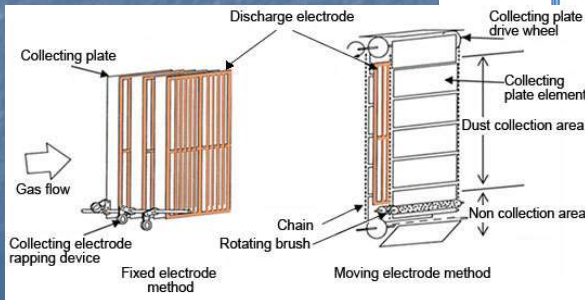
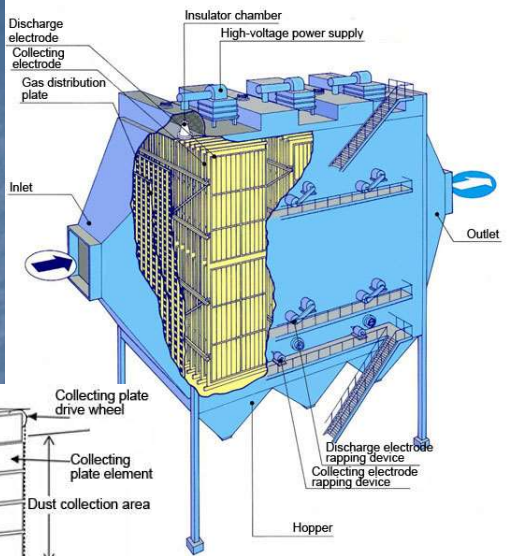
- aplikace u fluidních kotlů dávkováním vápence přímo do spalovací komory, účinnost > 90 %



## Tuhé částice

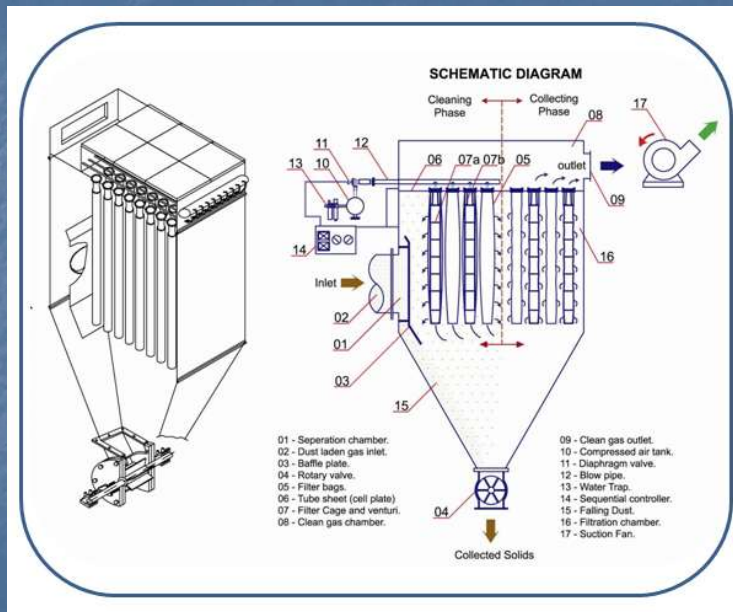
- při spalování tuhých paliv vznikají tuhé exhaláty ve formě popílku až aerosolů
- množství exhalátů a jejich vlastnosti závisí na
  - druhu spalovacího zařízení,
  - spalovaném palivu,
  - tahových poměrech,
  - způsobu vedení spalovacího procesu
  - na stupni zachycení popela v ohništi
  - na účinnosti 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.

# Elektrostatický odlučovač



35

# Látkový (hadicový) filtr



36

## Látkový (hadicový) filtr



37

## 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