

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 zachytu škodlivin
- emisní limity se uvádějí v přepočtu na suché spaliny za normálního stavu a při referenčním obsahu kyslíku
 - 3 % O₂ při spalování kapalných a plyných paliv
 - 6 % při spalování paliv tuhých
 - 11 % při spalování dřeva a biomasy
- Škodliviny lze rozdělit do tří skupin
 - škodliviny, jejichž emise jsou dány složením paliva a které nelze vůbec, nebo jen omezeně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu - SO₂, tuhé částice, Cl, F, toxické kovy.
 - škodliviny, jejichž vznik lze zcela, nebo částečně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu – CO, NO_x
 - CO₂

1

SPALOVÁNÍ A TVORBA NO_x

- NO_x představují směs
 - oxidu dusnatého NO
 - oxidu dusičitého NO₂ – podíl 5 - 10 %, výrazně toxičtější
- porovnání škodlivosti - koncentrace 0,085 mg/m³ NO₂ srovnatelná
 - s 0,5 mg/m³ SO₂ a tuhých částic
 - s 5 mg/m³ CO
- přitom se škodlivé účinky SO₂ a NO_x sčítají
- NO_x představují z celkové toxicity spalin
 - 40 - 50 %, při spalování uhlí a mazutu
 - 90 - 95 % při spalování zemního plynu
- zhruba 95 % světové produkce NO_x pochází ze spalovacích procesů

2

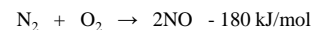
Vznik oxidů dusíku

- NO_x vznikají reakcí mezi atomem kyslíku a molekulou dusíku
- množství molekulárního kyslíku je úměrné stupni disociace molekuly O₂
- procesy mají vysokou energetickou bariéru => jsou výrazně závislé na teplotě
- podle vzniku se rozlišují tři druhy NO_x
 - termické
 - palivové
 - rychlé (promptní)

3

Vznik termických oxidů dusíku

- řetězový mechanismus tvorby termických NO_x popsal Zeldovič



- rychlost této reakce je

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{N_2} \cdot C_{O_2} - k_2 \cdot C_{NO}^2$$

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_{NO}^R je rovnovážná koncentrace NO

$$C_{NO}^R = 4,6 \cdot \left(C_{O_2} \cdot C_{N_2} \cdot e^{-\frac{21500}{RT}} \right)^{0,5}$$

4

Vznik termických oxidů dusíku

- rychlost tvorby termických NO_x je tedy výrazně závislá na teplotě v zóně hoření
- vypočtené hodnoty doby dosažení rovnovážného stavu reakce N₂ + O₂ → 2NO pro spalování metanu při součiniteli přebytku vzduchu α = 1,1

T [K]	1700	1870	2000	2300	2600
τ _R [s]	140	20	1,0	3,1 · 10 ⁻²	2,2 · 10 ⁻³

5

Vznik termických oxidů dusíku

- na tvorbu termických NO_x má výrazný vliv
 - maximální teplota
 - doba trvání reakce, kterou lze charakterizovat rychlostí poklesu teploty v zóně maximálních teplot

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

- 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

6

Vznik termických oxidů dusíku

- tvorbu termických NO_x lze omezit
 - snížením celkové teplotní úrovně,
 - snížením lokálních teplotních maxim
 - snížením obsahu kyslíku v oblasti maximálních teplot v ohništi

7

Vznik palivových oxidů dusíku

- vznikají oxidací dusíkatých složek paliva
- hrají významnou roli při spalování hnědých uhlí - produkce termických NO_x malá
- Příklad
 - při teplotě 1300°C může produkce palivových NO_x představovat až 75% z celkového množství
- pokud by veškerý obsah dusíku v palivu oxidoval na NO, byla by koncentrace palivových NO_x ve spalinách
 - při spalování uhlí 2 - 4 g/m^3
 - při spalování mazutu 0,5 - 1,0 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

8

Vznik palivových oxidů dusíku

Produkce palivových NO_x je při teplotách nad 900°C

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

V teplotním rozsahu $900 - 1800^\circ\text{C}$ je koncentrace palivových NO_x ve spalinách

$$C_{\text{NO}} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot C_{\text{NOmax}} \cdot C_{\text{O}_2}^2 \cdot (T_{\text{max}} - 1025)^{0,33} \quad [\%]$$

C_{NOmax} 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 NO_x lze omezit především snížením koncentrace molekulárního kyslíku v zóně hoření
- snížení maximálních teplot přináší méně výrazný efekt

9

Vznik promptních oxidů dusíku

- experimenty bylo prokázáno, že 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 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

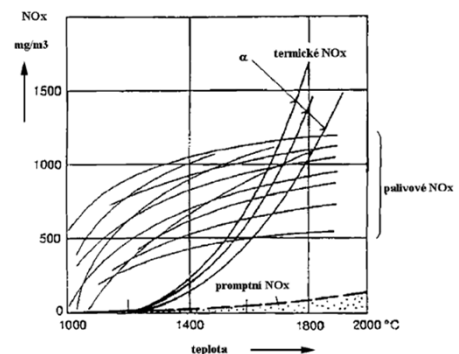
10

Sumární produkce NO_x v závislosti na teplotě

- při teplotách do 1200°C vznikají při spalování paliv obsahujících dusík především rychlé a palivové NO_x = spalování ve fluidní vrstvě při teplotě do 900°C
- za obvyklých teplot v práškovém ohništi $1200 - 1700^\circ\text{C}$ se tvoří NO_x všemi třemi mechanismy
- vliv palivových NO_x slabne při teplotách nad 1600°C
- při teplotách nad 1800°C se tvoří termické NO_x v rovnovážných koncentracích
- při teplotě cca 2000°C dosahuje produkce rychlých a palivových NO_x rovnovážné koncentrace a dále neroste

11

Sumární produkce NO_x v závislosti na teplotě



12

Oxidace NO na NO₂ v atmosféře

- hlavní roli hraje atmosférický ozon – je rozhodující pro dookysličení NO na několikanásobně toxickejší NO₂
- reakce ozonu s NO

$$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2 + 205 \text{ kJ/kmol}$$
- probíhá zhruba 105 x rychleji, než oxidace molekulárním kyslíkem

$$2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2 + 109 \text{ kJ/mol}$$
- tak dochází k rychlé spotřebě ozonu, který např. zcela chybí v kouřové vleče
- oxidace NO na NO₂ nikdy není úplná a maximální koncentrace NO₂ v ovduší je dána množstvím ozonu

13

Možnosti snižování tvorby NO_x

- spočívají
 - v omezování jejich tvorby při spalování paliva v ohništi (tzv. primární opatření)
 - v aplikaci chemických procesů denitrifikace spalín (tzv. sekundární opatření).
- Úroveň emisních koncentrací NO_x pro jednotlivé typy kotlů bez opatření pro jejich snížení je následující:

■ plynové kotle	240-1400 mg/m ³
■ mazutové kotle	500 -1500 mg/m ³
■ uhelné kotle - černé uhlí - výtavné	1200 - 2000 mg/m ³
- granulární	900 -1500 mg/m ³
- hnědé uhlí - granulární	800 -1200 mg/m ³
■ fluidní ohniště	400 - 800 mg/m ³ .

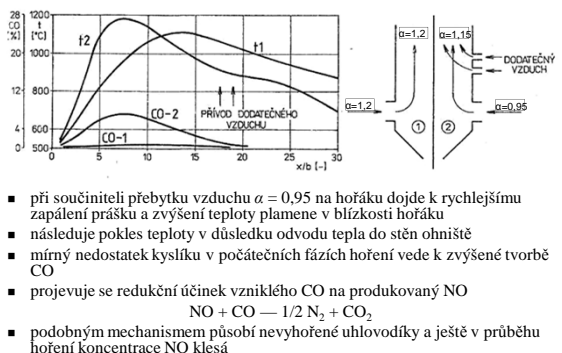
14

Možnosti snižování tvorby NO_x

- 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
 - zbyváající spalovací vzduch je přiváděn postupně až v průběhu hoření
- Možné vedlejší účinky opatření pro snížení tvorby NO_x
 - zhoršení stability hoření
 - zhoršení dosahované úrovně mechanického i chemického nedopalu (CO)
 - struskování stěn ohniště
 - koroze v ohništi i na dodatkových plochách
 - zvýšení výstupní teploty spalín.

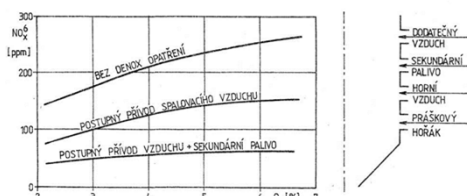
15

Metoda postupného přívodu vzduchu



16

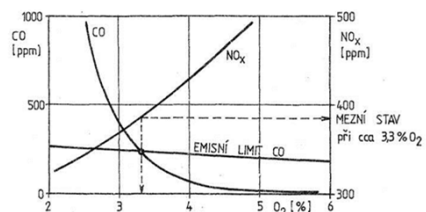
Metoda postupného přívodu paliva



- 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).

17

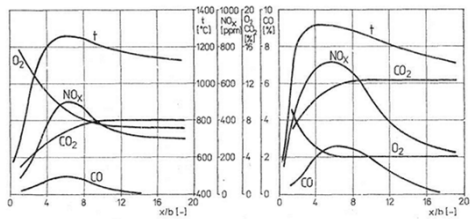
Užití primárních opatření deNO_x u stávajících kotlů



- rekonstrukce částí ohniště pouhými zásahy do průběhu spalovacího procesu
- snižování celkového množství vzduchu do ohniště má vždy za následek pokles emisní koncentrace NO_x
- současně však roste produkce CO, způsobená nedostatkem kyslíku
- emisní limit CO určuje mezní provozní stav při minimalizaci tvorby NO_x snižováním přebytku vzduchu.

18

Vliv snížení přebytku vzduchu na tvorbu NO_x



- režim s vysokým (1) a sníženým (2) přebytkem vzduchu u uhlénohého bloku 200 MW
- snížený přebytek vzduchu zintenzivní průběh vzněcování v 1. fázi hoření uhlénohého prášku
- zvýší se teplotní maximum i koncentrace NO_x
- oblast maximálních teplot se přiblíží více k ústí hořáku a současně se zkrátí, což sníží dobu setrvání hořící směsi v oblasti vysokých teplot
- vzroste koncentrace CO v zóně hoření a zvýší se rychlost hoření, což eliminuje případné zvýšení nedopalu z důvodu snížení koncentrace kyslíku.
- výsledkem je pokles emisní koncentrace NO_x v důsledku intenzivnější redukce vzniklým CO

Možná rizika opatření deNO_x

Dodatečná aplikace u stávajících kotlů může způsobit

- nárůstu emisní koncentrace CO
 - vzrůst spalovací teploty v zóně hoření vytváří podmínky pro vznik nánosů na stěnách ohniště
 - redukční atmosféru a intenzivní korozi stěn ohniště
 - nedostatečné vyhoření paliva
- před aplikací je nutné nejdříve provést experimentální ověření s detailním měřením teplotních a koncentračních poli v ohništi, sledováním stupně vyhoření paliva a hodnocením tvorby nánosů

20

Další možná opatření

- Snížení maximální spalovací teploty:
 - snížení výhřevnosti paliva
 - podstechiometrické spalování
 - snížení teploty spalovacího vzduchu
 - intenzifikace přenosu tepla (chlazení plamene)
 - recirkulace spalin
 - vsřikování 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

21

Další možná opatření

- 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
 - přerozdělení 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.

22

Oxidy síry

- teoreticky se veškerá spalitelná síra obsažená v palivu spálí na SO₂ = 1 kg síry vzniknou 2 kg SO₂
- při spalování uhlí se vždy váže část organické síry na popeloviny
 - u černého uhlí, které má vyšší obsah alkálií, se takto může vázat 10 - 20 % vzniklého SO₂
 - stupeň zachycení síry na škváru lze ovlivnit vhodným vedením spalovacího procesu v ohništi
- oxid sírový SO₃ vzniká
 - disociací síranů,
 - reakcí SO₂ s atomárním kyslíkem v plameni
 - katalytickou oxidací SO₂ ve spalinách
 - jeho obsah ve spalinách dosahuje nanejvýš 3 - 5 % celkového obsahu oxidů síry při spalování uhlí

23

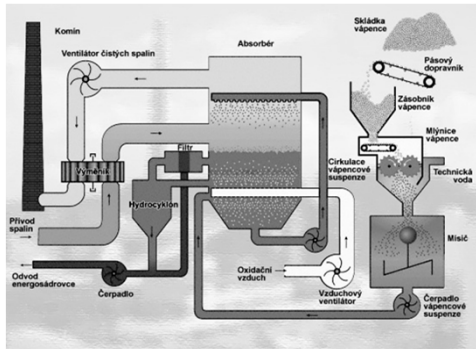
Oxidy síry

existují dvě použitelné metody snižování jejich emisí

- odsíření uhlí 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 rozstříkovaná suspenze Ca(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

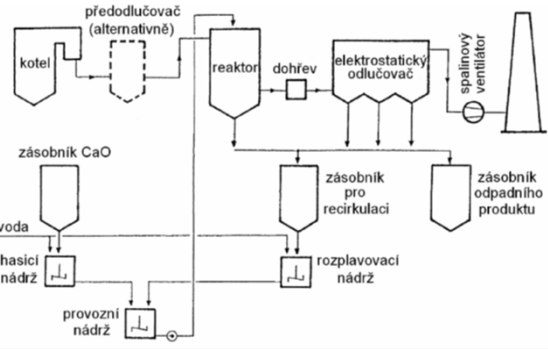
24

Mokrý vápencová vypírka



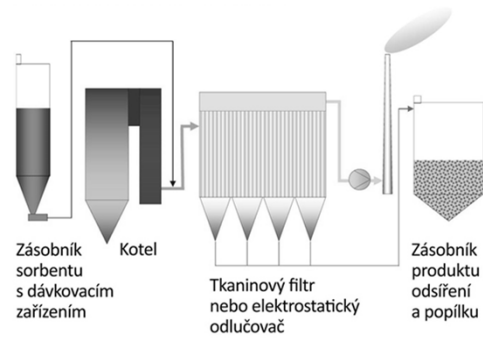
25

Polosuchá vápenná metoda



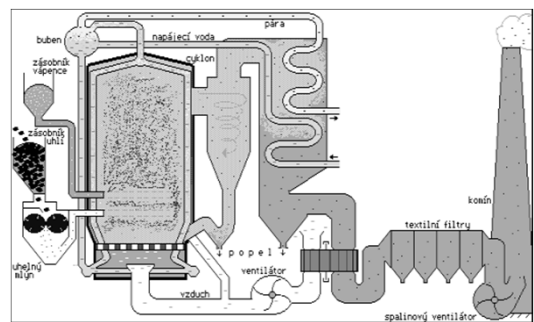
26

Suchá vápenná metoda



27

Suchá vápencová metoda



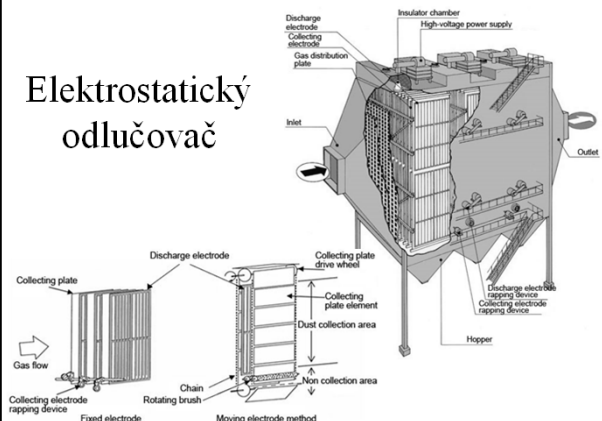
28

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.

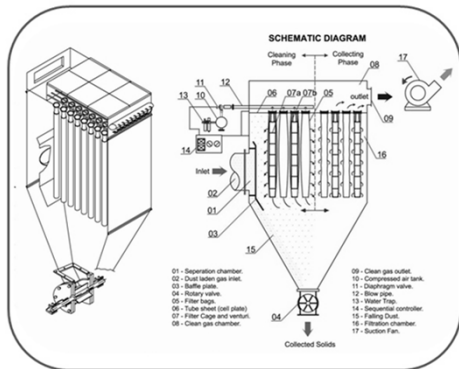
29

Elektrostatický odlučovač



30

Látkový (hadicový) filtr



31

Látkový (hadicový) filtr



32

Oxid uhličitý

- podmínkou pro využití paliv při spalovacích procesech je spálení uhlíku na CO_2
- cílem všech opatření na snížení emisí oxidu uhličitého je vyhnout se zvýšeným účinkům skleníkového efektu
- snížit množství 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 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 CO_2 – CCS
 - post-combustion
 - oxyfuel
 - pre-combustion

33