

## 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 biomasy a odoadů
- 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

1

## SPALOVÁNÍ A TVORBA NO<sub>x</sub>

- NO<sub>x</sub> představují směs
  - oxidu dusnatého NO
  - oxidu dusičitého NO<sub>2</sub> – podíl 5 - 10 %, výrazně toxickejší
- 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
  - 40 - 50 %, při spalování uhlí a mazutu
  - 90 - 95 % při spalování zemního plynu
- zhruba 95 % světové produkce NO<sub>x</sub> pochází ze spalovacích procesů

2

2

## 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)

3

3

## Vznik termických oxidů dusíku

- vznikají reakcí vzdušného dusíku a kyslíku
$$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} - 180 \text{ kJ/mol}$$
- reakce má značnou energetickou náročnost – je silně endotermní => za běžných teplot neprobíhá
- 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	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

4

4

## Vznik termických oxidů dusíku

- na tvorbu termických  $\text{NO}_x$  má výrazný vliv
  - maximální teplota
  - doba trvání reakce  $\tau_R$ , 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

5

5

## Vznik termických oxidů dusíku

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

6

6

## Vznik palivových oxidů dusíku

- vznikají oxidací dusíkatých složek paliva
- hrají významnou roli při spalování nízkovýhřevných paliv = 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

7

7

## 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

8

8



## 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

9

9

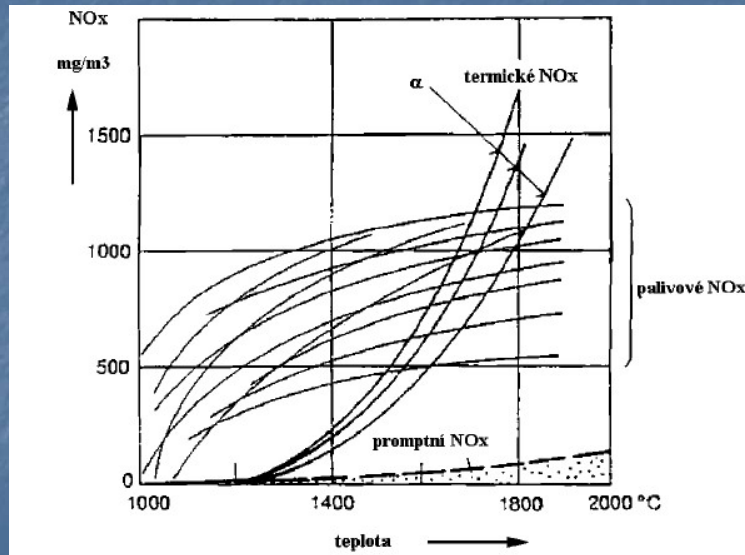
## Sumární produkce $\text{NO}_x$ v závislosti na teplotě

- 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 = spalování plynu
- při teplotě cca  $2000^\circ\text{C}$  dosahuje produkce rychlých a palivových  $\text{NO}_x$  rovnovážné koncentrace a dále neroste  
pozn: rovnovážná koncentrace = rychlost přímé a vratné reakce je stejná = max. dosažitelná produkce  $\text{NO}_x$  za daných podmínek

10

10

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



11

11

## Oxidace NO na NO<sub>2</sub> v atmosféře

- hlavní roli hraje atmosférický ozon – je rozhodující pro dookysličení NO na několikanásobně toxickejší NO<sub>2</sub>
- 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 vlečce
- oxidace NO na NO<sub>2</sub> nikdy není úplná a maximální koncentrace NO<sub>2</sub> v ovzduší je dána množstvím ozonu

12

12

## 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 - výtavné	1200 - 2000 mg/m <sup>3</sup>
- granulační	900 -1500 mg/m <sup>3</sup>
- hnědé uhlí - granulační	800 -1200 mg/m <sup>3</sup>
■ fluidní ohniště	400 - 800 mg/m <sup>3</sup> .

13

13

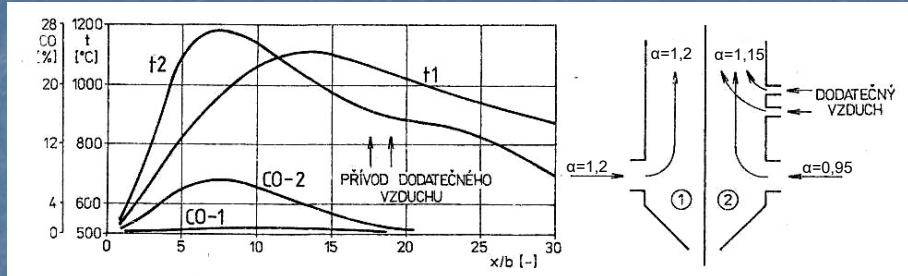
## Možnosti snižování tvorby NO<sub>x</sub>

- 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 dosahované úrovně mechanického i chemického nedopalu (CO)
  - struskování stěn ohniště
  - koroze v ohništi i na dodatkových plochách
  - zhoršení stability hoření
  - zvýšení výstupní teploty spalin při dodatečné aplikaci u stávajících kotlů.

14

14

## Metoda postupného přívodu vzduchu



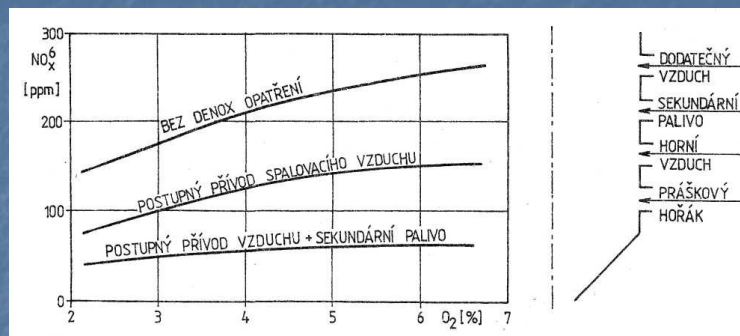
- při součiniteli přebytku vzduchu  $\alpha = 0,95$  na hořáku dojde k rychlejšímu zapálení prášku a zvýšení teploty plamene v blízkosti hořáku
- následuje pokles teploty v důsledku odvodu tepla do stěn ohniště
- mírný nedostatek kyslíku v počátečních fázích hoření vede k zvýšené tvorbě CO
- projevuje 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

15

15

## Metoda postupného přívodu paliva



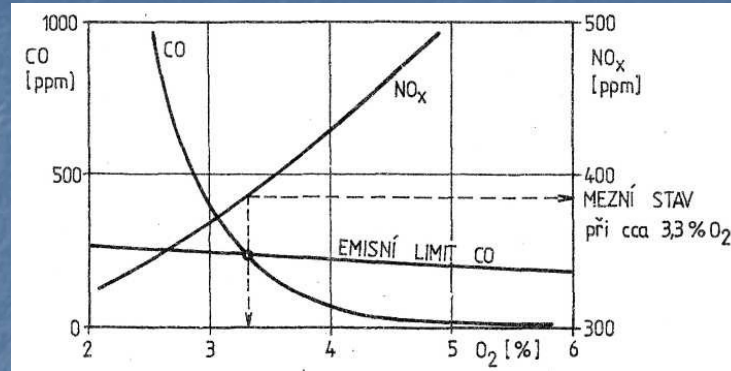
- v horní části ohniště přiváděno tzv. sekundární palivo
- tak je zajištěna dodatečná tvorba CO – proto dojde k dalšímu snížení koncentrace NO v průběhu hoření
- jako sekundární palivo může být použito
  - základní palivo
  - zemní plyn nebo např. odpadní plyny s výrazným obsahem CO (vysokopecní plyn).

16

16



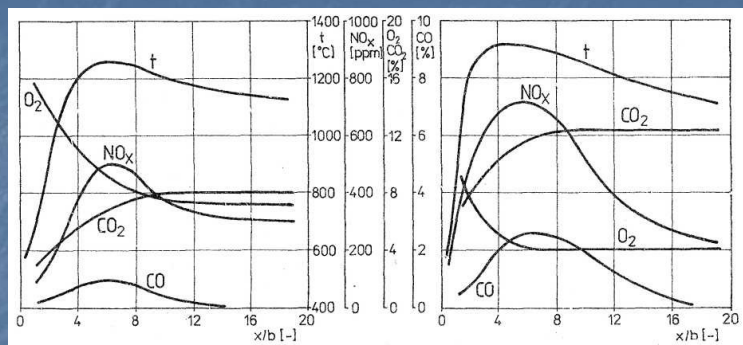
## Užití primárních opatření deNO<sub>x</sub> u stávajících kotlů



- rekonstrukce částí ohniště pouhými zásahy do průběhu spalovacího procesu
- snížení 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> snížením přebytku vzduchu.

17

## Vliv snížení přebytku vzduchu na tvorbu NO<sub>x</sub>



- režim s vysokým (1) a sníženým (2) přebytkem vzduchu u uhelného bloku 200 MW
- snížený přebytek vzduchu zintenzivní průběh vzněcování v 1. fázi hoření uhlé prášku
- zvýší se teplotní maximum i koncentrace NO<sub>x</sub>,
- 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<sub>x</sub> v důsledku intenzivnější redukce vzniklým CO

18

## Možná rizika opatření deNO<sub>x</sub>

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

19

19

## Další možná opatření

- Snížení 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
- Snížení koncentrace kyslíku:
  - recirkulace spalin
  - snížení přebytku vzduchu
  - postupný přívod spalovacího vzduchu
  - postupný přívod paliva

20

20

## 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.

21

21

## Oxidy síry

- teoreticky se veškerá spalitelná síra obsažená v palivu spálí na  $\text{SO}_2$  = 1 kg síry vzniknou 2 kg  $\text{SO}_2$
- 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  $\text{SO}_2$
  - 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

22

22

## 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 vápenec
  - 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

23

23

## Mokrý vápencová vypírka

- spočívá ve sprchování spalin sorpčním roztokem
- reakčním činidlem, na který se  $\text{SO}_2$  zachycuje, je vodní suspenze jemně mletého vápence
- produktem odsíření je i hydrát síranu vápenatého  
 $\text{CaCO}_3 \times 2 \text{H}_2\text{O} = \text{energosađrovec}$

Výhoda

- vysoká účinnost odsíření až 95 %, levný sorbent.

Nevýhoda

- technicky nejsložitější a investičně nejdražší.

Použití

- pro velké zdroje – elektrárny

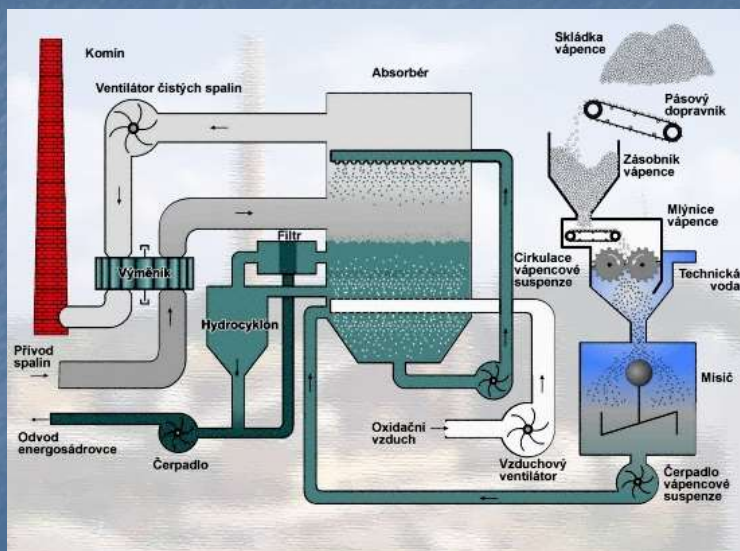
[https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka\\_5.html](https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html)

24

24



## Mokrá vápencová vypírka



25

25

## Polosuchá vápenná metoda

- sorbentem je pálené vápno  $\text{CaO}$ , z něhož po vyhašení vzniká vápenný hydrát  $\text{Ca(OH)}_2$
- hydrát je ve formě vodní suspenze rozstříkovan do odsiřovacího absorberu
- v absorberu probíhají tyto reakce
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Ca SO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Ca SO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O} + 0,5\text{H}_2\text{O}$
- podmínkou správné funkce absorberu je úplné odpaření vody, aby vznikající produkt odsíření byl suchý – nelepivý

26

26

## Polosuchá vápenná metoda

- produkt se částečně zachytí v reaktoru, částečně v navazujícím látkovém filtru, kde probíhá doodsíření.
- produkt odsíření obsahuje ještě určitý podíl nevyužitého sorbentu, proto se jeho část recykluje
- maximální účinnosti odsíření je dosahováno těsně nad teplotou rosného bodu spalin (kolem 70 – 75 °C) – při podkročení hrozí zalepení reaktoru.

Výhoda: technicky jednodušší a levnější řešení.

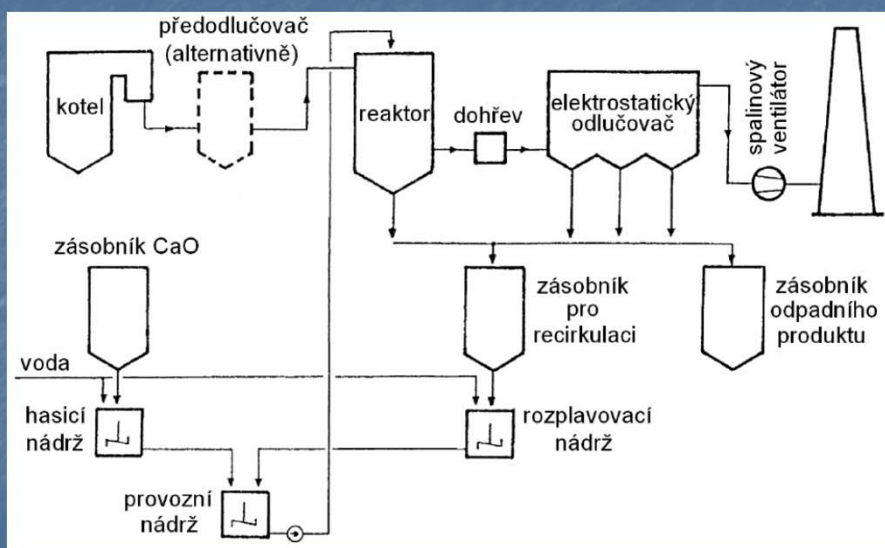
Nevýhoda: dražší sorbent, horší účinnost odsíření kolem 75 %

Použití: pro střední zdroje – teplárny

27

27

## Polosuchá vápenná metoda



28

28

## Suchá vápenná metoda

- Suchý sorbent, jímž je práškový vápenný hydrát, se dávkuje přímo do spalín v kotli nebo až za ním.

- K odsíření dochází za letu a na látkovém filtru.

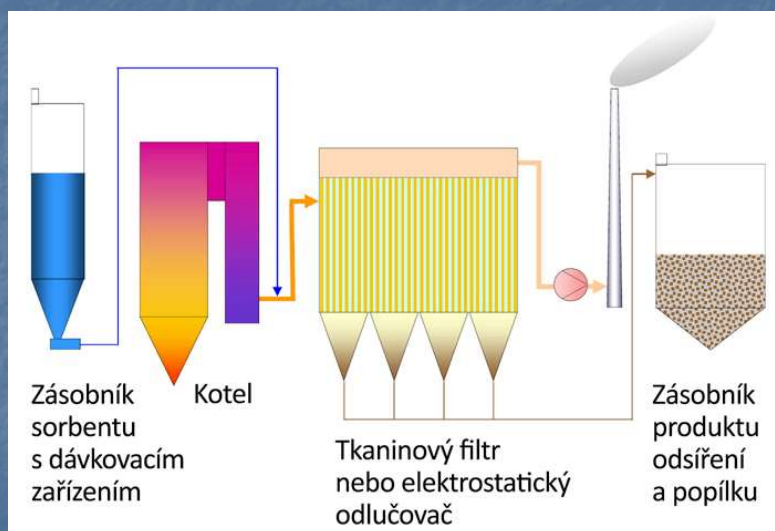
Výhoda: velmi jednoduchá aplikace metody.

Nevýhoda: drahý sorbent, velmi nízká účinnost odsíření kolem 45 %, nástřikem vody lze účinnost o 10 % zvýšit

Použití: pro nejmenší zdroje

29

## Suchá vápenná metoda



30

30

## Suchá vápencová metoda

- Nejvyšší účinnosti tato metoda dosahuje při teplotách kolem 850 °C, které lze dodržet při fluidním spalování – viz fluidní ohniště
- Do fluidního lože lze spolu s uhlím dávkovat vápenec, ten kalcinuje na CaO a CO<sub>2</sub>,
- SO<sub>2</sub> reaguje s CaO na CaSO<sub>4</sub> (sádrovec)
- Doba setrvání v optimálním teplotním okně je u fluidního spalování dlouhá, proto lze docílit účinnosti odsíření přes 90 % i při nízkém přebytku aditiva.

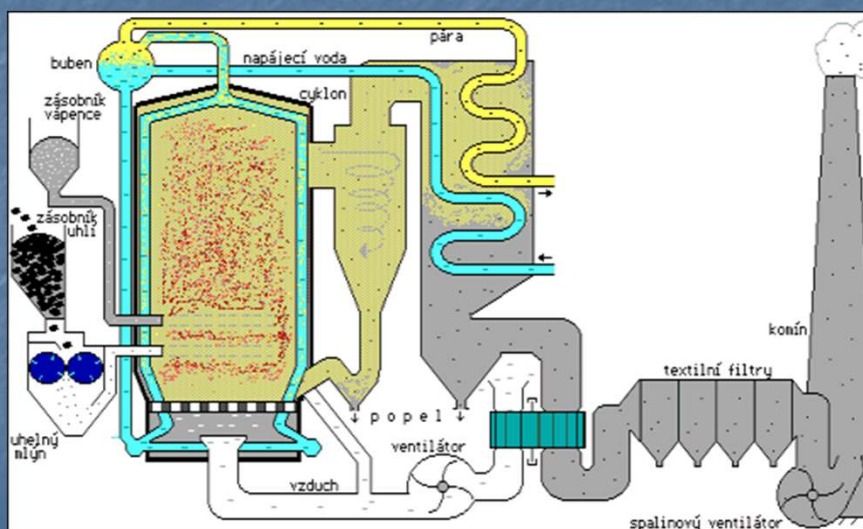
Výhoda: velmi jednoduchá aplikace metody, levný sorbent

Nevýhoda: aplikace vázána na fluidní spalování, u jiných spalovacích technologií účinnost do 45 %

Použití: pro všechny výkonové kategorie fluidních kotlů

31

## Suchá vápencová metoda



32



## 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.

33

33

## Elektrostatický odlučovač

- Je tvořen 3-4 sekcemi elektrod
  - záporně nabitá vysokonapěťová elektroda (40-70 kV) polarizuje (nabije) popílek v procházejících spalinách.
  - popílek je následně přitahován a zachytáván na kladně nabitých deskách (elektrodách), z nichž je mechanickým oklepáváním odváděn do výsypek.
- Podmínkou dobré funkce je zpomalení proudění spalin na 1 až 2 m/s.

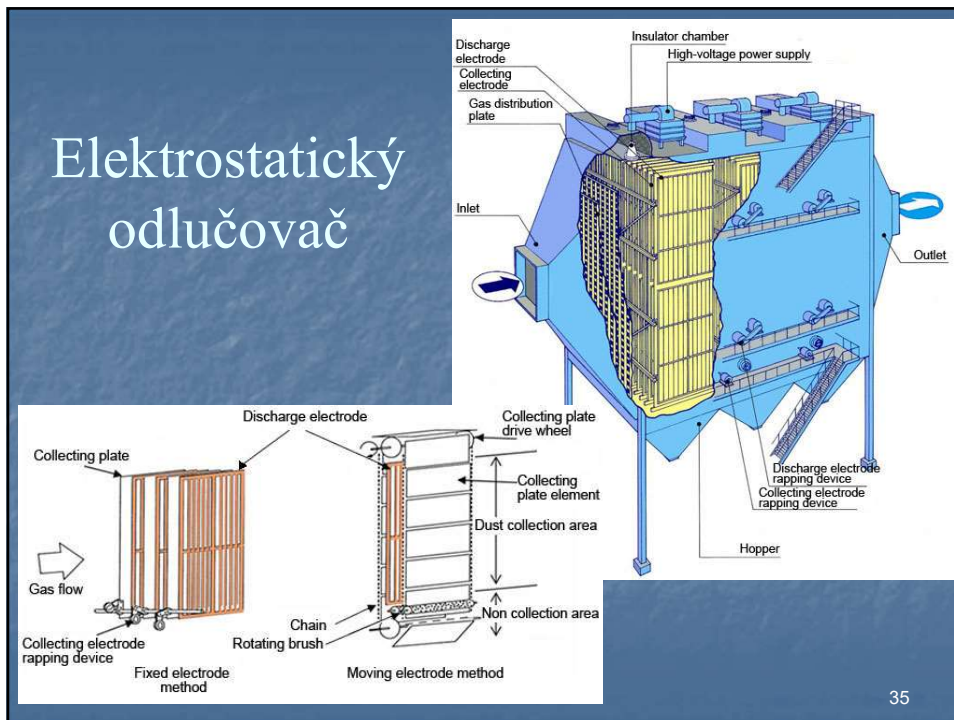
Výhoda: levnější řešení pro velké výkony, vyšší teplotní odolnost

Nevýhoda: nejistota elektrostatických vlastností popela – úlet z biomasy neochotně nabíjí

Použití: u velkých kotlů – elektrárny, teplárny

34

## Elektrostatický odlučovač



35

## Látkový (hadicový) filtr

- Filtr je vytvořen z většího počtu látkových hadic (rukávů), navlečených na koše z ocelových drátů
- Spaliny vstupují do hadic z vnější strany a odcházejí jejich vnitřkem.
- Zachycený prach snižuje průchodnost tkaniny a tlaková ztráta filtru roste.
- Regenerace se provádí pulsem tlakového vzduchu z vnitřní strany při krátké odstavce (30 s) – filtr musí mít více paralelních sekcí.

Výhoda: vysoká účinnost záchytu i velmi jemných částic

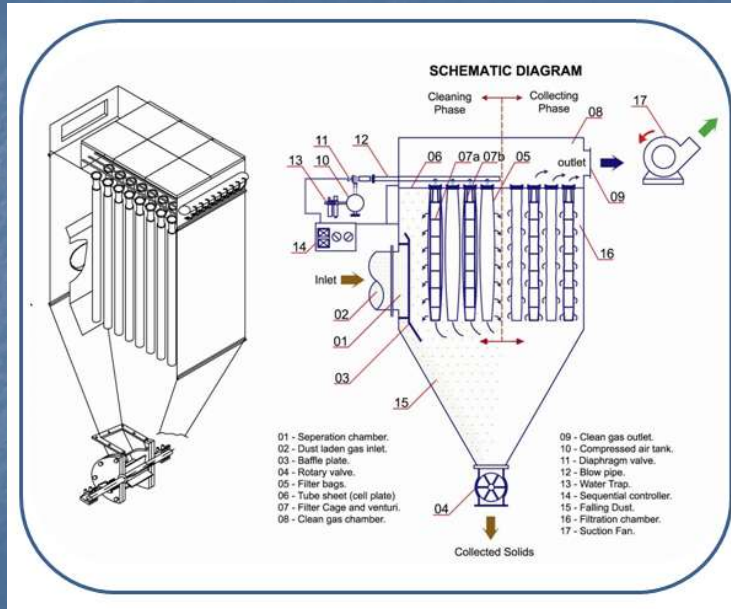
Nevýhoda: dražší řešení (investičně i provozně), omezená živostnost a riziko spálení tkaniny

Použití: u menších zdrojů – teplárny, výtopy

36

36

# Látkový (hadicový) filtr



37

# Látkový (hadicový) filtr



38

## 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

39