

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 % O₂ 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 - SO₂, tuhé částice, Cl, F, toxické kovy.
 - škodliviny, jejichž vznik lze zcela, nebo částečně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu - CO, NO_x
 - CO₂

1

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

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

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 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

4

4

Vznik termických oxidů dusíku

- na tvorbu termických NO_x má výrazný vliv
 - maximální teplota
 - doba trvání reakce τ_R, kterou lze charakterizovat rychlostí poklesu teploty v zóně maximálních teplot
- $$\text{NO} = f_1(T_{\text{max}}, \tau_R) = f_1\left(T_{\text{max}}, \frac{dT}{d\tau}\right)$$
- 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 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 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/m³
 - při spalování mazu 0,5 - 1,0 g/m³
- 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 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 NO_x ve spalinách

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

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

8

8

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 - svázán s hořením uhlovodíků a paliv obsahujících dusík

9

9

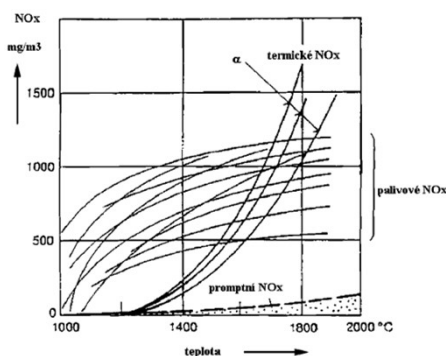
Sumární produkce NO_x v závislosti na teplotě

- 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 roštovém a práškovém ohništi 1200 - 1700°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 = spalování plynu
- při teplotě cca 2000°C dosahuje produkce rychlých a palivových NO_x rovnovážné koncentrace a dále neroste
 pozn: rovnovážná koncentrace = rychlost přímé a vratné reakce je stejná = max. dosažitelná produkce NO_x za daných podmínek

10

10

Sumární produkce NO_x v závislosti na teplotě



11

11

Oxidace NO na NO₂ v atmosféře

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

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2 + 205 \text{ kJ/kmol}$$
- probíhá zhruba 105 x rychleji, než oxidace molekulárním kyslíkem

$$2 NO + O_2 = 2 NO_2 + 109 \text{ kJ/mol}$$
- 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 ovzduší je dána množstvím ozonu

12

12

Možnosti snižování tvorby NO_x

- spočívají
 - v omezení jejich tvorby při spalování paliva v ohništi (tzv. primární opatření)
 - v aplikaci chemických procesů denitrifikace spalin (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
	- granulační 900 -1500 mg/m ³
	- hnědé uhlí - granulační 800 -1200 mg/m ³
■ fluidní ohniště	400 - 800 mg/m ³ .

13

13

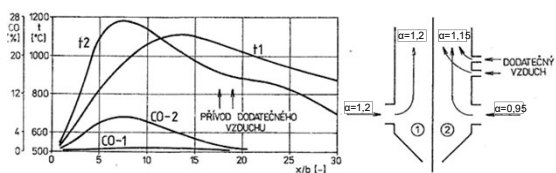
Možnosti snižování tvorby NO_x

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

14

14

Metoda postupného přívodu vzduchu

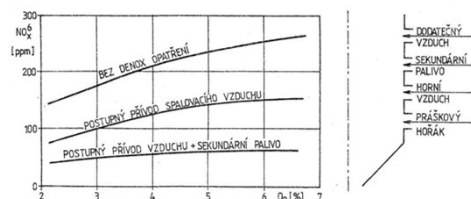


- při součiniteli přebytku vzduchu $\alpha = 0,95$ na hořáku dojde k rychlejšímu zapálení prášku a zvýšení teploty plamene v blízkosti hořáku
- následuje pokles teploty v důsledku odvodu tepla do stěn ohniště
- mírný nedostatek kyslíku v počátečních fázích hoření vede k zvýšené tvorbě CO
- projevuje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

15

15

Metoda postupného přívodu paliva

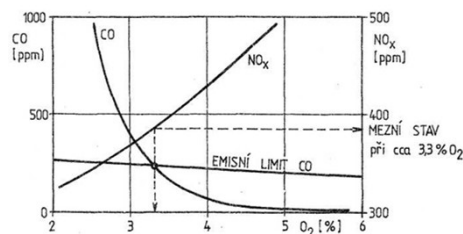


- v horní části ohniště přiváděno tzv. sekundární palivo
- tak je zajištěna dodatečná tvorba CO – proto dojde k dalšímu snížení koncentrace NO v průběhu hoření
- jako sekundární palivo může být použito
 - základní palivo
 - zemní plyn nebo např. odpadní plyny s výrazným obsahem CO (vysokopecní plyn).

16

16

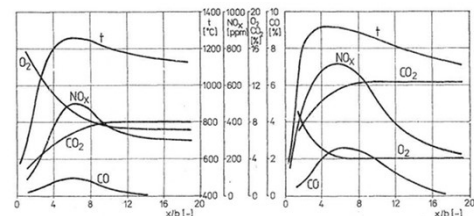
Užití primárních opatření deNO_x u stávajících kotlů



- 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.

17

Vliv snížení přebytku vzduchu na tvorbu NO_x



- režim s vysokým (1) a sníženým (2) přebytkem vzduchu u uhelného bloku 200 MW
- snížený přebytek vzduchu zintenzivní průběh vzněcování v 1. fázi hoření uhelného 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

18

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 polí 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 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 siřový SO₃ vzniká
 - disociací siřanů,
 - 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

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 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

23

23

Mokrá vápencová vypírka

- spočívá ve sprchování spalin sorpčním roztokem
- reakčním činidlem, na který se SO₂ zachycuje, je vodní suspenze jemně mletého vápence
- produktem odsíření je i hydrát siřanu vápenatého CaCO₃ x 2 H₂O = energosádrovec

Výhoda

- vysoká účinnost odsíření až 95 %, levný sorbent.

Nevýhoda

- technicky nejsložitější a investičně nejdražší.

Použití

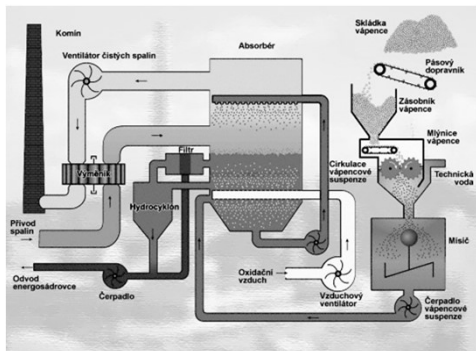
- pro velké zdroje – elektrárny

https://www.cez.cz/ede/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html

24

24

Mokrý vápencová vypírka



25

25

Polosuchá vápenná metoda

- sorbentem je pálené vápno CaO , z něhož po vyhašení vzniká vápenný hydrát Ca(OH)_2
- hydrát je ve formě vodní suspenze rozstříkovan do odsiřovacího absorbéru
- v absorbéru 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 absorbéru je úplné odpaření vody, aby vznikající produkt odsíření byl suchý – nelepivý

26

26

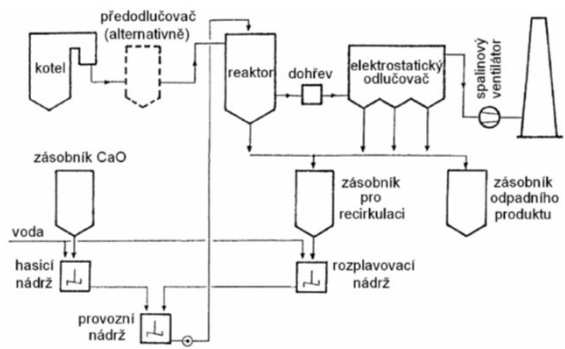
Polosuchá vápenná metoda

- 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 $70 - 75^\circ\text{C}$) – 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

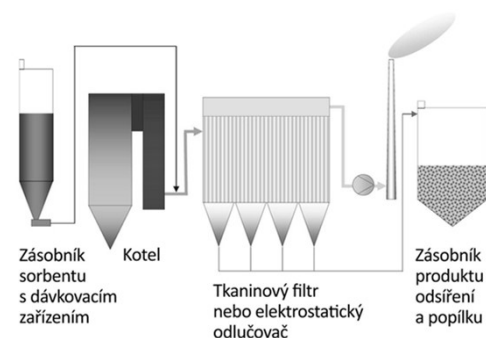
28

Suchá vápenná metoda

- Suchý sorbent, jímž je práškový vápenný hydrát, se dávkuje přímo do spalin 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 vápence, ten kalcinuje na CaO a CO₂,
- SO₂ reaguje s CaO na CaSO₄ (sádrovec)
- Doba setrvání v optimálním teplotním okně je u fluidního spalování dlouhá, proto lze docílit účinnosti odsíření přes 90 % i při nízkém přebytku aditiva.

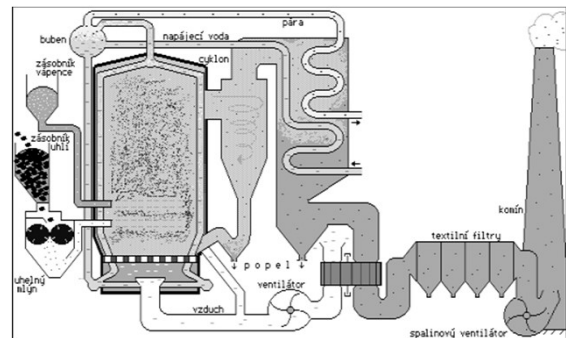
Výhoda: velmi jednoduchá aplikace metody, levný sorbent

Nevýhoda: aplikace vázána na fluidní spalování, u jiných spalovacích technologiích 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.

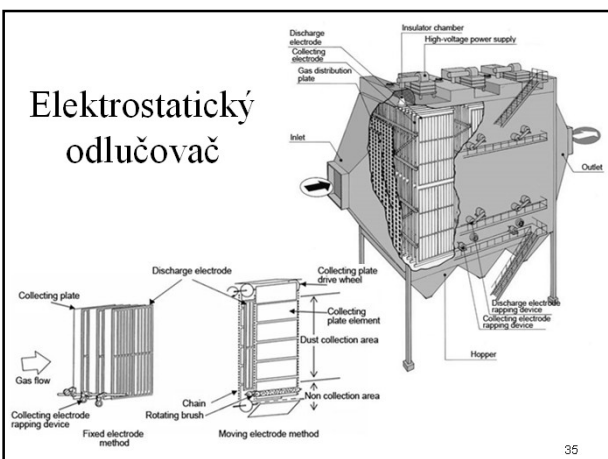
Výhoda: levnější řešení pro velké výkony, vyšší teplotní odolnost

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

Použití: u velkých kotlů – elektrárny, teplárny

34

Elektrostatický odlučovač



35

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 zachytu i velmi jemných částic

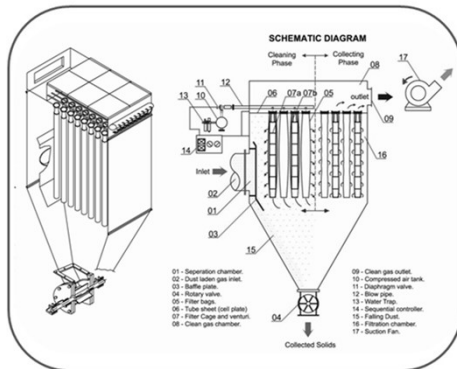
Nevýhoda: dražší řešení (investičně i provozně), omezená životnost a riziko spálení tkaniny

Použití: u menších zdrojů – teplárny, výtopny

36

36

Látkový (hadicový) filtr



37

37

Látkový (hadicový) filtr



38

38

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

39

39