

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

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 NO_x , kde mohou mít opačný vliv

3

Emise NO_x při spalování

- NO_x představují směs
 - oxidu dusnatého NO
 - oxidu dusičitého NO_2 – podíl 5 - 10 %, výrazně toxickejší
- porovnání škodlivosti - koncentrace 0,085 mg/m^3 NO_2 srovnatelná
 - s 0,5 mg/m^3 SO_2 a tuhých částic
 - s 5 mg/m^3 CO
- přitom se škodlivé účinky SO_2 a NO_x sčítají
- NO_x představují z celkové toxicity spalin
 - 90 - 95 % při spalování zemního plynu
 - 40 - 50 %, při spalování uhlí a mazutu
- zhruba 95 % světové produkce NO_x pochází ze spalovacích procesů

4

Vznik oxidů dusíku

- NO_x vznikají reakcí mezi atomem kyslíku a molekulou dusíku
- množství molekulárního kyslíku je úměrné stupni disociace molekuly O_2
- procesy mají vysokou energetickou bariéru => jsou výrazně závislé na teplotě
- podle vzniku se rozlišují tři druhy NO_x
 - termické
 - palivové
 - rychlé (promptní)

5

Vznik termických oxidů dusíku

- vznikají reakcí vzdušného dusíku a kyslíku
- řetězový mechanismus tvorby termických 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_{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 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
τ_R [s]	140	20	1,0	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

7

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

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

- 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

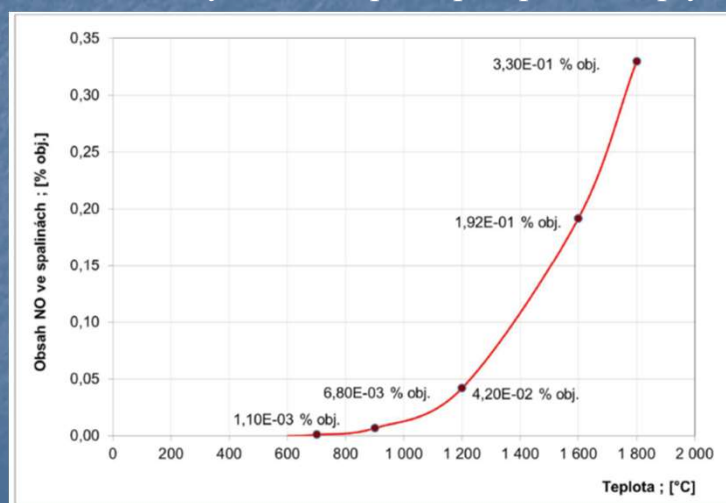
Vznik termických oxidů dusíku

- tvorbu termických 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

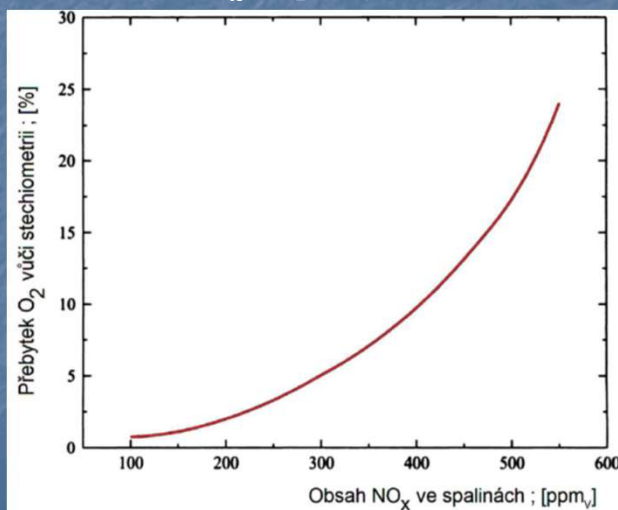
- závislost tvorby NO na teplotě při spalování plynu



10

Vznik termických oxidů dusíku

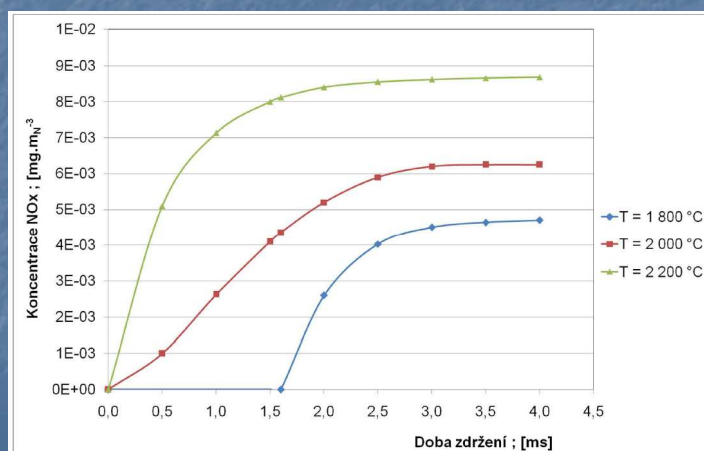
- závislost tvorby NO_x na přebytku vzduchu



11

Vznik termických oxidů dusíku

- závislost tvorby 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 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 mazutu 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

13

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

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

$C_{NO_{max}}$ 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 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 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

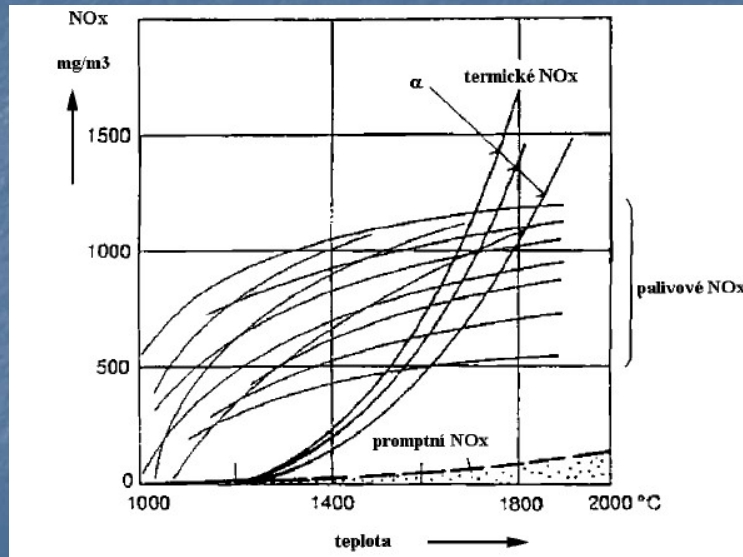
15

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 $1200 - 1700^\circ\text{C}$ se tvoří NO_x všemi třemi mechanismy
- vliv palivových NO_x slábne 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, dále roste produkce termických NO_x

16

Sumární produkce NO_x v závislosti na teplotě



17

Možnosti snižování tvorby 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 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	900 -1500 mg/m ³
- hnědé uhlí	800 -1200 mg/m ³
■ biomasové kotle	700 -1500 mg/m ³
■ fluidní ohniště	400 - 800 mg/m ³ .

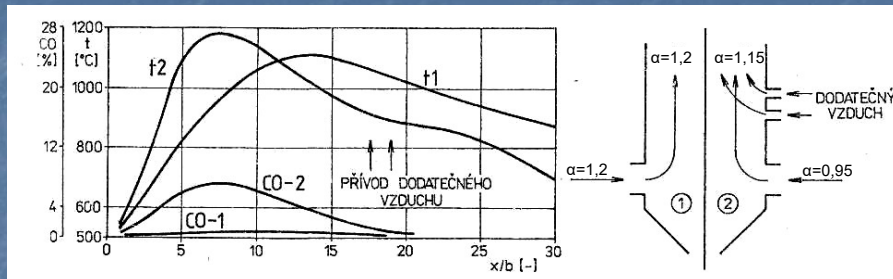
18

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 počáteční fázi hoření požadovaný a konečný přebytek vzduchu
- metoda postupného přívodu vzduchu znamená
 - spalování je provozováno jako mírně podstechiometrické
 - zbývající 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 spalin.

19

Metoda postupného přívodu vzduchu

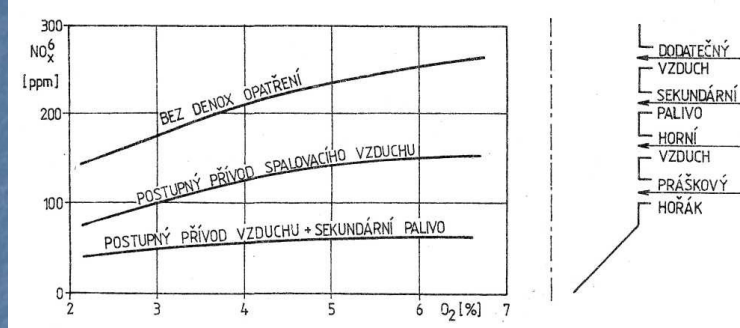


- při součiniteli přebytku vzduchu $\alpha = 0,95$ na vstupu dojde k rychlejšímu zapálení paliva a počátečnímu nárůstu teploty plamene
- následuje pokles teploty v důsledku odvodu tepla do stěn ohniště
- mírný nedostatek kyslíku v počátečních fázích hoření vede k zvýšené tvorbě CO
- projevuje se redukční účinek vzniklého CO na produkovaný NO

$$\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$$
- podobným mechanismem působí nevyhořelé uhlovodíky a ještě v průběhu hoření koncentrace NO klesá

20

Metoda postupného přívodu paliva

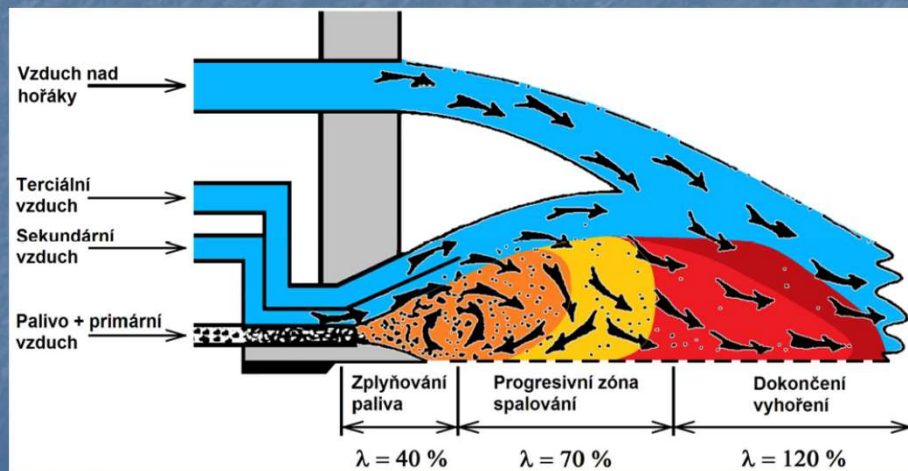


- v horní části ohniště přiváděno tzv. sekundární palivo
- tak je zajištěna dodatečná tvorba CO – proto dojde k dalšímu snížení koncentrace NO v průběhu hoření
- jako sekundární palivo může být použito
 - základní palivo
 - zemní plyn nebo např. odpadní plyny s výrazným obsahem CO (vysokopecní plyn).

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_x

- Snížení maximální spalovací teploty:
 - snížení výhřevnosti paliva
 - 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

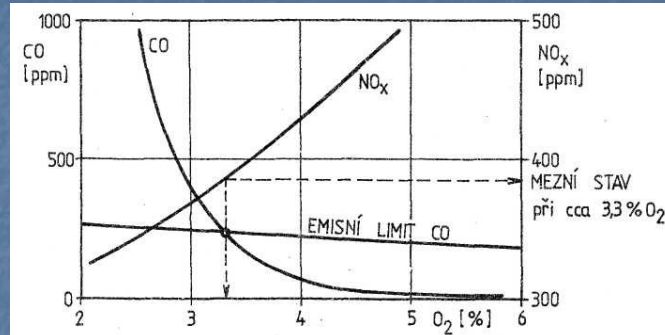
23

Další možná primární opatření deNO_x

- Zkrácení doby setrvání v oblasti vysokých teplot:
 - zmenšení plamene tj. použití většího počtu menších hořáků
 - konstrukční změny hořáku
 - zkrácení doby hoření (intenzifikace spalování)
- 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_x



- 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

25

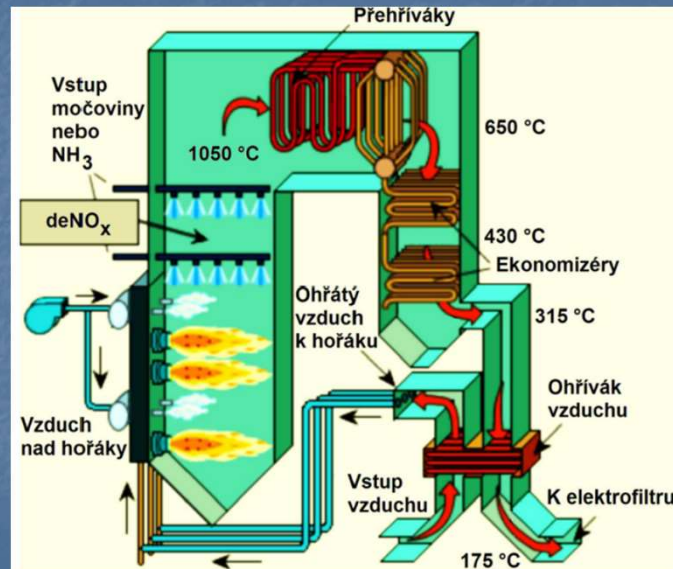
Sekundární opatření deNO_x

Pokud se nepodaří primárními opatřeními splnit emisní limit NO_x, 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 N₂ a O₂,
- 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 SO_2 = 1 kg síry vzniknou 2 kg 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 SO_2
 - stupeň zachycení síry na škváru lze ovlivnit vhodným vedením spalovacího procesu v ohništi
- oxid sírový SO_3 vzniká
 - disociací síranů,
 - reakcí SO_2 s atomárním kyslíkem v plameni
 - katalytickou oxidací SO_2 ve spalinách
 - jeho obsah ve spalinách dosahuje nanejvýš 3 - 5 % celkového obsahu oxidů síry při spalování uhlí

28

Oxidy síry

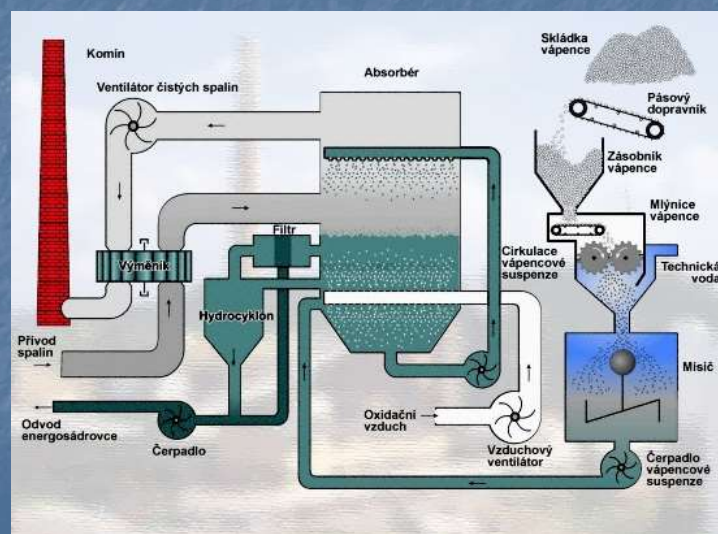
existují dvě použitelné metody snižování jejich emisí

- 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

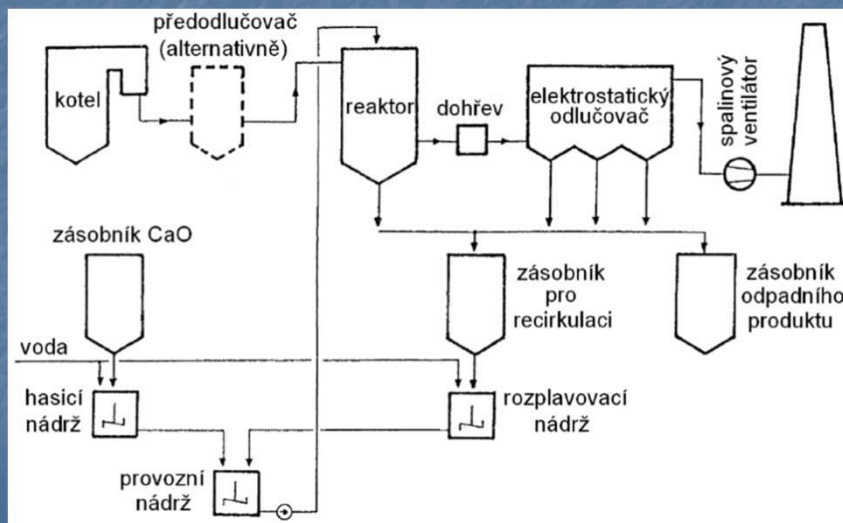
- produktem je energosádrovec, účinnost > 95 %



30

Polosuchá vápenná metoda

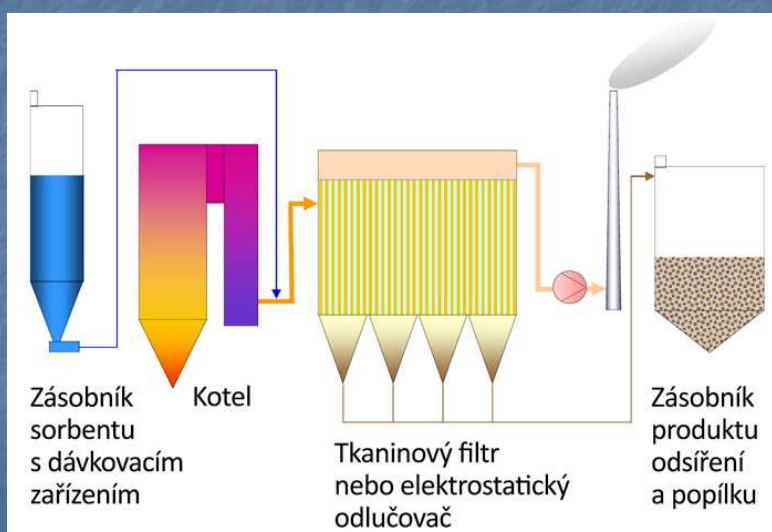
- produkt je suchý, účinnost > 75 %



31

Suchá vápenná metoda

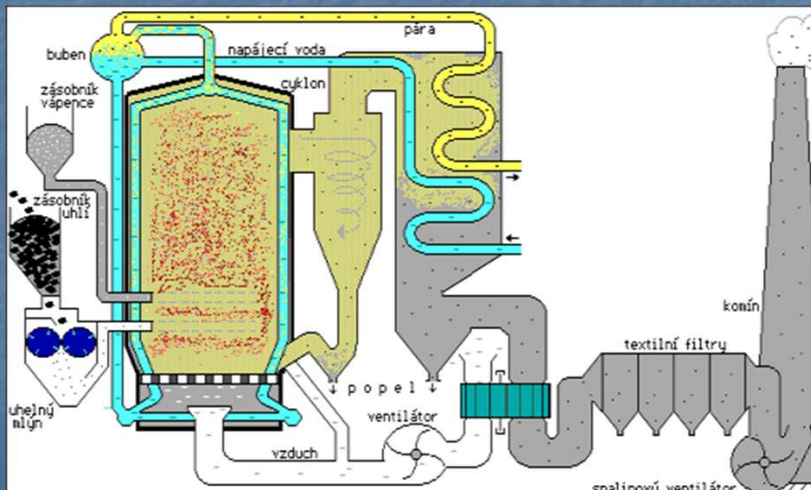
- účinnost < 50 %



32

Suchá vápencová metoda

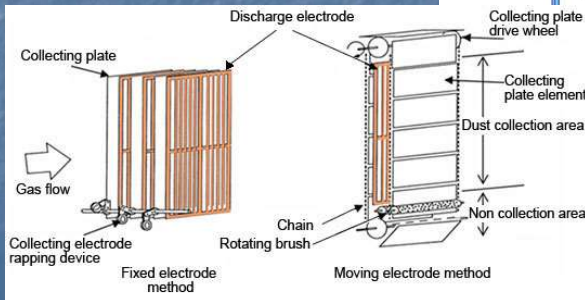
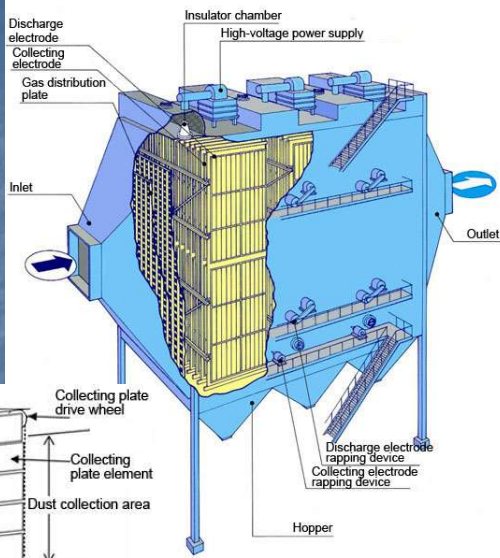
- aplikace u fluidních kotlů dávkováním vápence přímo do spalovací komory, účinnost > 90 %



Tuhé částice

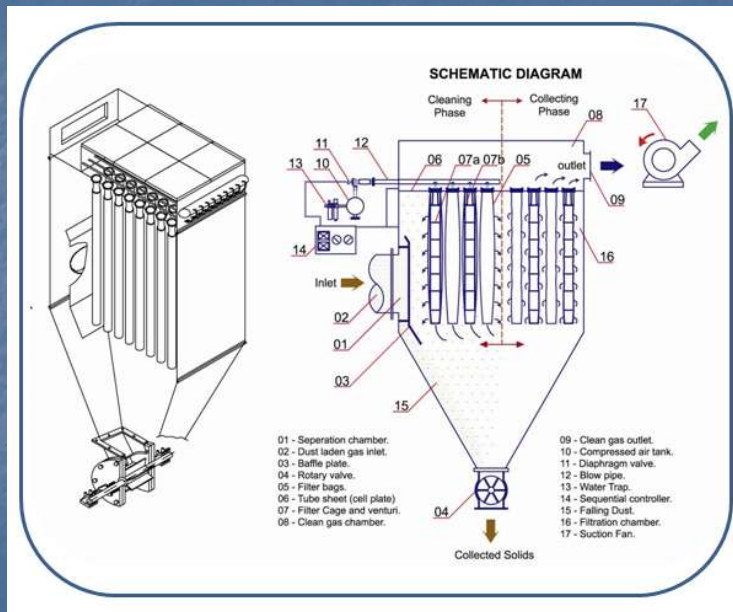
- při spalování tuhých paliv vznikají tuhé exhaláty ve formě popílku až aerosolů
- množství exhalátů a jejich vlastnosti závisí na
 - druhu spalovacího zařízení,
 - spalovaném palivu,
 - tahových poměrech,
 - způsobu vedení spalovacího procesu
 - na stupni zachycení popela v ohništi
 - na účinnosti odlučovačů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

38