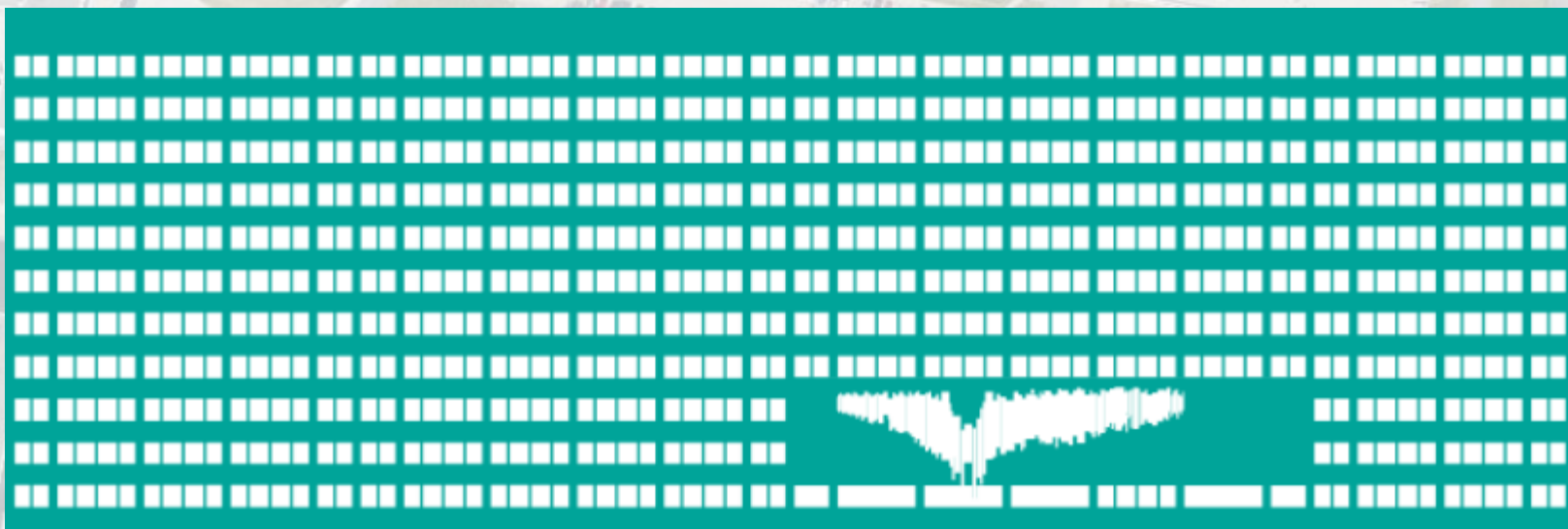




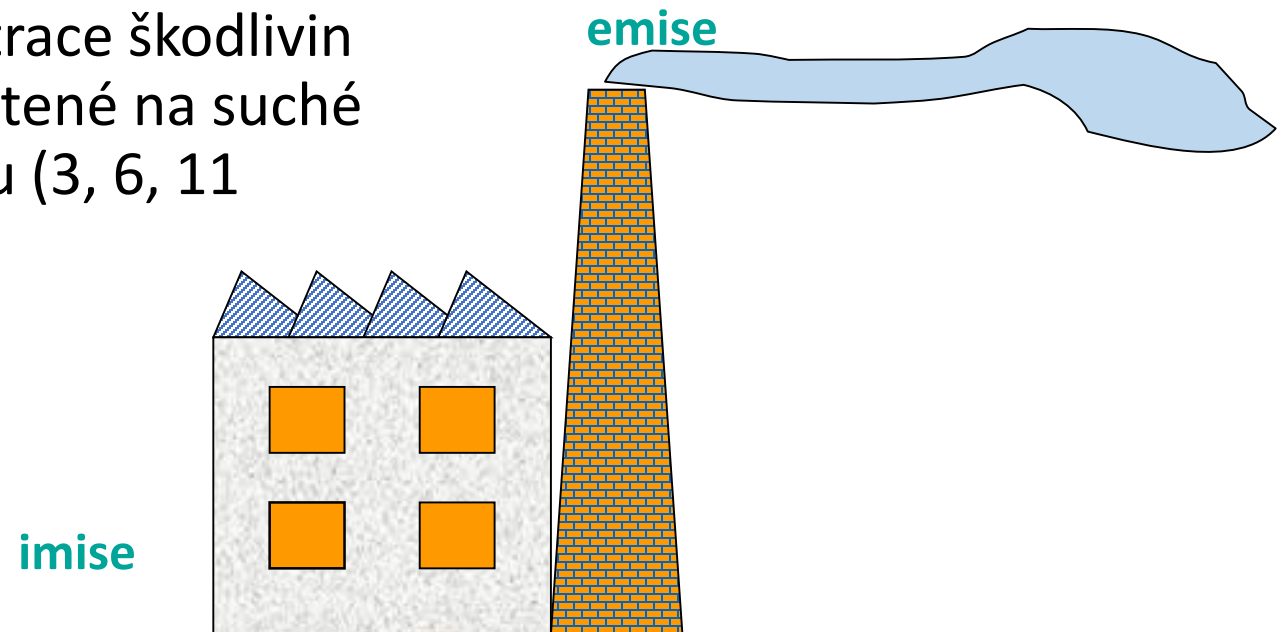
VŠB TECHNICKÁ
UNIVERZITA
OSTRAVA



Tvorba škodlivin při spalování

Doc. Dr. Ing. Tadeáš Ochodek

- Při spalování dochází ke vzniku řady škodlivin
- Je třeba spalovací proces vést tak, aby se minimalizoval vznik škodlivin (byly dodrženy emisní limity)
- Emisní limity škodlivin jsou koncentrace škodlivin vypouštěných do atmosféry přepočtené na suché spaliny a určitou koncentraci kyslíku (3, 6, 11 nebo 13 %)



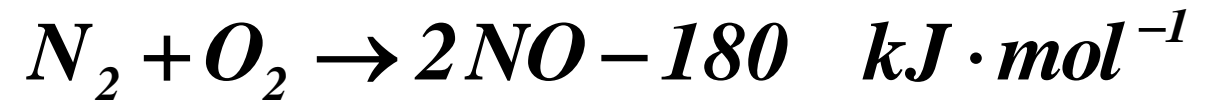
Škodliviny můžeme dělit na:

- škodliviny, jejichž **vznik se nedá** vůbec nebo jen v omezené míře **ovlivnit vedením spalovacího procesu**. Jejich množství je dáno složením paliva, patří sem například SO_2 , tuhé částice, Cl, F a toxické kovy
- škodliviny, jejichž množství **lze zcela nebo výrazně omezit** vedením spalovacího procesu, patří sem hlavně CO a dále NO_x
- produkty spalování, které nejsou řazeny mezi škodliviny, ale mají výrazný vliv na skleníkový efekt. Do této skupiny patří **CO_2 a H_2O** . Obě tyto složky nerozlučně souvisí se spalováním fosilních paliv.

OXIDY DUSÍKU - NO_x

Patří zde hlavně NO₂ (5-10 %) a NO (90 %).

Chemické reakce vedoucí ke vzniku oxidů dusíku mají velkou energetickou bariéru, proto reakce probíhají výrazněji při vysokých teplotách.



Rychlost reakce:

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = K_1 \cdot C_{O_2} \cdot C_{N_2} - K_2 \cdot C_{NO}^R$$

Kde t je čas, C jsou koncentrace složek a K jsou koncentrace rychlosti reakce.

Podle vzniku NO_x dělíme: **termické, palivové, rychlé.**

Termické NO_x

Na tvorbu termických NO_x má velký vliv teplota a doba trvání reakce.

$$C_{NO} = f_1(T_{MAX}, \tau_R)$$

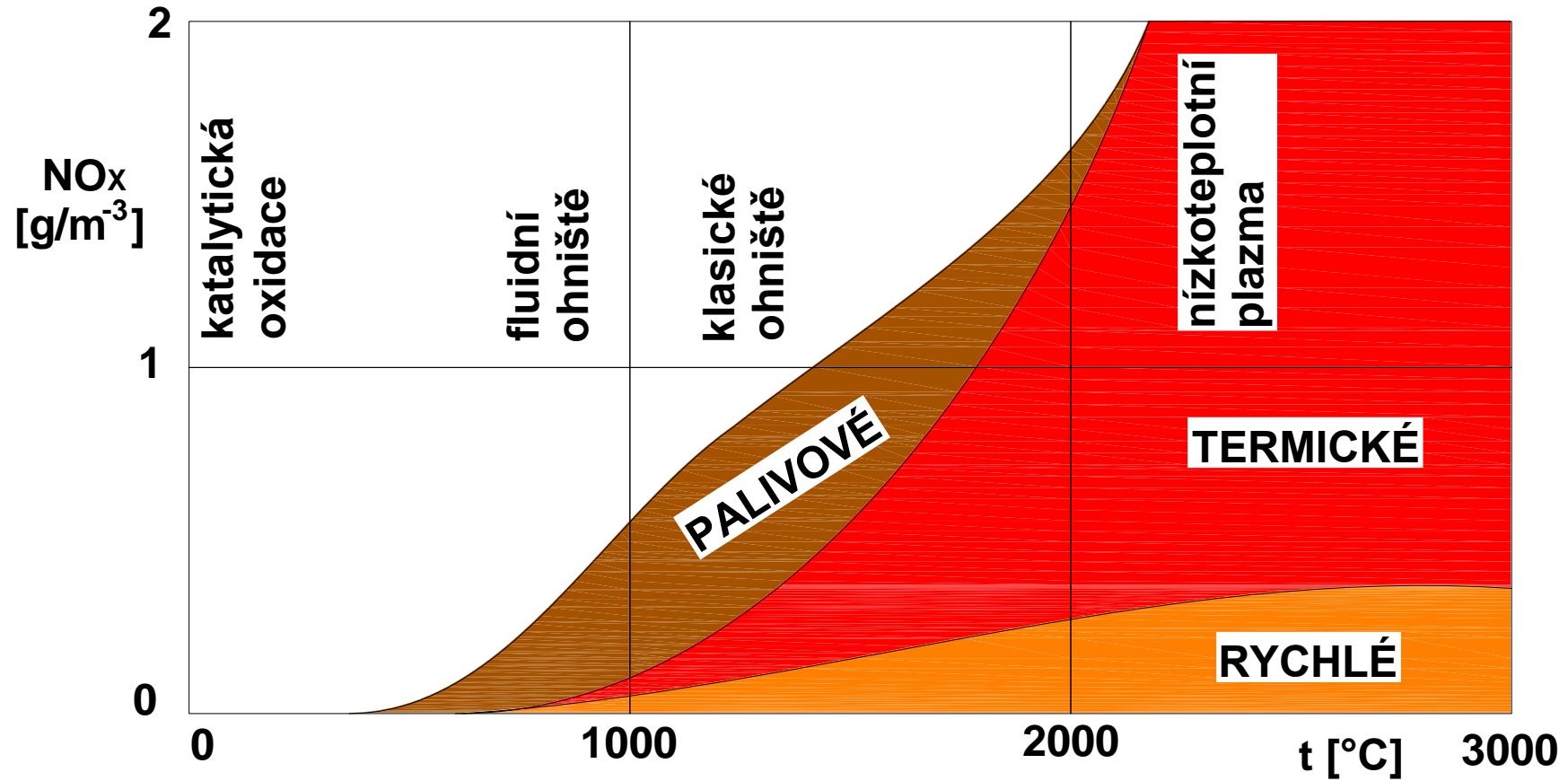
T [K]	1700	1870	2000	2300	2600
τ_R [s]	140	20	1	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

Kde t_R je doba dosažení rovnovážného stavu.

Doba dosažení rovnovážného stavu je úměrná teplotnímu gradientu v oblasti maximálních teplot, což je u velkých kotlů zase úměrné poměru výšky a šířky ohniště.

$$C_{NO} = f_2\left(T_{MAX}, \frac{dT}{d\tau}\right) = f_3\left(T_{MAX}, \frac{H}{V}\right)$$

Tvorba NO_x v závislosti na teplotě



Eliminace termických oxidů dusíku

Prostředky pro eliminaci vyplývají z předchozích úvah.

- Snížení celkové teplotní úrovně
- Omezení lokálních teplotních maxim
- Snížení koncentrace kyslíku v oblasti maximálních teplot

Jak tyto parametry ovlivnit se dozvíme později.

Palivové NO_x

Na tvorbu palivových NO_x mají vliv **dusíkaté sloučeniny**. Výrazný podíl mají tyto NO_x při spalování hlavně **hnědých uhlí a biomasy**, kdy se nedosahuje příliš vysokých teplot (1200-1300°C).

Nad teplotou 900°C je produkce palivových NO_x prakticky nezávislá na teplotě, produkce je však výrazně **závislá na koncentraci kyslíku v zóně plamene – možná oblast pro omezení tvorby NO_x**.

Koncentrace palivových NO_x při teplotách 900-1800°C:

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

Kde $C_{NO_{max}}$ je koncentrace NO ve spal. při konverzi veškerého dusíku v palivu [%].

Rychlé NO_x

Rychlé NO_x vznikají při **spalování uhlovodíků**, a to ve frontě plamene. Vznik souvisí s vazbou molekul dusíku s radikály v reakcích s nízkou energetickou bariérou.

Proces je **charakterizován krátkodobostí, malou závislostí na teplotě a velkou závislostí na přebytku vzduchu** s maximem tvorby v oblasti stechiometrického poměru.

Popsané tři mechanismy vzniku NO_x se různou měrou podílejí na jeho celkové produkci v závislosti na teplotě plamene, viz obrázek na dalším snímku.

Oxidace NO v atmosféře

NO je hlavní složkou se směsí NO_x, **několika násobně toxičtější** je však NO₂.

Při přepočtu NO_x z ppm na mg.m⁻³ se i díky toxicitě uvažuje s hmotností NO₂.

NO se **oxiduje v atmosféře hlavně ozonem**, a to 10⁵krát rychleji než atmosférickým kyslíkem. Oxidace je tedy dána i koncentrací ozonu v ovzduší. Z tohoto důvodu např. v kouřové vlečce není ozon vůbec.



Minimalizace NO_x

Primární opatření – omezení tvorby NO_x

Sekundární opatření – odstranění NO_x ze spalin

U různých zařízení se liší produkce NO_x

- plynové – 240 – 1400 mg/m³
- olejové – 500 – 1500 mg/m³
- granulační – 800 – 1700 mg/m³
- výtavné – 1600 – 2000 mg/m³ (vysoké teploty – vliv termických NO_x)
- fluidní – 400 – 800 mg/m³ (nízké teploty - nevznikají termické)

Primární opatření – příklady

- Nízkoemisní hořáky nové generace (Low NOx Burner)
- Přerozdělení spalovacího vzduchu a nové trysky OFA
- Reburning (dávkování dalšího paliva)
- Úpravy mlýnů, recirkulace spalin
- Optimalizace řízení spalovacího režimu

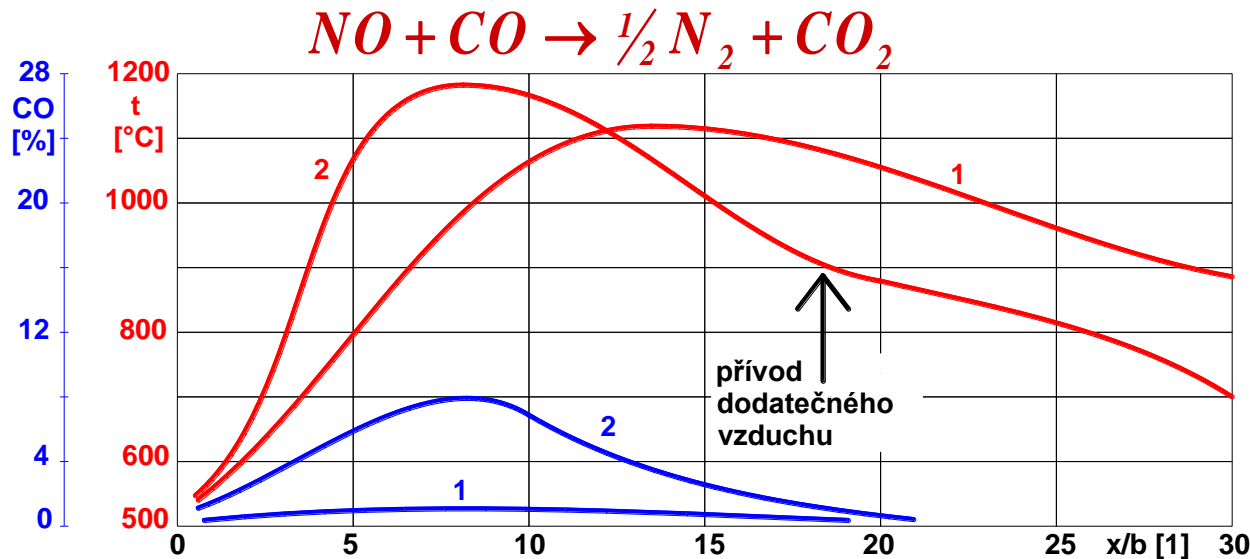
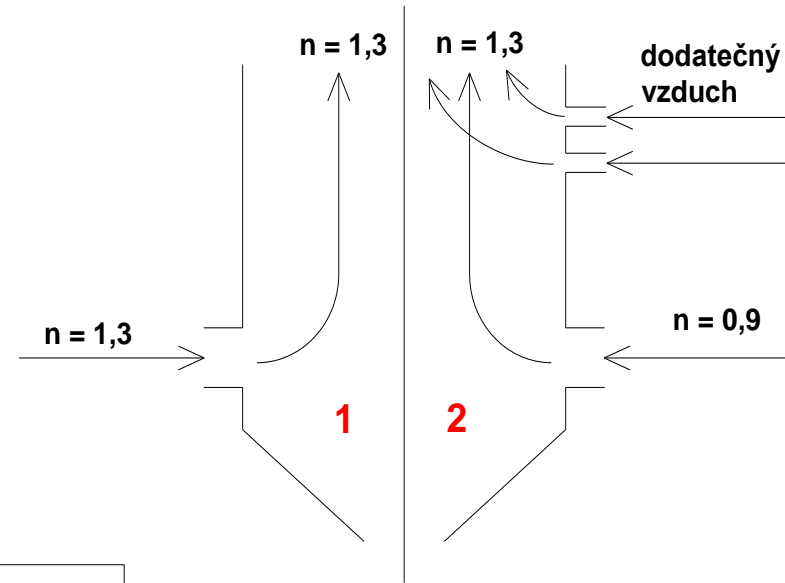
Při zásazích do spalovacího procesu s účelem snížení tvorby NO_x je třeba mít na paměti, že tím můžeme způsobit několik nepříznivých jevů týkajících se:

- stability hoření
- úroveň mechanického a chemického nedopalu
- struskování stěn ohniště
- koroze
- výstupní teploty spalin

Jak již bylo řečeno, množství vzniklých NO_x závisí na teplotě a koncentraci O_2 v oblasti plamene. Vhodnou úpravou kteréhokoliv parametru lze docílit primárním opatřením výrazné snížení produkce NO_x .

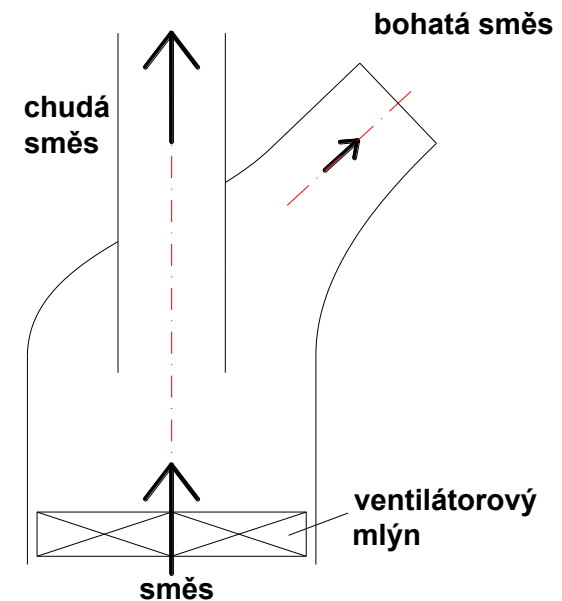
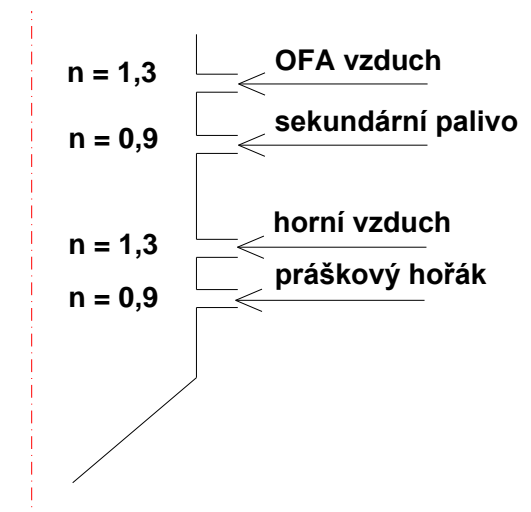
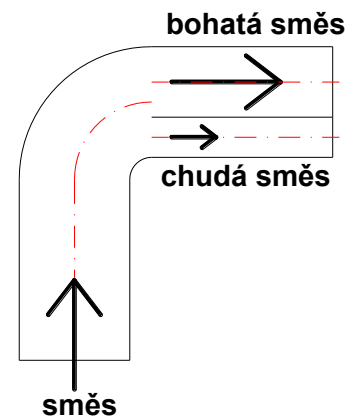
Postupný přívod spalovacího vzduchu

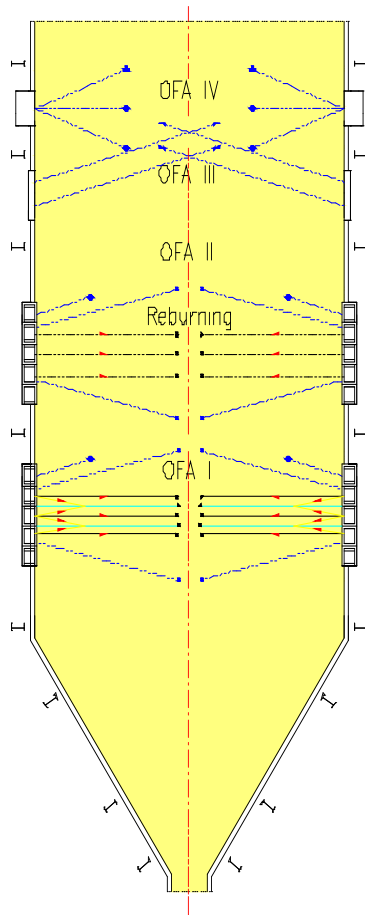
- vyšší teplota hoření (není výhodou)
- nedostatek kyslíku + vychlazování
→ vznik většího množství CO
- redukce NO pomocí CO, viz rovnice
- dodatečný vzduch → dohoří CO



Postupný přívod sekundárního paliva a spalovacího vzduchu

- kombinace předchozího případu
- podobný princip je prakticky zopakován
- přivedením dodatečného paliva dojde k vytvoření velkého množství CO
- dojde k další redukci NO_x pomocí CO
- přebytečný CO dooxiduje kyslíkem z dalšího dodatečného vzduchu zvaného OFA – over fire air
- sekundární palivo může být část základního paliva – chudá směs, z výhodou se také užívá ZP nebo ještě lépe VP (vysokopecní plyn)





Odstupňovaný přívod paliva

Zahuštěná (bohatá) směs uhelného prášku a vzduchu do kotle spodní řadou hořáků

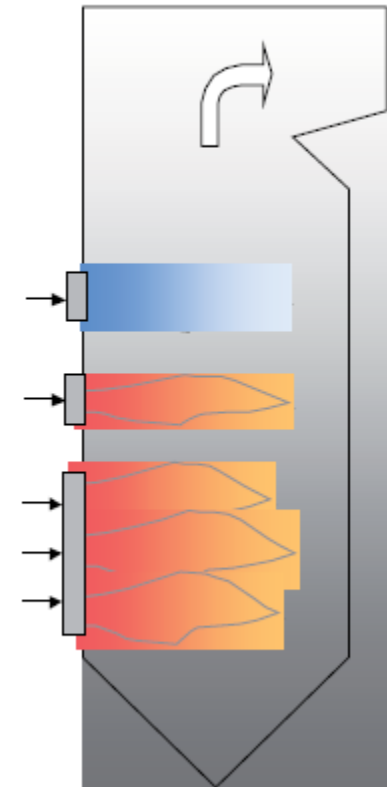
Chudá směs horními hořáky

Dohořivací trysky OFA

Dohořivací zóna

Redukční palivo
10 – 25 %

Základní palivo
75 – 90%



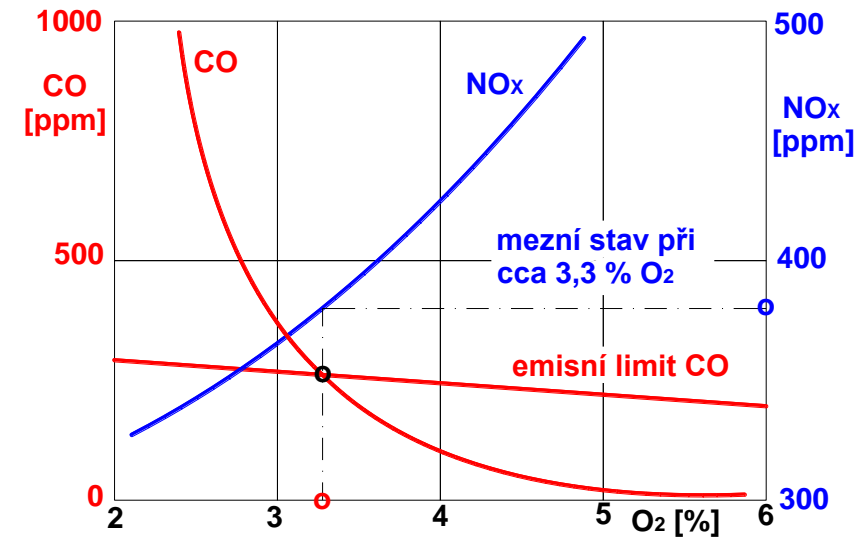
Přerozdělení prášku

- jemnější mletí v horních patrech
- prášek vyhoří i při menším přebytku
- nižší přebytek znamená nižší NO_x
- jemnost mletí má určitou hranici, kdy od určité jemnosti mletí nedochází k ovlivnění tvorby NO_x
- použitelné pouze u ČU – jeden mlýn = jedno patro
- u HU nelze – jeden mlýn = jeden roh (nesymetrie, nestabilita)

Vysvětleno dále.

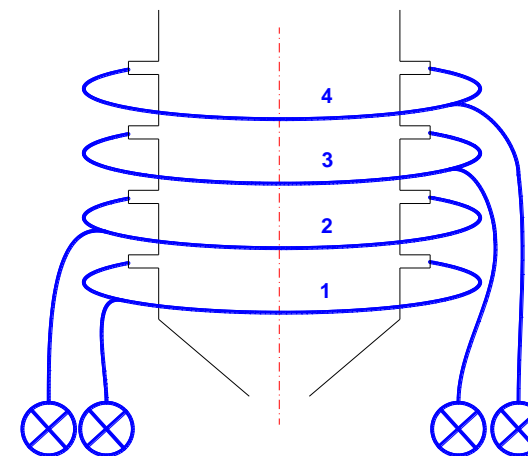
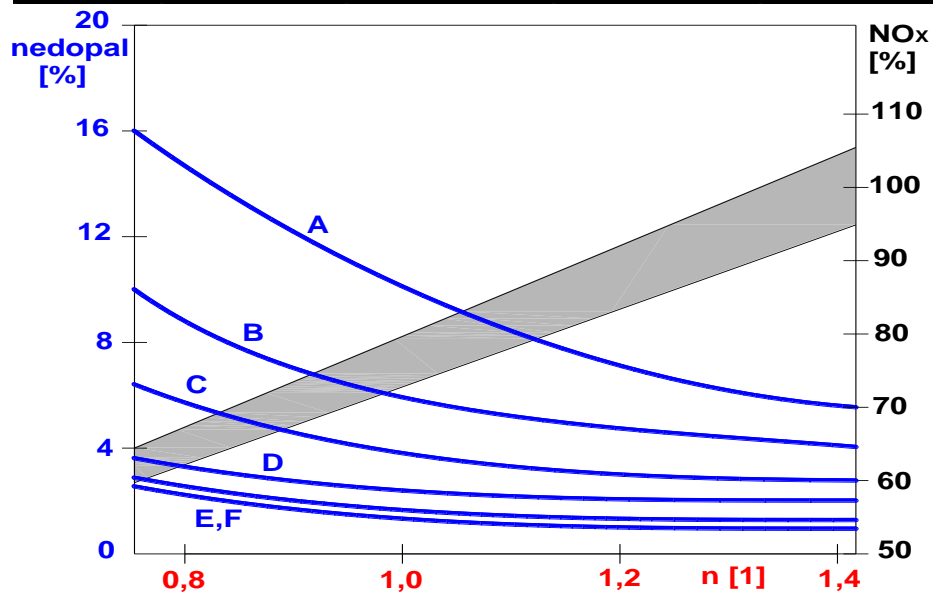
Snížení přebytku vzduchu (zásah do spalovacího procesu)

- větší vývin CO vlivem nedostatku kyslíku
 - opět dochází k redukci NO_x
 - snižovat můžeme pouze tolik, abychom splnili limit CO
 - při nižším přebytku se NO_x více redukuje, CO však již nedohoří
-
- podstechiometrický stav
 - nárůst teploty + red. atmosféra
 - vytváření nánosů
 - vyšší nedopal



Přerozdělení prášku

Frakce prášku R [% / μm]		Patro hořáku				Stav
		1	2	3	4	
Režim	A	30/6	30/6	30/6	30/6	stávající stav
	B	20/3,5	20/3,5	20/3,5	20/3,5	zlepšení - nižší NO _x i nedopal
	C	12/0,3	20/3,5	20/3,5	20/3,5	
	D	12/0,3	12/0,3	20/3,5	20/3,5	optimum
	E	12/0,3	12/0,3	12/0,3	20/3,5	nemá vliv + roste energie na mletí
	F	12/0,3	12/0,3	12/0,3	12/0,3	



Souhrn řešení pro snížení NO_x

Snížení maximální spalovací teploty

- snížení výhřevnosti paliva
- snížení teploty spalovacího vzduchu (kap. a pl. paliva)
- intenzifikace přenosu tepla (chlazení plamene)
- recirkulace spalin (pro kvalitní paliva, snižuje se účinnost)
- vyrovnání teplot po průřezu ohniště

Snížení koncentrace kyslíku

- recirkulace spalin (pro kvalitní paliva)
- snížení přebytku vzduchu
- postupný přívod spalovacího vzduchu
- postupný přívod paliva

Zkrácení doby setrvání v oblasti vysokých teplot

- zmenšení plamene – větší počet menších hořáků
- konstrukční změny hořáků
- zkrácení doby hoření

Ovlivnění průběhu zapálení

- změna jemnosti mletí
- přerozdělení prášku po výšce ohniště

Zpomalení míšení paliva se spalovacím vzduchem

- konstrukce hořáku
- nasměrování proudových hořáků v ohništi
- vertikální rozčlenění hořáků
- změna relativní rychlosti prim. směsi a sek. vzduchu

Kombinované spalování více druhů paliv

Možná řešení lze různě kombinovat, nese to však větší nároky na měřicí a regulační techniku a na odbornost obsluhy.

Pokud se primárními opatřeními nedosáhne potřebné hodnoty emisního limitu, je třeba NO_x odstranit za kotlem.

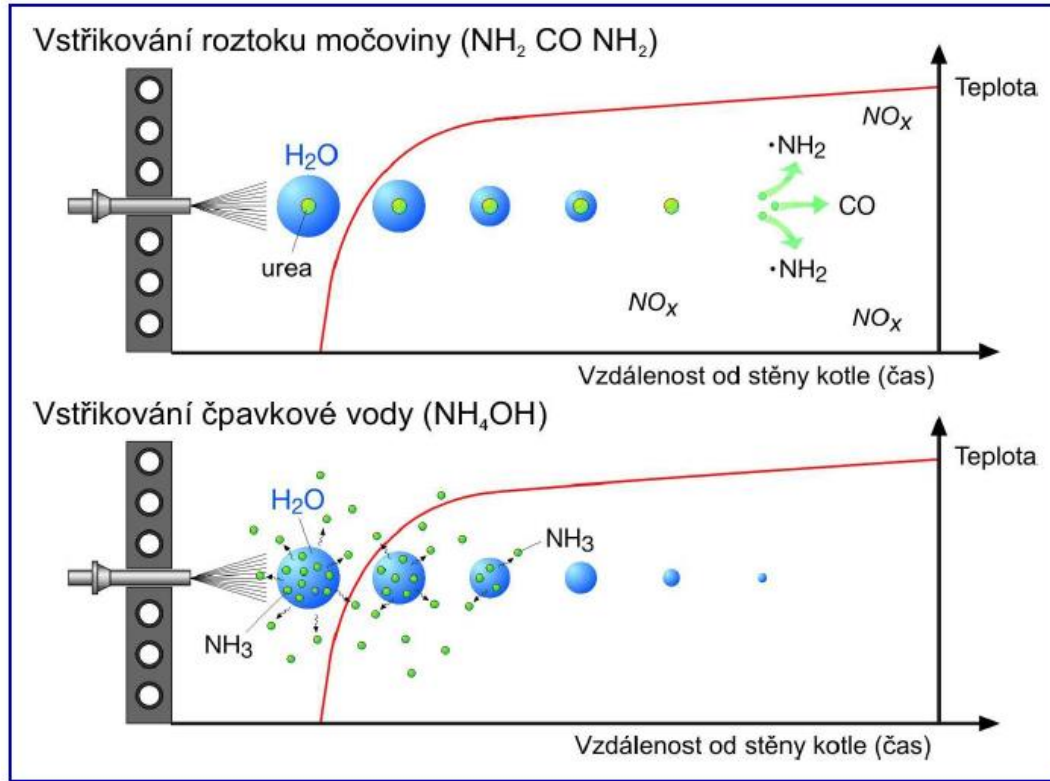
Sekundární opatření

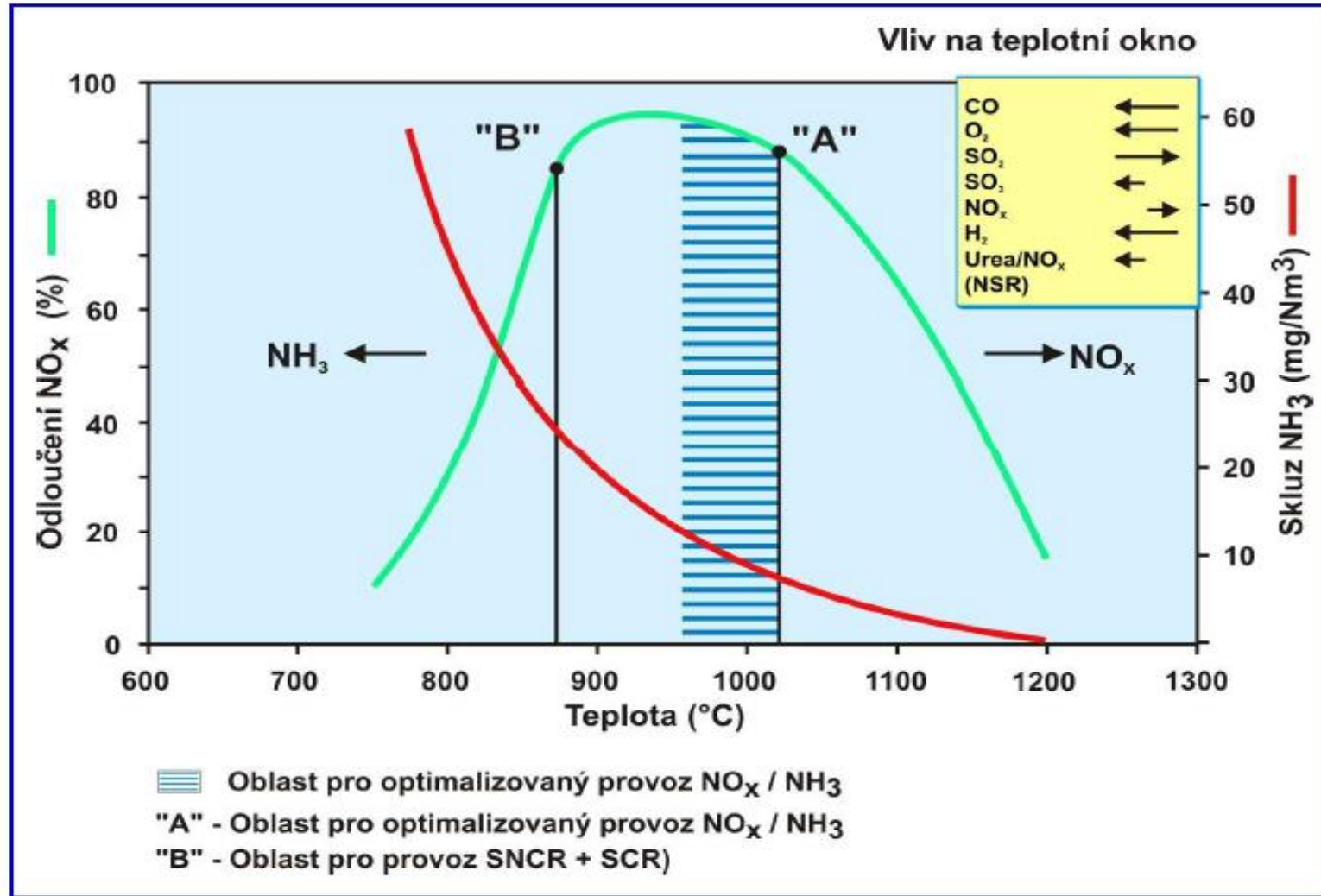
- Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)
- Selektivní katalytická redukce (SCR)
- Kombinace obou metod (SNCR + SCR)

Selektivní nekatalytická redukce - SNCR

- vstřík NH_3 nebo močoviny a nebo čpavku do spalin o určité teplotě
- NH_3 teploty 870 – 1050°C, poměr NH_3/NO_x – od 1 do 2
- močovina 950 – 1050°C
- nastříkuje se ve více místech v uvedené oblasti
- koncentrace látek ve vstříkovaném roztoku není konstantní

Je třeba dodržet emisní limity pro vstříkované látky (NH_3) tzv. čpavkový skluz.





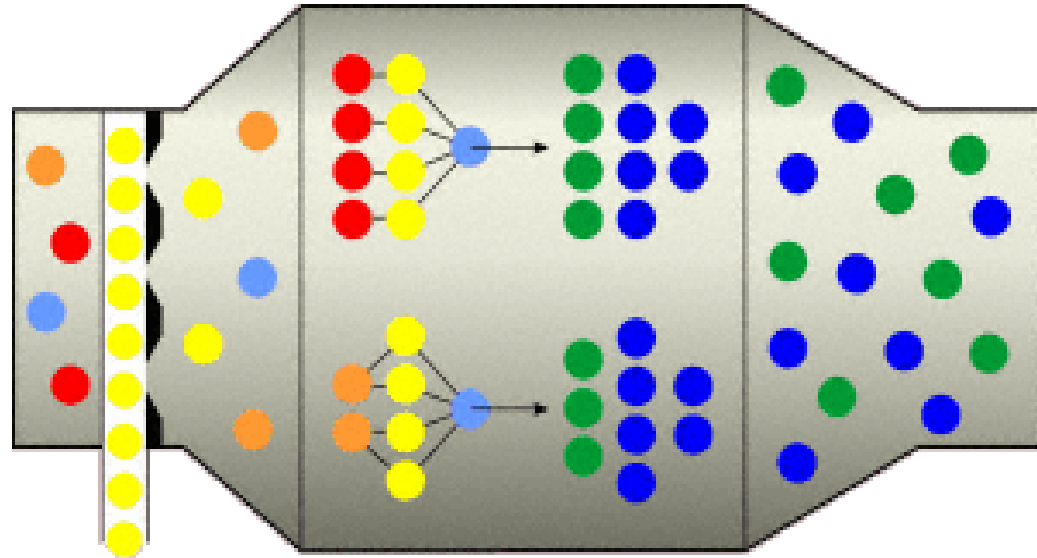
Selektivní katalytická redukce - SCR

vstřík NH_3 do spalin, NO_x pak reagují s amoniakem na vhodném katalyzátoru (nižší teploty, větší stupeň redukce)

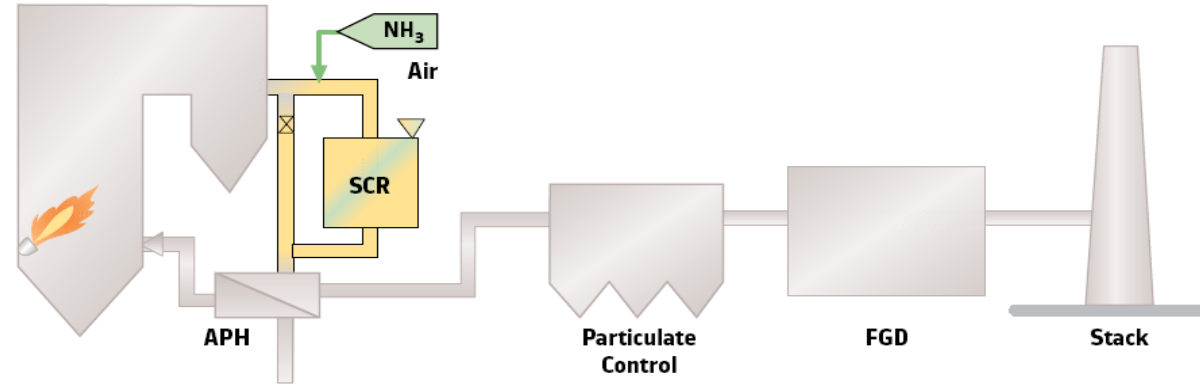
Katalyzátor



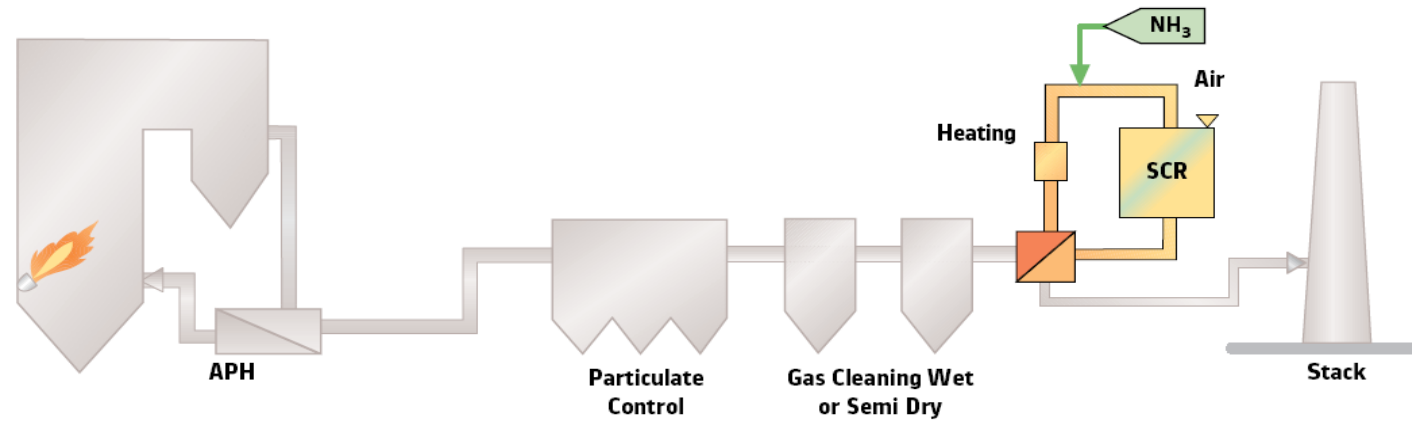
Zdroj: www.ces.cz



Zdroj: www.ces.cz



High Dust SCR



Low Dust SCR

OXID SIŘIČITÝ – SO₂

Vznik SO₂

Veškerá spalitelná síra shoří na SO₂, vedení spalovacího procesu na vznik oxidu siřičitého nemá vliv.

Minimalizace SO₂

Primární opatření

- málo účinné, nevyvinuté technologie
- třídění, flotace, magnetické a odstředivé třídění, koksování

Sekundární opatření

- mokrý a suchý procesy
- regenerační (složitější) a neregenerační metody

regenerační - aktivní látka se po reakci s oxidem siřičitým regeneruje a vrací zpět do procesu, oxid siřičitý se dále zpracovává

neregenerační - aktivní látka reaguje s SO_2 na inertní látku a zpět do procesu se nevrací

mokrý - SO_2 se zachycuje v kapalině nebo vodní suspenzi aktivní látky

polosuché - aktivní látka je ve formě vodní suspenze vstříkována do proudu horkých spalin, kapalina se poté odpaří a produkt reakce se zachycuje v tuhém stavu

suché - SO_2 reaguje s aktivní látkou v tuhém stavu

absorbent: CaO, CaOH, MgO, NH₃

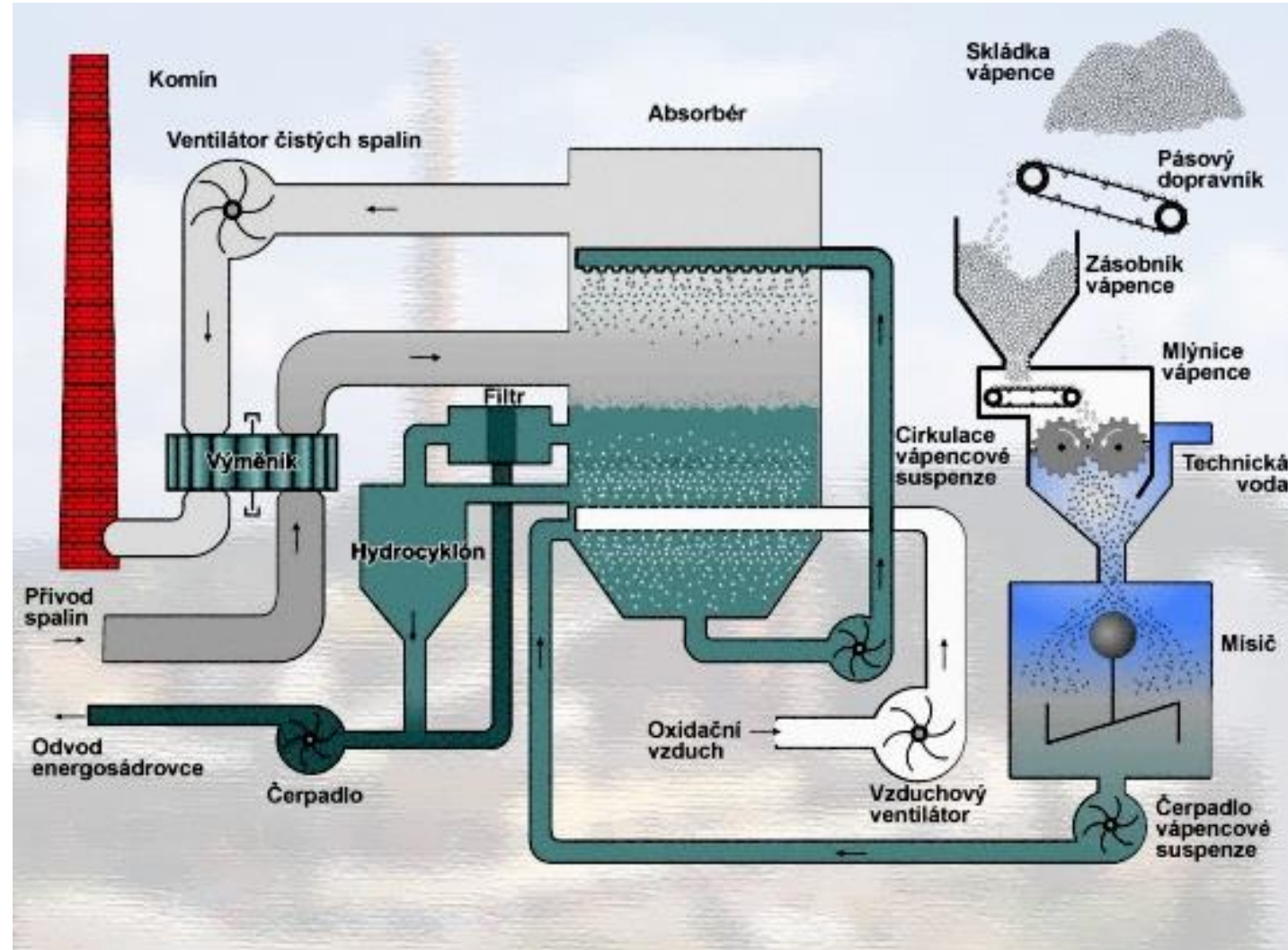
Aditivní odsiřování (použití do teplot 1200 °C)

Přidávání mletého vápence do paliva nebo přímo do ohniště.



- molární poměr Ca/S = 2:1, snížení emisí SO₂ o 30 – 40 %
- jemnost mletí Ca < 70 mm
- rozložení přívodu Ca po výšce spalovací komory SO₂ se
- sníží až o 50 %
- dávkování Ca(OH)₂ v poměru 2:1 snížení SO₂ až o 60 %
- zvýšení tuhých produktů z ohniště
- vyšší nároky na provoz odlučovačů

Schéma mokré vápencové vypírky



Tuhé částice

Vznik tuhých částic

Pro vznik tuhých částic je dominantní množství popelovin, jemnost mletí a druh použitého spalovacího zařízení – vedením spalovacího procesu se jejich množství nedá ovlivnit.

Minimalizace tuhých částic

Používají se různé druhy odlučovačů.

- mechanické, elektrostatické, tkaninové, mokré

Oxid uhelnatý – CO

- vysvětleno v kapitole NO_x

- je třeba promístit vzduch se spalinami při teplotách, kdy CO ještě hoří a má dostatek času vyhořet

Oxid uhličitý – CO₂

Vznik CO₂

Jeho vznik při spalování fosilních paliv je nevyhnutelný.

Minimalizace vzniku CO₂

- snížení spotřeby fosilních paliv
- použití fosilních paliv s nižším podílem uhlíku – ZP
- náhrada energie z fosilních zdrojů – biomasa, obnovitelné zdroje
- technologie s vyšší účinností transformace energie

Emisní faktor

Pro rychlé přibližné určení množství produkovaných emisí jednotlivými technologiemi slouží emisní faktory, viz tabulka. Jedná se pouze o orientační hodnoty.

Typ ohniště	Tuhé částice	SO ₂	CO	NO _x	C _x H _y
	emisní faktor v kg emisí na t spáleného uhlí				
Granulační	8,5 . A ^r	19 . S ^r	0,5	9,0	0,15
Výtavné	5,5 . A ^r	19 . S ^r	0,5	15,0	0,15
Cyklonové	1,5 . A ^r	19 . S ^r	0,5	27,5	0,15
Pásový rošt s pohazovačem	5,0 . A ^r	19 . S ^r	1,0	7,5	0,50
Pásový rošt HU	1,9 . A ^r	19 . S ^r	1,0	7,5	0,50
Pásový rošt ČU	1,7 . A ^r	19 . S ^r	1,0	7,5	0,50
Pevný rošt	1,0 . A ^r	19 . S ^r	45,0	1,5	10,00

Děkuji za pozornost