

Environmentální aspekty průmyslových činností (04b)

Technologie na ochranu čistoty ovzduší Denitrifikace spalin

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Hlavní zdroje NO_x v Evropě v roce 2000

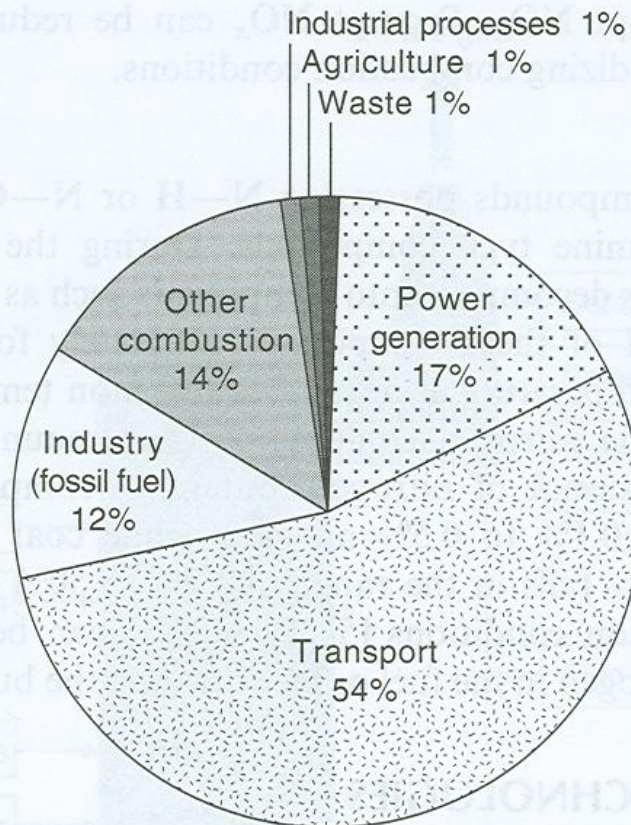


FIGURE 8.1 Major sources of NO_x in Europe in 2000. Adapted from B Guegle and M Ritter. *Annual European Community CLRTAP Emission Inventory 2000, Technical Report 91*, European Environment Agency, 2000, p. 28.

Snižování obsahu NO_x ve spalinách

Technická řešení opožděna proti SO_2

Mechanismus vzniku oxidů dusíku při spalovacím procesu

3 základní mechanismy:

- ↪ oxidace N ze spalovacího vzduchu za vysoké T – vysokoteplotní NO_x
- ↪ oxidace chemicky vázaného dusíku v palivu – palivové NO_x
- ↪ z chemicky vázaného dusíku radikálovými reakcemi na rozhraní plamene - promptní NO_x

Prvotně vzniká $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$

Pomalá reakce při nízkých koncentracích $\text{NO}_2 \sim 10 \% \text{NO}_x$

Mechanismus vzniku NO_x při spalovacím procesu

Vysokoteplotní – radikálové reakce

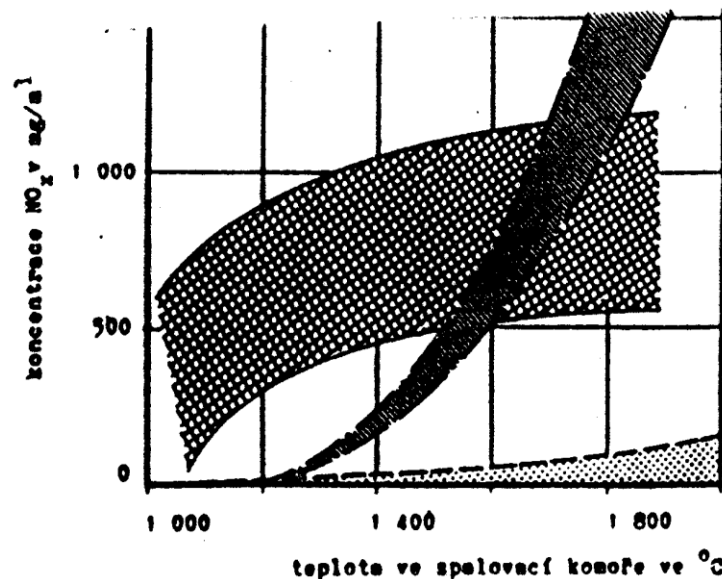
$\text{N} + \text{O}$ uvnitř spalovací zóny – tvorba radikálů je podmíněna vysokou $T = \text{funkce}(T, \text{koncentrace kyslíku, době zdržení v horké zóně})$

Palivové NO_x – oxidace dusíku

chemicky vázaného v palivu – oxidace není kvantitativní - % nezreagovaného N_2 v palivu – při spalování uhlí - 10-25 %

Promptní NO_x - určitá forma

palivových NO_x – okraj plamene - zanedbatelný podíl na celkovém NO_x



Obr.15. Tvorba jednotlivých typů NO_x při spalování uhlí

Spalování kapalných paliv:

vysokoteplotní – stejné jako u tuhých palivové – pouze u těžších frakcí (TTO, mazut)

Spalování plyných paliv – pouze vysokoteplotní

Snižování emisí NO_x úpravou spalovacího procesu

Primární opatření

Vychází z poznatků o mechanismech vzniku NO_x



Typ spalovacího zařízení, způsob jeho provozování.

Významnější a levnější než následná denitrifikace spalin
(sekundární opatření)

Častá kombinace primárních a sekundárních opatření

Snižování emisí NO_x úpravou spalovacího procesu

Typ topeniště

↪ konstrukce

↪ stav

Uhelné kotle (klesající emise NO_x):

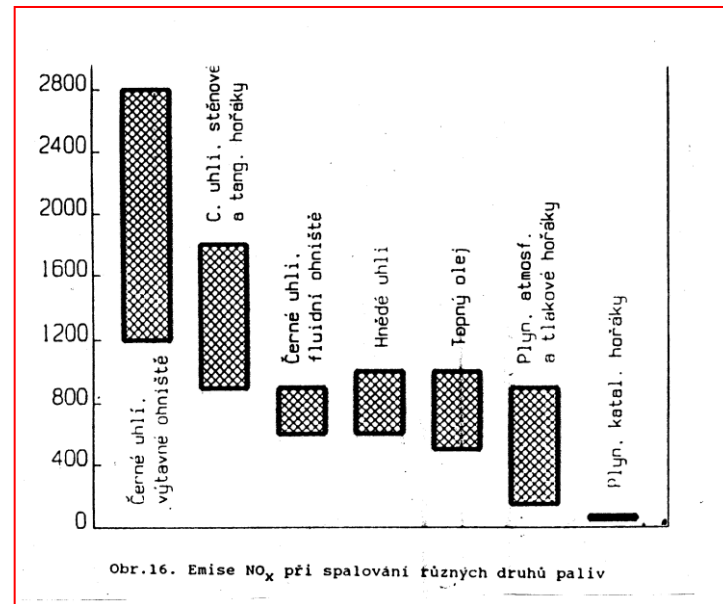
↪ výtavné ($1\,600 - 2\,800 \text{ mg.m}^{-3}$)

↪ se stěnovými hořáky ($1\,000 - 1\,700 \text{ mg.m}^{-3}$)

↪ s tangenciálními hořáky ($800 - 1\,200 \text{ mg.m}^{-3}$)

↪ fluidní (do 800 mg.m^{-3})

Rozhodující vliv – teplota hoření (nejvyšší výtavné) rychlost uvolnění tepla v zóně hoření



Snižování emisí NO_x úpravou spalovacího procesu

Spalování s nízkým množstvím přebytkem vzduchu

Snížením množství spalování vzduchu se dosáhne snížení teploty plamene

Nenáročný zásah, nevyžaduje žádné úpravy na zařízení

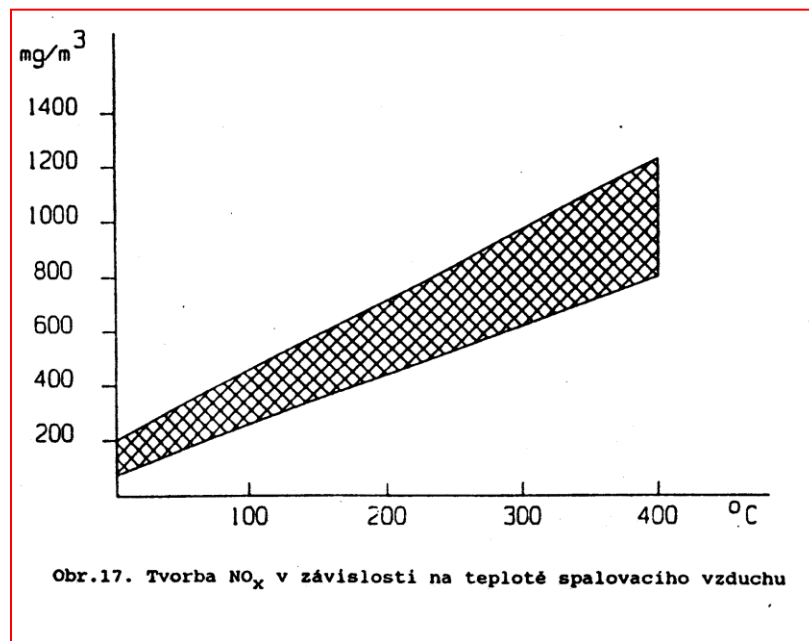
Nelze je použít u elektrárenských kotlů s optimalizovaným spalovacím poměrem

Efekt není příliš významný, nevyváží nevýhody

- ↪ tvorby sází
- ↪ koroze u redukční atmosféře
- ↪ zvýšená produkce CO
- ↪ ztráty nedopalem

Snížení předehřevu spalovacího vzduchu

Nenáročnost na technologické směny,
nízký efekt - snížení tepelné účinnosti, ztráty nedopalem problémy s hořením



Možnosti snižování tvorby NO_x

- ↪ Snižování teploty hoření
- ↪ Snižování lokální koncentrace O_2
- ↪ Snižování doby zdržení

Plynové hořáky:

- ↪ atmosférické
- ↪ tlakové

Možnosti snižování tvorby NO_x

Atmosférické hořáky:

Injekčním účinkem nasávají vzduch

Domácí spotřebiče a zařízení malého až středního výkonu (do cca 400 kW)

- ↪ jednoduchá konstrukce
- ↪ nezávisí na jiném zdroji energie
- ↪ velký regulační rozsah
- ↪ bezhlučný chod

Nevýhoda z hlediska emise NO_x – nestechiometrický typ plamene daný podstechiometrickým předmísením paliva

Větší doba zdržení \Rightarrow vyšší tvorba $\text{NO}_x \Rightarrow$ snížení T plamene – lepší předmísení

Možnosti snižování tvorby NO_x

Nestechiometrické spalování

Dávkování spalovacího vzduchu ve dvou úrovních

- 1) proběhne spalování za nedostatku vzduchu a tedy při nízké teplotě
- 2) zbytek paliva a zplodiny nedokonalého spalování se spálí v relativním přebytku vzduchu

Možnosti snižování tvorby NO_x

Princip hořáků na nízký obsah NO_x

Stávající zařízení:

- ↪ rozdělené funkce v původně shodných hořácích
- ↪ spodní řady pracují se sníženým spalovacím vzduchem
- ↪ horní řady přivádějí palivo s přebytkem vzduchu nebo pouze vzduch

Efektivnější možnost:

Zavedení sekundárního vzduchu zvláštními přívody do prostoru nad hořáky \Rightarrow snížení produkce NO_x až o 30%

Možnosti snižování tvorby NO_x

Recirkulace spalin

Odběr části spalin za ekonomizér a jejich zavedení zpět do topeniště, tím se dosáhne:

- ↪ snížení obsahu kyslíku
- ↪ snížení teploty

Nejúčinnější – míchání spalin do spalovacího vzduchu

Snížení účinnosti spalování

50% snížení emise NO_x

Hořáky na nízký obsah NO_x

Spalování pouze v plameni

Hořáky na plynná paliva

Stejná pravidla jako u tuhých paliv

Rozdílný charakter paliv

Obecně – při spalování plynných paliv je tvorba NO_x nižší než u tuhých a kapalných paliv - jednoduché vnášení paliva do spalovacího prostoru, přesné dávkování

↪ **Snížení teploty:** vkládání tyčí do plamene – vyzařováním tepla ochlazují plamen ⇒ plynové kotle snížení emisí NO_x až o 20-30%

↪ **Zvýšení předmísení** ⇒ snížení NO_x ⇒ nižší stabilita plamene a vyšší tvorba NO_x

Nový typ atmosférického hořáku se zvýšeným předmísením a s ventilátorem spalin ⇒ snížení tvorby NO_x až o 90%

Hořáky na nízký obsah NO_x

Tlakové hořáky

Energii potřebnou ke smíchání plynu s vzduchem získávají tlakem vzduchu – mechanické dmýchadlo

Předehřívání vzduchu \Rightarrow roste teplota plamene \Rightarrow tím i emise NO_x
- průmyslová zařízení \Rightarrow vysoká

Provozní teplota \Rightarrow nižší emise NO_x \Rightarrow nižší energetická účinnost

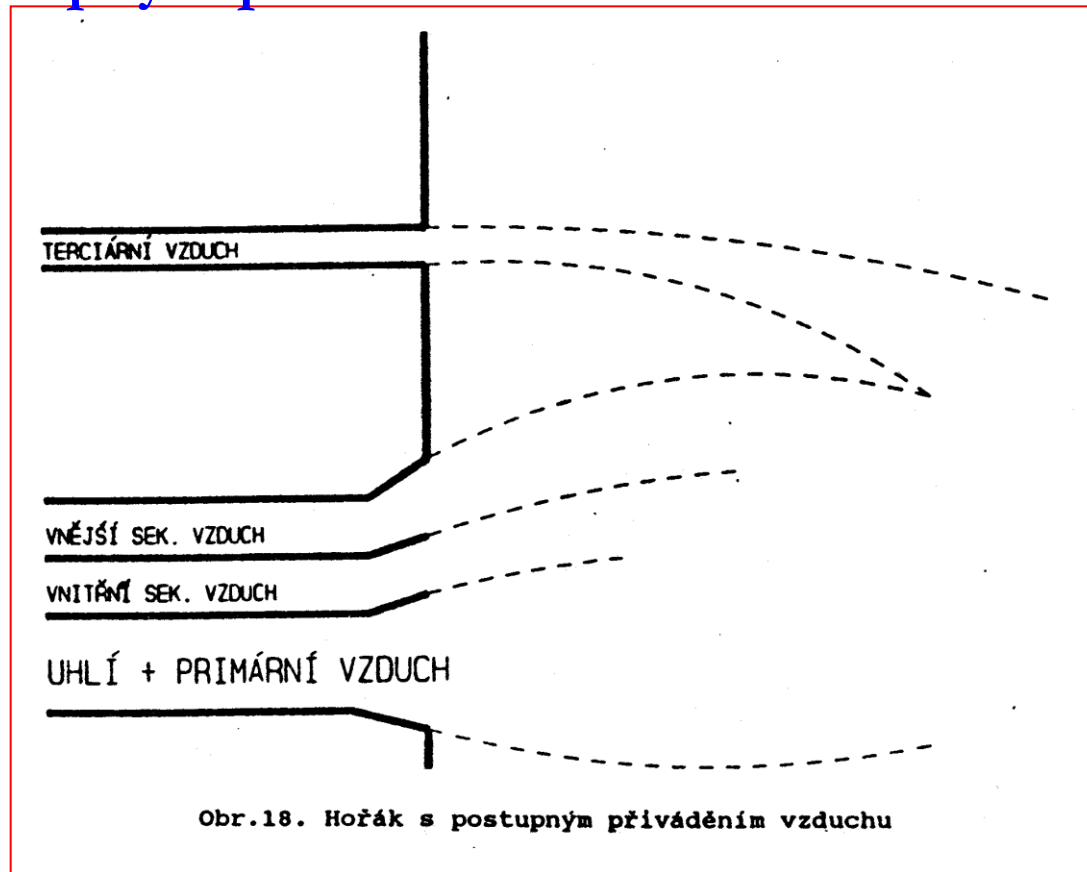
Technologická opatření:

- \Rightarrow vícestupňové spalování (o 90%)
- \Rightarrow recirkulace spalin (o 85%)
- \Rightarrow nastříkávání vody do plamene

Hořáky na nízký obsah NO_x

Hořáky na tuhá paliva

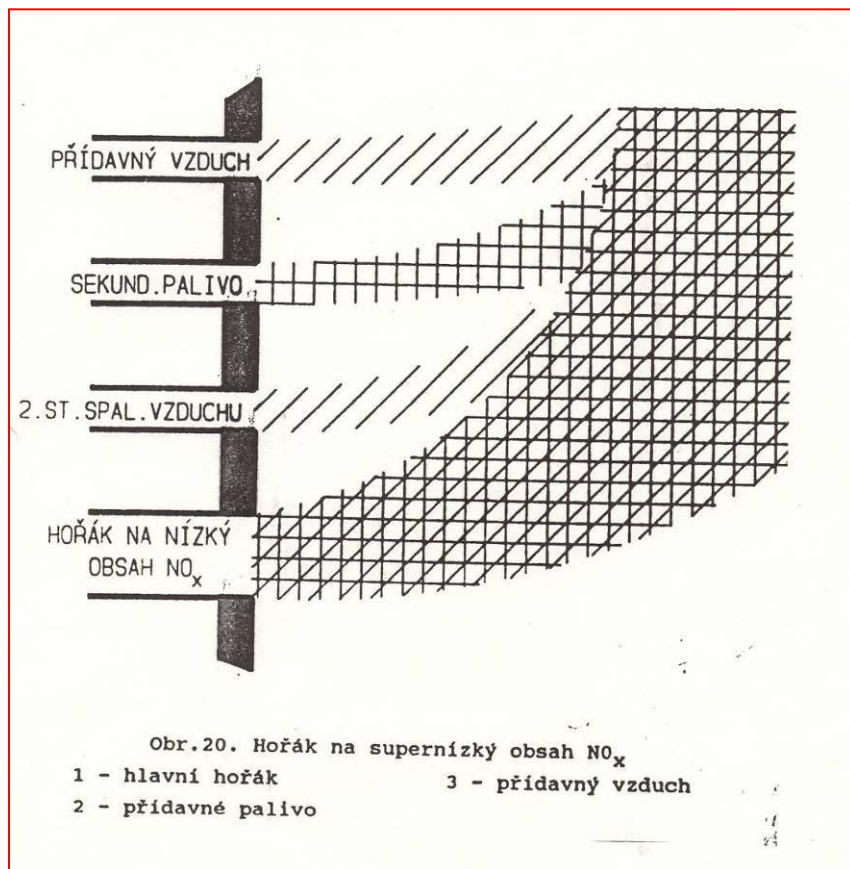
Hořák s postupným přiváděním vzduchu:



Hořáky na nízký obsah NO_x

Hořáky na tuhá paliva

Hořák na supernízký obsah NO_x :

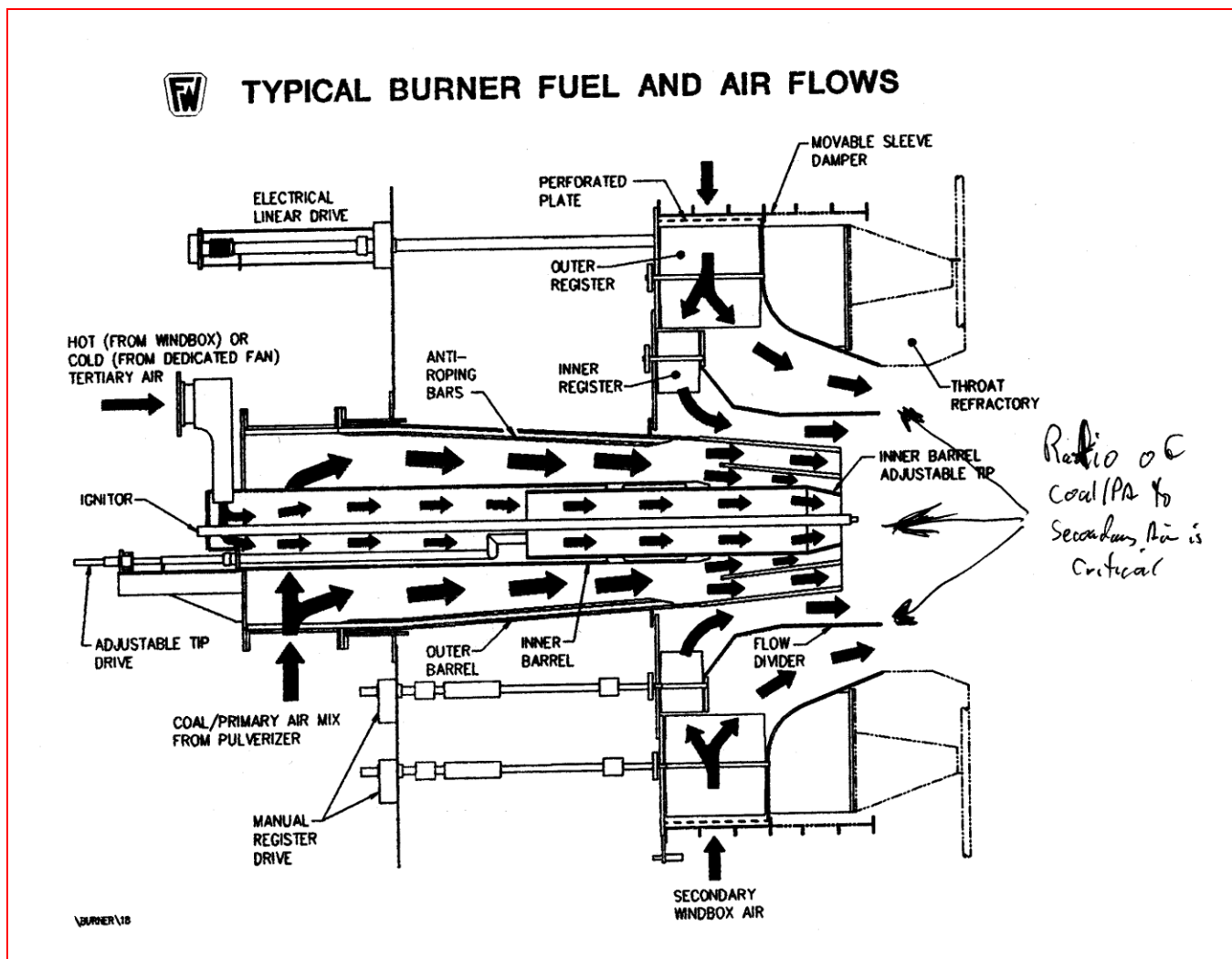


Dalších 30% \Rightarrow $< 200 \text{ mg NO}_x \cdot \text{m}^{-3}$

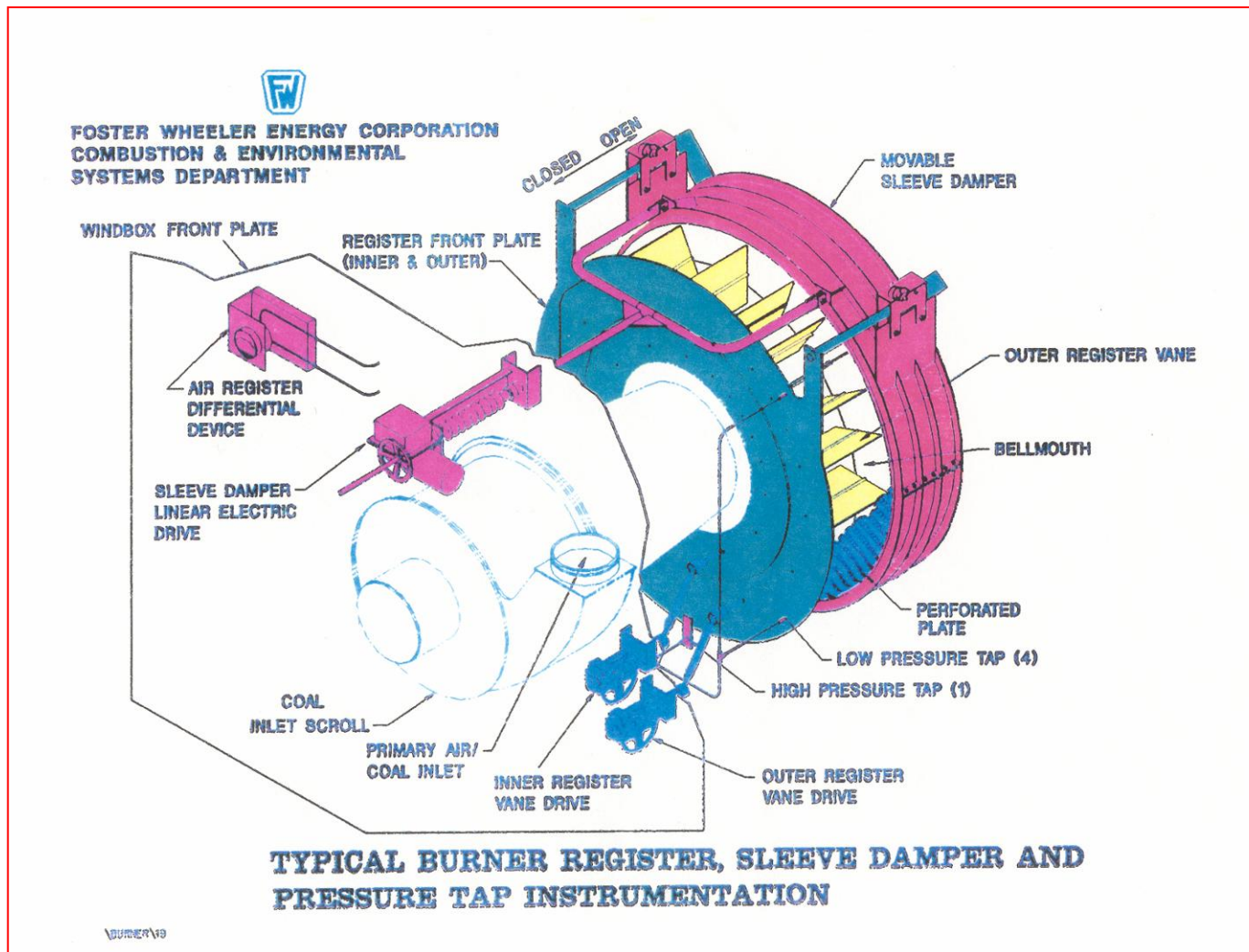
Odpadá nákladná denitrifikace
(pouze u nových jednotek)

Fluidní spalování – vícestupňové
postupné zavádění spalovacího
vzduchu a tlakové – srovnatelné
s hořáky na supernízký obsah
 NO_x

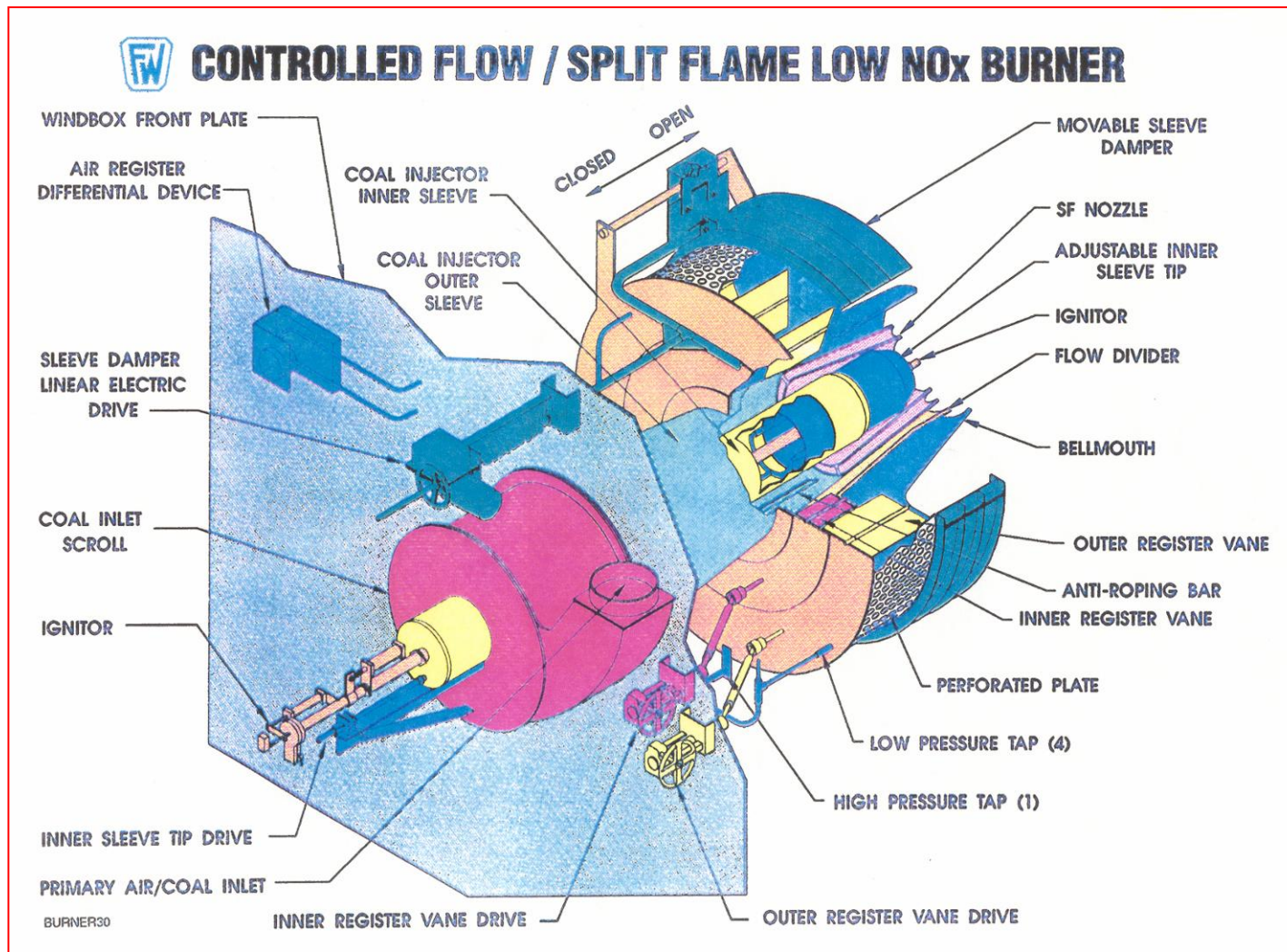
Hořáky na nízký obsah NO_x



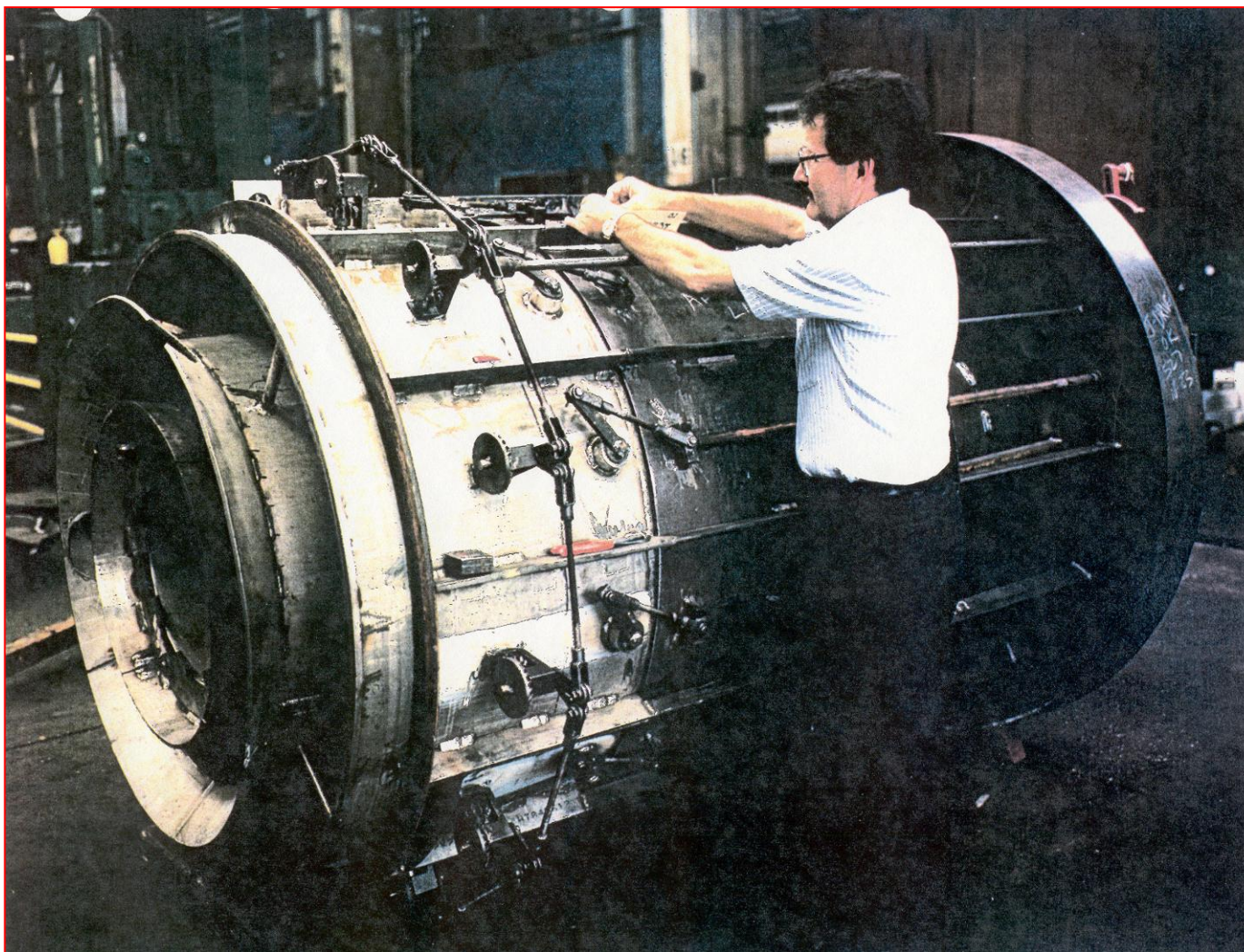
Hořáky na nízký obsah NO_x



Hořáky na nízký obsah NO_x



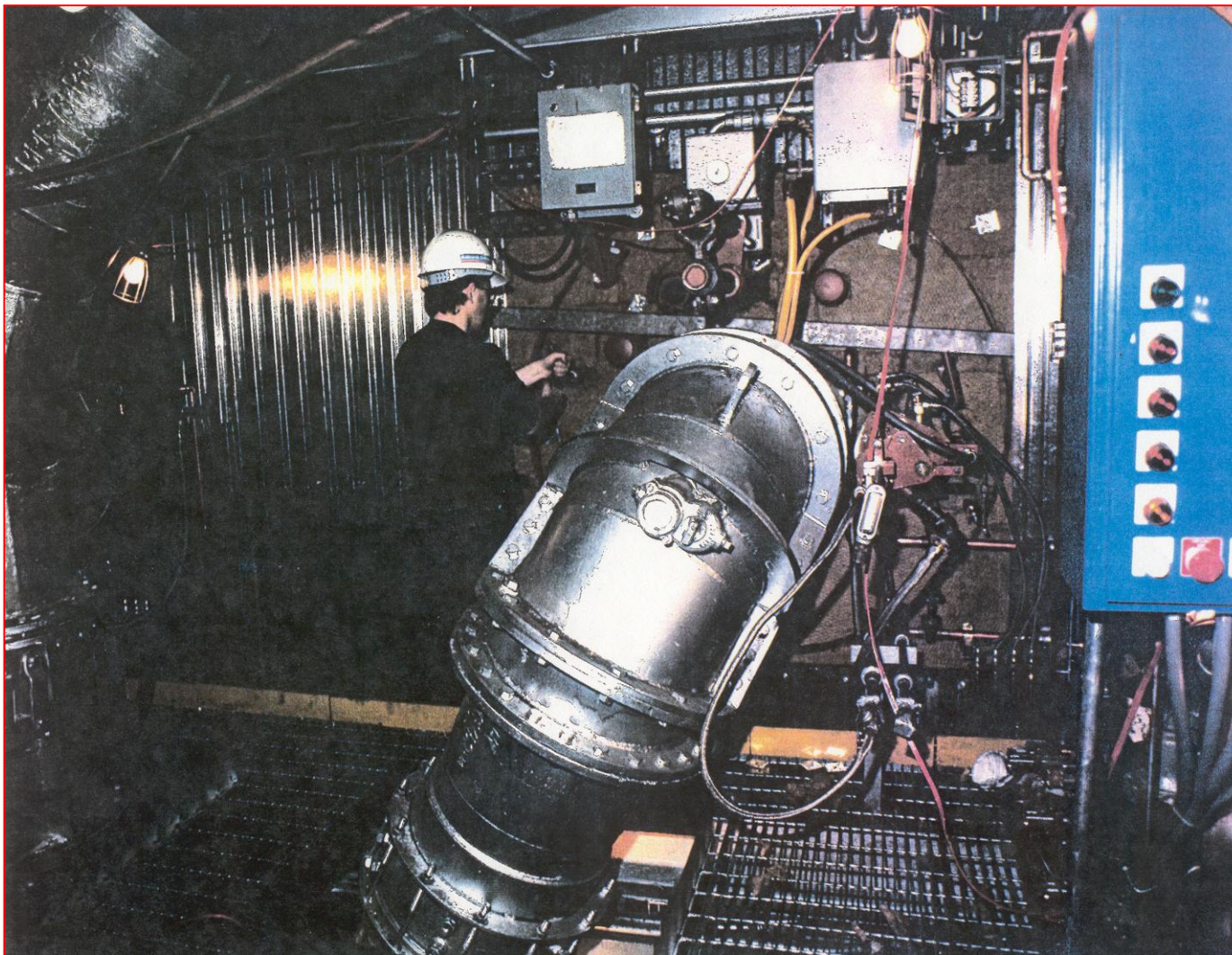
Hořáky na nízký obsah NO_x



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

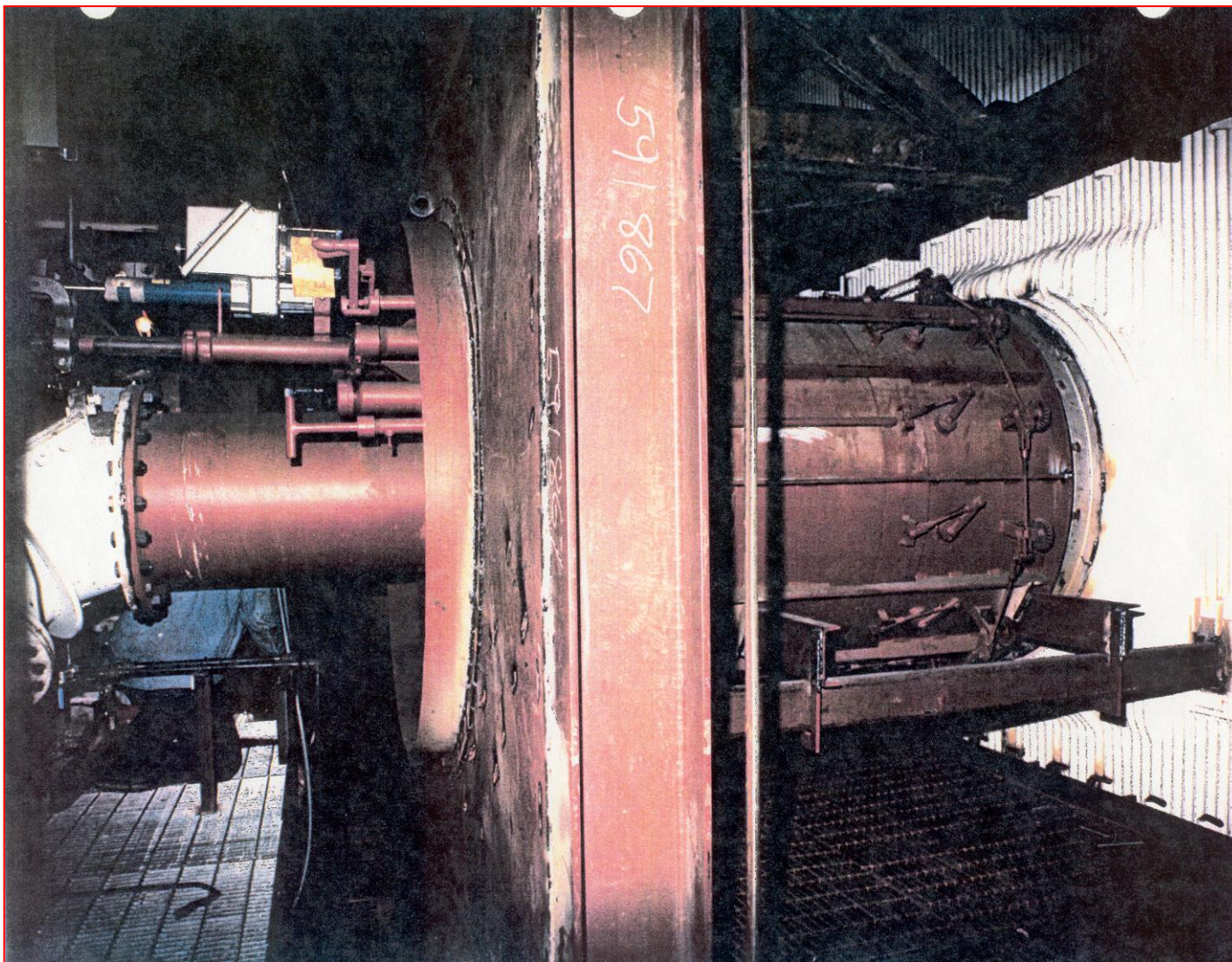
Hořáky na nízký obsah NO_x



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Hořáky na nízký obsah NO_x



Denitrifikační metody

Nejrozšířenější – selektivní katalytická redukce

Suché metody

Selektivní katalytická redukce (SKR) - princip:

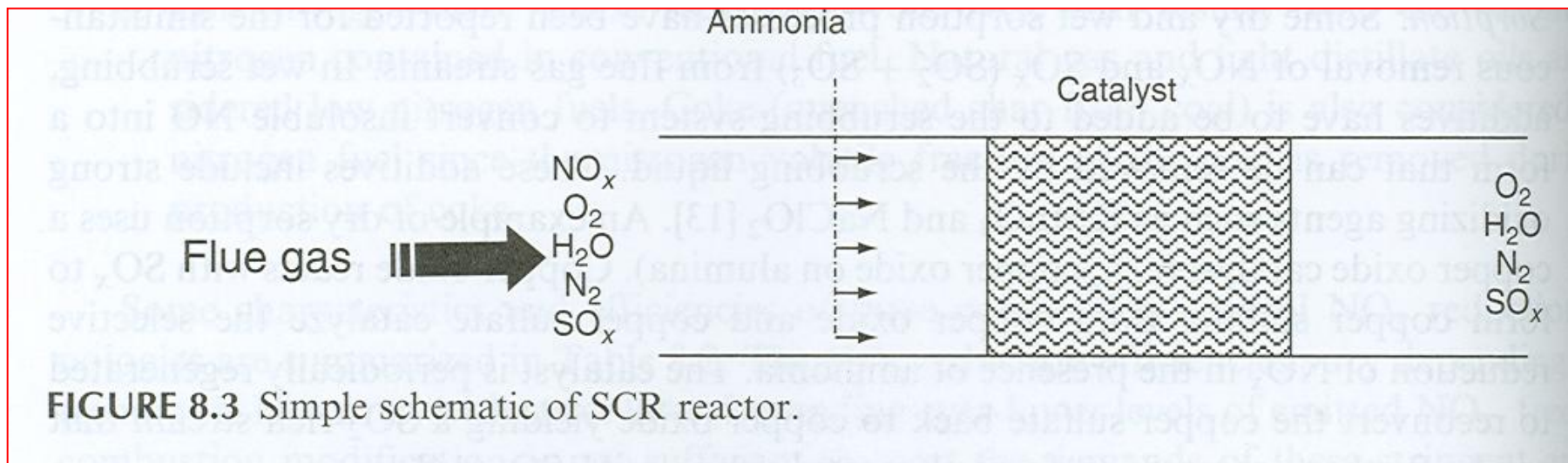
Reakce NO_x s NH_3 (g) – dávkování do spalin



$T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$, katalyzátor

Denitrifikační metody

Selektivní katalytická redukce



Denitrifikační metody

NH_3 – mírně nadstechiometrický



2 varianty :

- ↪ **vysokoteplotní** (300 – 450 °C) – před odprášením – A), - 7 A – B)
- ↪ **nízkoteplotní** (do 150° C) – C)

Denitrifikační metody

Katalytická redukce NO_x

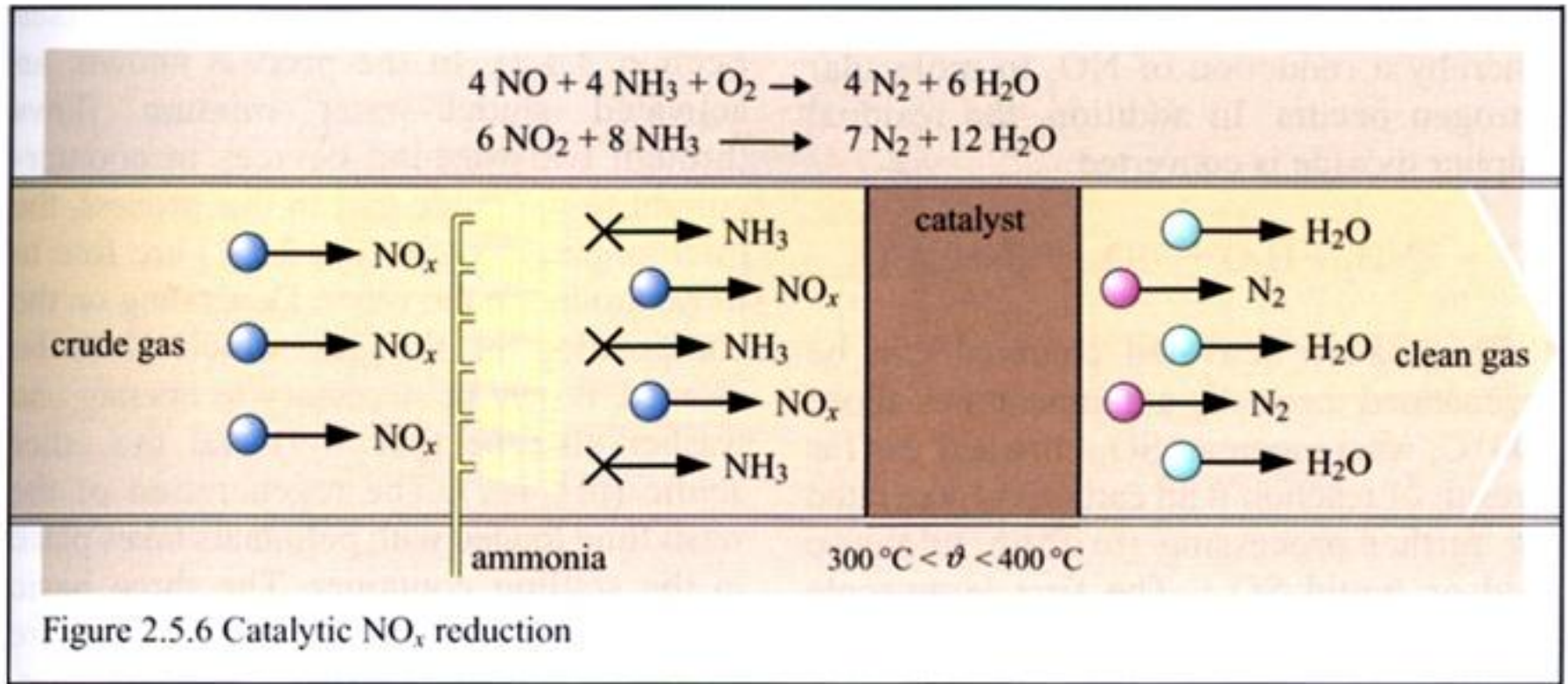
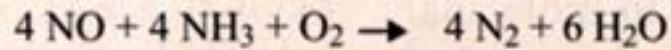
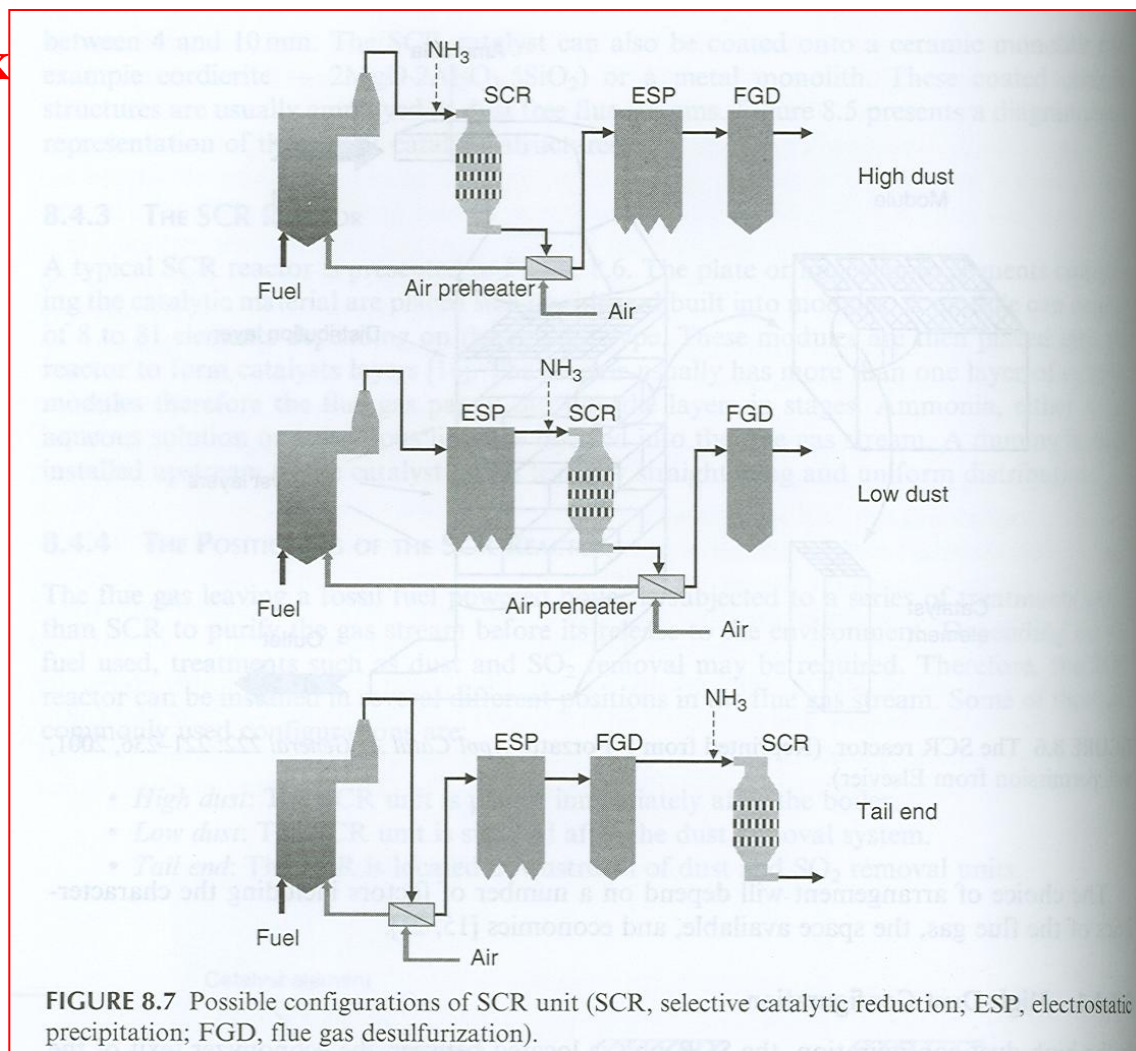


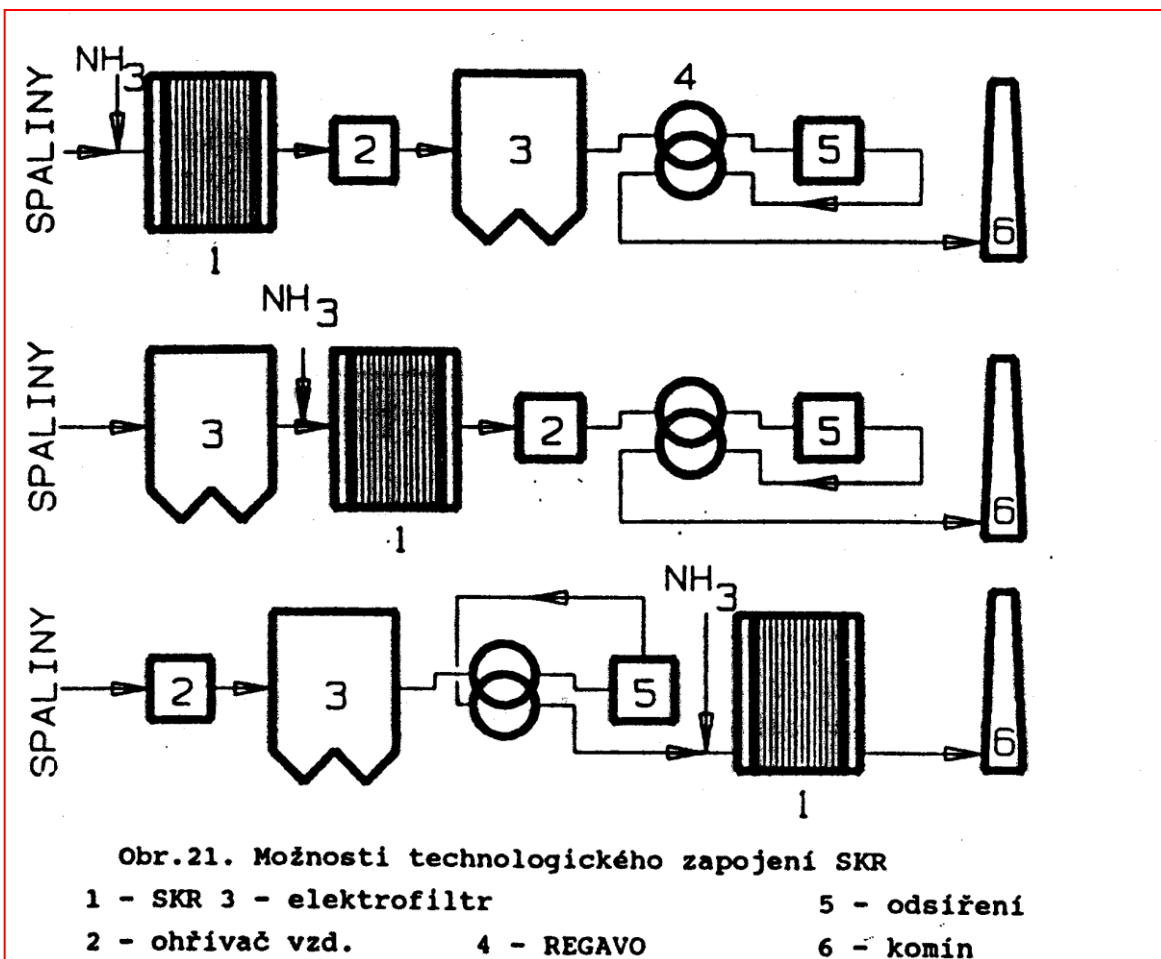
Figure 2.5.6 Catalytic NO_x reduction

Denitrifikační metody

Katalytická redukce NO_x



Denitrifikační metody



Katalyzátor:

Nosič: TiO_2 na keramické kostře (původně $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_2$ katalytický jed + V_2O_5)

Životnost:

Plyn – 5 – 7 let

Uhlí – 3

T optimum ~ 350° C

- nižší klesá účinnost

- vyšší – oxidace $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

Koroze \Rightarrow musí být trvale v provozu (300 °C)

Usazování NH_4HSO_4

Denitrifikační metody

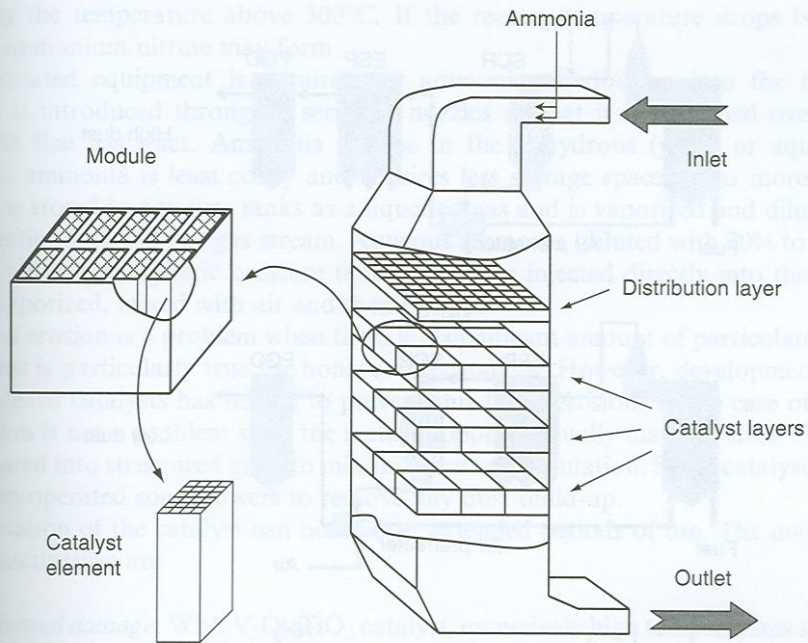


FIGURE 8.6 The SCR reactor. (Reprinted from P Forzatti. *Appl Catal A: General* 222: 22 with permission from Elsevier).

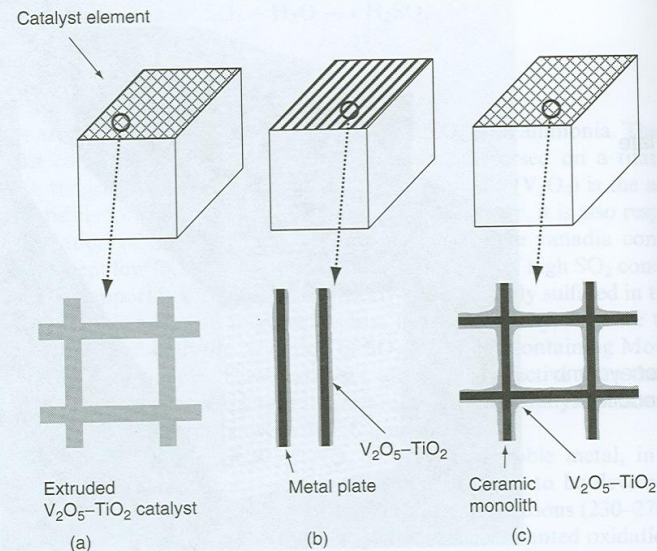
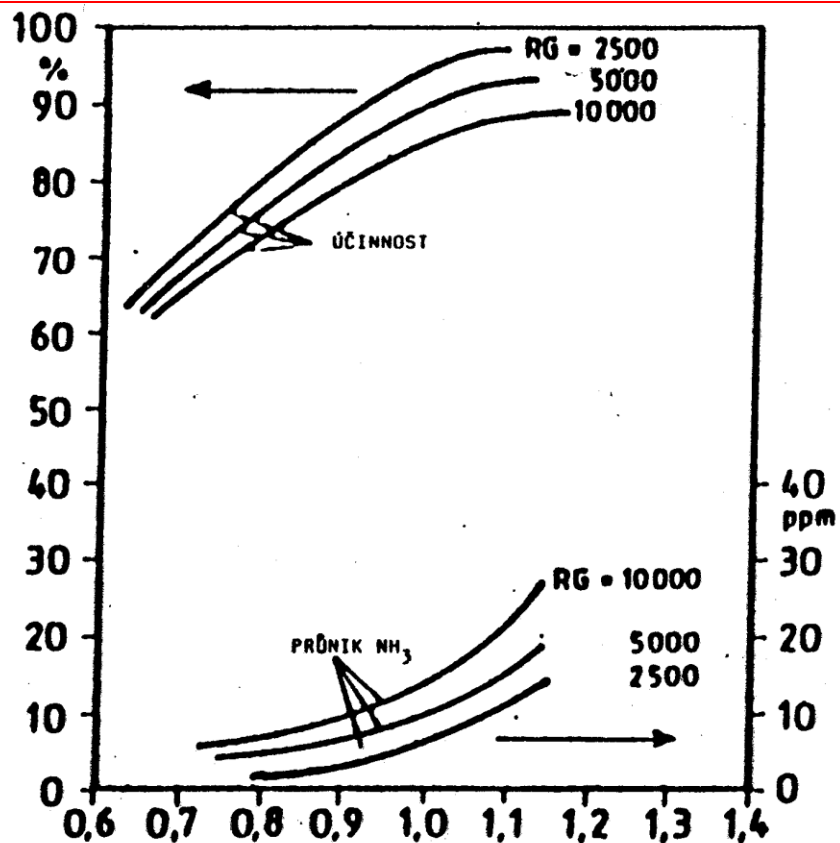


FIGURE 8.5 Various types of V_2O_5/TiO_2 catalytic structures. (a) Extruded V_2O_5/TiO_2 catalyst, (b) plate type catalyst, and (c) V_2O_5/TiO_2 coated onto a ceramic monolith.

Denitrifikační metody



Obr.22. Závislost účinnosti SKR a průniku nezreagovaného čpavku na poměru NH_3/NO_x

Denitrifikační metody

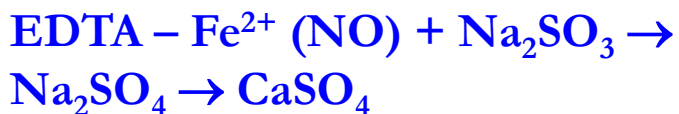
Mokrý metody

Denitrifikace SHL:

Tvorba komplexu:



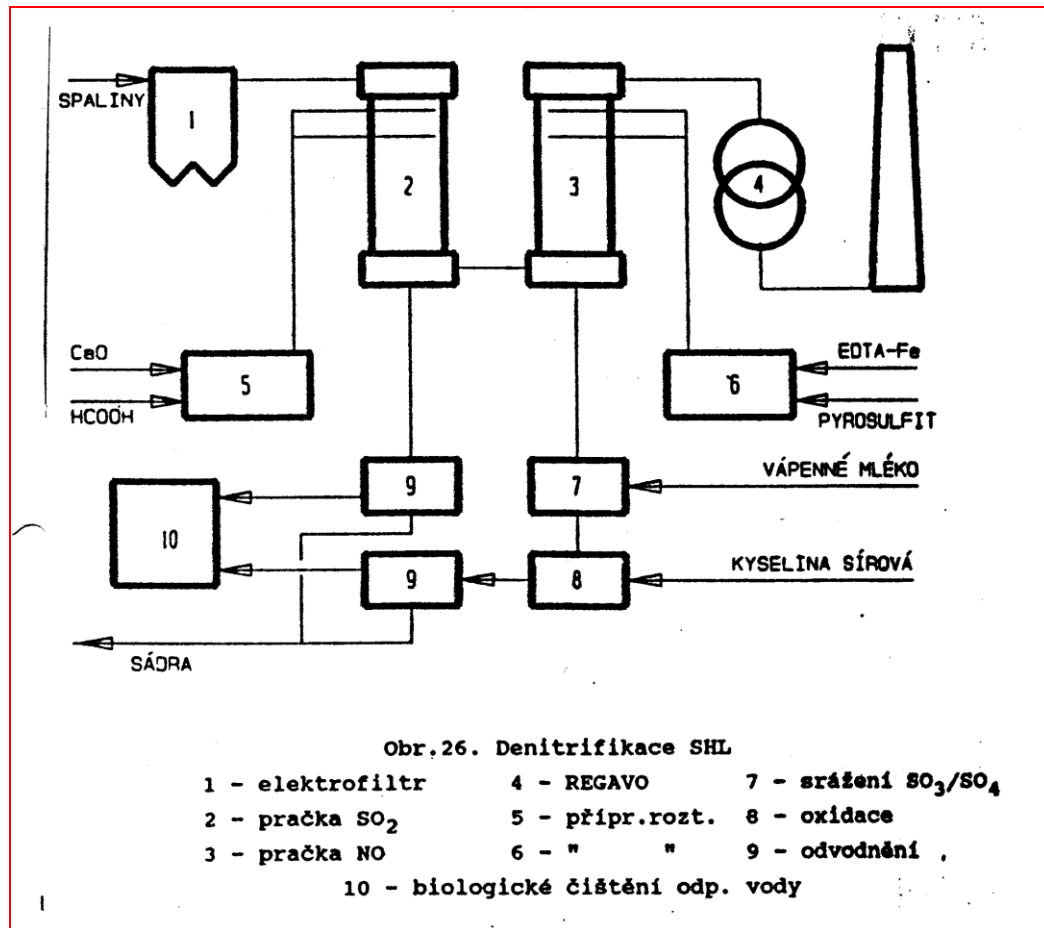
Nutná komplexace:



Různý charakter obou oxidů:

- ↪ NO - inert, nemá snahu přecházet do O
- ↪ NO₂ - reaktivní, ve vodě dobře rozpustný

NO ve spalinách převažuje ⇒
převod NO → NO₂ nebo
převod NO na komplexní soli



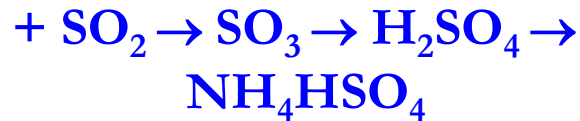
Denitrifikační metody

Redukce NO_x na aktivním koku

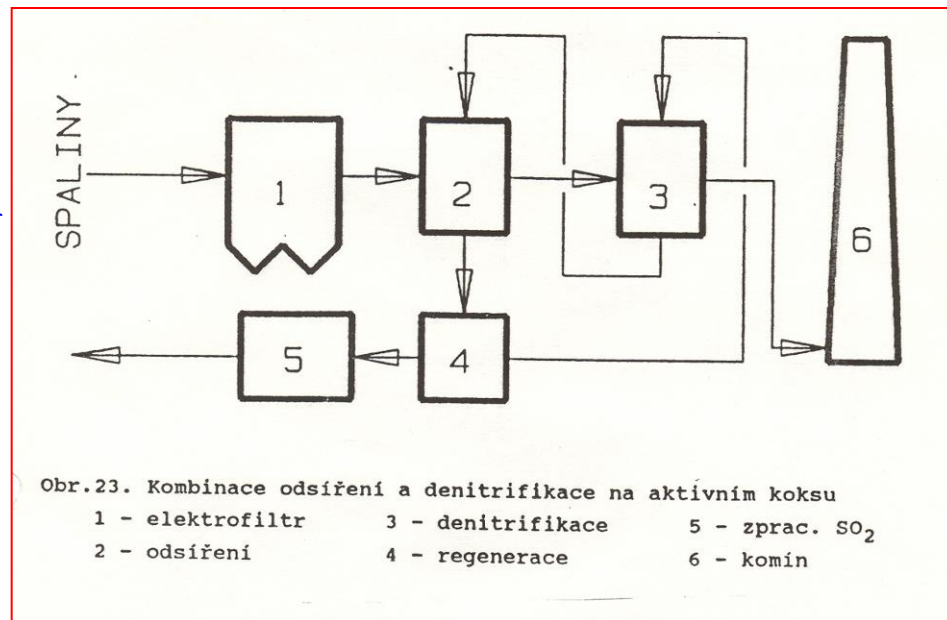
Pouze v kombinaci s odsířením

Nutnost odsíření (H₂SO₄, NH₄HSO₄ – deaktivace koku)

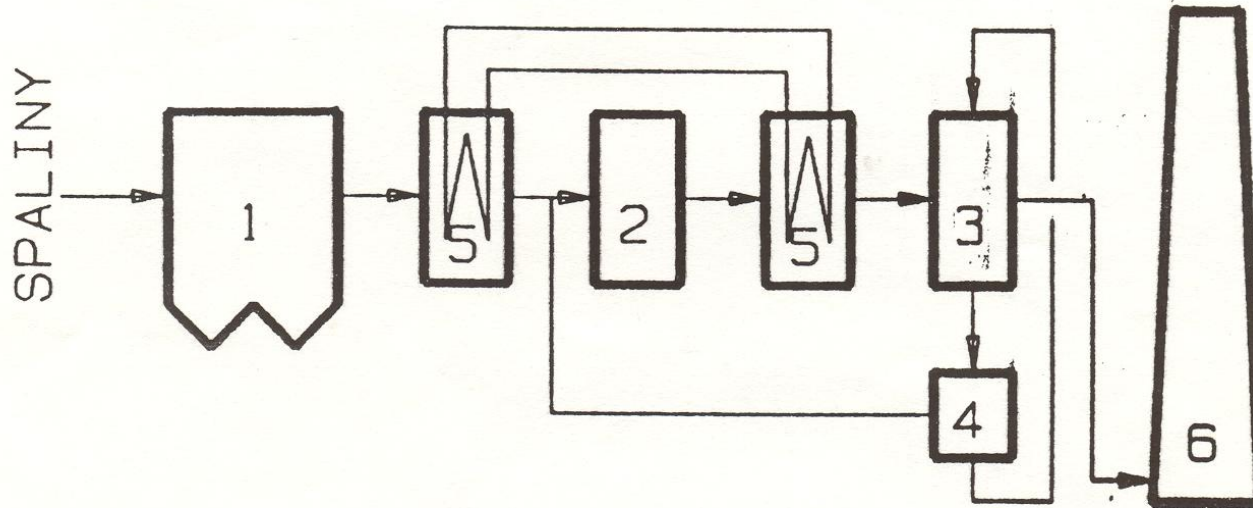
Koks z nízkotepebné karbonizace černého uhlí – 80 °C + NH₃ reakce jako u SKR



Poté tepelná regenerace



Denitrifikační metody



Obr.24. Kombinace mokrého odsíření a denitrifikace na aktivním koksu.

1 - elektrofiltr

2 - odsíření

3 - denitrifikace

4 - regenerace

5 - ECOGAVO

6 - komín

Problematická ekonomika

Výhoda – snadná regenerace koksu

Denitrifikační metody

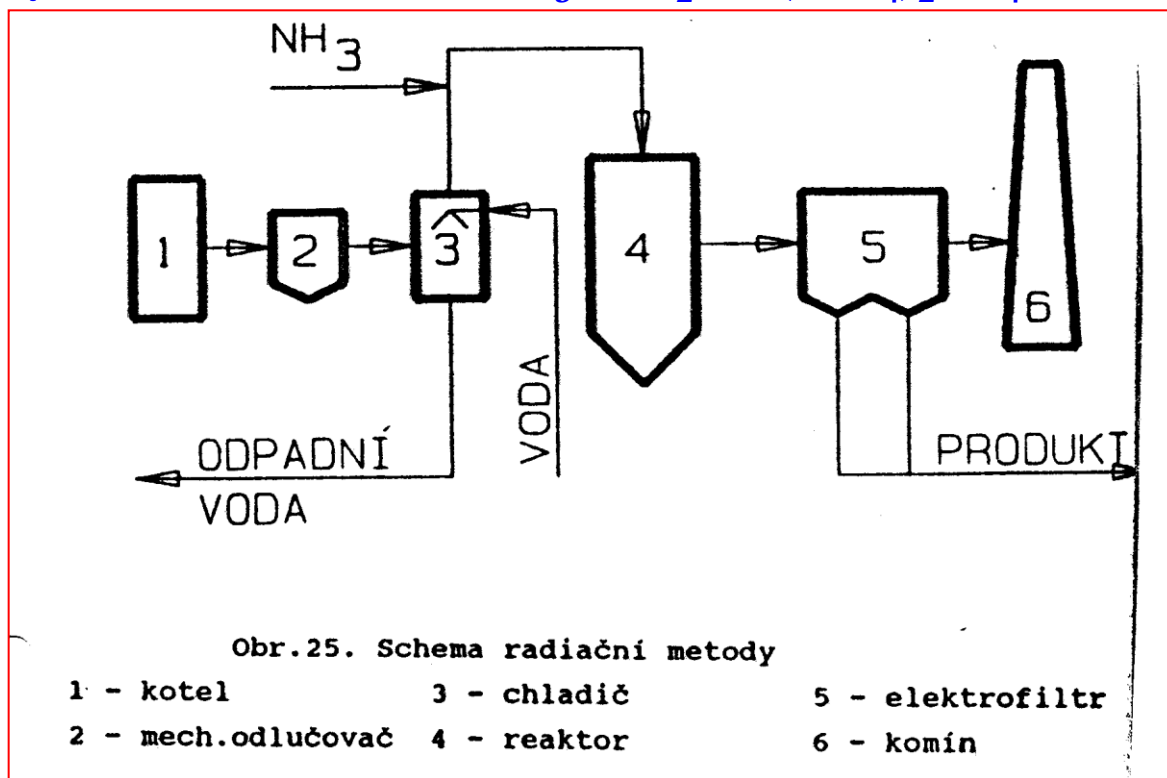
Radiační metoda

Suchý proces odstraňování $\text{SO}_2 + \text{NO}_x \Rightarrow$ místo katalyzátoru – působení urychlených neutronů

Ozářením spalin \Rightarrow radikály \Rightarrow rekombinace s $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$

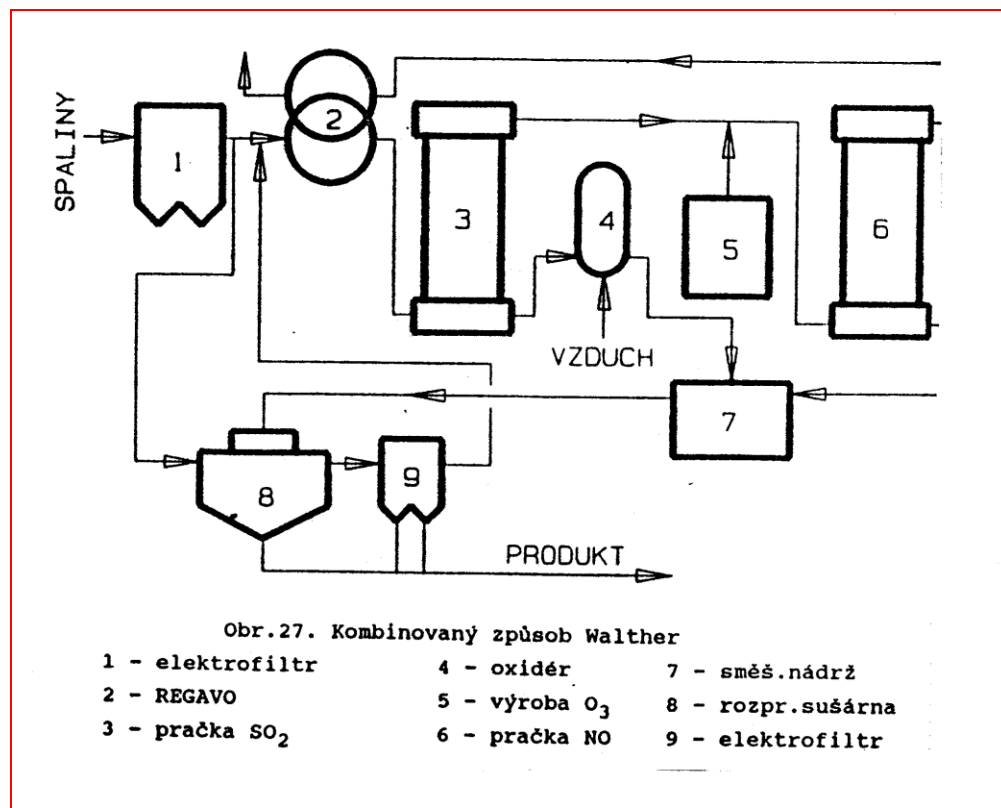
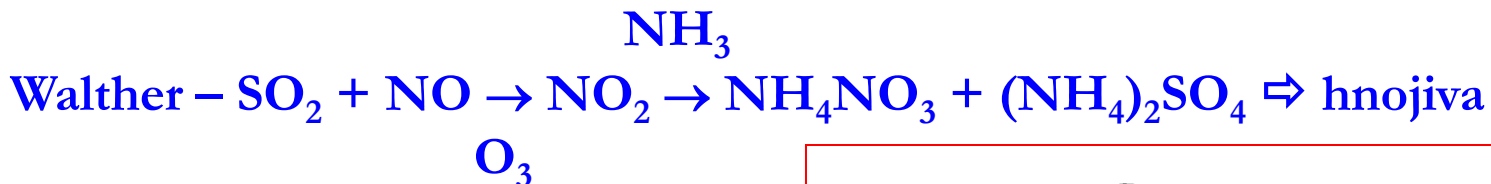
\Rightarrow 95% SO_2
 \Rightarrow 80% NO_x

Vysoká energetická náročnost – 3% výkonu kotle (SKR - 2 - 2,3%)



Denitrifikační metody

Kombinovaný způsob Walther



Proces současné desulfurace a denitrifikace

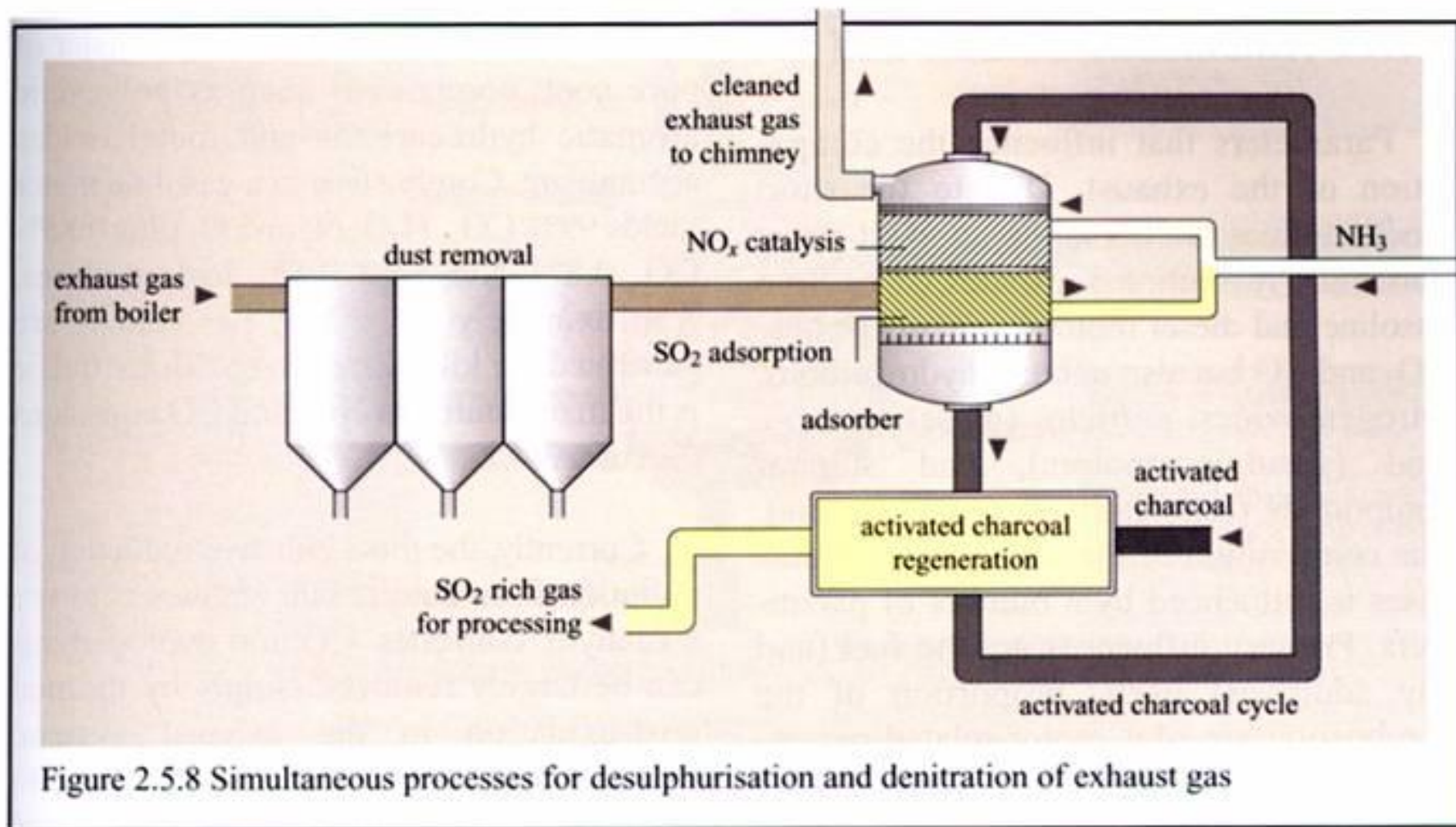
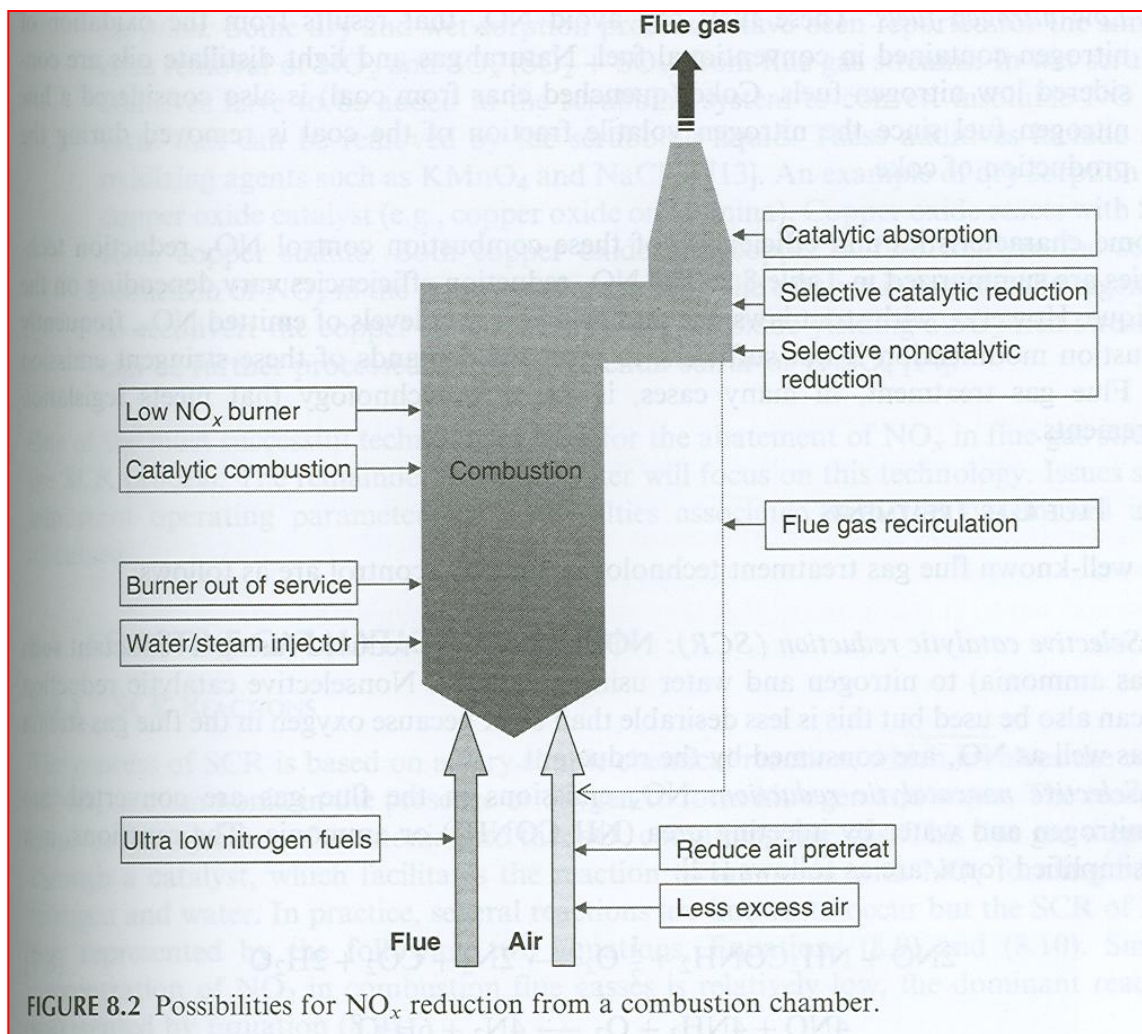


Figure 2.5.8 Simultaneous processes for desulphurisation and denitration of exhaust gas

Možnosti pro redukci NO_x ve spalovací komoře





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**