

# C6890 Technologie ochrany prostředí

## 4. Technologie čištění spalin

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>

# Sylabus přednášky

Č	Název přednášky	Obsah přednášky	
3	Technologie čištění spalin II.	Technologie čištění spalin – odsiřování, denitrifikace, odlučování tuhých částic, úprava paliv.  Moderní trendy.	IH 25.10.

# Těžba uhlí v Československu

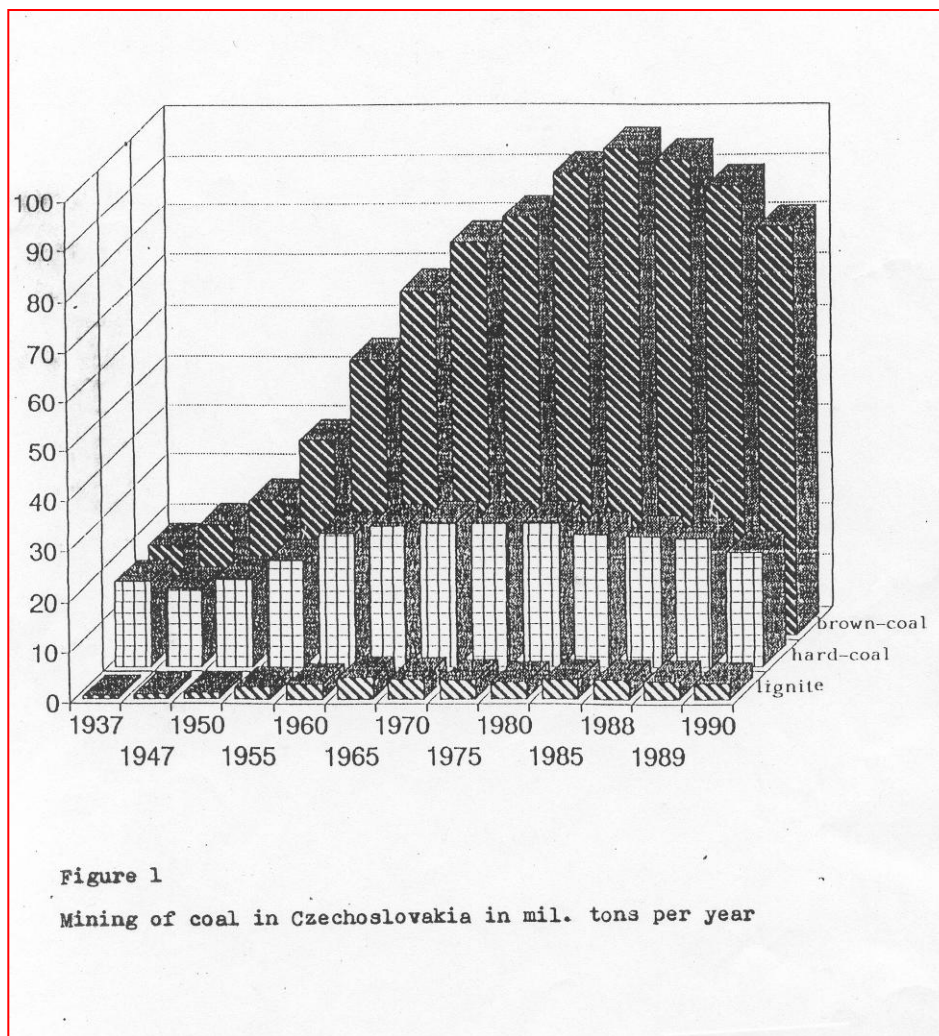


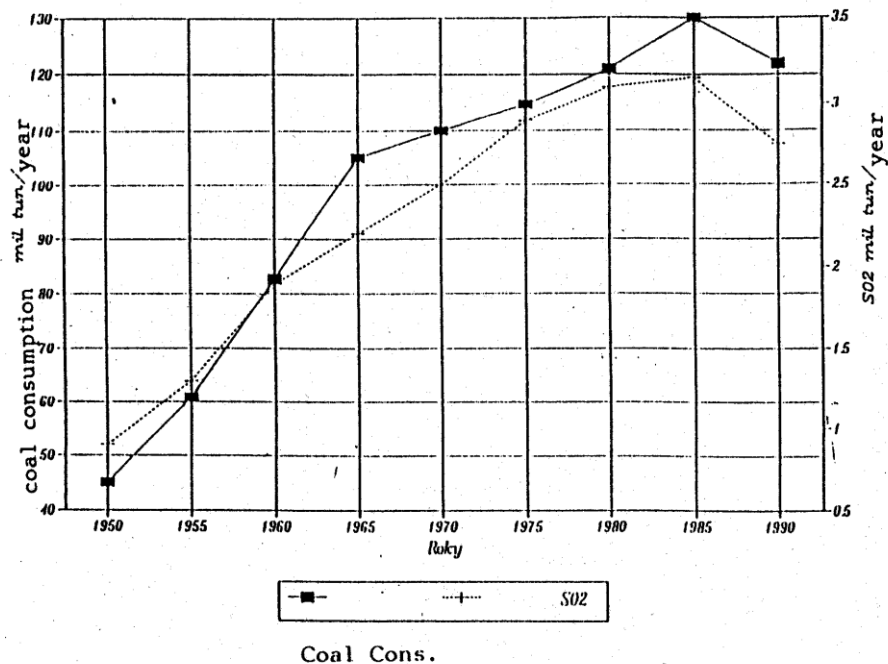
Figure 1

Mining of coal in Czechoslovakia in mil. tons per year

# Emise SO<sub>2</sub> v Československu

Figure 2

GROWTH of SO<sub>2</sub> EMISSIONS in CSFR through 1950-1990



# Procesy desulfurace a denitrifikace

## Objemy zpracovávaných plynů:

- ↪ Spaliny z jednotky 200 MW –  $V \sim 1 - 1,2 \text{ mil. m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  plynu,  $T \sim 130 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$
- ↪ Vysoká vlhkost
- ↪ Značný obsah tuhých příměsí
- ↪ Vysoká korozivost spalin ( $\text{SO}_2, \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$  (80%))

# Procesy desulfurace a denitrifikace

Nízká koncentrace odstraňované složky:

**Problémy s účinností:**

↪  $\text{SO}_2$  – 0,1' % obj.

↪  $\text{NO}_x$  - 100' – 1 000' ppm

↪ (s) - 10' – 100'  $\text{g.m}^{-3}$  (před odlučovačem – 10' - 100'  $\text{mg.m}^{-3}$ )

# Procesy desulfurace a denitrifikace

## Základní charakteristika:

- ↪ extrémní rozměry, V
- ↪ vysoké nároky na korozní odolnost všech komponent
- ↪ vysoké pořizovací i provozní náklady
- ↪ technologie ekonomicky ztrátová (zvýšení ceny energie)

# Proce

# ikace

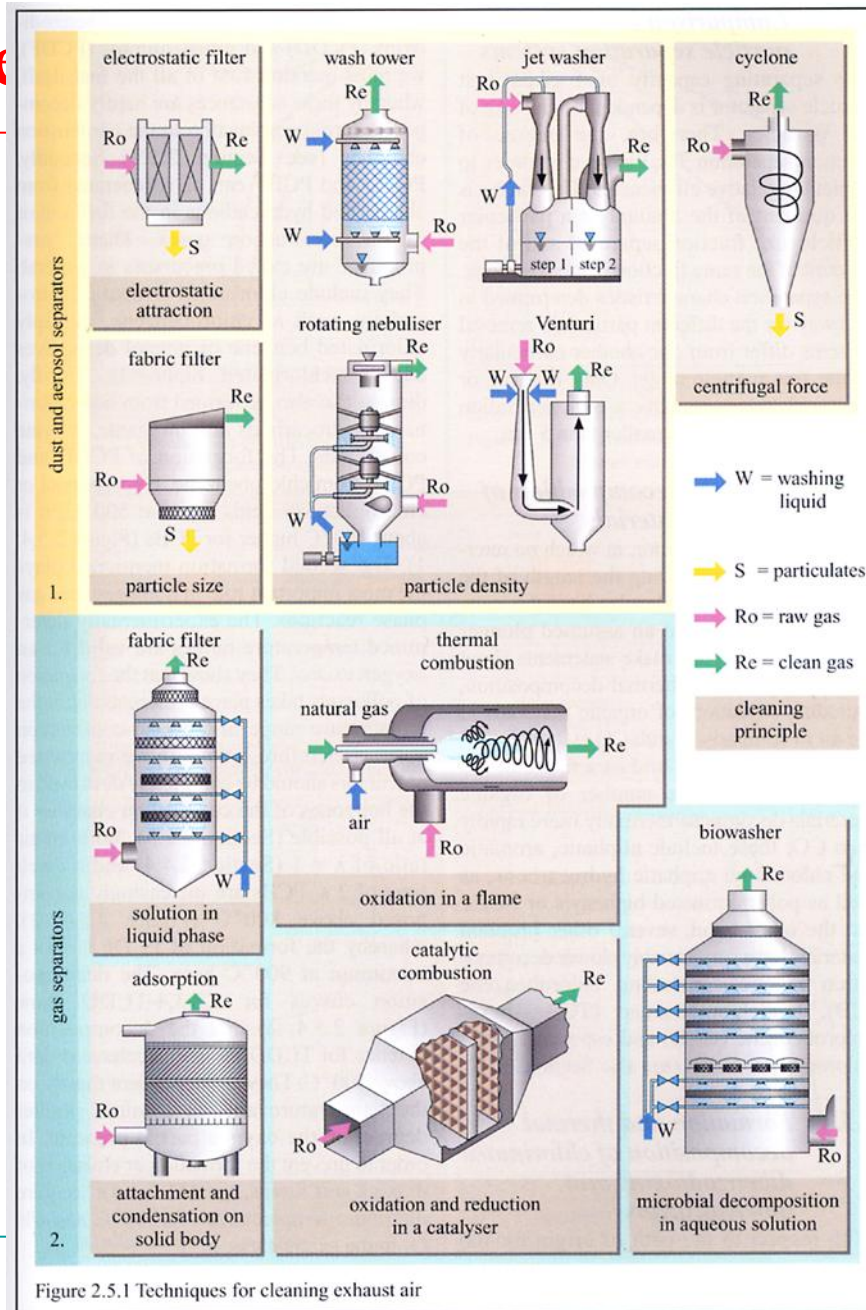


Figure 2.5.1 Techniques for cleaning exhaust air

nment



# Procesy desulfurace

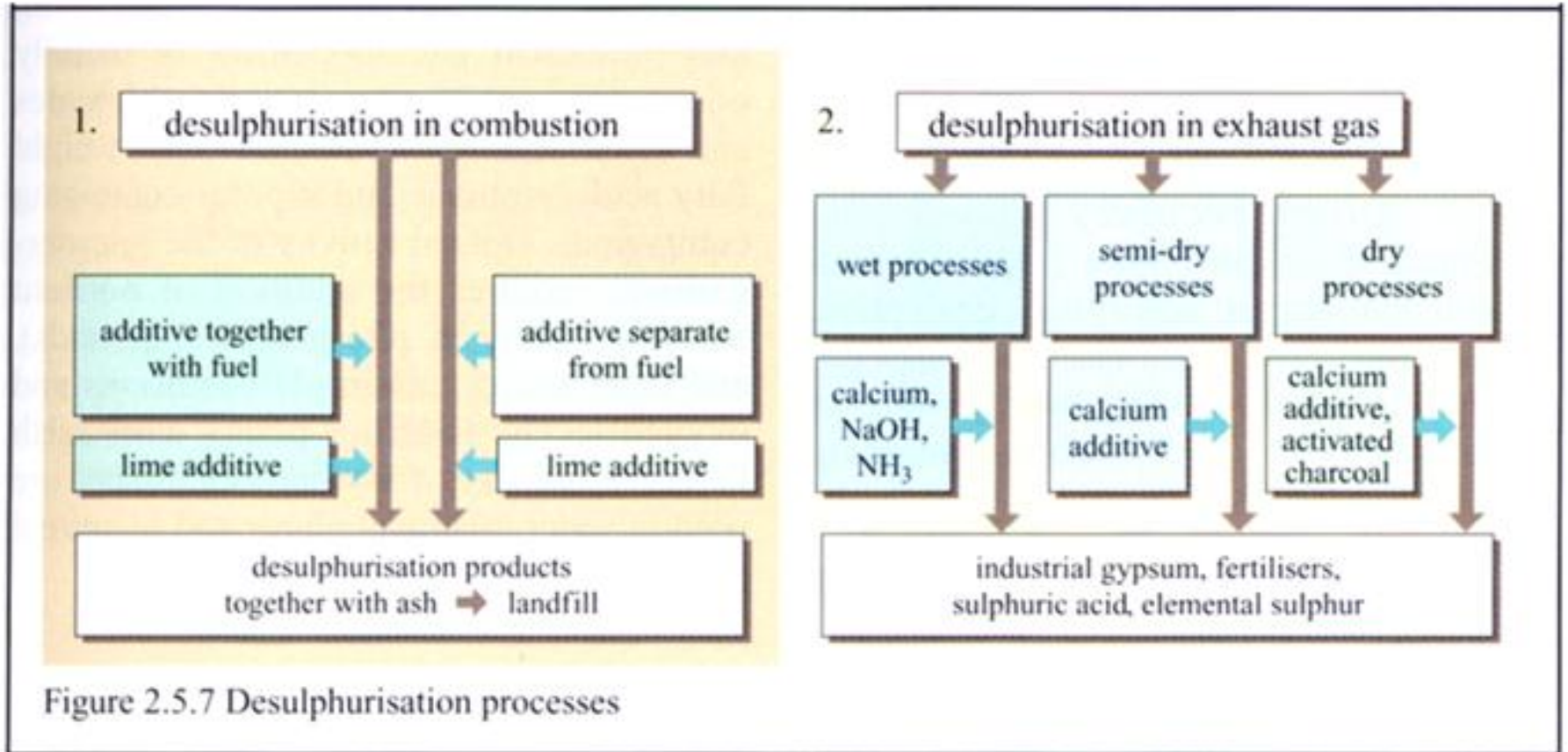


Figure 2.5.7 Desulphurisation processes

# Metody odsiřování spalin

## Administrativní

## Technická

- (1) snižování obsahu S v palivech
- (2) zplyňování paliv s následným zachycením sulfanu
- (3) desulfurace spalin

(2), (3) - technicky reálné

(3) - aplikována v širokém měřítku

# Snižování obsahu S v palivu

**Logický postup** – obtížný – zatím prakticky nerealizovatelný

Dosud: u (g), (l) paliv – technologicky dokonale zpracováno – vysoká cena

(s):

- ↪ biologické
- ↪ mechanické
- ↪ chemické

# Biologické loužení

Zkrápění uhlí s loužící vodou – působení bakterií – oxidace pyritické S  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, rozpouštění SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Při dostatečné době – až 50% praktické, dosud nepřekonatelné nevýhody:

- ↪ nutnost použití důlních vod s příslušnými mikroorganismy
- ↪ dlouhá doba
- ↪ možnost práce pouze při T > 0° C
- ↪ produkce velkého množství agresivních OV

Základní výzkum

# Mechanické postupy

Odstranění  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$

Organická S (dle paliv – 30-70% veškeré S; podíl neorganické S narůstá většinou s celkovým obsahem S )

$\text{SO}_4^{2-}$  - 0,01' %

$\text{S}^{2-}$  - jemně rozptýlené mikrokrystaly – relativně velké částice - forma limituje účinnost mechanického postupu

# Mechanické postupy

## Principy:

veliký rozdíl v hustotě uhelné hmoty a pyritu:

- ↪ flotace
- ↪ magnetické vlastnosti pyritu



magnetická, odstředivá nebo fluidní separace

Účinnost odsíření závisí na:

- ↪ poměru pyritické a organické S
- ↪ jemnosti mletí suroviny
- ↪ velikosti pyritových zrn

Nízká účinnost - předúprava

# Chemické postupy

Převedení uhelné hmoty do plynné nebo kapalně fáze

Odsíření v (g) – paroplynový cyklus

(1) – nízkoteplotná karbonizace

Organická S, S<sup>2-</sup> - redukční atmosféra karbonizačního plynu



zbytek S – polokoks

nízkoteplotný dehet



odsíření hydrogenací

Hydrogenační extrakce mletého uhlí olejem za vysokého p



Schůdné, nízká účinnost, ekonomicky nevýhodné

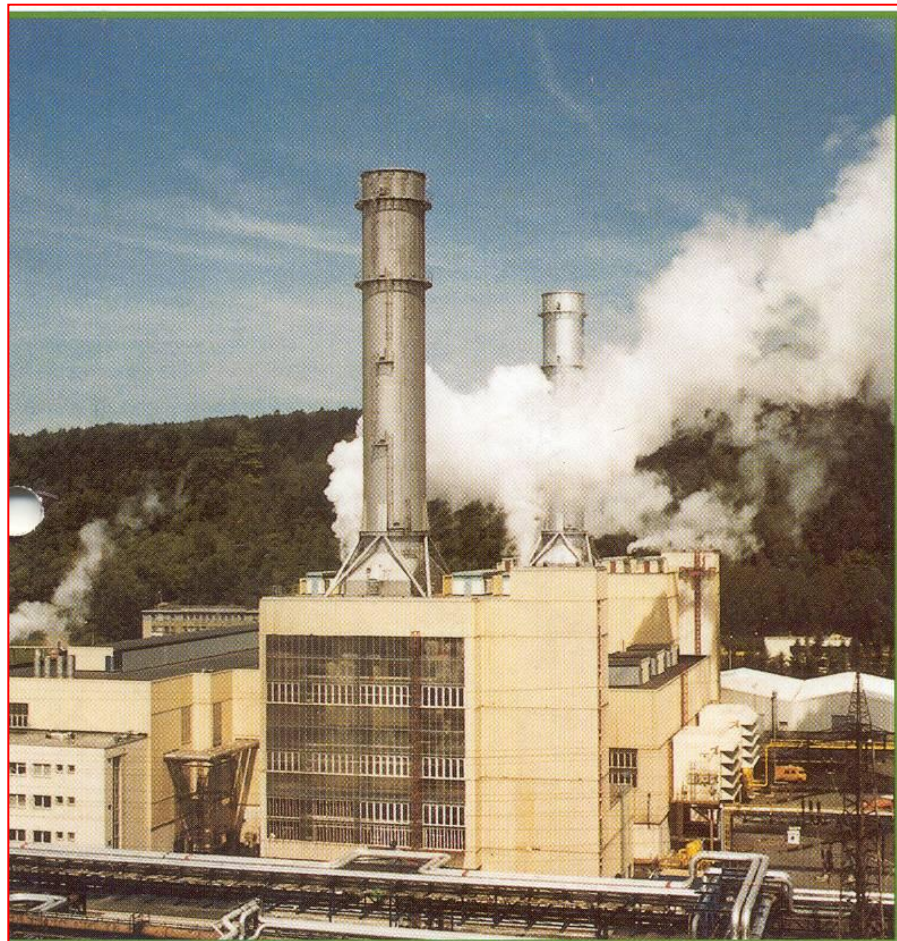


# Paroplynový cyklus

Získání E plynu k výrobě elektrické E kombinací plynové a parní turbíny



*Kotel I. bloku PPC Vřesová*





# Paroplynový cyklus

Zplynění uhlí – tlakově kyslíkem a párou

*Odstranění S z takto získaného plynu není technickým problémem*

Převodění C z uhelné hmoty  $O_2$  (vzduchem) a vodní parou



Tlak – 3 MPa, různé generátory, klasický – Lurgi – zplynění v sesuvném loži

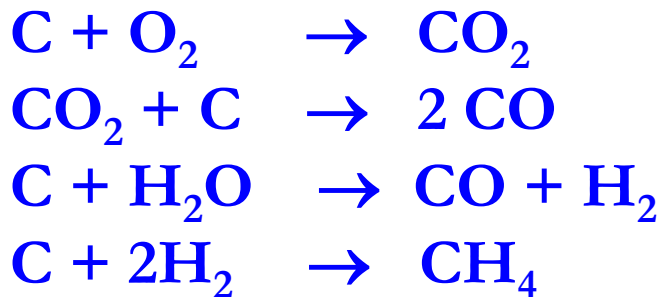
# Paroplynový cyklus

Uhlí - vrchem tlakovou vpustí - vlastní vahou klesá

Kontakt ze zdola přiváděným zplyňovacím médiem ( $O_2$ , ev. vzduchem +  $H_2O$  (g) - spodní část – spálení dosud nezreagovaného  $C \rightarrow CO_2$

↓  
velký vývin tepla ( $T \sim 1\ 100\ ^\circ C$ )  
↓

Pokrytí energetické potřeby zplyňovaných RHs ve vyšší vrstvě ( $800 - 1\ 100\ ^\circ C$ )



# Paroplynový cyklus



- absorpce v chladném methanolu
- adsorpce AU

E plynů se získává ve třech stupních:

- ↪ snížení tlaku vyrobeného (g) v expanzní turbině
- ↪ spálení plynu a využití horkých spalin nejprve v plynové turbině
- ↪ k výrobě páry, kterou je poháněna parní turbina

# Paroplynový cyklus

## Maximální využití tepelné E

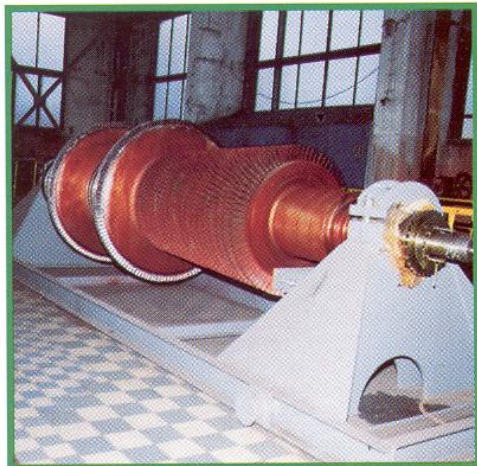
Předehřev zplyňovacího a spalovacího vzduchu, využití páry za parní turbinou pro zplynění

**Výhoda:** mírně zvýšená účinnost výroby elektrické energie ve srovnání s klasickými tepelnými elektrárnami (hnědé uhlí ze SHD ~ 36%) → *nezávadnost pro ŽP.*

## Zvýšení účinnosti:

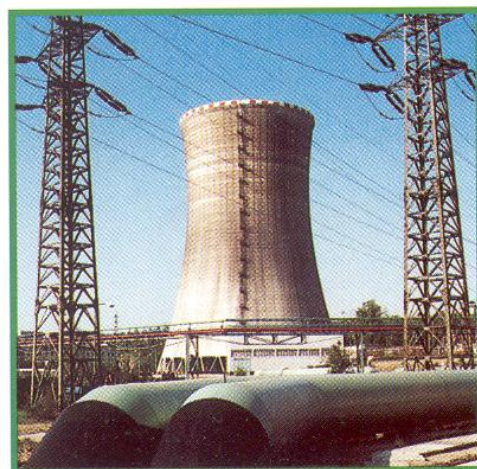
Kombinace paroplynového cyklu a tlakového fluidního zplyňování (Vřesová, Ústí)

## Technologii energetického bloku paroplynového cyklu Vřesová tvoří:



Vysokotlaký rotor parní turbíny před montáží

- Plynová turbína s typovým označením 9171 E, dodaná firmou GEC-ALSTHOM.
- Spalinový kotel, dodávaný firmou ABB-První Brněnská strojírna s.r.o.
- Parní turbína PP 60-71 dodaná rovněž ABB-PBS
- Zařízení pro vyvedení elektrického výkonu
- Řídící systém a další zařízení, umožňující provoz bloku.



Chladicí věž paroplynové elektrárny

# Paroplynový cyklus



Montáž plynové turbíny č. 1 na základy

# Odsiřování spalin

V současnosti jediná metoda širšího využití pro snižování  
S emisí

- ↪ metody regenerativní – aktivní látka cirkuluje mezi absorpcí a regenerací
- ↪ metody neregenerativní – aktivní látka po reakci s SO<sub>2</sub> opouští proces jako produkt odsíření
- ↪ mokr  – spaliny p ch z  do kontaktu s vodn m O nebo suspenzí aktivn  látky
- ↪ such  – během procesu neklesá T pod rosný bod vody (i metody katalytick )

# Odsiřování spalin

## Výhody:

### Regenerativní:

- ↪ malá spotřeba aktivní látky – pouze krytí ztrát (způsobené nežádoucími vedlejšími reakcemi)
- ↪ velmi výhodný produkt odsíření – čistý SO<sub>2</sub> – surovina chemický průmysl

### Neregenerativní:

- ↪ jednodušší zařízení

## Nevýhody:

### Regenerativní: - složitější zařízení

### Neregenerativní:

- ↪ problémy s uplatněním produktu odsíření
- ↪ velká spotřeba aktivní látky

# Odsiřování spalin

## Výhody:

### **Suché:**

- ↪ vysoká teplota spalin (není nutné je předehřívát za účelem rozptýlu do atmosféry)
- ↪ malá investiční náročnost (řádově menší proti mokrým)

### **Mokrý:**

- ↪ jednoznačně převažují

## Nevýhody:

### **Suché:**

- ↪ malá účinnost
- ↪ problémy s produktem odsíření

### **Mokrý:**

- ↪ vyšší investiční náklady
- ↪ nízká T odsířených spalin - nutnost přehřívání



# Suchá aditivní vápencová metoda

Dávkování jemně mletého vápence, event. dolomitu do spalovacího prostoru → vazba  $\text{SO}_x$  na  $\text{Ca}^{2+}$ .

$\text{CaCO}_3$  odchází se spalinami do elektrofiltrů, kde se spolu s popílkem odloučí a deponuje.

# Fluidní spalování s přidavkem vápence

**Modifikace suché metody** - kombinace fluidního spalování tuhých paliv a přidavku aditiv do spalovacího prostoru

**Výhoda:** delší doba zdržení paliva i aditiva v horké zóně



- **lepší zreagování aditiva** (při optimálním mletí a přebytku 1,5 až 85 %)
- **nižší T hoření** (800 – 850 °C) + dlouhá doba zdržení uhelných částic v kotli
- **možnost spalování uhlí již od výhřevnosti 6 MJ.kg<sup>-1</sup>** (tedy i uhlí s vysokým obsahem popela > 70% - nelze jinak )

# Fluidní spalování s přidavkem vápence

## 3 typy fluidního spalování:

- ↪ ve stacionární vrstvě
- ↪ v expandované vrstvě
- ↪ tlakově fluidní spalování

**Stacionární vrstva** – jednostupňový proces – přívod veškerého spalovacího vzduchu pod fluidní vrstvu (palivo aditivum)

**Expandovaná vrstva** – vyšší rychlost fluidizačního media – tím ředění fluidní vrstvy, která zaujímá podstatně větší prostor

Tím se zvyšuje doba setrvání částic v topeništi.

Spalovací vzduch se přivádí vícestupňově → vyšší účinnost spalování, odsíření, snížení emise  $\text{NO}_x$ .

# Fluidní spalování s přidavkem vápence

## Tlakové fluidní spalování:

Zatím nejdokonalejší varianta

Zvýšený tlak - lepší přestup tepla, vyšší a účinnost spalování a  
odsíření , snížení emise  $\text{NO}_x$

Výhodné v paroplynovém cyklu (zvýšení energetické účinnosti na  
38 – 42 % )

Účinnost závisí na účinnosti plynové turbíny a tím i na T spalin.

# Fluidní spalování s přidavkem vápence

Je nutné spaliny z fluidního kotle (850 °C) přehřívát (spalováním zemního plynu) na 100 °C (i výše).

## Výhody fluidní metody:

- ↪ jednoduchost
- ↪ bez přehřívání

## Nevýhody:

- ↪ nevyužitelný produkt odsíření - směs sádrové, siřičitany,  $\text{CaCO}_3$ , popílků

# Fluidní spalování s přidavkem vápence

## 3 základní rovnice:



Účinnost vazby  $\text{SO}_x$  na  $\text{Ca}^{2+}$  je velmi nízká.

- ↪ ~ T, jemnosti mletí  $\text{CaCO}_3$  (optimum < 60 mm), době zdržení, přebytku aditiva
- ↪ (4x proti stechiometrii ~ 60 % odsíření, při obvyklém 1,5 – 2 – násobku – 30 %, výjimečně 50 %)
- ↪ Jednoduchost postupu, nutná je však rekonstrukce odlučovače – aditivum zvyšuje jeho zátěž + změna kvality odlučovaných částic – větší lepidivost.

**Překonaná** ⇒ využití pouze jako intervenční metoda – *dočasné provozování v době kritických meteorologických stavů* – rychlé najetí, výhodnější ekonomicky.

# Rozprašovací absorpce

Přechod do suché aditivní k mokré

Nástřik vápenného mléka do horkých spalin



Absorpce  $\text{SO}_2$ , částečná oxidace na  $\text{CaSO}_4$ , současně odchází k odpaření vody.



V následném elektrofiltru se zachycuje směs  $\text{CaSO}_4 + \text{CaSO}_3 +$  popílku současně s nezreagovaným  $\text{CaO}$ .



Pro zlepšení stupně zreagování  $\text{CaO}$  se část zachyceného úletu recykluje.

80 % odsíření (při 1,8 násobku stechiometrického poměru) při T ochlazených spalin o 5-10 °C vyšší než jejich rosný bod.

# Rozprašovací absorpce

## Nevýhoda rozprašovací absorpce:

- ↪ Nevyřešené využití produktů odsíření
- ↪ Účinnost 80% do budoucna nízká

## Perspektiva – malé a střední energetické jednotky

## 2 varianty (dle umístění odlučovače):

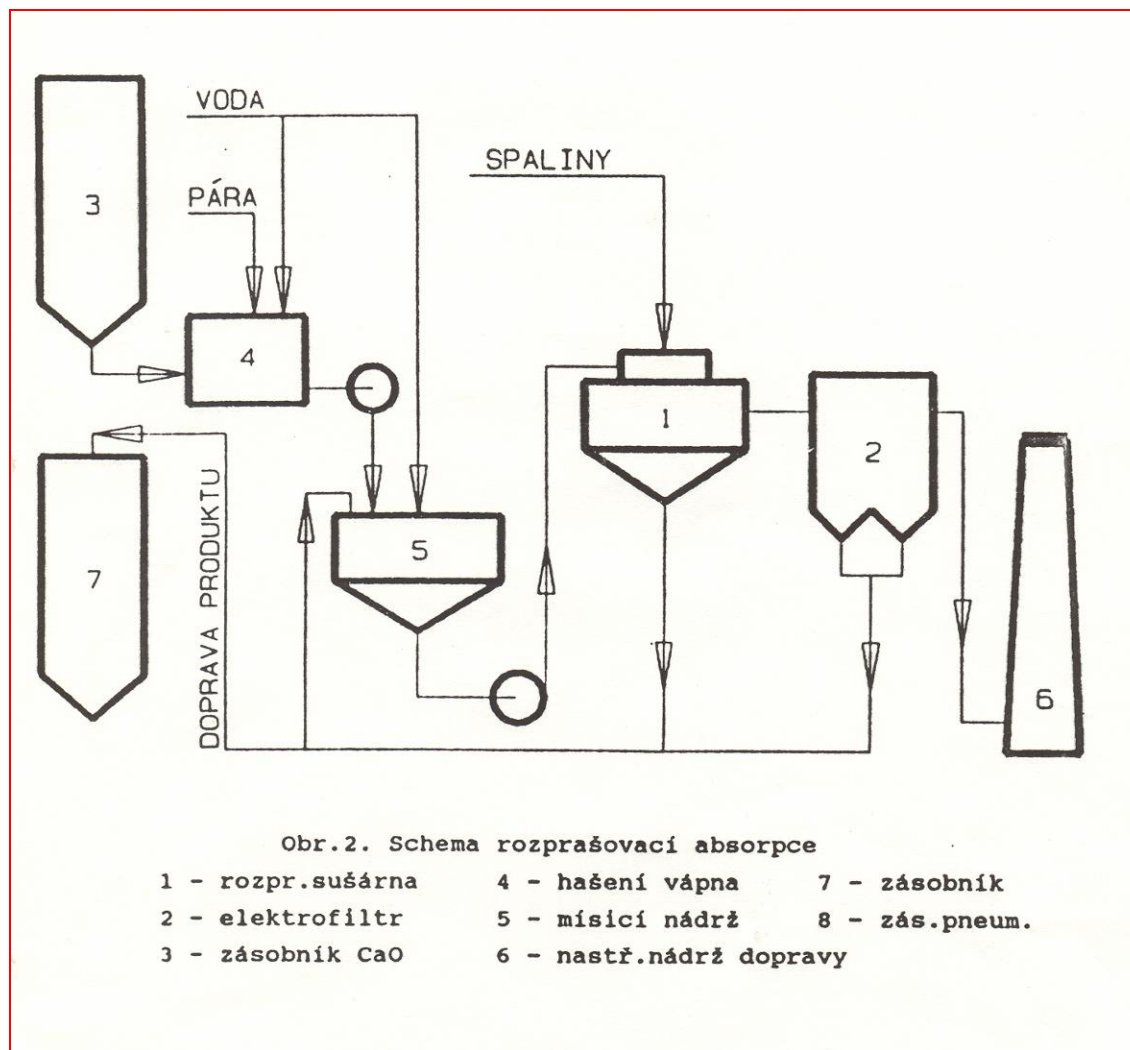
- ↪ před vlastní rozprašovací sušárnu zařazen tkaninový odlučovač – čistší odloučení
- ↪ za ní – výrazné zlepšení odlučovací schopnosti následkem přidané vlhkosti



# Rozprašovací absorpce

**Nová varianta - firma Tampella:** neaplikuje se vápno, ale mletý vápenec, který se zavádí do topeniště - dochází ke kalcinaci na CaO - částečná vazba SO<sub>x</sub> již v této fázi - následuje aktivační reaktor - nástřik vody do spalin dále - jako v rozprašovací sušárně

# Rozprašovací absorpce



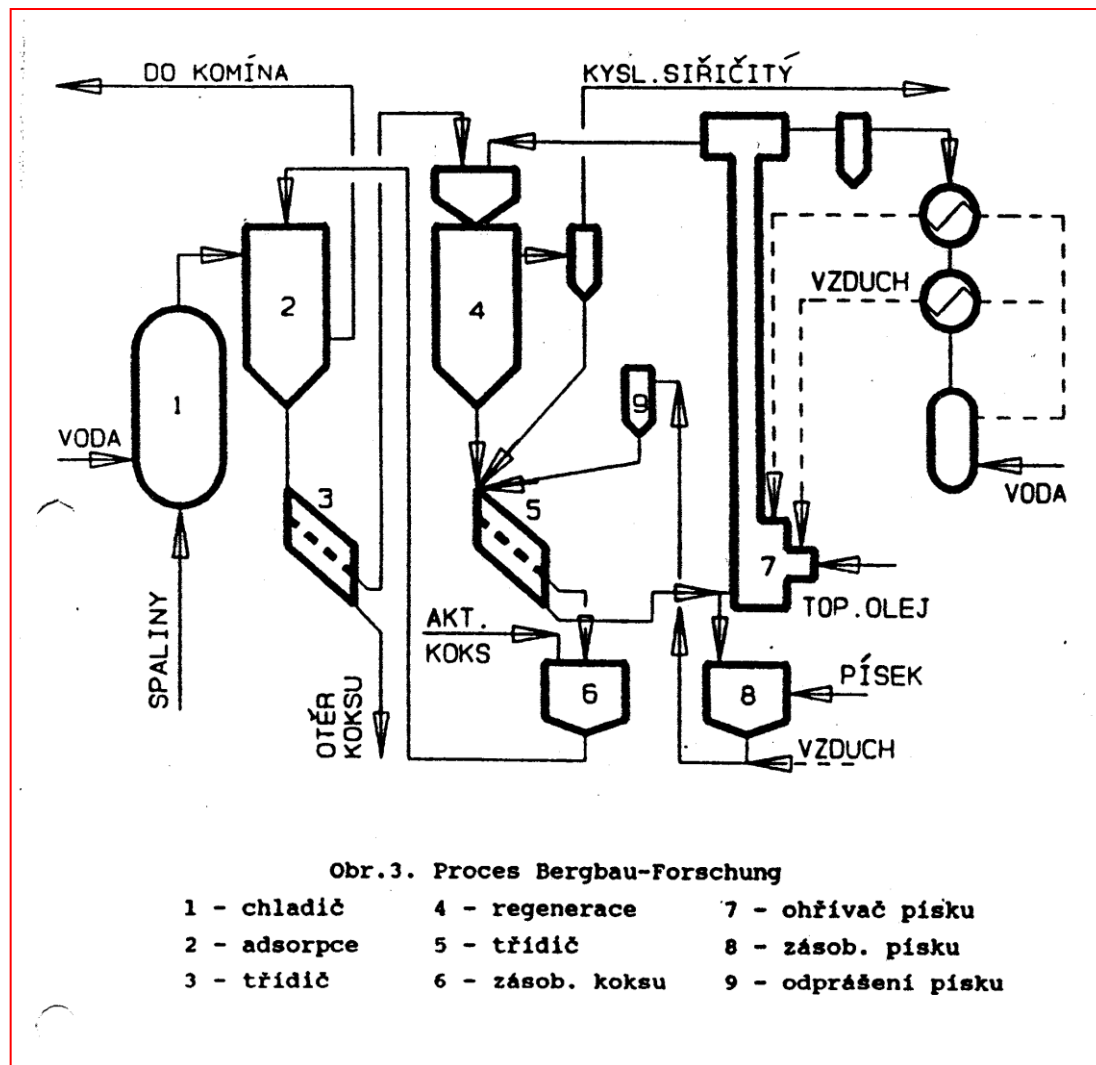
# Proces Bergbau - Forschung

Sorpce  $\text{SO}_2$  na aktivním koku + oxidace  $\text{O}_2$  ze spalin na  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ohřev spalin vlastní reakcí  
Regenerace koku horkým pískem ( $650^\circ$ ) –  
redukce  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na  $\text{SO}_2$   
uhlíkem aktivovaného koku (částečné  
spotřebování)

Komplikovaná metoda,  
náročná na energii i na  
spotřebu koku, koroze  
(absorpce pod teplotou  
rosného bodu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Neperspektivní.



Obr.3. Proces Bergbau-Forschung

- |              |                 |                     |
|--------------|-----------------|---------------------|
| 1 - chladič  | 4 - regenerace  | 7 - ohřivač písku   |
| 2 - adsorpce | 5 - třidič      | 8 - zásob. písku    |
| 3 - třidič   | 6 - zásob. koku | 9 - odprašení písku |

# Mokr  metody

Mnoho metod, jen málo do realizace

## Vápno – v pencov  metoda

Rozvinut  suchých metod

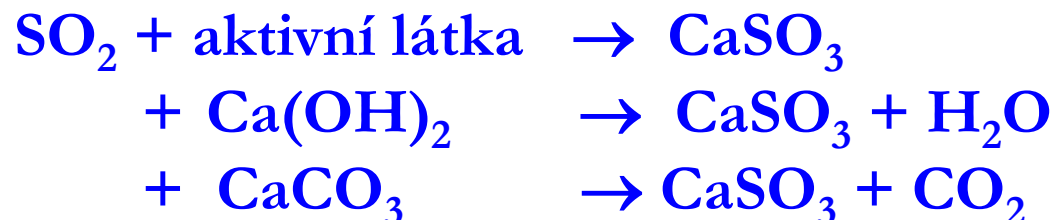
Pračky s prací kapalinou – suspenzí vápenného mléka

- ↪ Japonsko – nedostatek p rodn ho sádrovce - z skan  technicky využitelného sádrovce jako produktu ods ren 
- ↪ USA - preferovány technologie produkující odpadní kal – směs  $\text{CaSO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{nezreagovan  CaO}$  - odstranění vody a ve vodě rozpustných látek ⇒ deponie

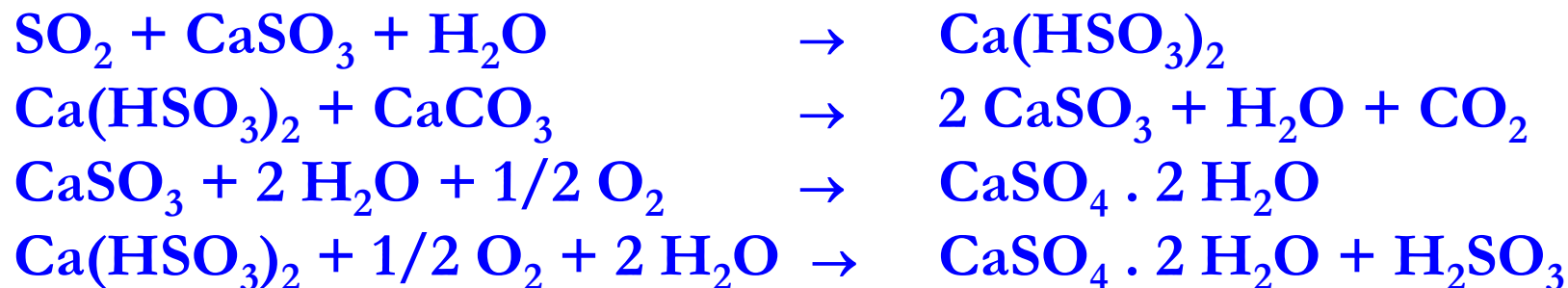
V současnosti – spojen  obou trendů ⇒ produkce sádrovce

# Mokr  metody

Dosud neujasn n  mechanismus:



Dále:



rychlejší reakce

# Mokr  metody

## Nevýhody:

- ↪ vysok  zkrápěcí poměr (mal  rozpustnost  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaSO}_3$ )  
- n zk  koncentrace aktivn  látky  $\text{Ca}^{2+}$
- ↪ tvoří se usazeniny  $\text{CaSO}_4$  – komplikace při provozu
- ↪ prací roztok – vysok  pH ⇒ zvyřšen  tvorba  $\text{CaSO}_3$  na úkor  
 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$  ⇒ nedostate n  oxidace

# Mokr  metody

Pro zlepšení ⇒ použití aditiv:

**Anorganická:**

$\text{MgSO}_4$  – 0.1 mol.  $\text{l}^{-1}$  snižuje tvorbu úsad – udržuje prací systém v nenasyceném stavu co do obsahu  $\text{CaSO}_4$



- umožňuje rychlejší vázání  $\text{SO}_2$  a převádí  $\text{Ca}^{2+}$  do roztoku:



# Mokr  metody

Nevýhoda: citlivost na  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  ve spalinách, nutnost odstranění  
v samostatn m p edp rac m okruhu

**Organick :**

s K mezi  $\text{H}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_3$

Nevýhoda aditiv: tvorba drobných krystalů  $\text{CaSO}_4$ , kter  se špatn   
odvodn j 

organick  kyseliny  $\Rightarrow$  OV – nutno čistit



# Mokr  metody

## Odliŝnosti vápno – vápencových procesů:

- ↪ aditiva
- ↪ způsob veden plynu a kapaliny v absorbéru
- ↪ způsob dlen  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{SO}_3^{2-}$
- ↪ způsob odvodňování sádrovce

## Výhoda:

- ↪ převádějí  $\text{Ca}^{2+}$  v roztok ve formě prsluŝn organick soli
- ↪ przniv ovlivňují nasycenost roztoku síranem

# Mokr  metody

Tvorbou  $\text{CaSO}_3$  a  $\text{CaSO}_4$  se regeneruje voln  kyselina

Dodává se pouze množství kryjící ztráty při odtahování  $\text{CaSO}_4$ .

Organick  aditiva: kyselina benzoov , kyselina citronov , kyselina adipov 

# Mokr  metody

## Proces SHL: HCOOH

Převádí  $\text{CaCO}_3$  do čirého roztoku + pufrace roztoku na pH příznivé pro tvorbu  $\text{HSO}_3^-$  a oxidaci na  $\text{SO}_4^{2-}$

Protiproud – tvorba  $\text{HSO}_3^-$  a jeho oxidace na  $\text{SO}_4^{2-}$

Surovina:  $\text{CaCO}_3$  – jemně mletý, (90% pod 60  $\mu\text{m}$ ), 1,03 – 1,07 nadbytek

# Mokr  metody

**Produkt:** sádrovec –  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



usazen  nebo hydrocyklon



vakuov  filtr nebo odstředivky



promyt  vodou ( $\text{Cl}^- < 100 \text{ mg.kg}^{-1}$ )



energoss drovec



sušení, briketace

# Mokr  metody

## Nevýhoda:

- ↪ potřeba velmi kvalitního maguezitu
- ↪ eroze materiálu
- ↪ velk  energetick  náročnost

Dosud nenašel uplatn n .

# Proces SHL (Saarberg – Holter – Lurgi)

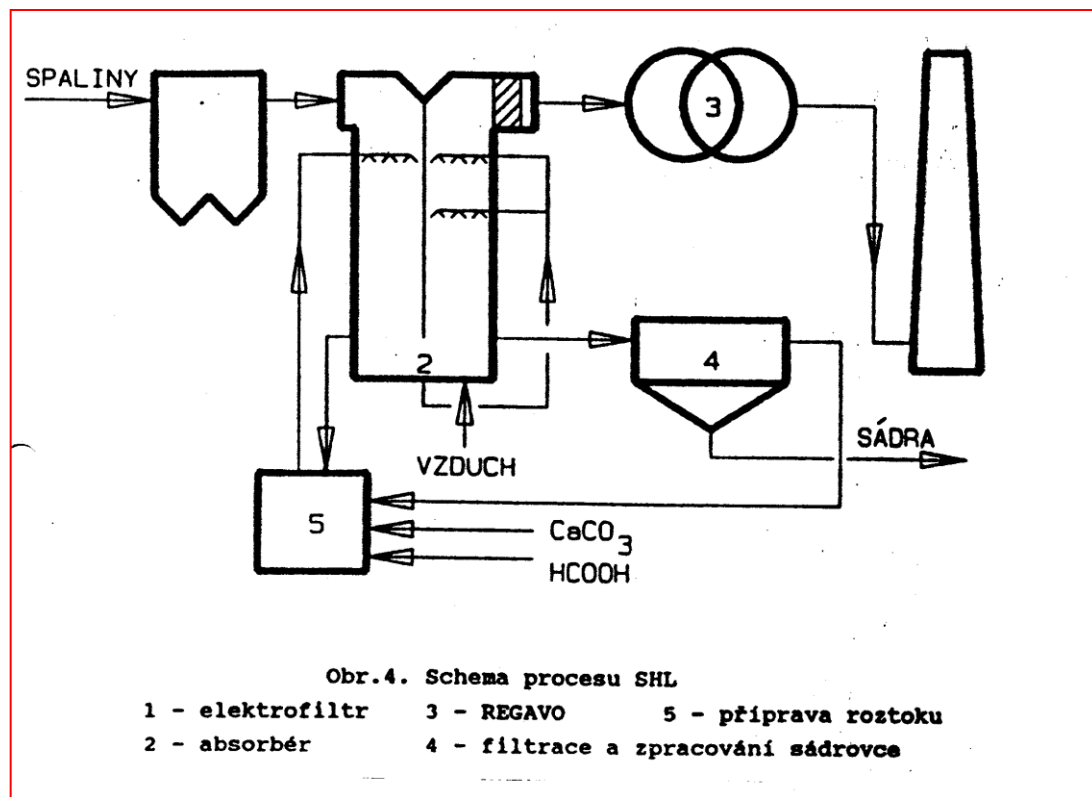
Absorbér – kombinace  
soproudé a protiproudé  
absorpce

HCOOH – převádí  
nerozpustný  $\text{CaCO}_3$  na  
dobře rozpustný  
 $\text{Ca}(\text{COOH})_2$

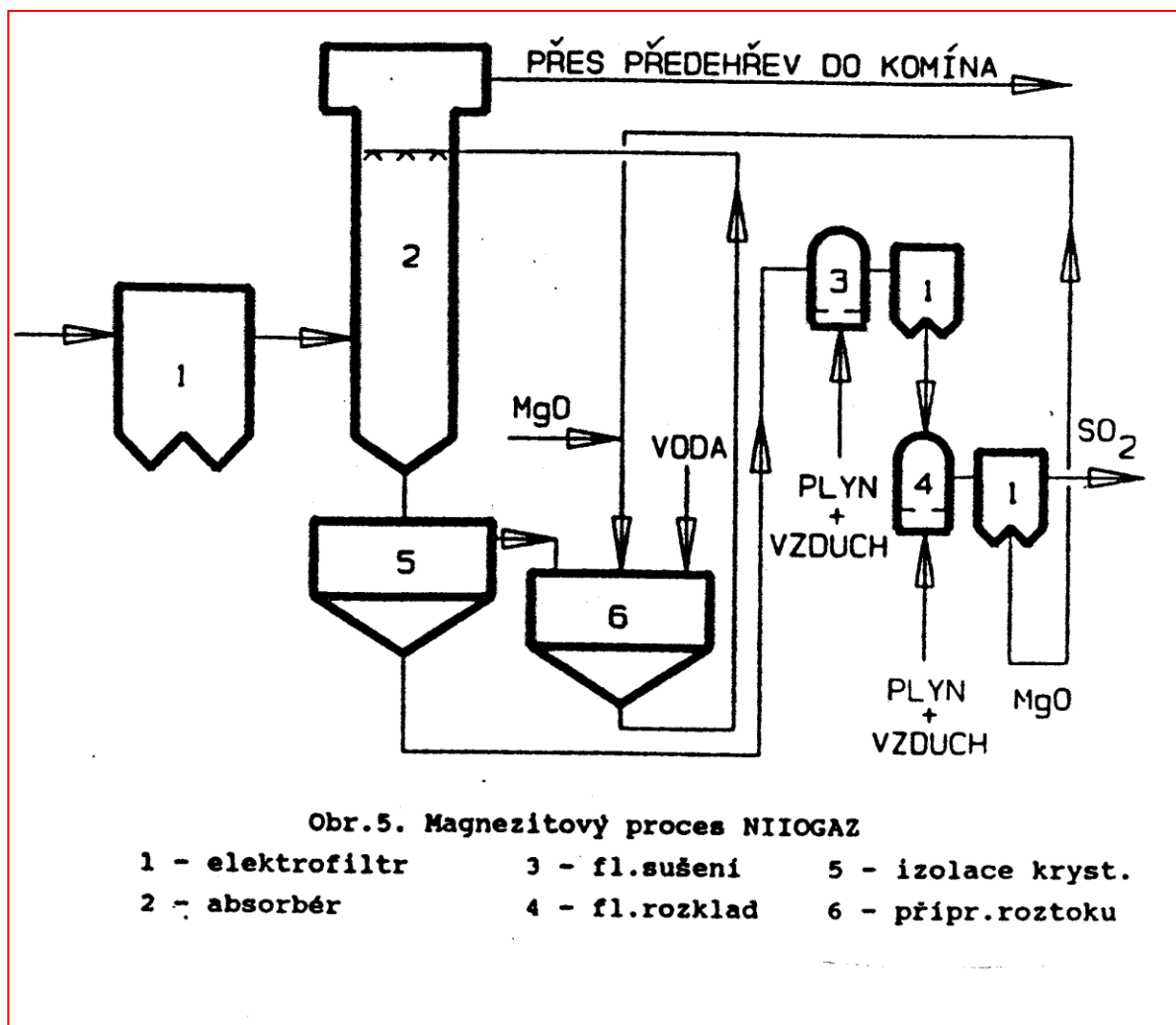
Umožňuje dosažení vysoké  
koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  v  
roztoku

Nižší zkrápěcí poměr

Soproud – největší  
zkrácení doby zdržení  
v oblasti vysokého pH (5  
a více) – snižuje tvorbu  
 $\text{CaSO}_3$



# Magnezitový proces NIIOGAZ



# Magnezitový proces NIIOGAZ

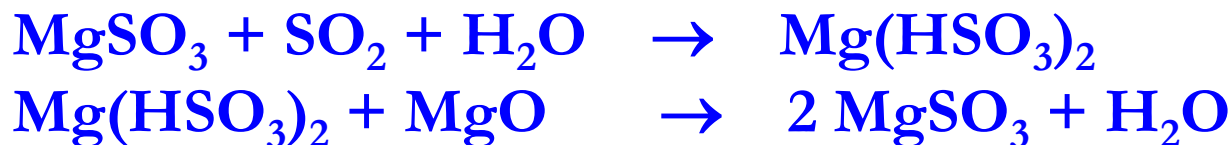
## Regenerace:

1. stupeň – zbavení volné vlhkosti a krystalové vody
2. stupeň - kalcinace

Rozklad  $\text{MgSO}_3$  - 200 – 600 °C

Nutnost rozkladu  $\text{MgSO}_4$

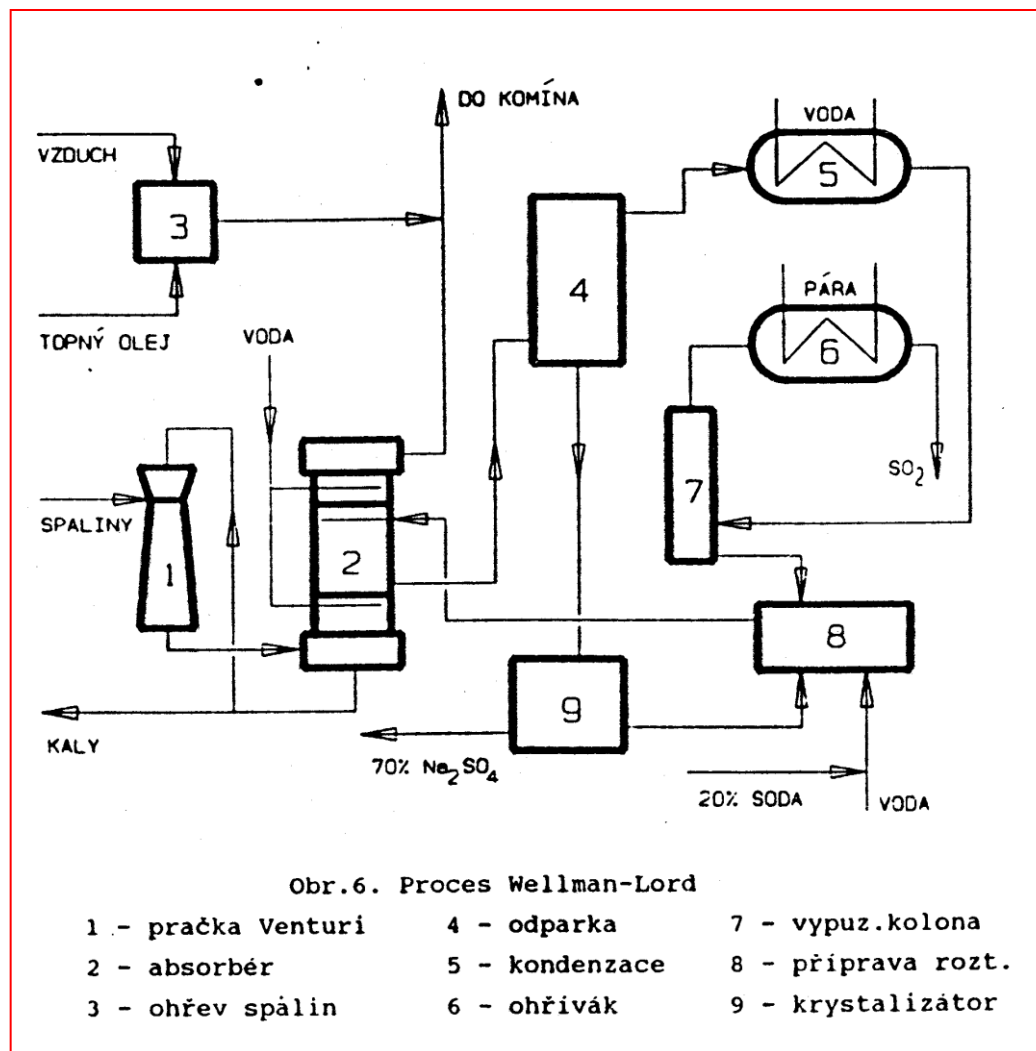
800 – 1 000 °C







# Proces Wellman-Lord



# Proces Wellman-Lord

## Jednoduchý proces



Vratná reakce, při vyšší T  $\Rightarrow$  regenerace pracovního roztoku (odparka)  $\Rightarrow$  SO<sub>2</sub> (80 – 90 %) + krystalický Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

Nežádoucí vedlejší produkt: oxidace na SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  $\Rightarrow$  krystalizace

Spolehlivá, účinnost > 90%

Co s Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0,1 kg na 1 kg SO<sub>2</sub>, energetická náročnost

# Čpavkový proces Walther

Mokrá amoniakální vypírka:



1. absorbér – dochlazení na 60 °C,  
vyprání  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

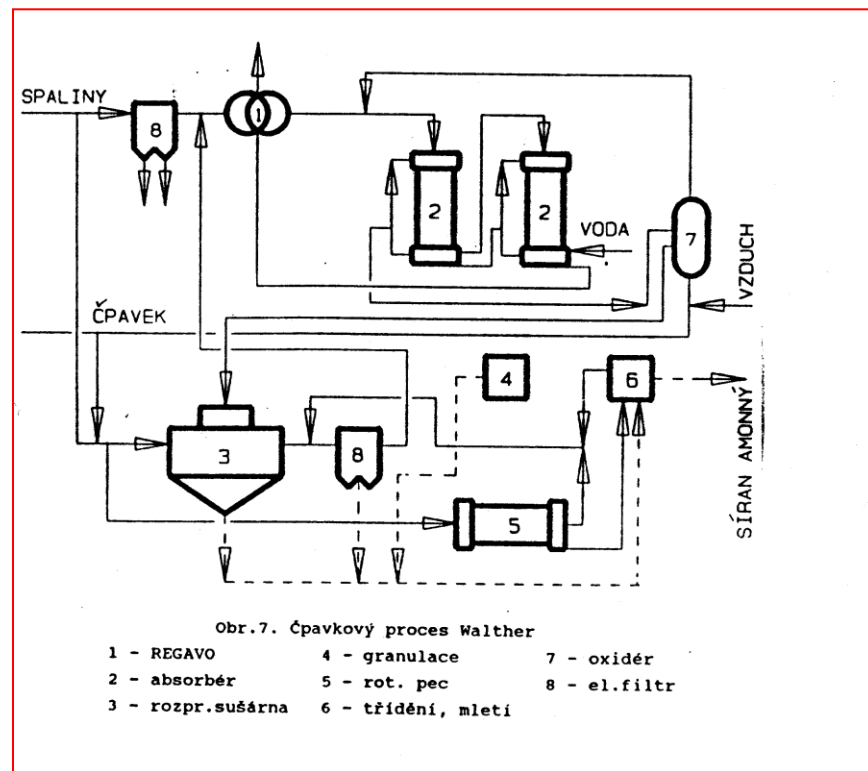
2. absorbér – vyprání zbytku,  
zachycení úletu

Spaliny – ohřev ve výměníku  
komín

Absorbční roztok z 1. absorbéru  $\Rightarrow$   
oxidér - oxidace na  $\text{SO}_4^{2-}$   
(vzduchem)

$\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow$  rozprašovací sušárna (350 °C)

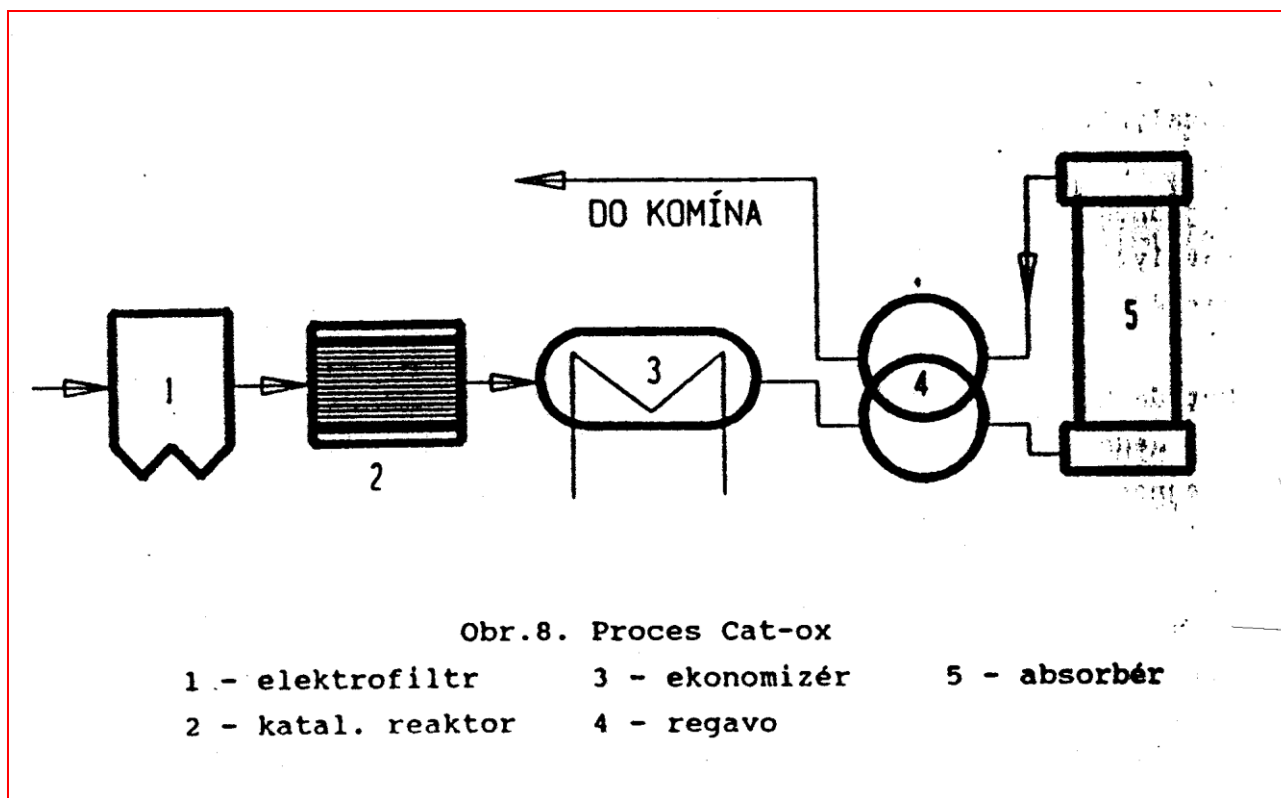
Výhoda: malá energetická náročnost,  
bezopadovost



# Katalytické metody

Katalytická oxidace  $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_3$  odstranění ve formě  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{CaSO}_4$  či  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Cat-Ox (Japan)



# Cat-Ox

Použitelné u nově postavených energetických jednotek – vyžaduje speciální elektrodlučovač pracující při vysoké T

U starších jednotek musí být mezi elektrodlučovač a reaktor zařazeno přehřívání spalin

## Výhoda:

- ↪ poměrná jednoduchost
- ↪ nižší provozní náklady při účinnosti ~ 90%

## Nevýhoda:

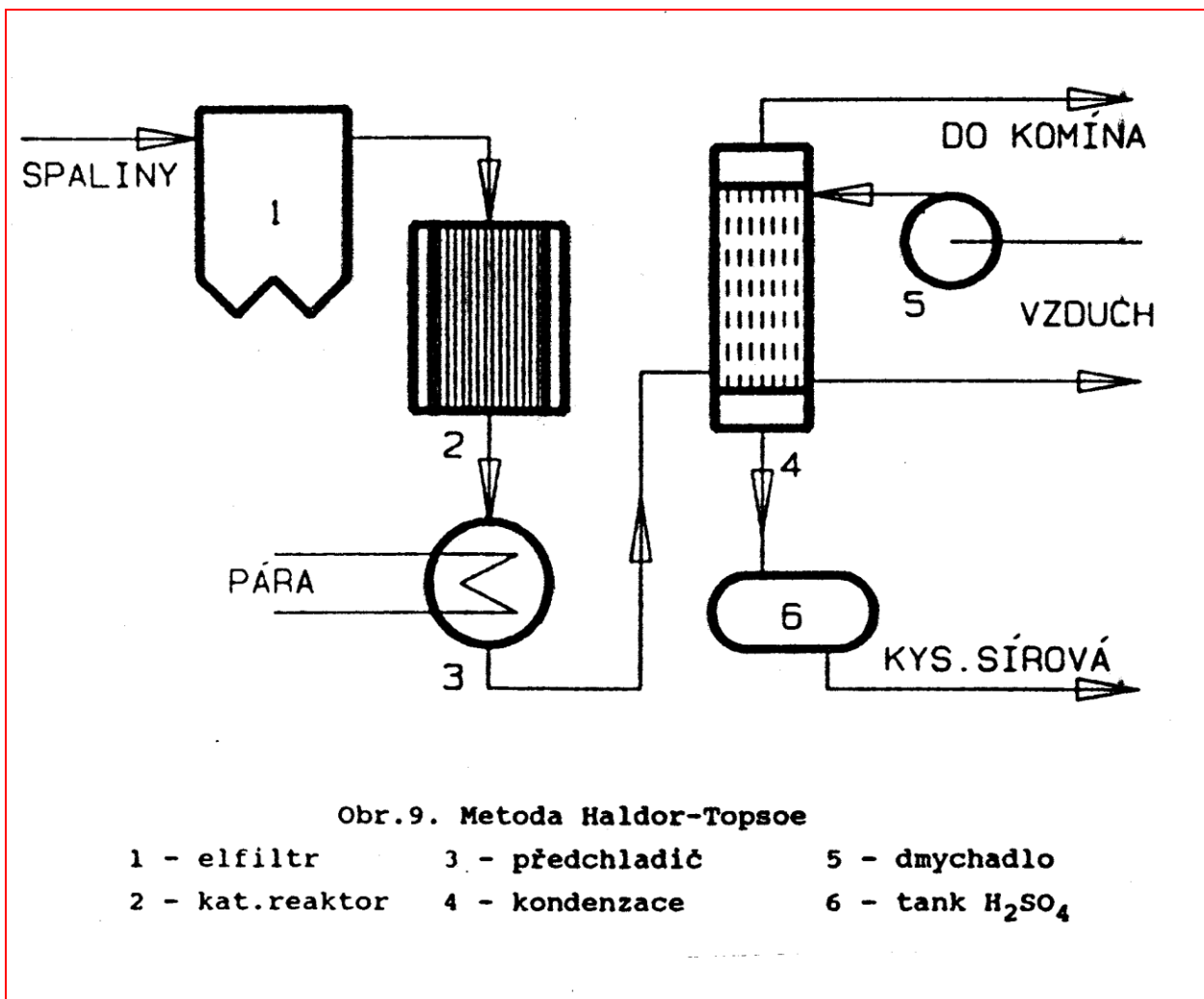
- ↪ vysoká náročnost na materiály nutnost dokonalého odprášení spalin – ovlivnění životnosti katalyzátoru

# Cat-Ox

**Proces KYIOURA** -  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

**Proces CHIVODA** – spaliny se ochladí vodou za současného odstranění popílku -  $\text{SO}_2$  se vypere zředěnou  $\text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow$  roztok  $\text{H}_2\text{SO}_3$  - oxidace vzduchem na Fe katalyzátoru  $\Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$   
97%, omezená životnost katalyzátoru

# Proces Haldor - Topsoe





# Ohřev spalin

Z hlediska dosažení dostatečného rozptylu spalin je třeba zajistit aby vstupem do komína měly určitou **minimální teplotu**  $\Rightarrow T \sim 70 - 80^{\circ}\text{C}$

A: ohřev spalin mísením s horkými neodsířenými spalinami

B: nepřímý ohřev parou či horkou vodou

C: ohřev spalováním paliv s nízkým obsahem S ve spalovací komoře a zavedení těchto horkých spalin k chladným odsířeným spalinám

- ↪ Jednoduché
- ↪ Problémy s emisemi
- ↪ Neekonomické způsoby
- ↪ Vysoká spotřeba energie

Nahrazovány výměníky spaliny – spaliny

# Regenerativní způsob ohřevu spalin

## Rotační výměník tepla spaliny – spaliny:

↪ Energetika – Ljungström

↪ Odsiřování – Regavo

**Přenos tepla** – plochy z plechu se speciální korozní úpravou nebo z plastu, které se pomalu pohybují mezi zónou horkých a studených spalin a předávají studeným spalinám teplo, naakumulované od horkých spalin.

Podmínka ohřevu spalin – úplné odpaření veškerého únosu kapaliny.

Pro úplné odpaření využití tepla části neodsířených nebo odsířených a ohřátých spalin.

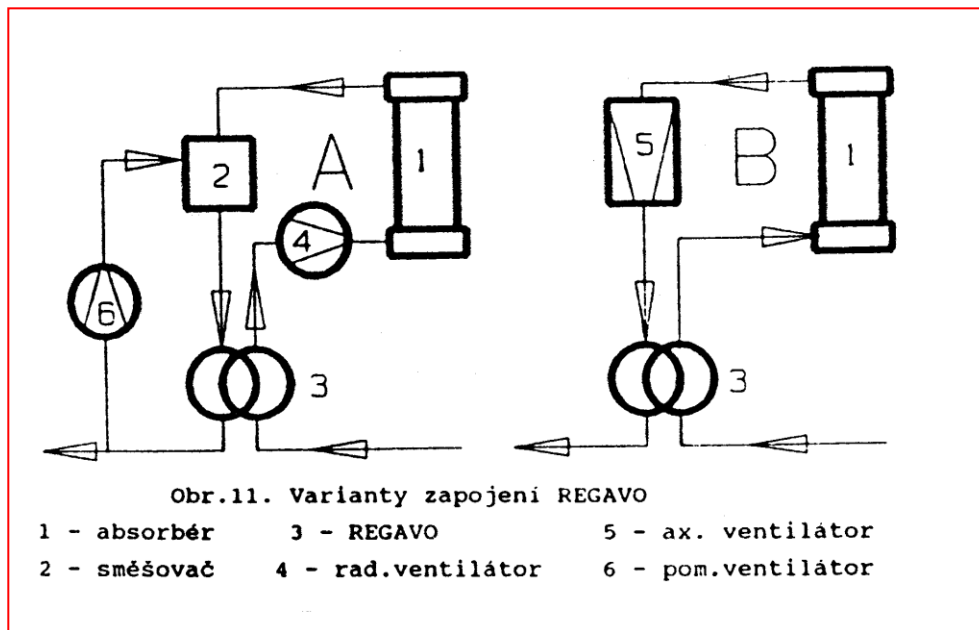
# Varianty zapojení REGAVO

**A - spalinový ventilátor** je mezi Regavo a A 1 (na straně surových spalin) - odpar únosu zajišťuje pomocný ventilátor, který část ohřátých čistých spalin čerpá do směšovače.

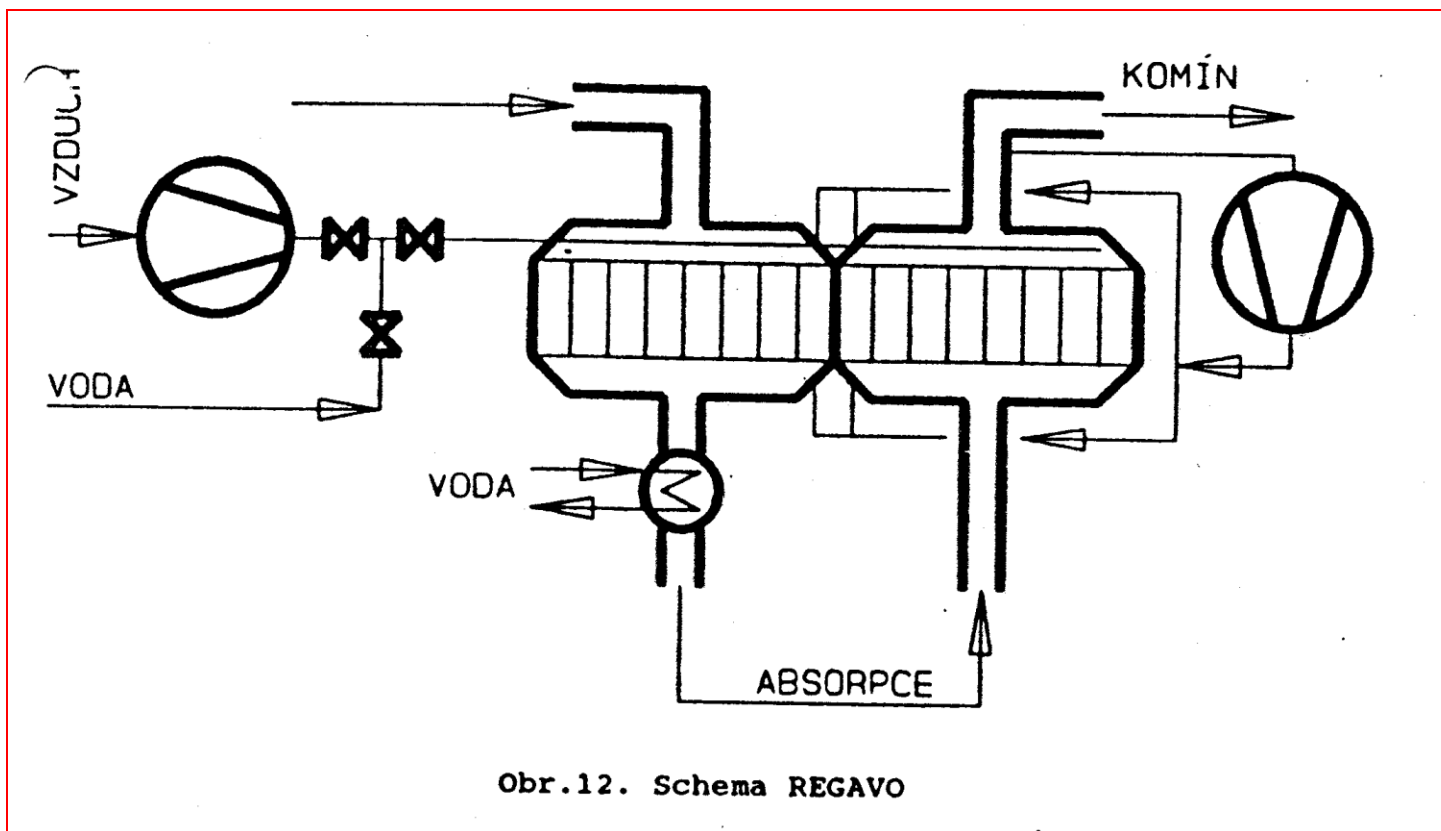
Mírně lepší přísávání čistých spalin do surových

**B – nejprogressivnější používá axiální ventilátor spalin** (adiabatický charakter komprese odpaření úletu a zvýšení T spalin o 2-3 °C.

Odpadá mísič a pomocný ventilátor + nižší energetická náročnost (o 20%) při snížení účinnosti odsíření 1%.



# REGAVO



Rotor - 0,75 –1,0 otáček min<sup>-1</sup>

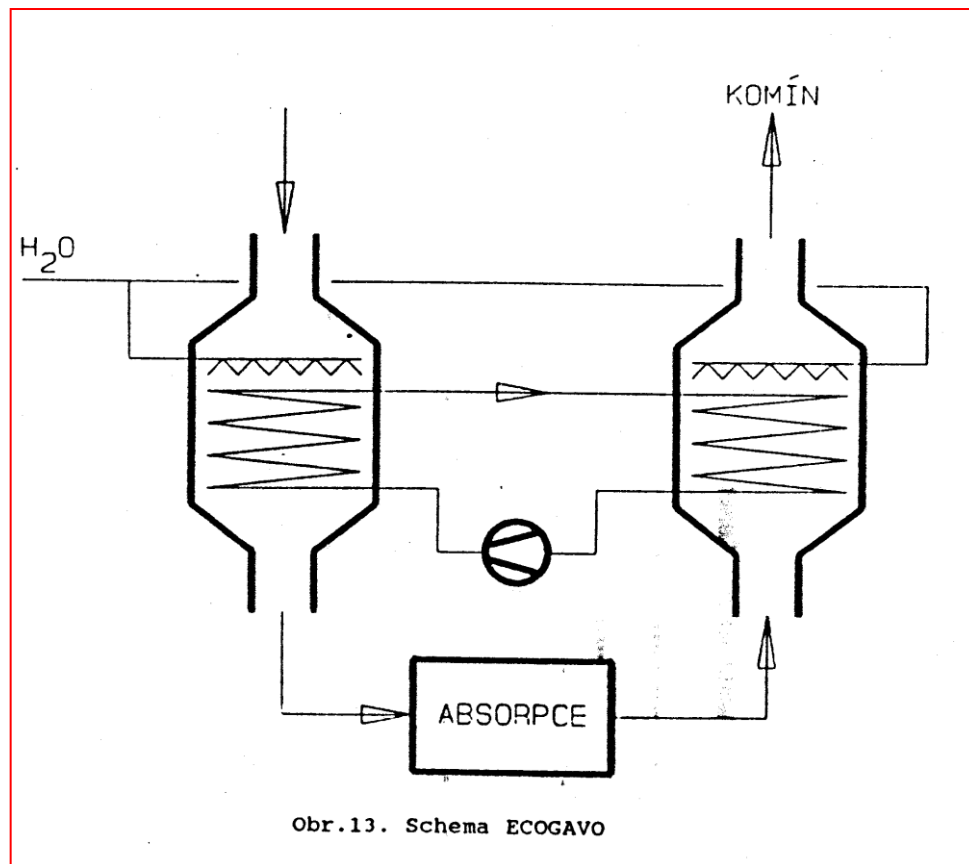
Čistící systémy: tlakový vzduch + tlaková voda (4-10 MPa) –  
odstranění usazenin – pravidelné

# Rekuperativní systém ohřevu spalin

**Ecogavo** - oddělené výměníky  
mezi kterými cirkuluje  
teplosměnné medium (voda)

Ocelové pogumované proti korozi,  
teflonové trubky, vysokotlaký  
ostřikovací systém

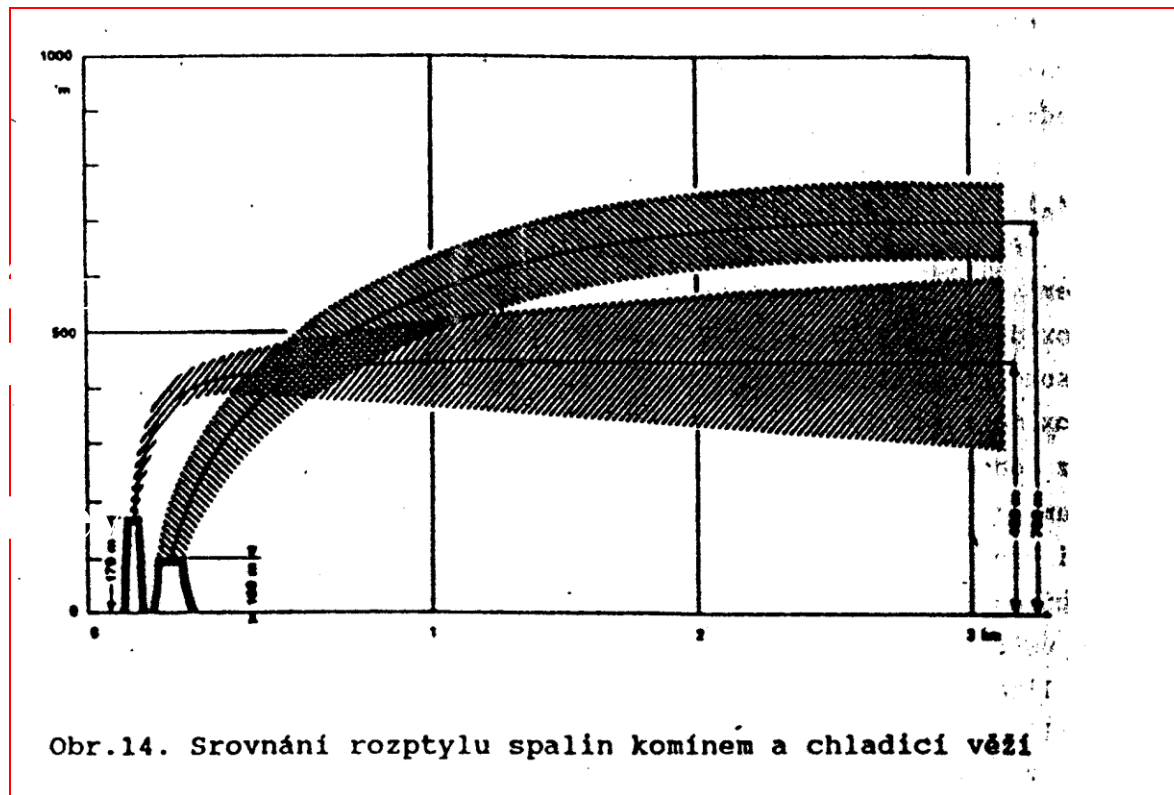
Úplné oddělení prostoru surových  
a čistých plynů



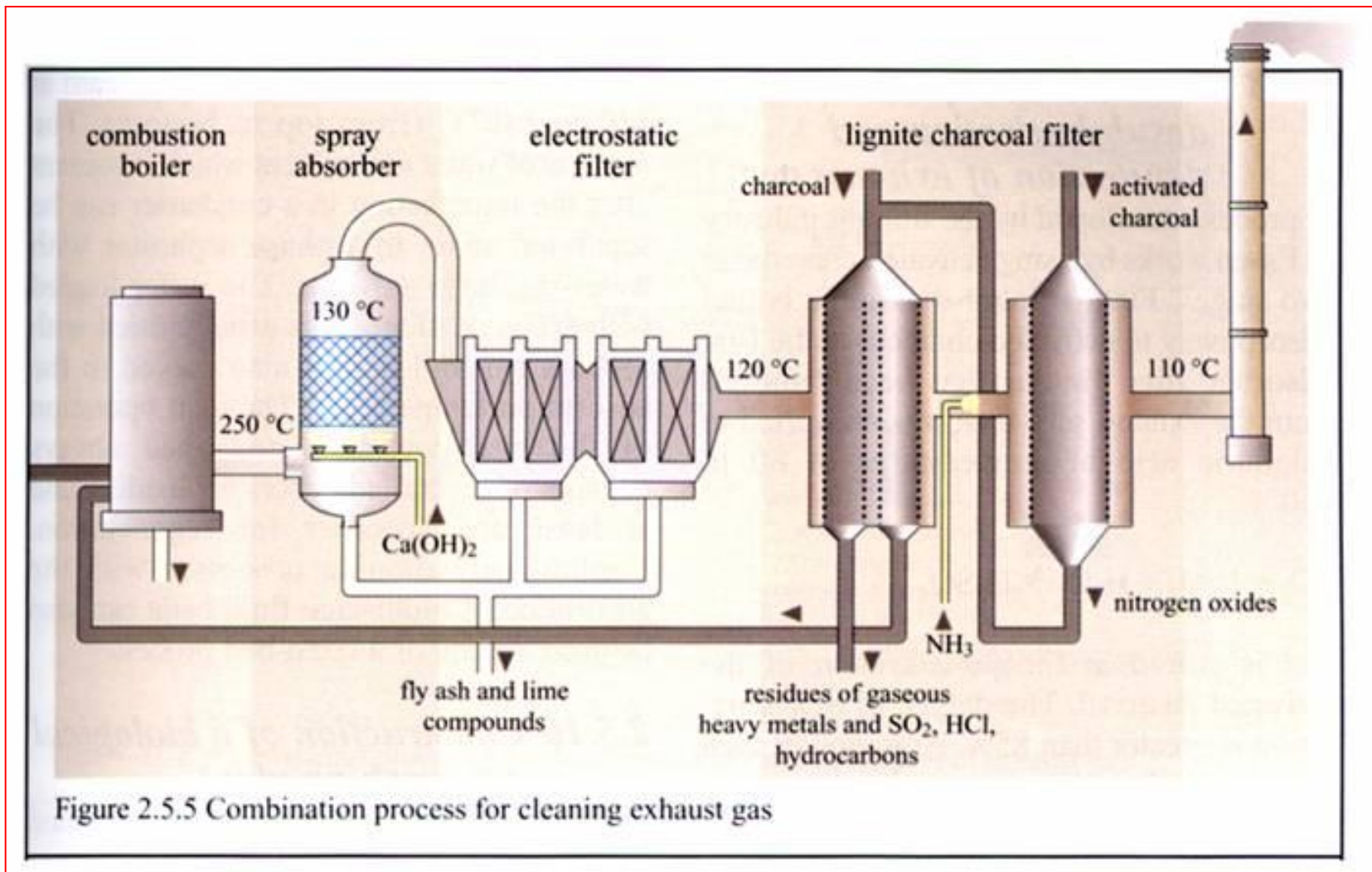
# Využití chladících věží k rozptylu škodlivin

Tepelný impuls vzduchu v chladící věži je mnohonásobně větší než u spalin a vede k vynášení množství vzduchu, které 25x převyšují množství spalin.

Smíšení spalin se vzduchem v chladící věži vede k dokonalejšímu rozptylu.



# Kombinovaný proces pro čištění spalovacích plynů





# Hlavní zdroje NO<sub>x</sub> v Evropě v roce 2000

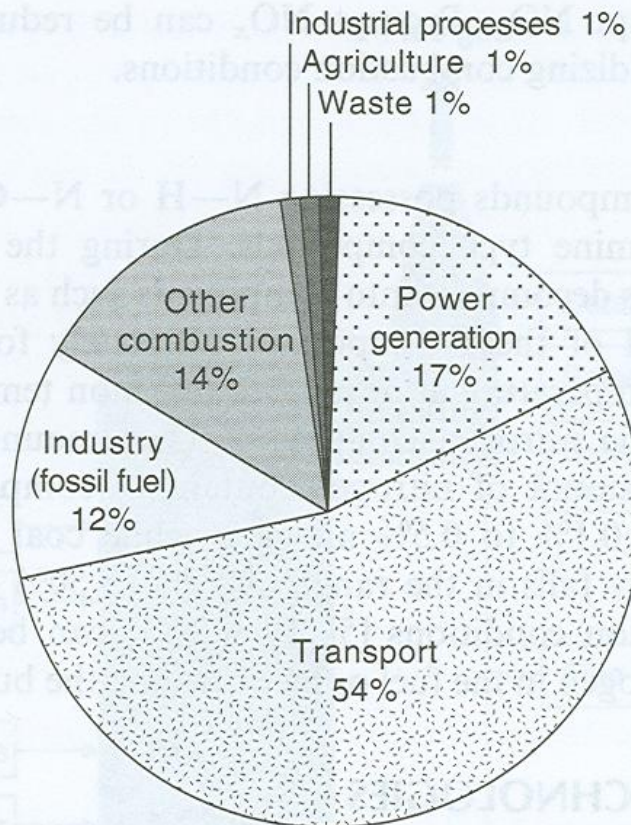


FIGURE 8.1 Major sources of NO<sub>x</sub> in Europe in 2000. Adapted from B Guegle and M Ritter. *Annual European Community CLRTAP Emission Inventory 2000, Technical Report 91*, European Environment Agency, 2000, p. 28.



# Snižování obsahu $\text{NO}_x$ ve spalinách

Technická řešení opožděna proti  $\text{SO}_2$

Mechanismus vzniku oxidů dusíku při spalovacím procesu

3 základní mechanismy:

- ↪ oxidace N ze spalovacího vzduchu za vysoké T – vysokoteplotní  $\text{NO}_x$
- ↪ oxidace chemicky vázaného dusíku v palivu – palivové  $\text{NO}_x$
- ↪ z chemicky vázaného dusíku radikálovými reakcemi na rozhraní plamene - promptní  $\text{NO}_x$

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 $\text{NO}_x$ při spalovacím procesu

## Vysokoteplotní – radikálové reakce

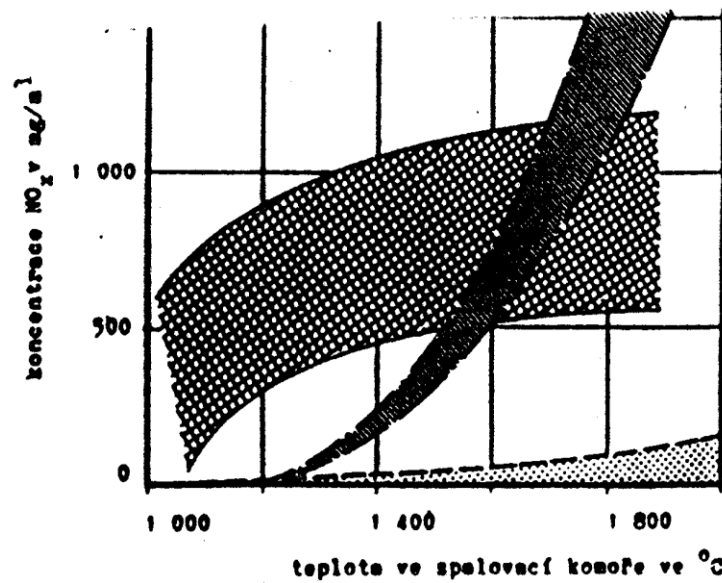
$\text{N} + \text{O}$  uvnitř spalovací zóny – tvorba radikálů je podmíněna vysokou  $T = \text{funkce}(T, \text{koncentrace kyslíku, době zdržení v horké zóně})$

## Palivové $\text{NO}_x$ – oxidace dusíku

chemicky vázaného v palivu – oxidace není kvantitativní - % nezreagovaného  $\text{N}_2$  v palivu – při spalování uhlí - 10-25 %

## Promptní $\text{NO}_x$ - určitá forma

palivových  $\text{NO}_x$  – okraj plamene - zanedbatelný podíl na celkovém  $\text{NO}_x$



Obr.15. Tvorba jednotlivých typů  $\text{NO}_x$  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 $\text{NO}_x$ úpravou spalovacího procesu

## Primární opatření

Vychází z poznatků o mechanismech vzniku  $\text{NO}_x$



Typ spalovacího zařízení, způsob jeho provozování.

Významnější a levnější než následná denitrifikace spalin  
(sekundární opatření)

Častá kombinace primárních a sekundárních opatření

# Snižování emisí $\text{NO}_x$ úpravou spalovacího procesu

## Typ topeniště

↪ konstrukce

↪ stav

## Uhelné kotle (klesající emise $\text{NO}_x$ ):

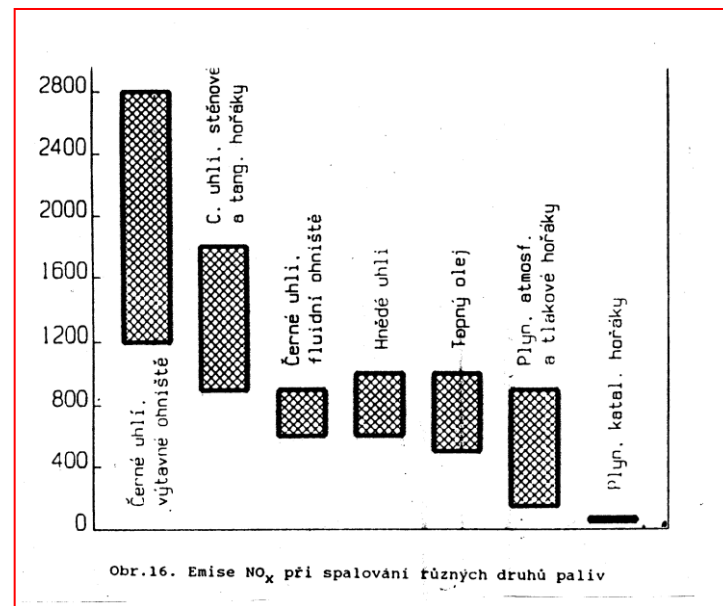
↪ výtavné ( $1\,600 - 2\,800 \text{ mg.m}^{-3}$ )

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

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

↪ fluidní (do  $800 \text{ mg.m}^{-3}$ )

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



# Snižování emisí $\text{NO}_x$ 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

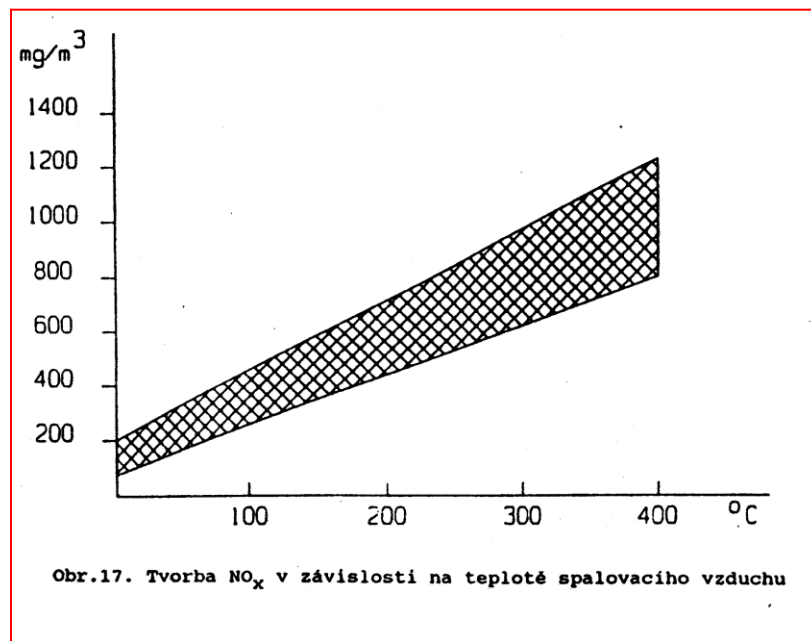
Nelze je použít u elektrárenských kotlů s optimalizovaným spalovacím poměrem

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 $\text{NO}_x$

- ↪ Snižení teploty hoření
- ↪ Snižení lokální koncentrace  $\text{O}_2$
- ↪ Snižení doby zdržení

## Plynové hořáky:

- ↪ atmosférické
- ↪ tlakové

# Možnosti snižování tvorby $\text{NO}_x$

## 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  $\text{NO}_x$**  – 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 $\text{NO}_x$

## 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 $\text{NO}_x$

## Princip hořáků na nízký obsah $\text{NO}_x$

### 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  $\text{NO}_x$  až o 30%

# Možnosti snižování tvorby $\text{NO}_x$

## 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  $\text{NO}_x$

# Hořáky na nízký obsah $\text{NO}_x$

Spalování pouze v plameni

Hořáky na plynná paliva

Stejná pravidla jako u tuhých paliv

Rozdílný charakter paliv

**Obecně** – při spalování plynných paliv je tvorba  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  až o 20-30%

↪ **Zvýšení předmísení** ⇒ snížení  $\text{NO}_x$  ⇒ nižší stabilita plamene a vyšší tvorba  $\text{NO}_x$

Nový typ atmosférického hořáku se zvýšeným předmísením a s ventilátorem spalin ⇒ snížení tvorby  $\text{NO}_x$  až o 90%

# Hořáky na nízký obsah $\text{NO}_x$

## Tlakové hořáky

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

Předehřívání vzduchu  $\Rightarrow$  roste teplota plamene  $\Rightarrow$  tím i emise  $\text{NO}_x$   
- průmyslová zařízení  $\Rightarrow$  vysoká

Provozní teplota  $\Rightarrow$  nižší emise  $\text{NO}_x$   $\Rightarrow$  nižší energetická účinnost

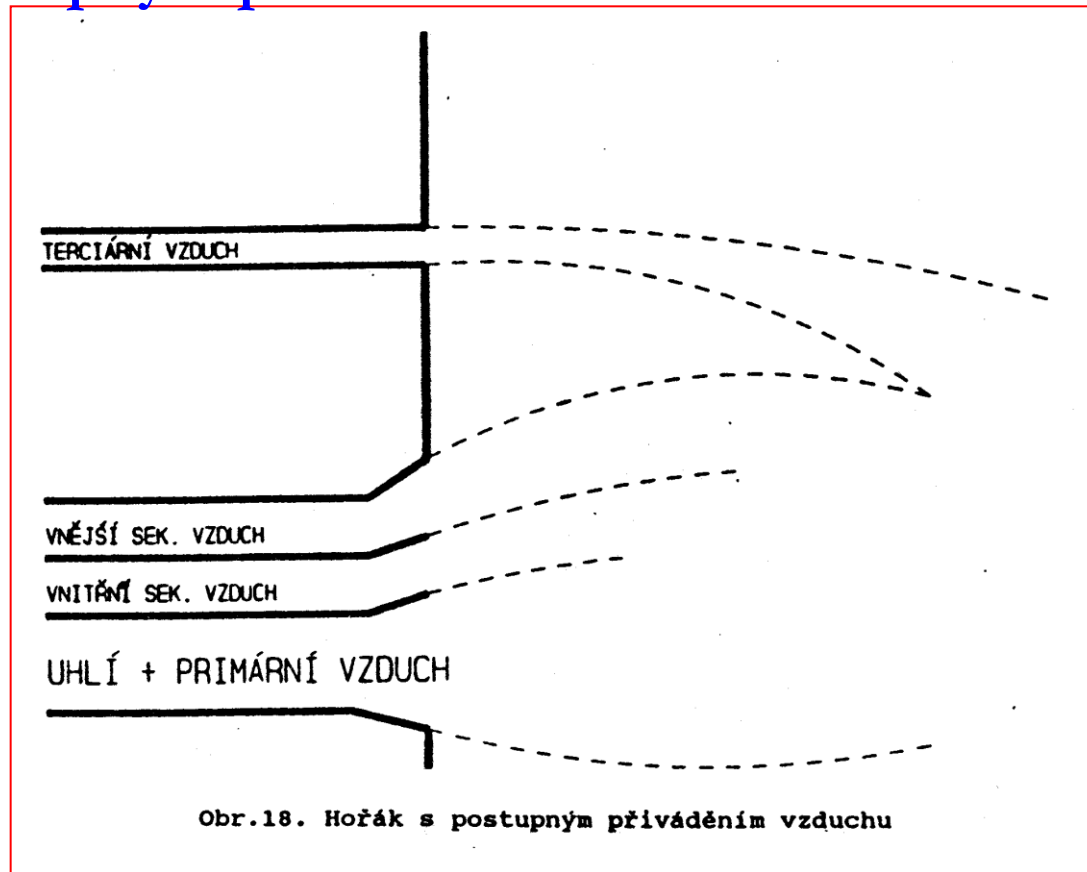
## Technologická opatření:

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

# Hořáky na nízký obsah $\text{NO}_x$

## Hořáky na tuhá paliva

### Hořák s postupným přiváděním vzduchu:



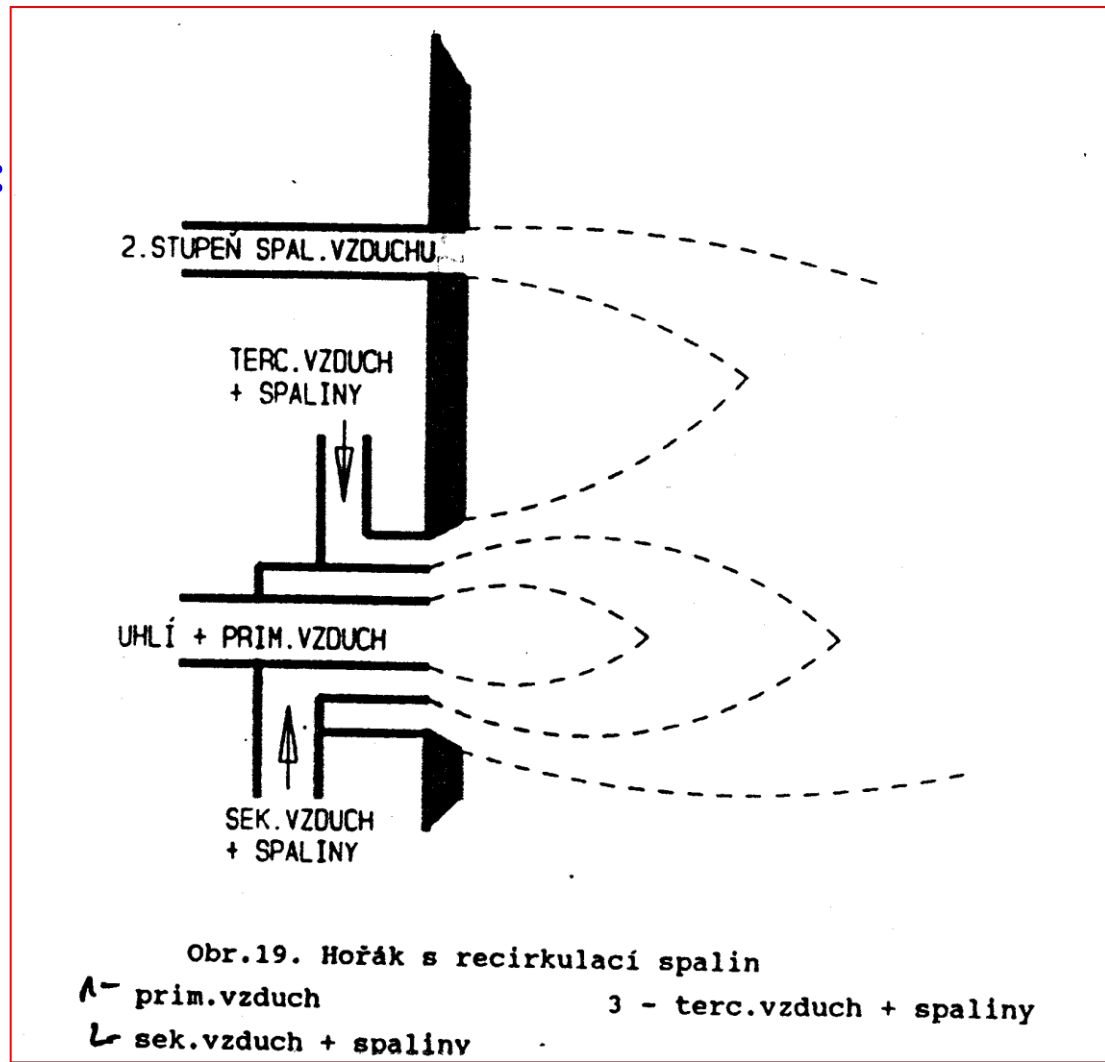
# Hořáky na nízký obsah $\text{NO}_x$

## Hořáky na tuhá paliva

### Hořák s recirkulací spalin:

**V primární zóně** shoří prchavá hořlavina a palivový **N** přejde do plynné fáze

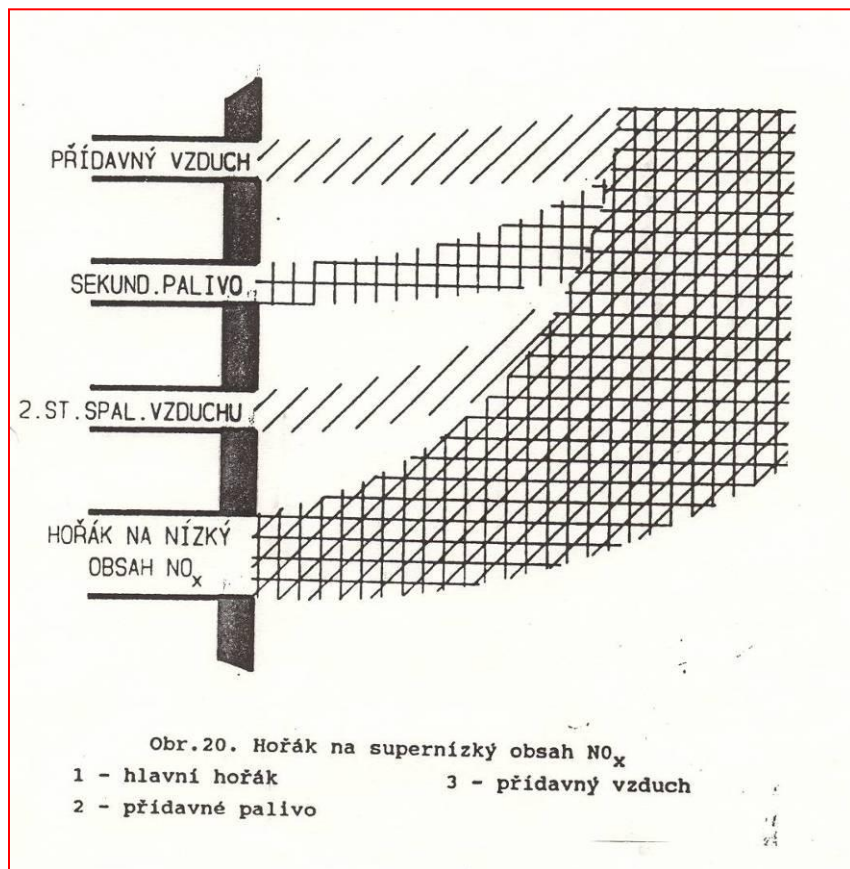
**Sekundární** – shoří většina paliva – v redukční atmosféře přecházejí  $\text{NO}_x$  na **N**



# Hořáky na nízký obsah $\text{NO}_x$

## Hořáky na tuhá paliva

### Hořák na supernízký obsah $\text{NO}_x$ :

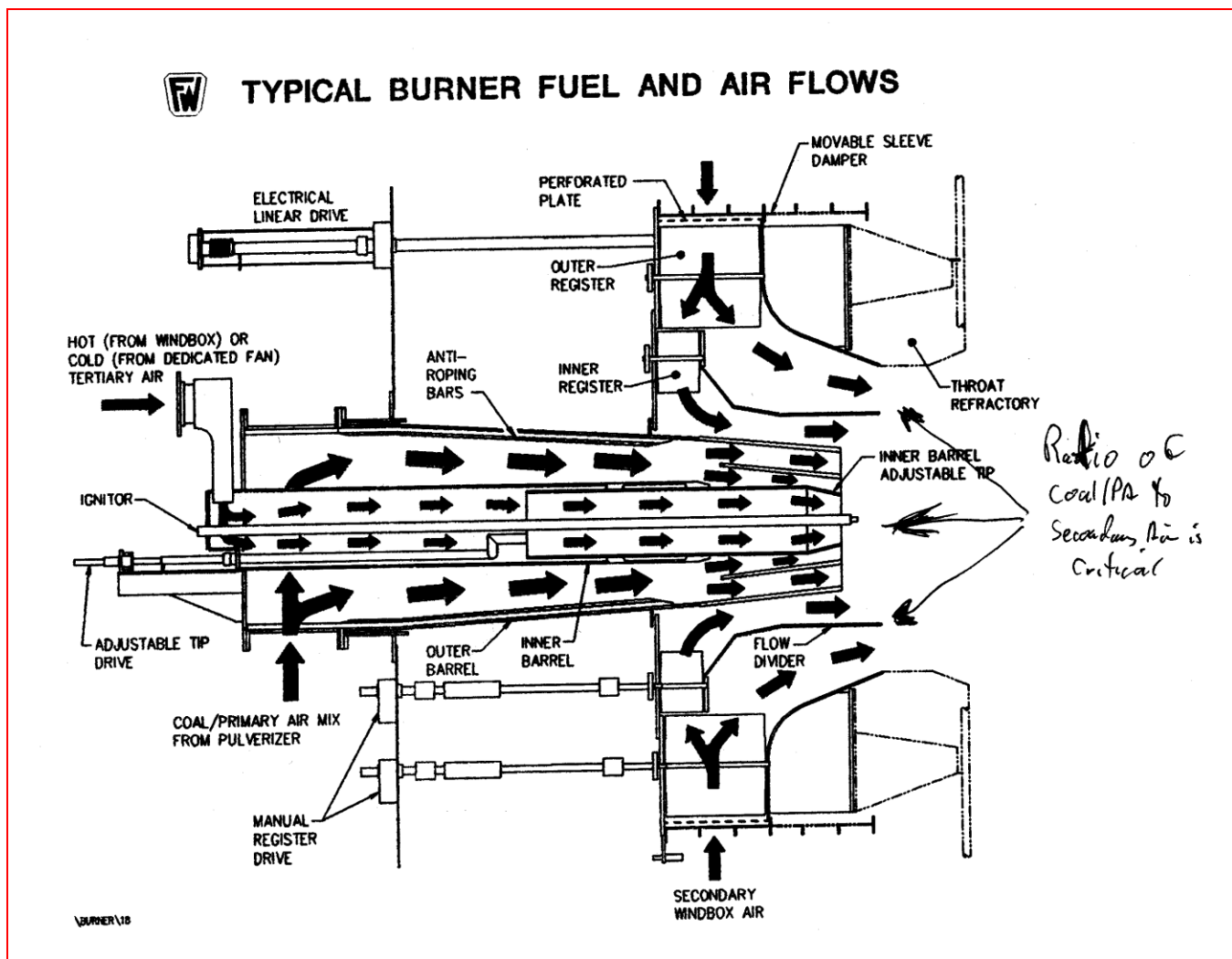


Dalších 30%  $\Rightarrow$   $< 200 \text{ mg NO}_x \cdot \text{m}^{-3}$

Odpadá nákladná denitrifikace  
(pouze u nových jednotek)

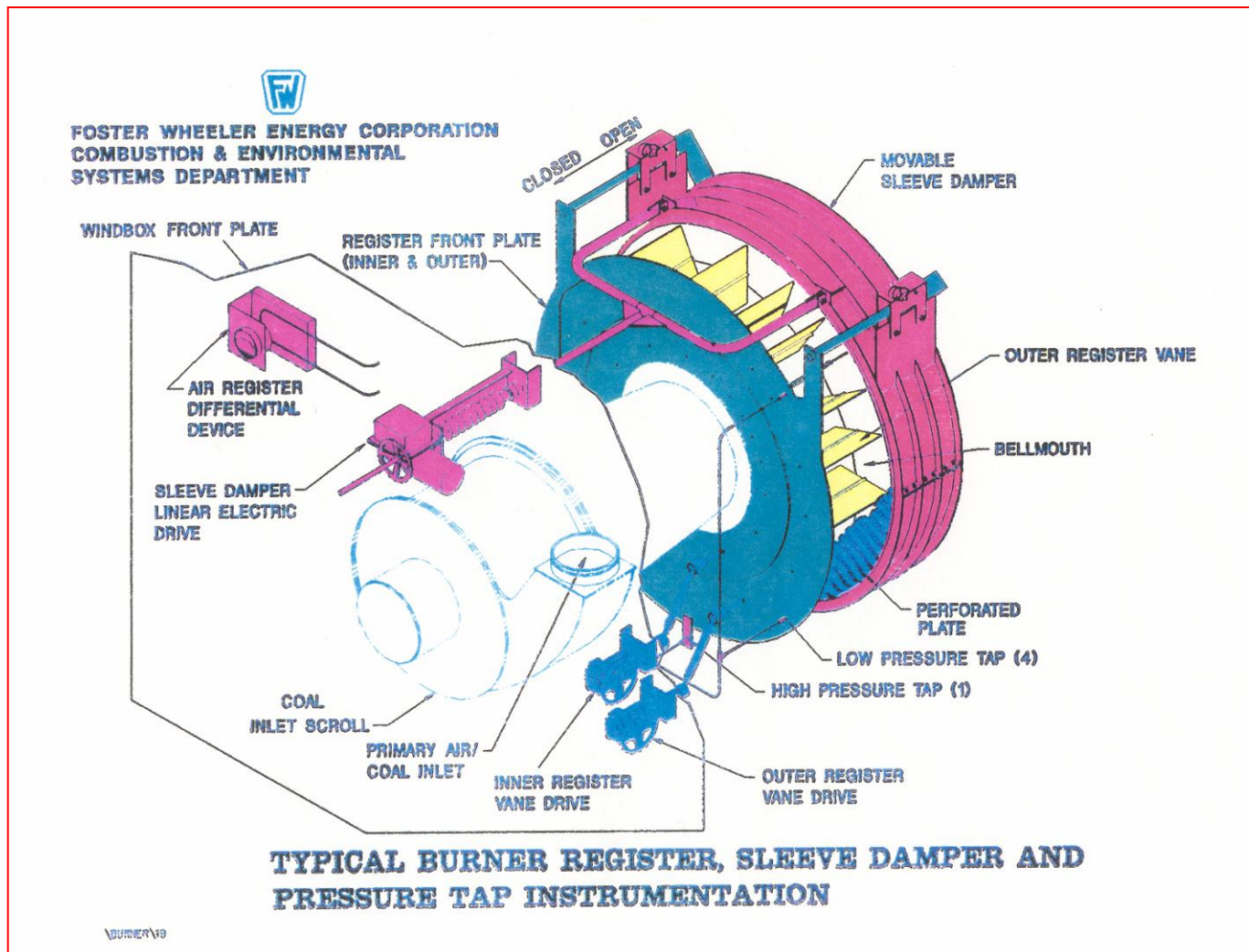
**Fluidní spalování** – vícestupňové  
postupné zavádění spalovacího  
vzduchu a tlakové – srovnatelné  
s hořáky na supernízký obsah  
 $\text{NO}_x$

# Hořáky na nízký obsah NO<sub>x</sub>

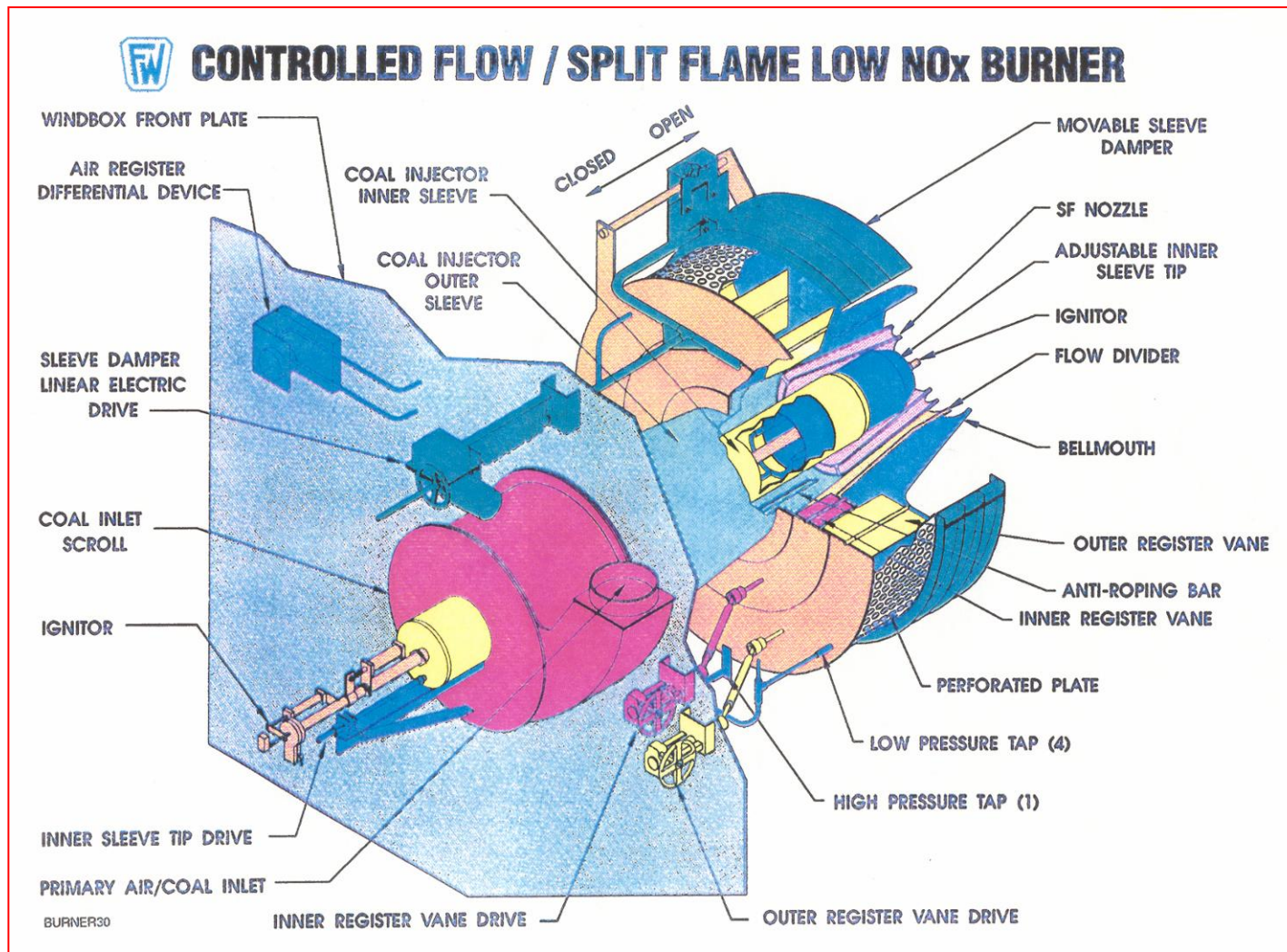




# Hořáky na nízký obsah NO<sub>x</sub>

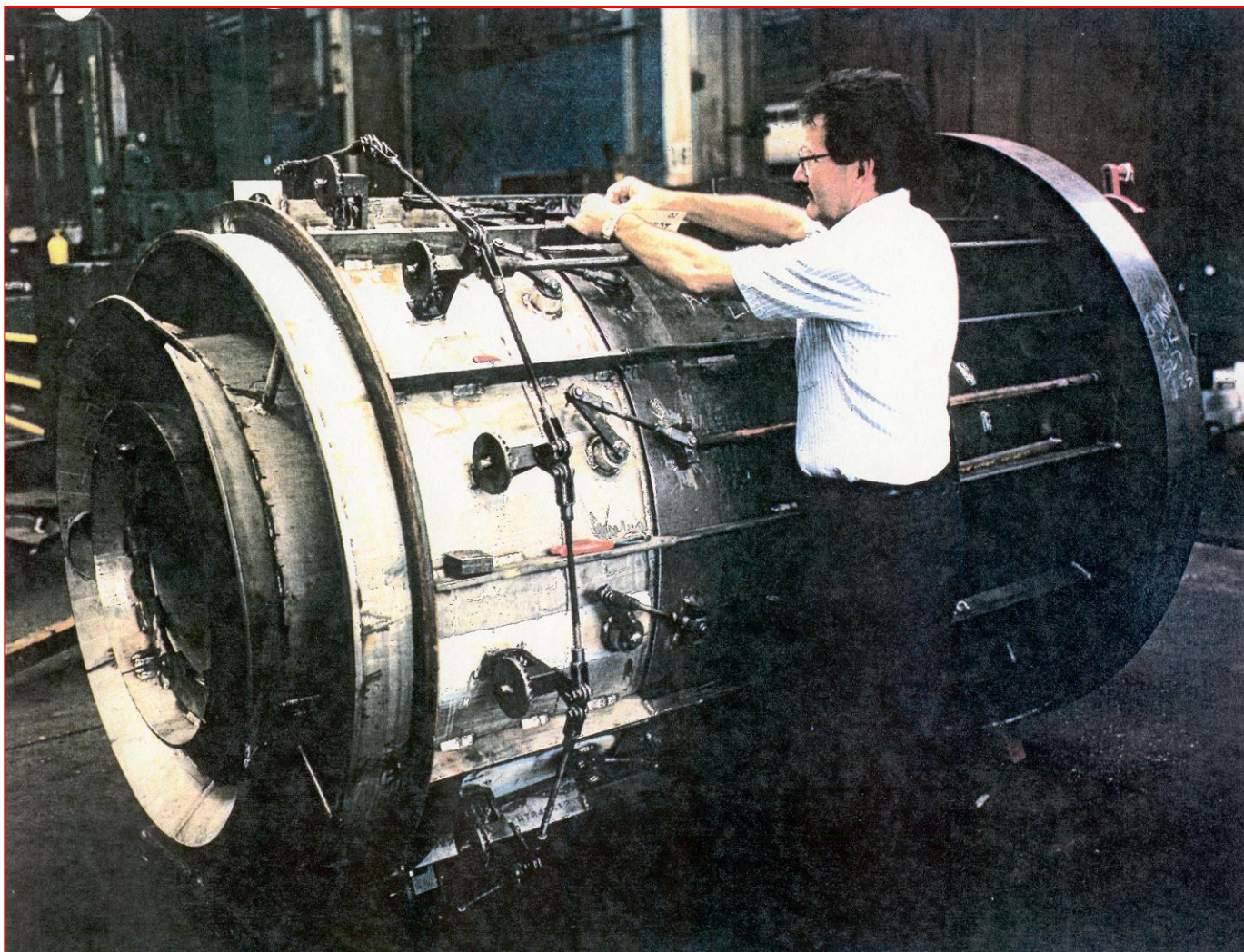


# Hořáky na nízký obsah NO<sub>x</sub>





# Hořáky na nízký obsah NO<sub>x</sub>

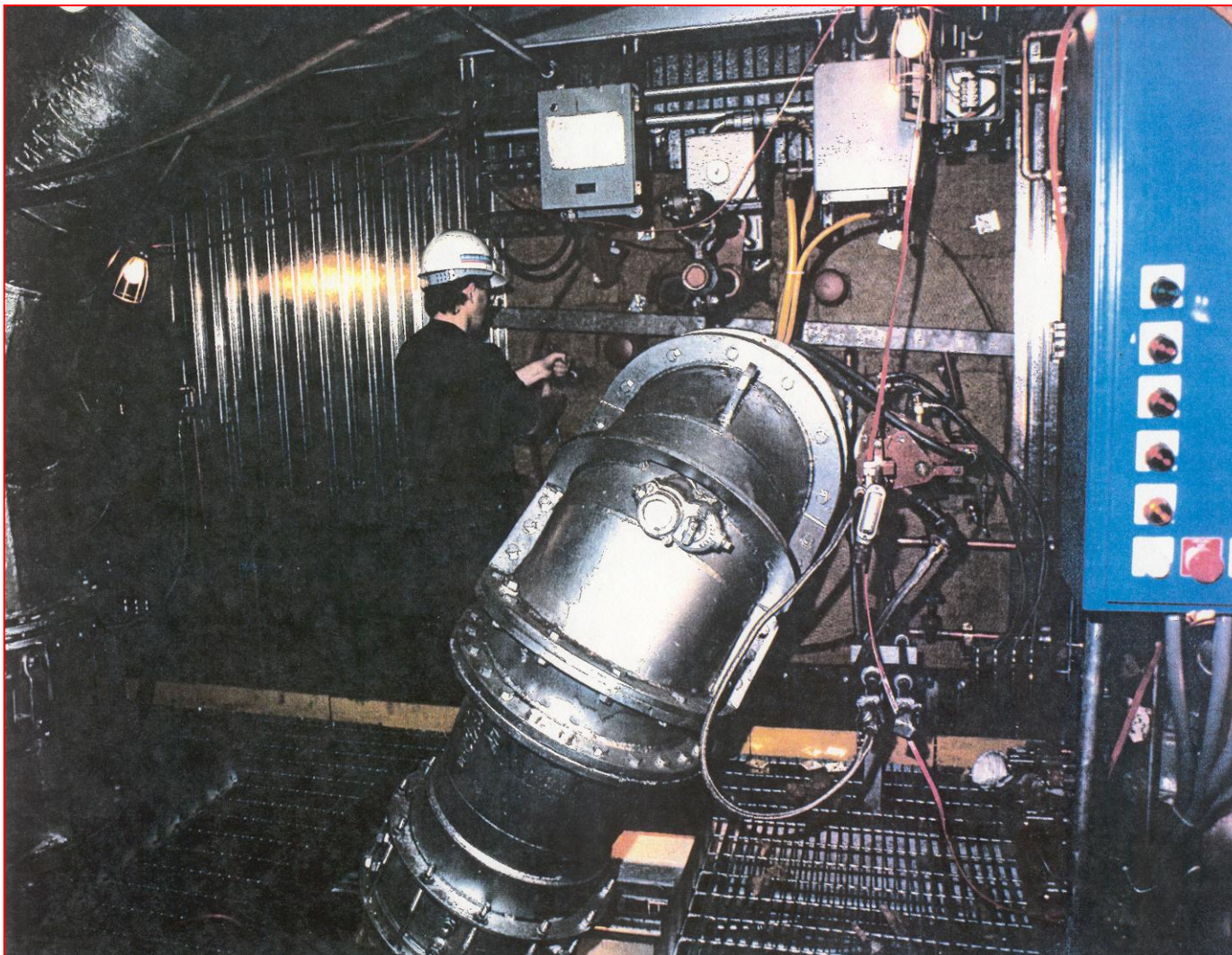


Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>



# Hořáky na nízký obsah NO<sub>x</sub>

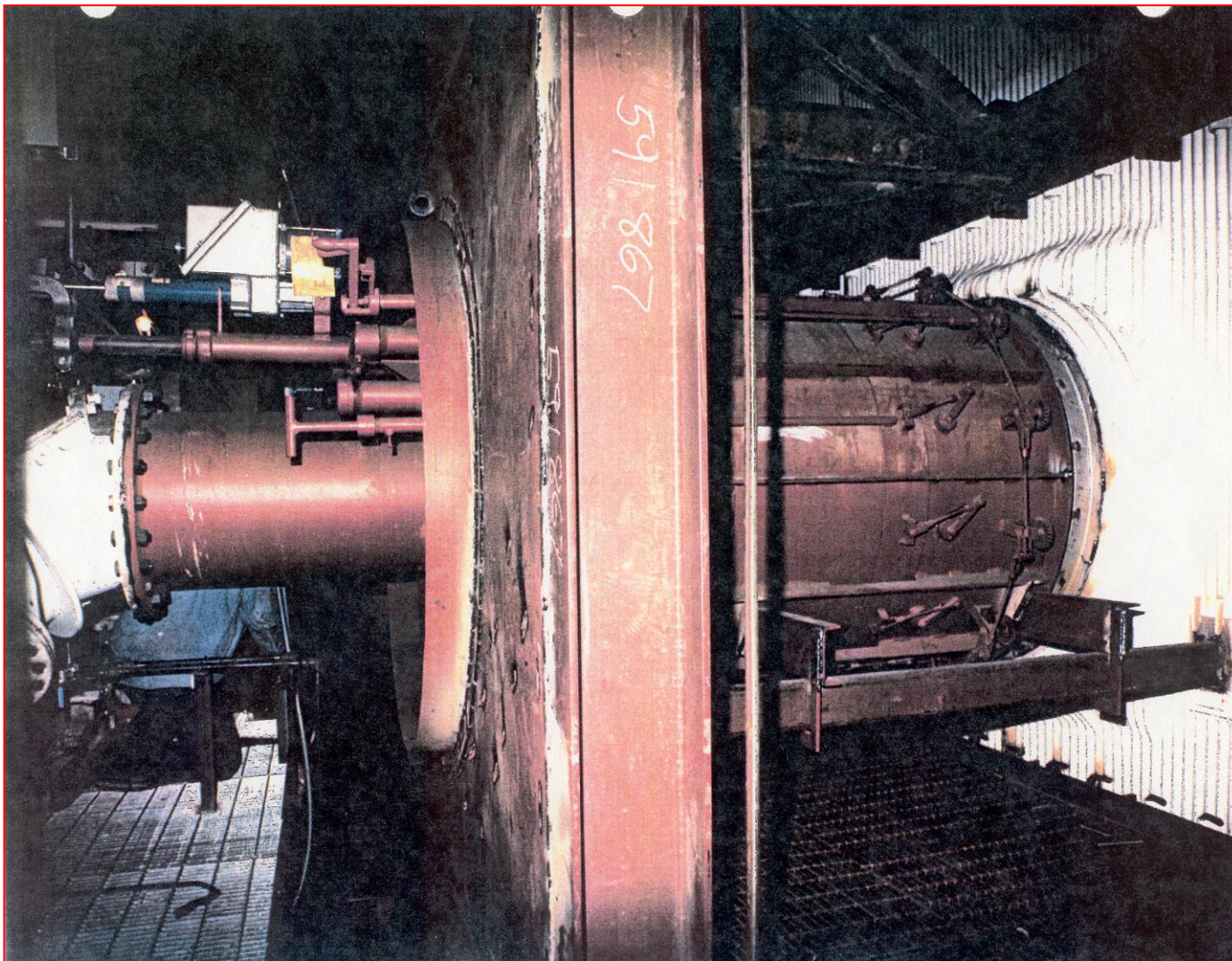


Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>



# Hořáky na nízký obsah NO<sub>x</sub>



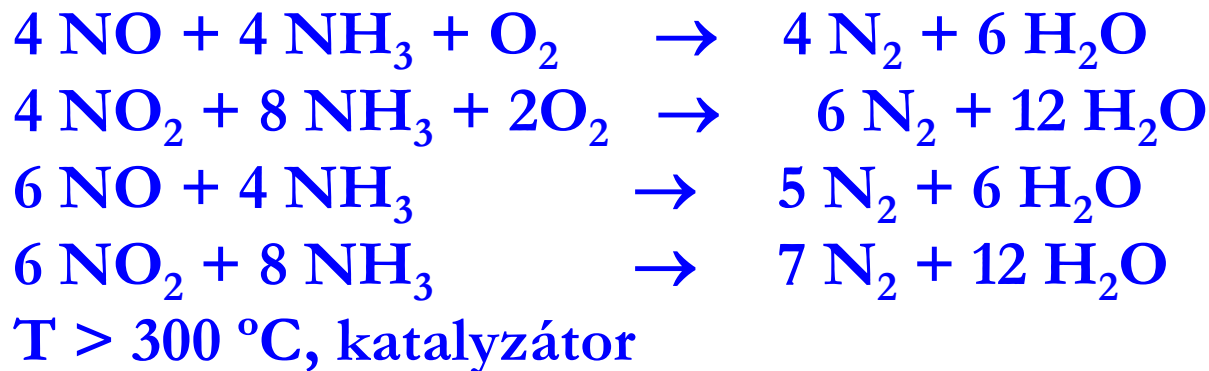
# Denitrifikační metody

Nejrozšířenější – selektivní katalytická redukce

## Suché metody

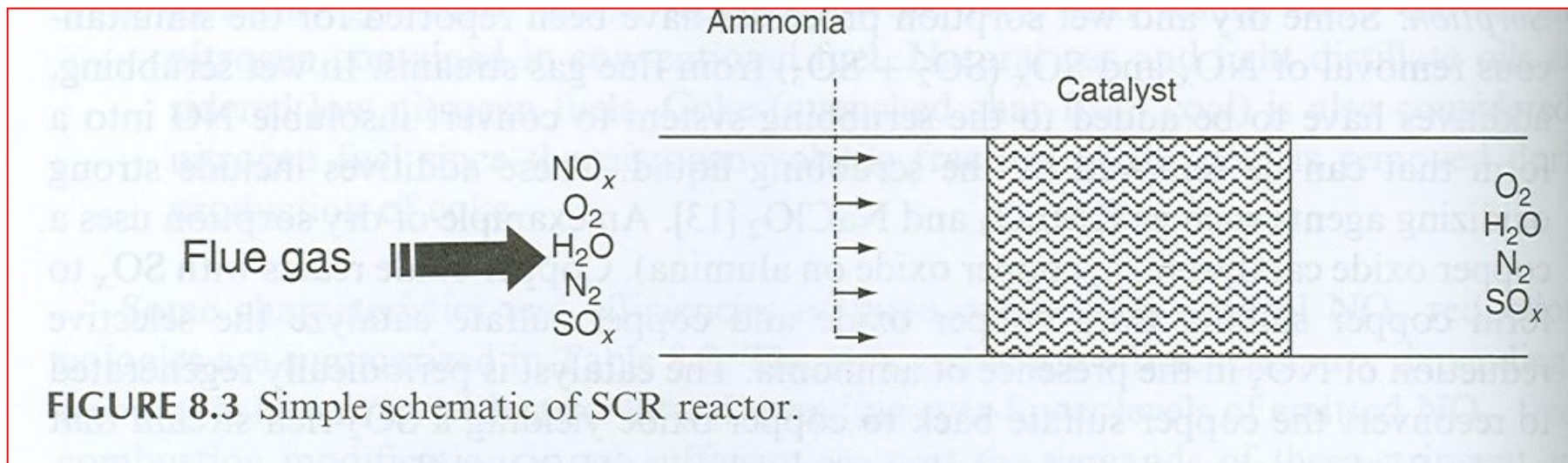
Selektivní katalytická redukce (SKR) - princip:

Reakce  $\text{NO}_x$  s  $\text{NH}_3$  (g) – dávkování do spalin



# Denitrifikační metody

## Selektivní katalytická redukce



# Denitrifikační metody

$\text{NH}_3$  – mírně nadstechiometrický



**2 varianty :**

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



# Denitrifikační metody

## Katalytická redukce NO<sub>x</sub>

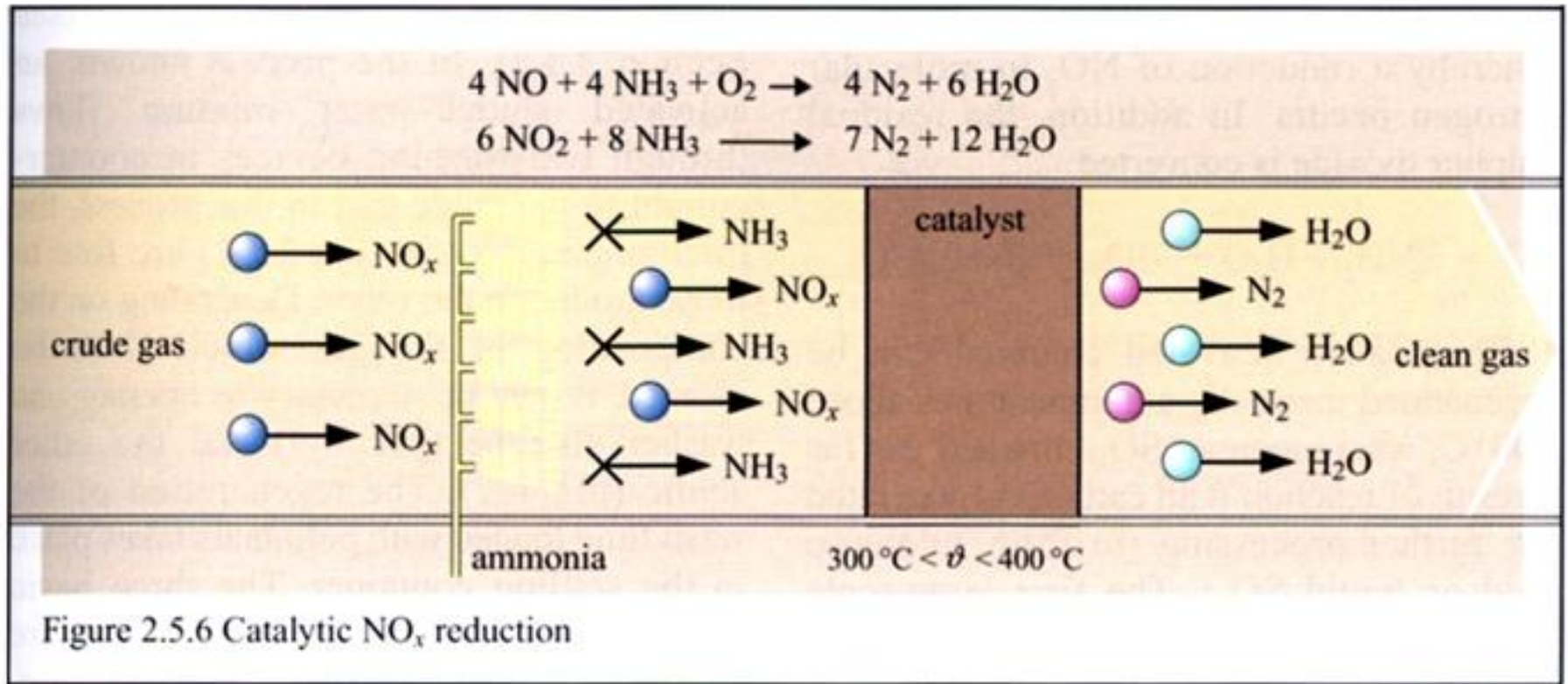
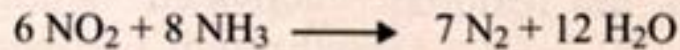
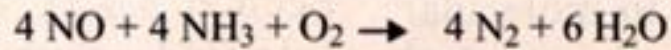
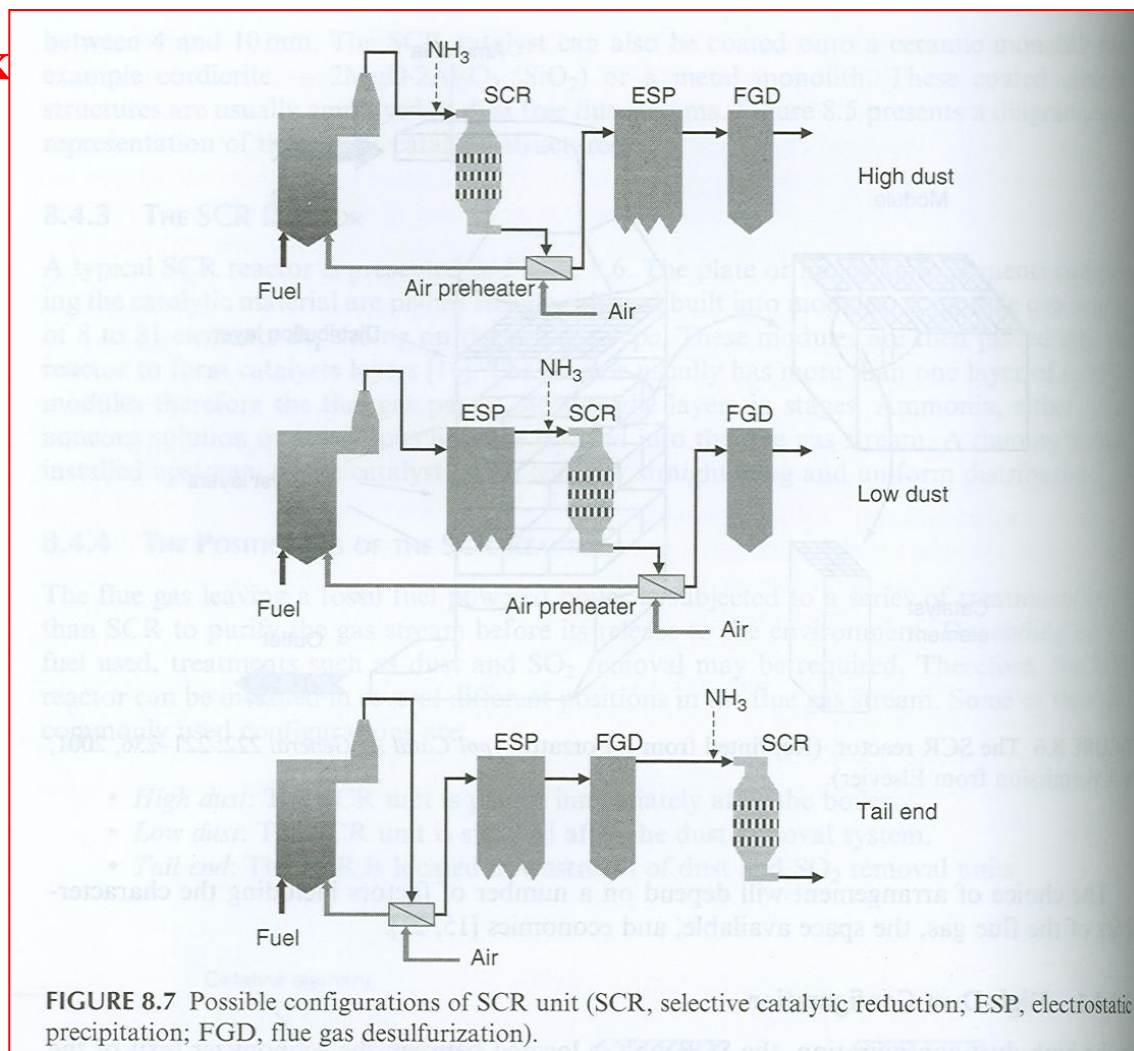


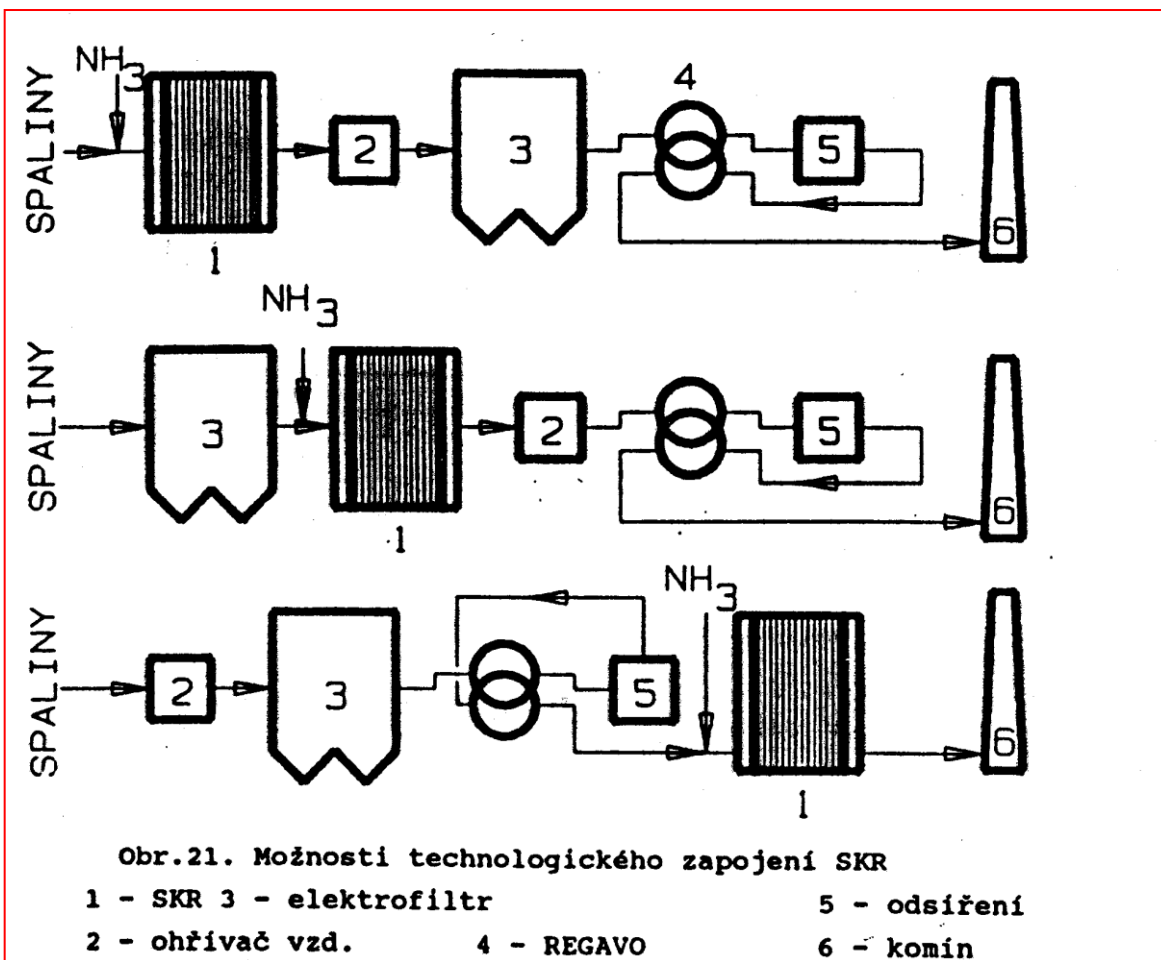
Figure 2.5.6 Catalytic NO<sub>x</sub> reduction

# Denitrifikační metody

## Katalytická redukce NO<sub>x</sub>



# Denitrifikační metody



**Katalyzátor:**

**Nosič:**  $\text{TiO}_2$  na keramické kostře (původně  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_2$  katalytický jed +  $\text{V}_2\text{O}_5$ )

**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  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$

# Denitrifikační metody

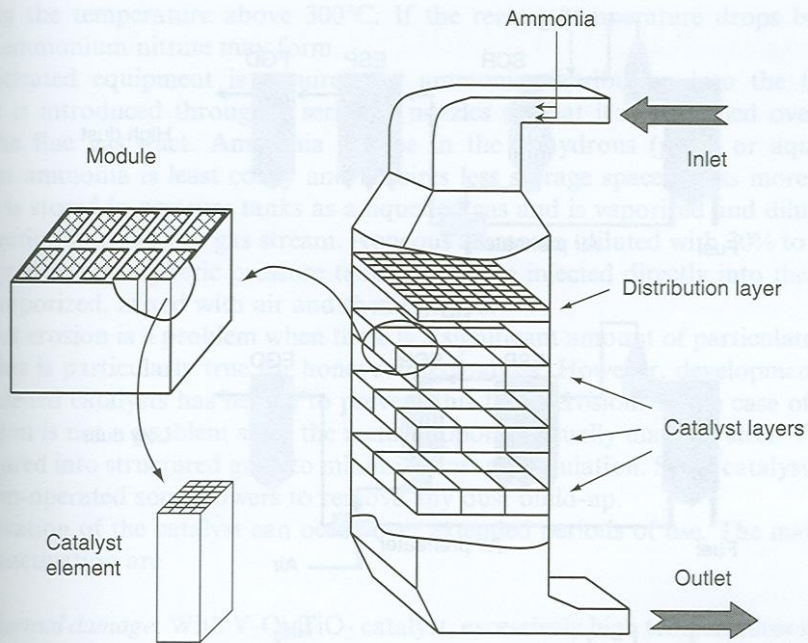


FIGURE 8.6 The SCR reactor. (Reprinted from P Forzatti. *Appl Catal A: General* 222: 22 with permission from Elsevier).

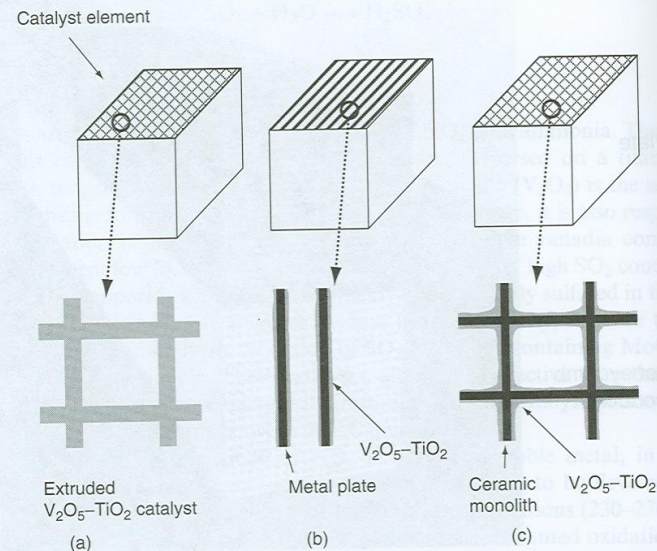


FIGURE 8.5 Various types of  $V_2O_5/TiO_2$  catalytic structures. (a) Extruded  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst, (b) plate type catalyst, and (c)  $V_2O_5/TiO_2$  coated onto a ceramic monolith.



# Denitrifikační metody

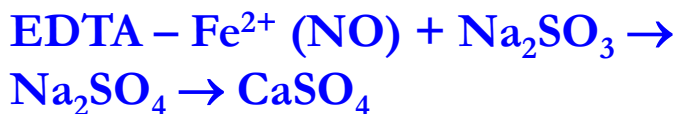
## Mokrý metody

### Denitrifikace SHL:

Tvorba komplexu:



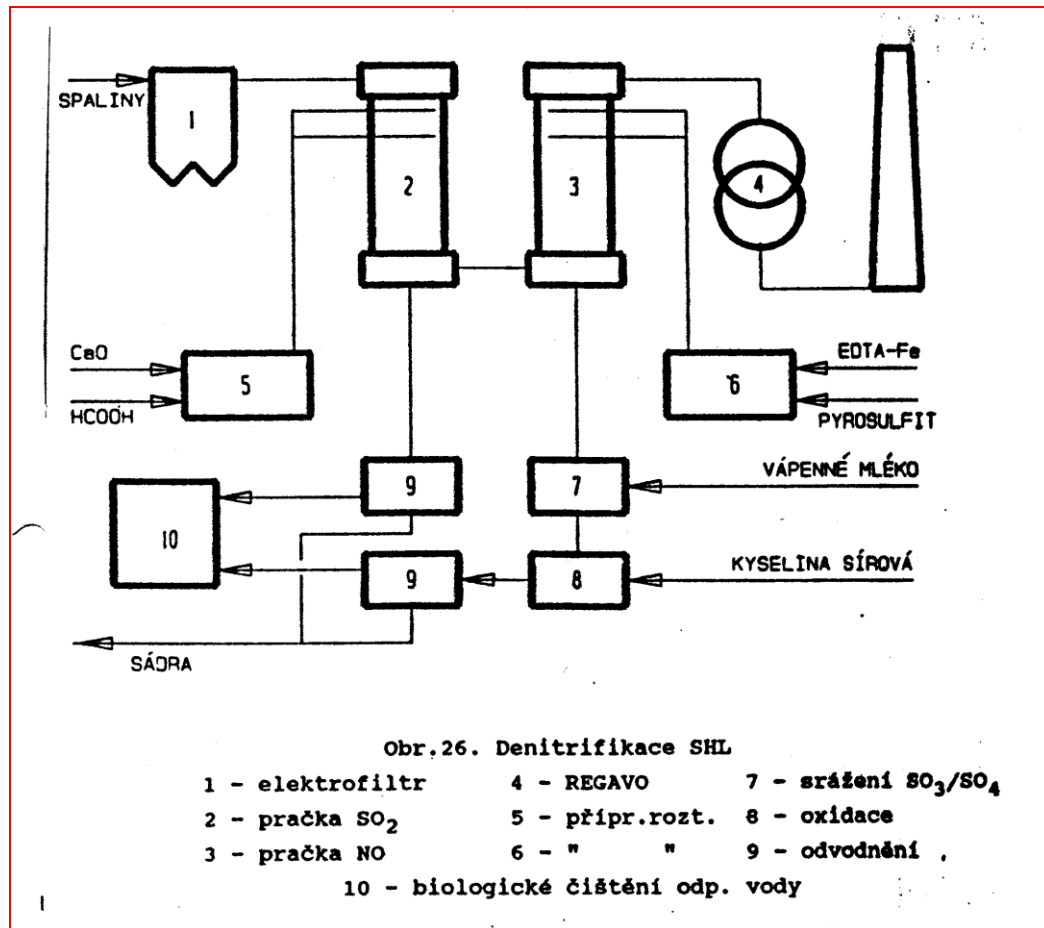
Nutná komplexace:



### Různý charakter obou oxidů:

- ↪ NO - inert, nemá snahu přecházet do O
- ↪ NO<sub>2</sub> - reaktivní, ve vodě dobře rozpustný

NO ve spalinách převažuje ⇒  
převod NO → NO<sub>2</sub> nebo  
převod NO na komplexní soli



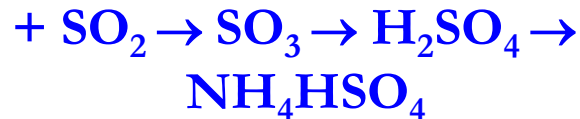
# Denitrifikační metody

## Redukce NO<sub>x</sub> na aktivním koku

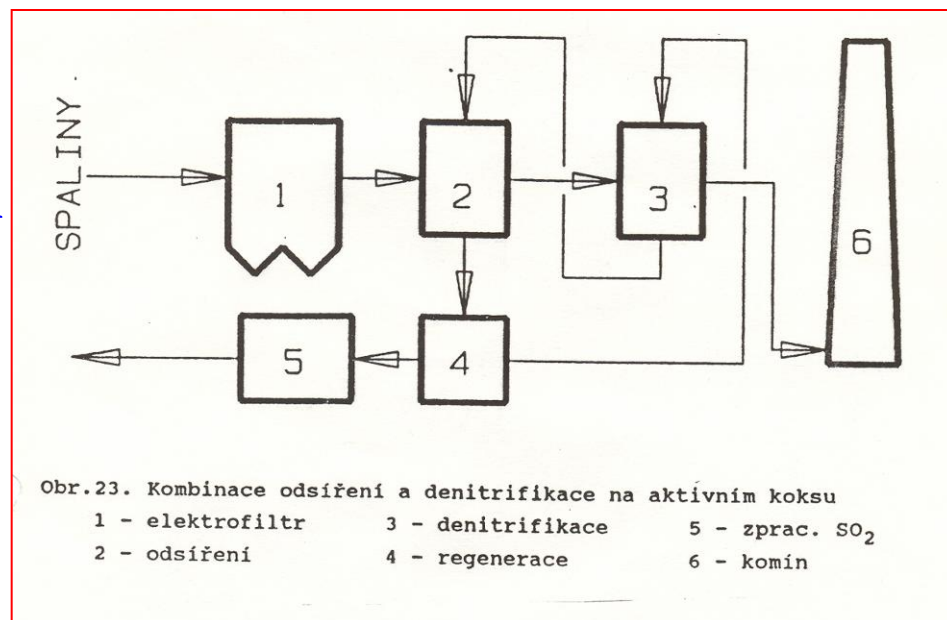
Pouze v kombinaci s odsířením

Nutnost odsíření (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> – deaktivace  
koku)

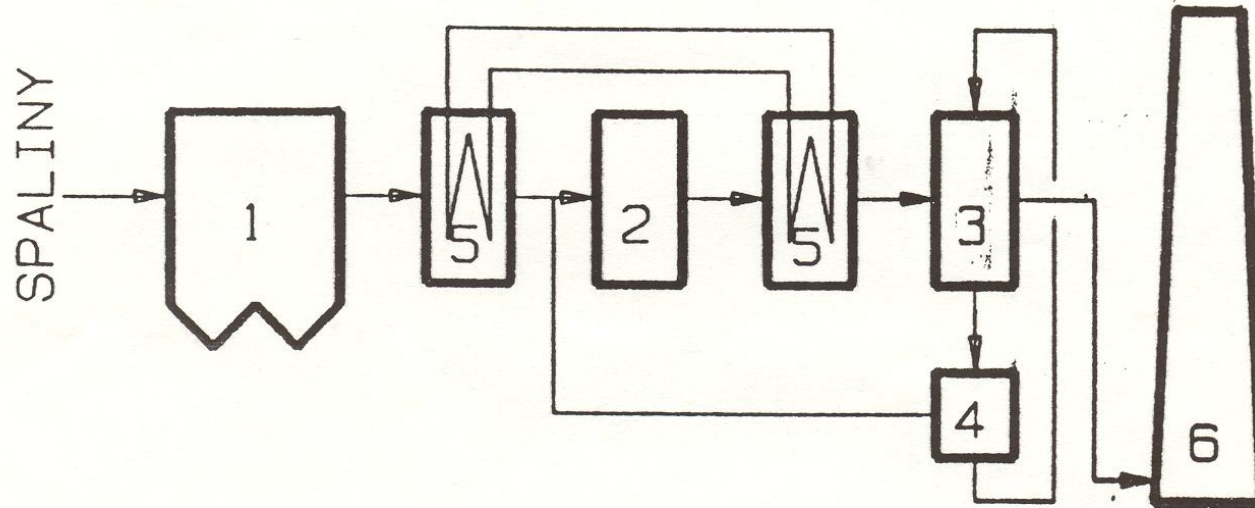
Koks z nízkotepebné karbonizace  
černého uhlí – 80 °C + NH<sub>3</sub>  
reakce jako u SKR



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

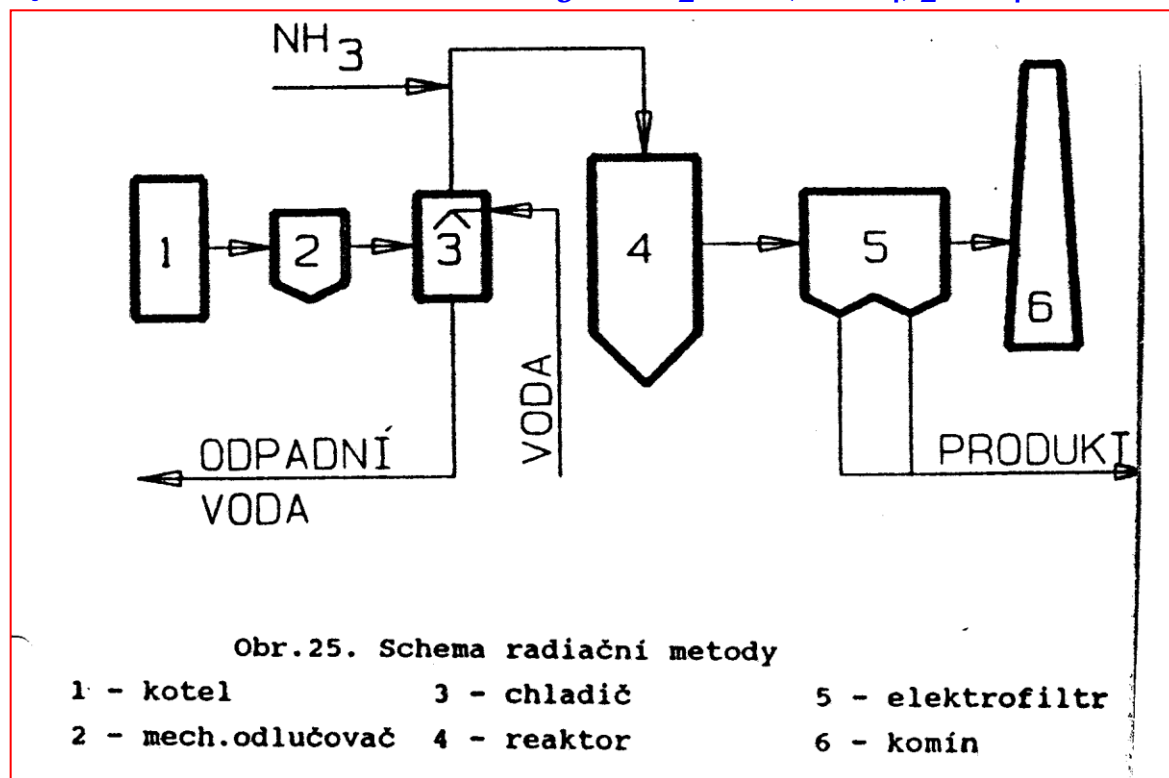
## Radiační metoda

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

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

- ↙ 95%  $\text{SO}_2$
- ↙ 80%  $\text{NO}_x$

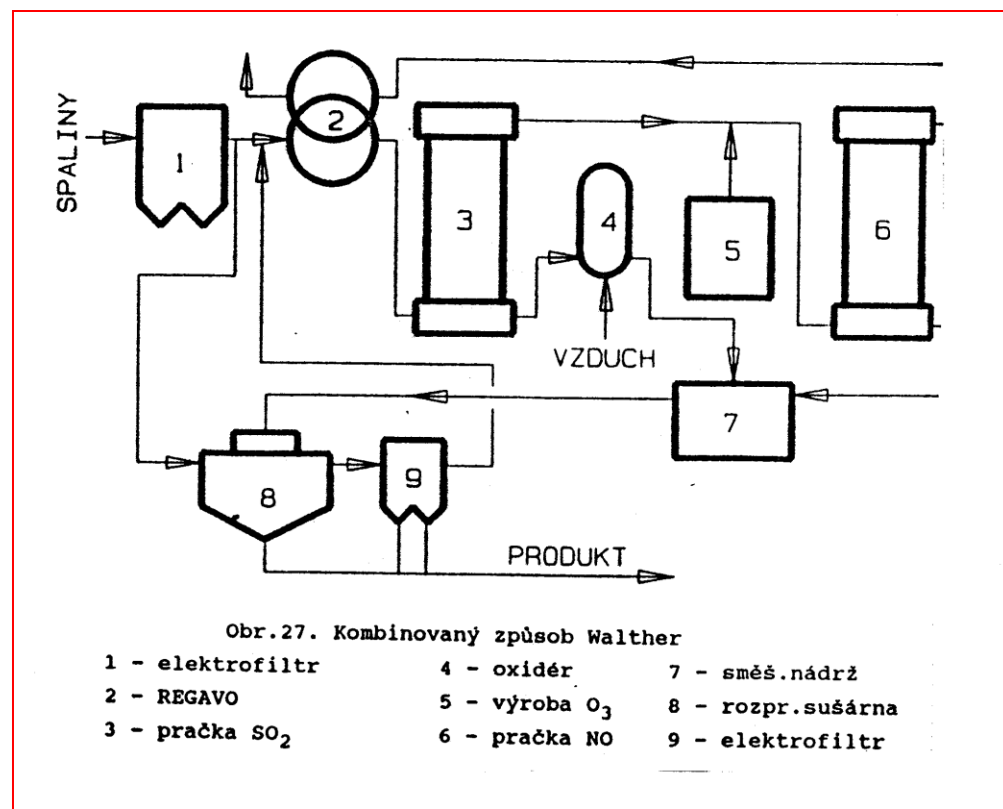
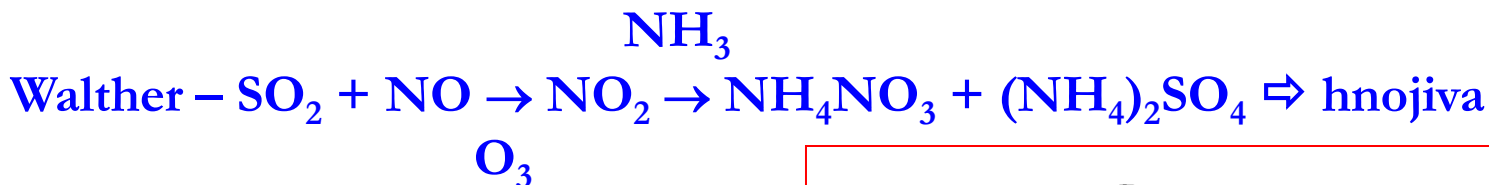
Vysoká energetická náročnost – 3% výkonu kotle (SKR - 2 - 2,3%)





# Denitrifikační metody

## Kombinovaný způsob Walther



# Proces současné desulfurace a denitrifikace

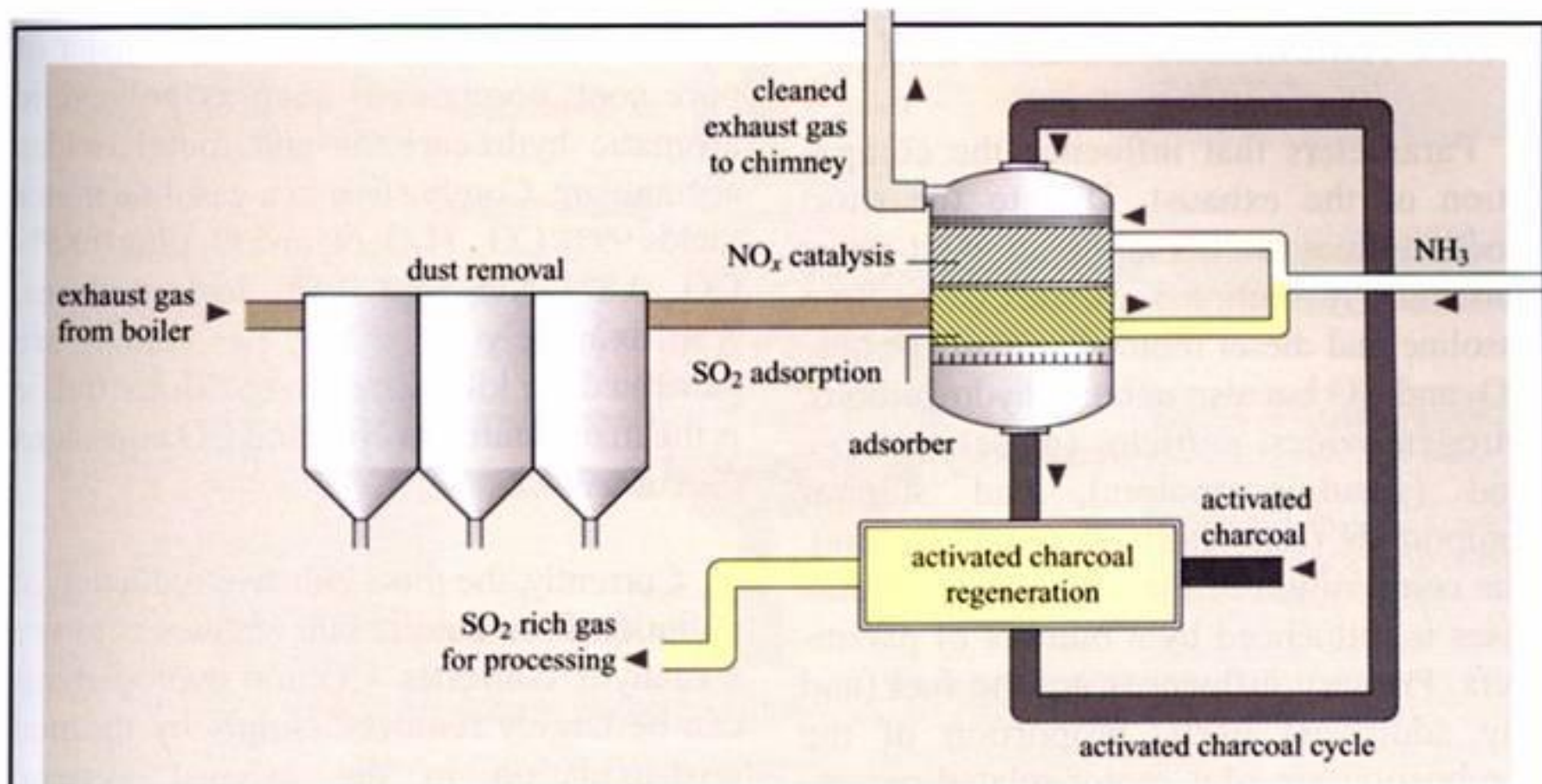
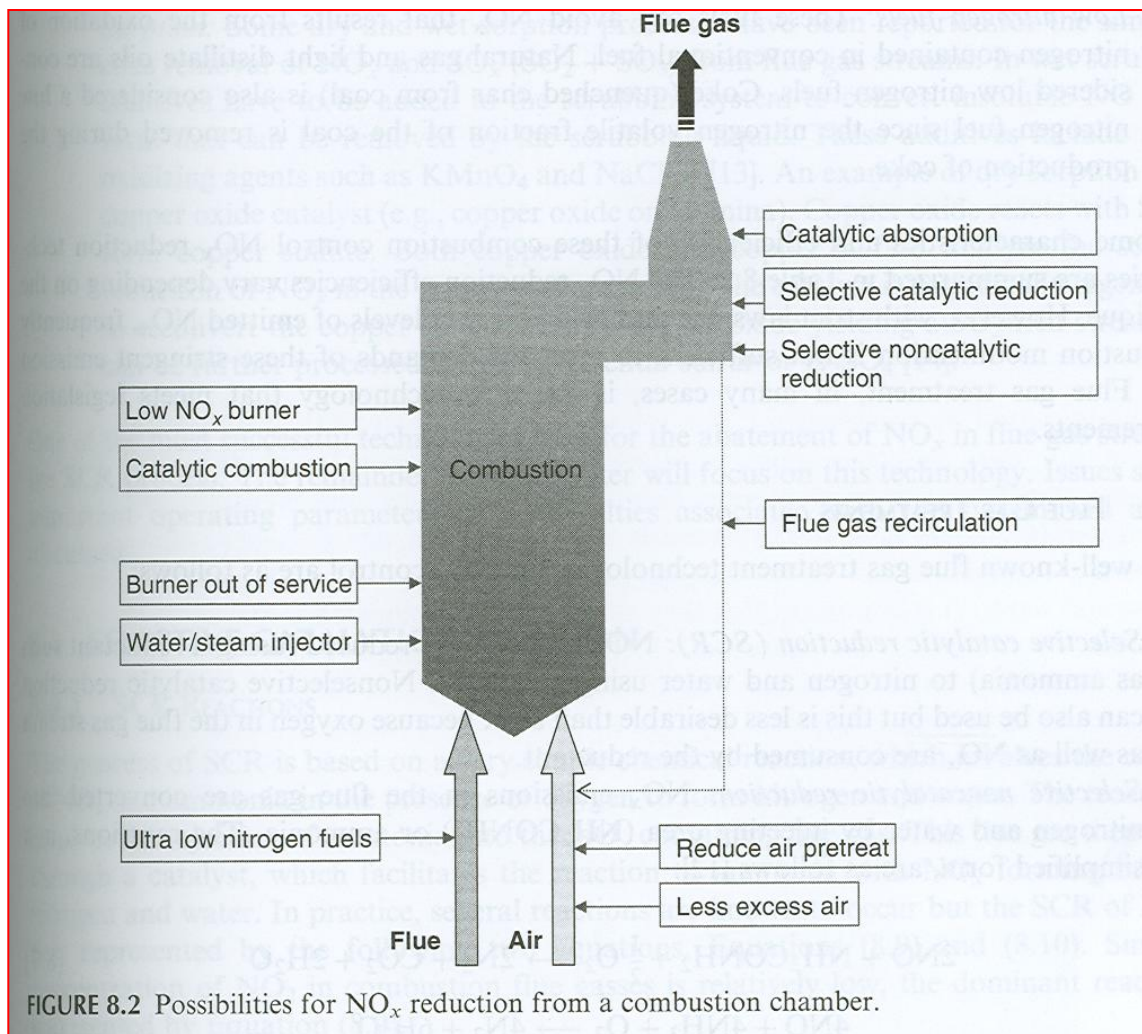


Figure 2.5.8 Simultaneous processes for desulphurisation and denitration of exhaust gas

# Možnosti pro redukci NO<sub>x</sub> ve spalovací komoře



# Záchyt tuhých příměsí

Technicky většinou dobře řešitelné

Emise tuhých částic:

- ↪ opracování kamene
- ↪ zpracování zeminy
- ↪ metalurgie
- ↪ energetika

# Záchyt tuhých příměsí

## Nežádoucí:

- ↪ Spalovny – ekologicky
- ↪ Chemický průmysl - technologicky

## Důležité vlastnosti:

- ↪ velikost – 0,01 – 1000  $\mu\text{m}$
- ↪ částice jedné velikosti – mono-disperzní systém – výjimečně
- ↪ částice – různé – polydisperzní systém

# Záchyt tuhých příměsí

## Princip třídění

Postupné vynášení částic ze základního souboru plynem nebo kapalinou o postupně zvyšované rychlosti

## Prach

Koncentrace, měrná hmotnost, lepivost, abrasivost

## Odlučovače

Tvar částic, měrný povrch, permitivita, elektrický náboj a odpor, smáčivost, explozivnost...



# Záchyt tuhých příměsí

## Zařízení:

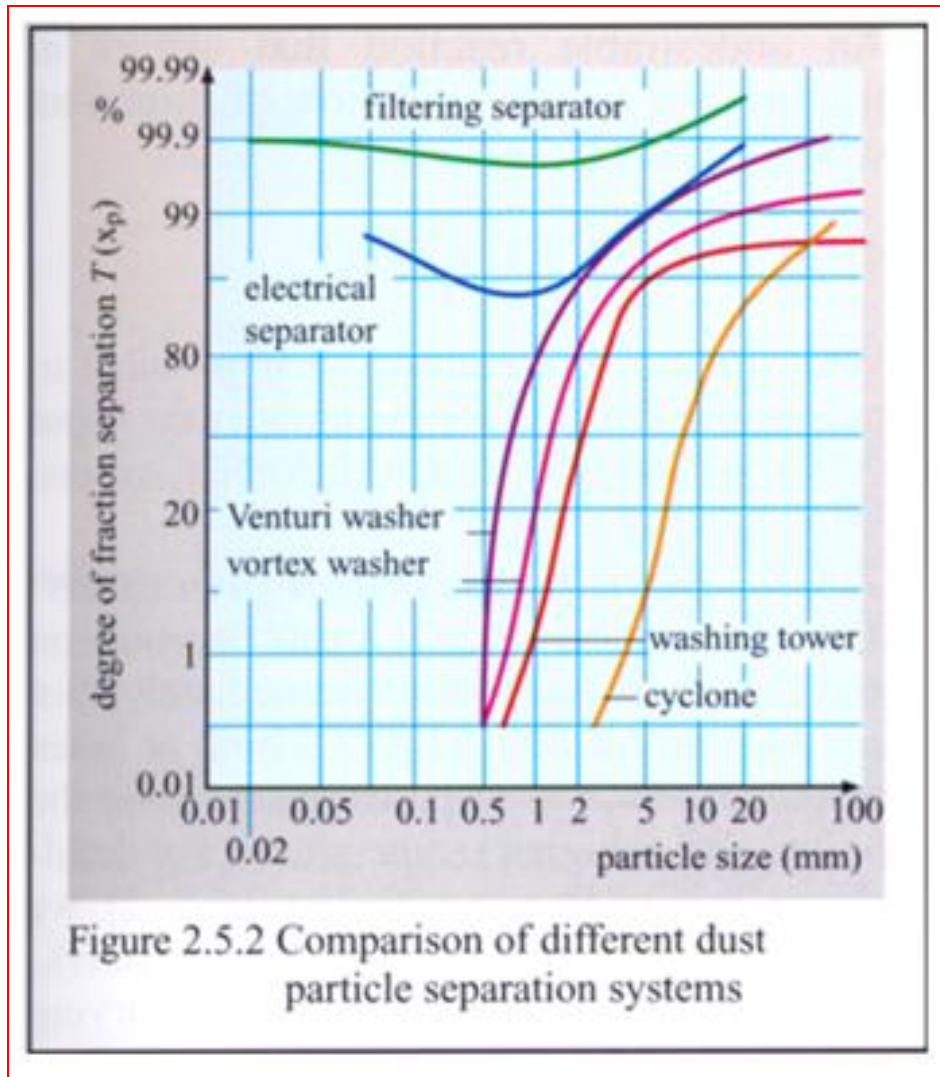
- ↪ Odlučovače mechanické – suché, mokré
- ↪ Odlučovače elektrické – suché, mokré
- ↪ Filtry

## Účinnost odlučovačů:

**Celková odlučivost** – váhová % odloučeného prachu + celkové množství prachu

**Frakční odlučivost** – odloučení určité frakce o určité velikosti

**Mez odlučivosti** – rozměr částice, P<sub>50</sub>, kdy je frakční odlučivost rovná 50%



# Záchyt tuhých příměsí

## 1) Mechanické

**Usazovací komory** – gravitace – nepoužívají se < 70%

**Virové odlučovače** – využití odstředivé síly – cyklony - 80% -  
universální – neschopnost odloučit velmi jemné frakce (< 2 –  
10  $\mu\text{m}$ )

**Multicyklony:**

- ↪ Žaluziové
- ↪ Mokrý - hladinový 80 - 99%
- ↪ Virnikové

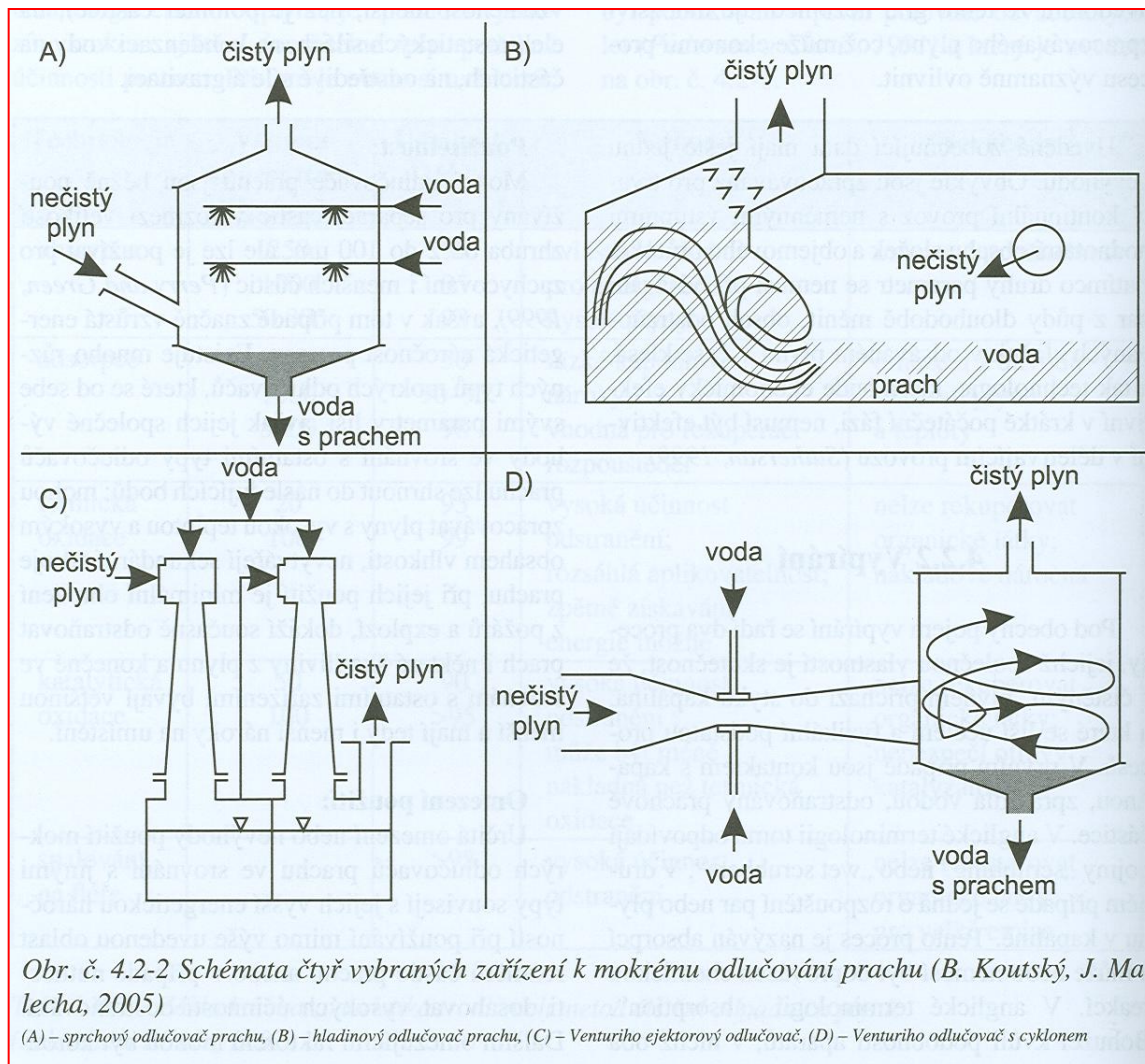
**Venturiho pračka** – 99,9%



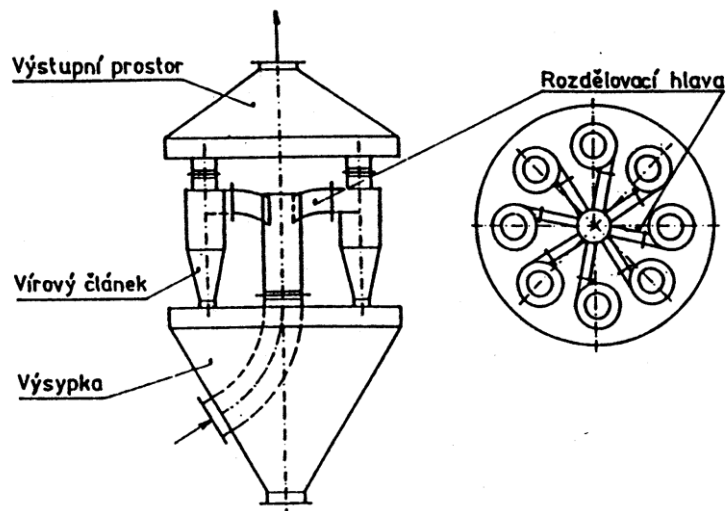
# Záchyt tuhých příměsí

- 2) **Elektrické** – využití přitažlivých sil mezi elektricky nabitými částicemi prachu a opačně nabitou sběrací elektrodou – 99,9%
- 3) **Filtry** – 99,9%

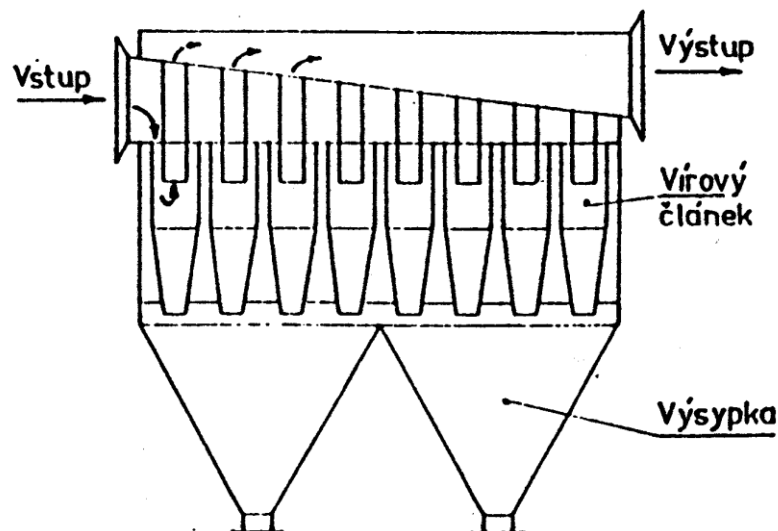
# Vybraná zařízení k mokrému odloučení prachu



# Záchyt tuhých příměsí

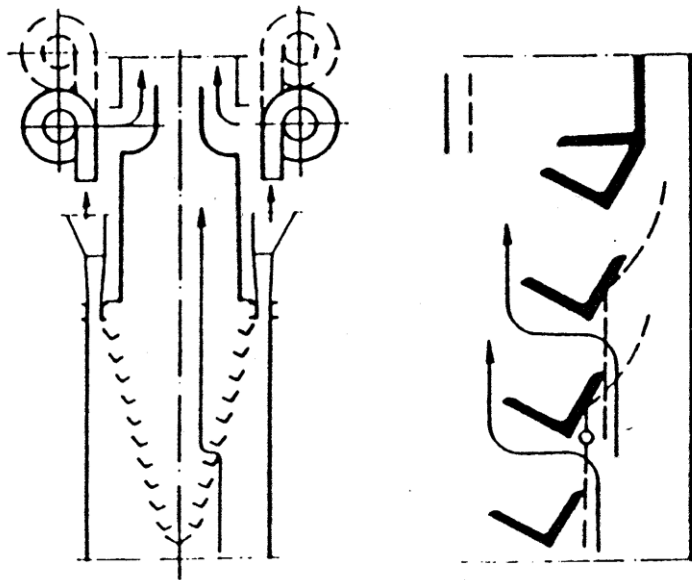


Obr.47. Skupinový odlučovač složený z tečných článků

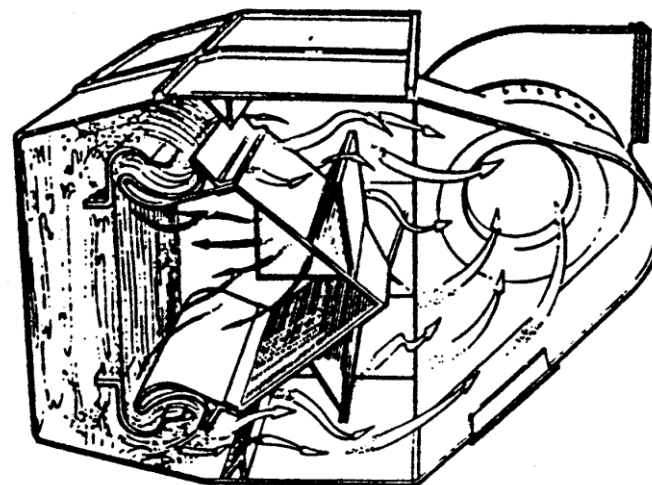


Obr.48. Skupinový odlučovač složený z osových článků

# Záchyt tuhých příměsí

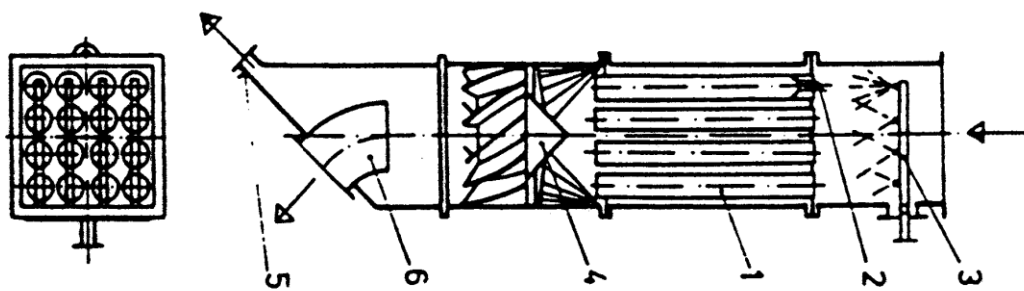


Obr.49. žaluziový odlučovač

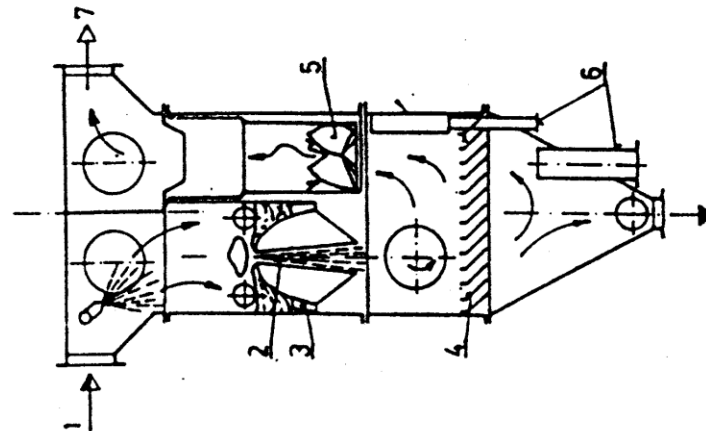


Obr.50. Princip funkce hladinového odlučovače

# Záchyt tuhých příměsí

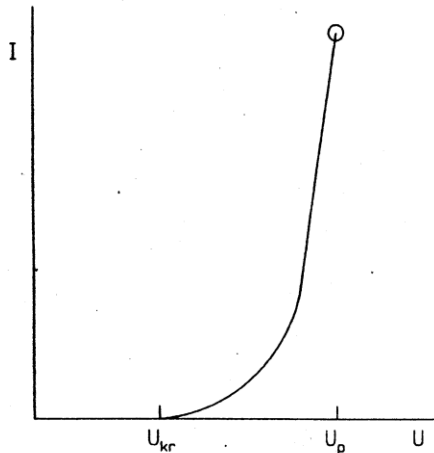


Obr.51. Mokrý vírníkový odlučovač

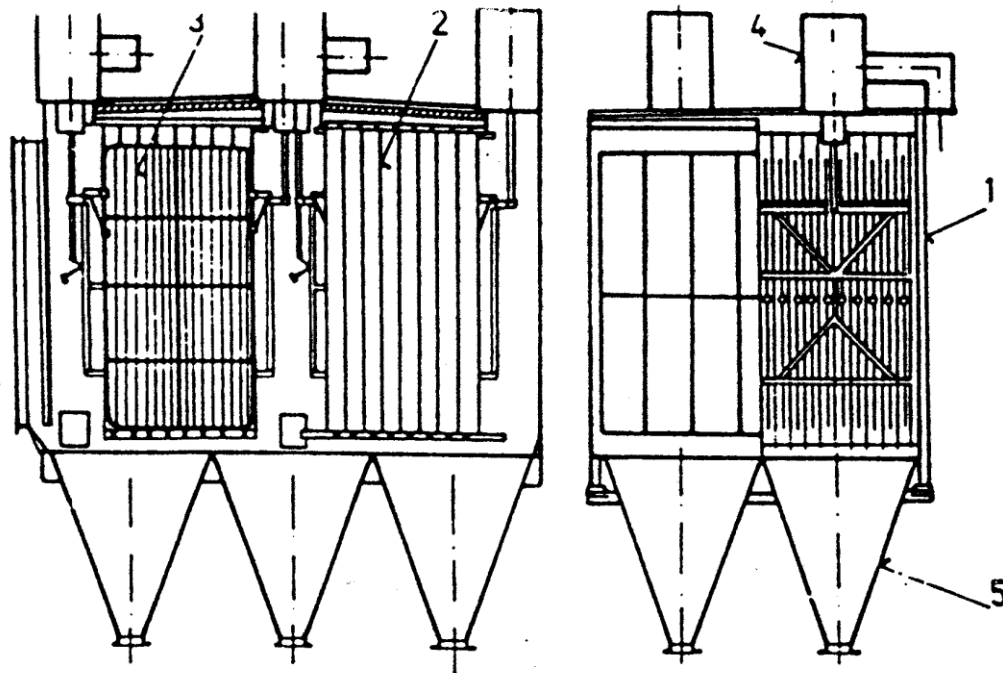


Obr.52. Odlučovač s Venturiho trubicí obdélníkového průřezu

# Záchyt tuhých příměsí



Obr.53. Typická voltampérová charakteristika korony



Obr.54. Řez horizontálním komorovým elektroodlučovačem

- |                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| 1 - skříň               | 4 - budky zavěšení ioniz. elektrod |
| 2 - sběrací elektrody   | 5 - výsypka                        |
| 3 - ionizační elektrody |                                    |

# Záchyt tuhých příměsí

## (3) Filtry

↪ **Keramické** – dočišťování plynů s nízkým obsahem tuhých příměsí

↪ **Látkové**

- **hadicové** - hadice z filtrační látky, různé délky a průměru
- **kapsové** – kapsy s drátěnou vložkou



# Záchyt tuhých příměsí

## Regenerace zaprášené látky (pro oba typy)

- ↪ filtry se zpětným profukováním čistým plynem, a to za chodu nebo při odstavené komoře
- ↪ filtry s mechanickým oklepáváním příp. se zpětným profukováním za chodu nebo při odstaveném filtru
- ↪ filtry s regenerací vibracemi mechanickým zdrojem nebo ultrazvukem
- ↪ filtry s regenerací stlačeným vzduchem za chodu nebo v klidu

Plošné zatížení filtru – objem plynu za minutu prošlý 1 m<sup>2</sup> plochy filtru

S rostoucím zatížením roste tlaková ztráta

Možné plošné zatížení filtru závisí také na způsobu regenerace

~ 0,4 – 2 m<sup>3</sup>.m<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>



# Provozní parametry zařízení pro vypírání prachu z plynu

	Odlučovač s pevným ložem	Odlučovač s Venturiho ejektorem	Pračka s hladinovou sprchou	Venturiho pračka
rozměry částic prachu, $\mu\text{m}^*$	0,7–1,5	0,8–0,9	0,1–0,5	0,05–0,2
relativní rychlost, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1	10–25	8–20	40–150
tlaková ztráta, kPa	0,2–2,5		1,5–2,8	3–20
potřeba vody, $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-3}$	0,05–5	5–20		0,5–5
potřeba energie kWh/1000 $\text{m}^3$	0,2–1,5	1,2–3	1–2	1,5–6

Tab. č. 4.2-2 Příklad provozních parametrů zařízení pro vypírání prachu z plynu (Wolf a kol., 2002)



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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