

Denitrifikace

Ochrana ovzduší
ZS 2018/2019

Úvod

- Pojem oxidy dusíku
 - NO
 - NO₂
- Další formy NO_x
- Vznik NO_x
 - spalování paliv
 - výroba HNO₃ a další chemické procesy

Vlastnosti NO

Oxid dusnatý

- Vlastnosti – bezbarvý paramagnetický plyn, při vyšších C jedovatý, za přítomnosti vlhkosti leptavý, málo reaktivní
- Ve stac. zařízeních se tvoří převážně NO (90 – 99%), po ochlazení spalin se mění na NO₂
- $M_{\text{mol,NO}} = 30,01 \text{ kg/kmol}$
- $V_{\text{mol,NO,N}} = 22,41 \text{ m}^3/\text{kmol}$
- $\rho_{\text{NO,N}} = 1,339 \text{ kg/m}^3$
- I.L. nejsou stanoveny
- E.L. nejsou pro NO samostatně stanoveny

Vlastnosti NO₂

Oxid dusičitý

- Vlastnosti – červenohnědý, agresivní, prudce jedovatý plyn
- $M_{\text{mol,NO}_2} = 46,01 \text{ kg/kmol}$
- $V_{\text{mol,NO}_2,\text{N}} = 22,41 \text{ m}^3/\text{kmol}$
- $\rho_{\text{NO}_2,\text{N}} = 2,053 \text{ kg/m}^3$
- Zdravotní účinky
- Vznik
 - u zdrojů s tlakovým spalováním
 - rozklad HNO₃
- Podíl na tvorbě fotochemického smogu a kys. dešťů
- I.L. pro NO₂
- E.L. nejsou pro NO₂ samostatně stanoveny

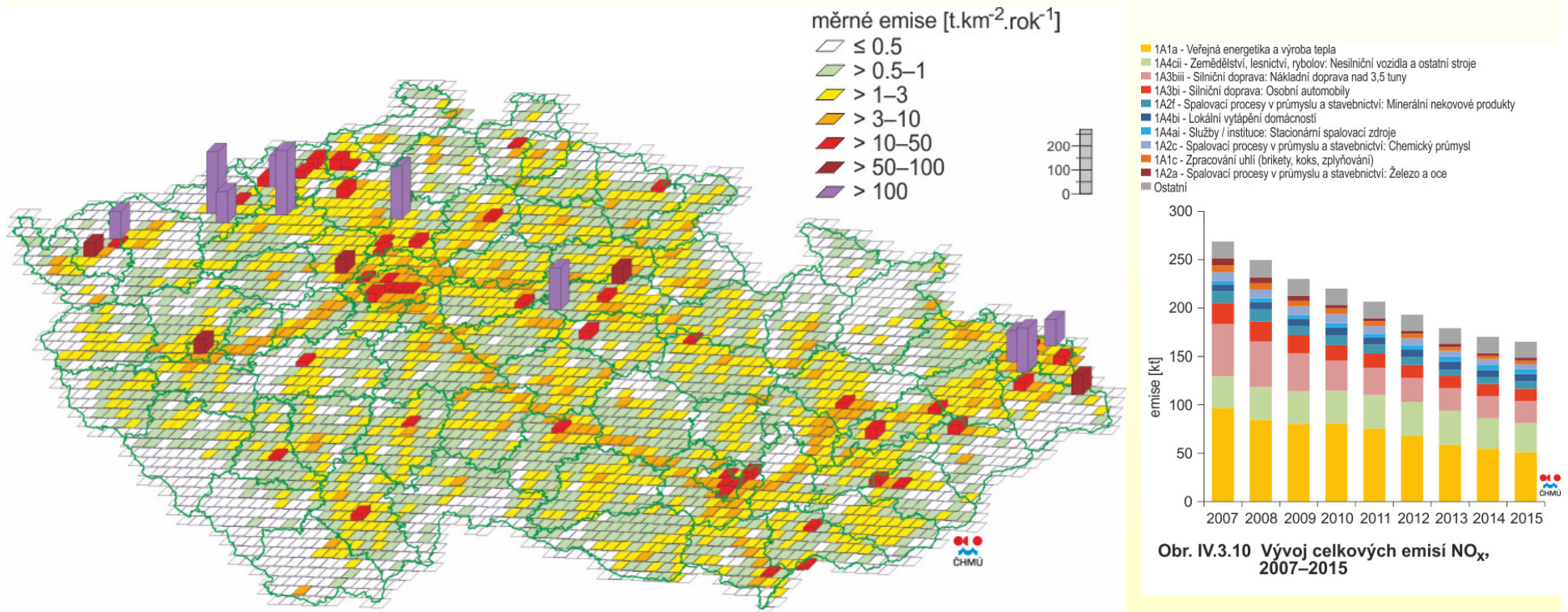
Emisní limity pro NO_x

E.L. pro NO_x ze spalovacích procesů

- Pro ZV, V a S zdroje
- Podle paliva
- Podle data uvedení do provozu

Emise NO_x

- V roce 2015 164,4 kt, většina velké a mobilní zdroje
- Významný pokles po r. 1990



Obr. IV.3.11 Emisní hustoty oxidů dusíku ze čtverců 5x5 km, 2015

Vznik NO_x

- Spalovací procesy
- Mobilní zdroje

- Denitrifikace → denitrifikace emisí NO_x ze stacionárních zdrojů při atmosférickém tlaku

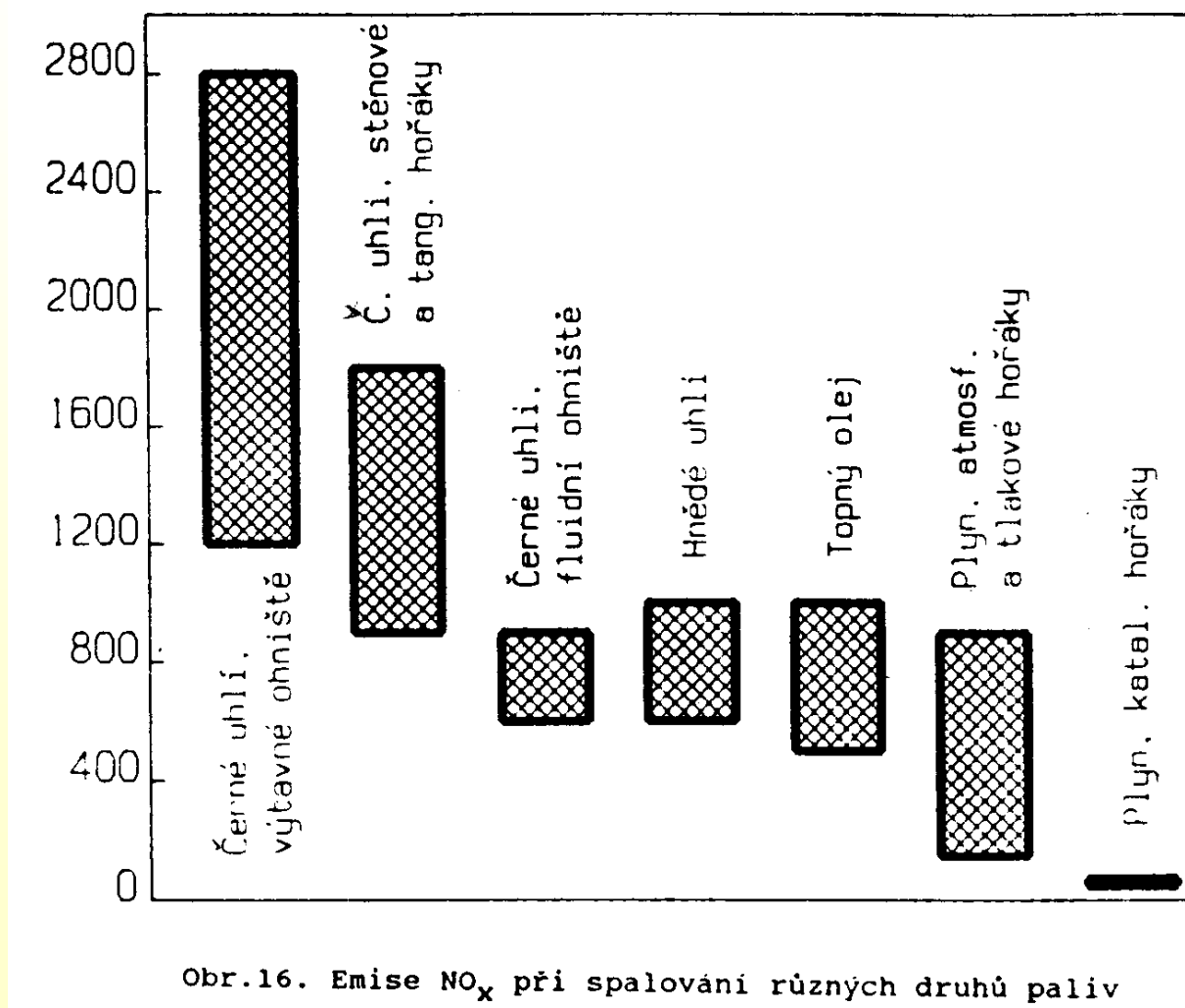
- 1. – snižování spotřeby paliv

- Primární opatření – omezení tvorby emisí NO_x
- Sekundární opatření – snižování emisí již vzniklých NO_x

Vznik NO_x při spalování plyných, kapalných a tuhých paliv

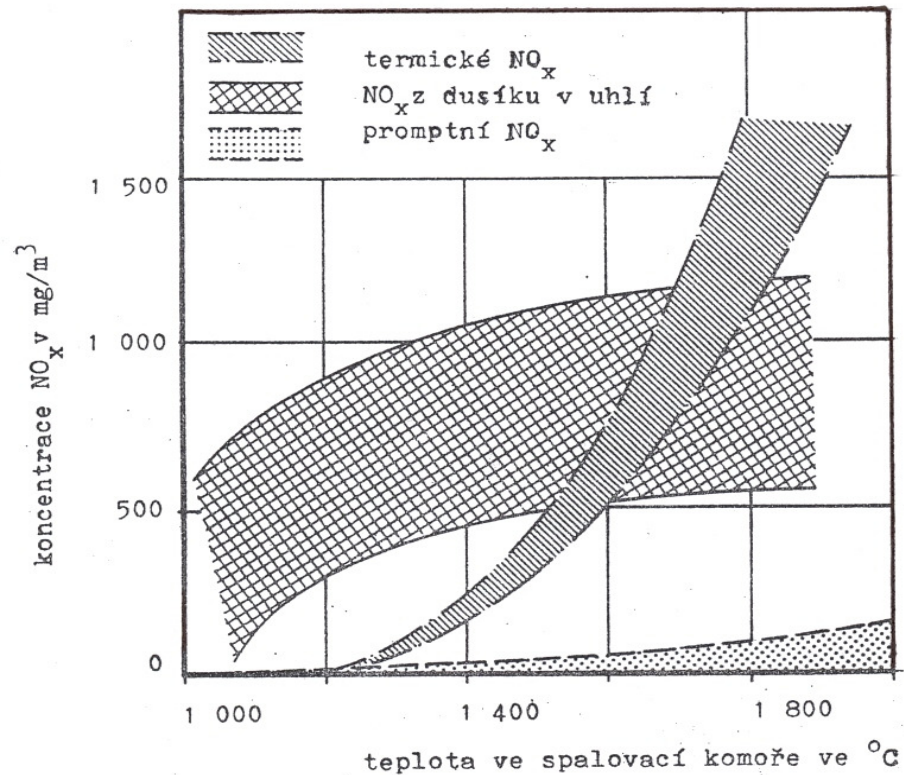
- 3 způsoby vzniku
- Termický NO_x – ze spalovacího vzduchu za vyšších teplot
 - vznik závisí na T_{plamene} , τ , C_{O_2}
 - problematika spalování plyných paliv
- Palivový NO_x – oxidací N a dusíkatých sloučenin v palivu
 - významný vliv α a jemnosti mletí
 - problematika spalování tuhých a kapalných paliv
- Promptní NO_x – reakcí N_2 a uhlovodíkových radikálů v nejvyšších teplotách v počáteční fázi hoření na čele plamene
 - malý podíl na tvorbě NO_x , nelze prakticky ovlivnit

Vznik NO_x při spalování plyných, kapalných a tuhých paliv



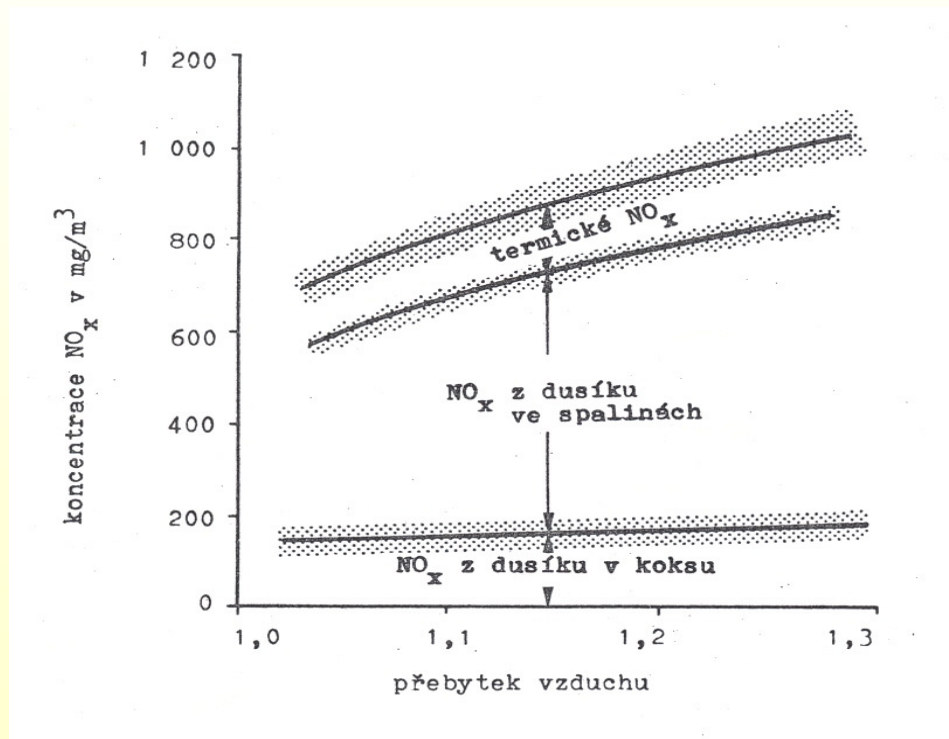
Vznik NO_x při spalování tuhých paliv

- Závislost koncentrace vznikajících NO_x s teplotou plamene



Vznik NO_x při spalování tuhých paliv

- Vliv přebytku spalovacího vzduchu α na tvorbu termických a palivových NO_x

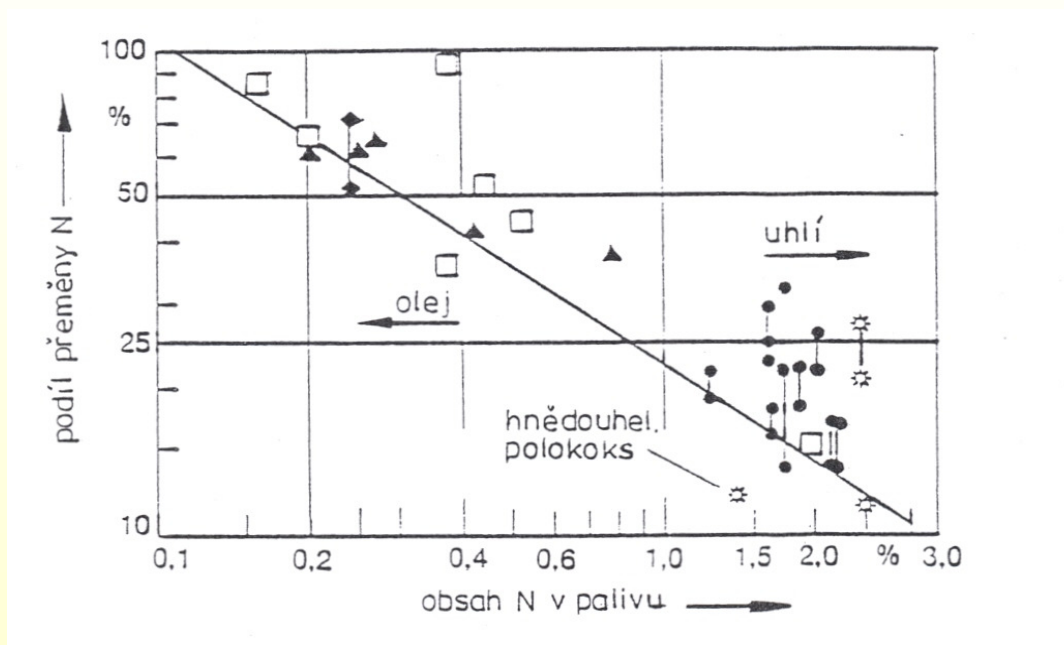


Vznik NO_x při spalování tuhých paliv

- Teplotu plamene při spalování tuhých práškových ovlivňuje:
 - α
 - $t_{\text{spal. vzduchu}}$
 - Q_{pal}

Vznik NO_x při spalování tuhých paliv

- Závislost podílu přeměny palivového N u tuhých a kapalných paliv na NO_x na vlastním obsahu N v palivu



- Čím vyšší obsah N v palivu, tím nižší je podíl přeměny N na NO_x

- Účinnost přeměny palivového N na NO_x dále závisí na:
 α , velikosti prchavého podílu N v hořlavině, jemnosti mletí

Vznik NO_x při spalování tuhých paliv

- Závislost účinnosti přeměny palivového N na NO_x
- α , s rostoucím α roste η
- velikost prchavého podílu N v hořlavině
 - Pro $\alpha > 1,2$, s rostoucím prchavým podílem roste η
 - Pro $\alpha \leq 1,2$, s rostoucím prchavým podílem klesá η
- jemnost mletí paliva, s rostoucí jemností klesá η

Směr opatření k omezení tvorby NO_x

- $\alpha \rightarrow$ spalování s nízkým α
- Teplota ve spal. prostoru \rightarrow zrovnoměrnění
- Doba pobytu částic \rightarrow snížení τ
- Obsah N v palivu \rightarrow paliva s nižším obsahem N v palivu
- Prchavý podíl v hořlavině \rightarrow paliva s vyšším podílem N v hořlavině
- Mletí paliva \rightarrow jemné mletí

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

- Podle formy vznikajícího NO_x
- Plynná paliva – potlačení termických NO_x
- Tuhá paliva – potlačení palivových NO_x
- Kapalná paliva – potlačení termických i palivových NO_x

- Obecně
 - kvalita spalovacího procesu a jeho řízení
 - volba vhodného paliva u kapalných a tuhých paliv

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Snížení tvorby termických NO_x (plynná a kapalná paliva)

- snížení teploty spalovacího vzduchu
- snížení α
- rychlé ochlazení plamene

Snížení tvorby palivových NO_x (tuhá paliva)

- volba vhodného paliva
- snížení koncentrace kyslíku v zóně intenzivního spalování
- snížení a zrovnoměnění teplotních gradientů ve spalovacím prostoru

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

- První generace
 - bez větší rekonstrukce spalovacího zařízení
- Druhé generace
 - ke snížení koncentrace kyslíku v zóně intenzivního spalování a zrovnoměnění teplotních gradientů
- Třetí generace
 - komplexní opatření – 1. a 2. gen. + opatření ke snížení již vzniklého NO_x

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

- První generace
 - přesné seřízení spalovacího zařízení
 - provoz s nízkým přebytkem α
 - různé zatížení hořáků v jednotlivých úrovních
- Druhé generace
 - nízkoemisní hořáky
 - recirkulace spalin
 - stupňový přívod vzduchu do spalovací komory
 - stupňový přívod paliva a vzduchu
- Třetí generace
 - komplexní opatření – 1. a 2. gen. + opatření ke snížení již vzniklého NO_x
 - nové vývojové trendy spalování

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Stanovení koncentrace NO₂

- Výpočtem
- Obsah N – N_p (%)
– měrný obsah dusíku v palivu (g/MJ)

- *Příklad*

měrný obsah dusíku 0,5 g/MJ

$$\alpha = 1,4$$

stechiometrickými výpočty – max. teoretický obsah NO₂ okolo 4000 mg/m³

účinnost přeměny N na NO_x okolo 20 % → obsah NO_x ve spalinách 0,2 x 4000 = 800 mg/m³

- Nutná aplikace některých primárních opatření

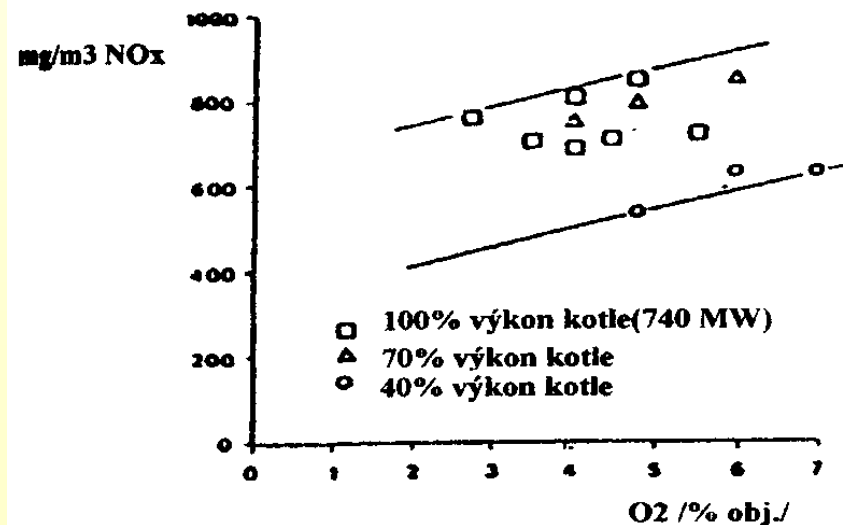
Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Spalování s nízkým přebytkem vzduchu α (LEA)

- Metoda 1. generace
- Seřízení hořáků na nízké α → snížení podílu O₂ ve spalinách

- Nevýhody
 - vyšší nedopal u tuhých p.
 - nestabilita plamene
 - zvýšená tvorba CO
 - nebezpečí koroze

Obr. 47 Vliv přebytku spalovacího vzduchu na NO_x

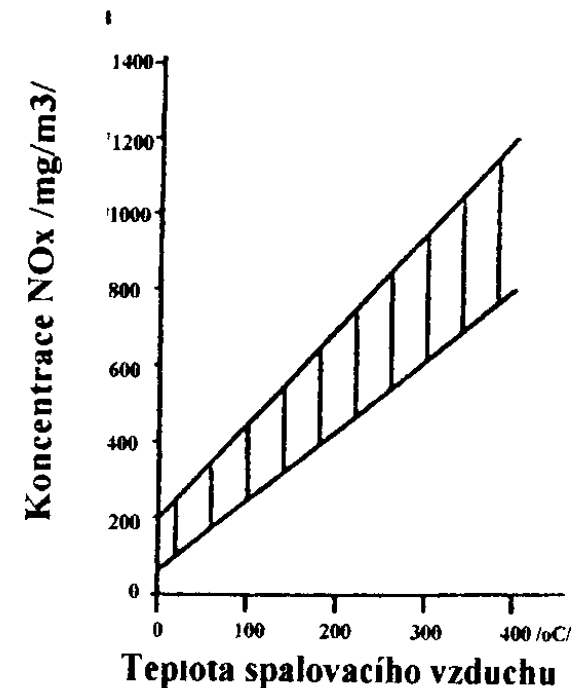


Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Snížení přehřátí spalovacího vzduchu (RAPO)

- Proti tvorbě termických NO_x
- Nižší přechod N do prchavého podílu
- Nevýhoda u tuhých paliv
 - zhoršení zapalování
 - ztráty nedopalem

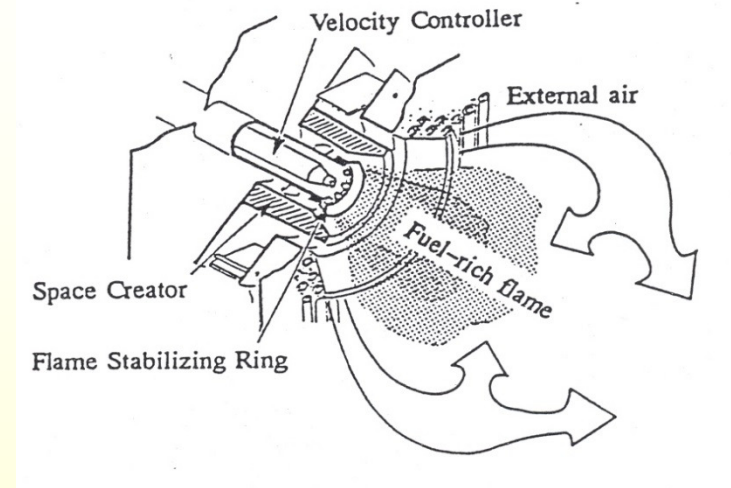
Obr. 48 Vliv nižšího přehřátí spalovacího vzduchu



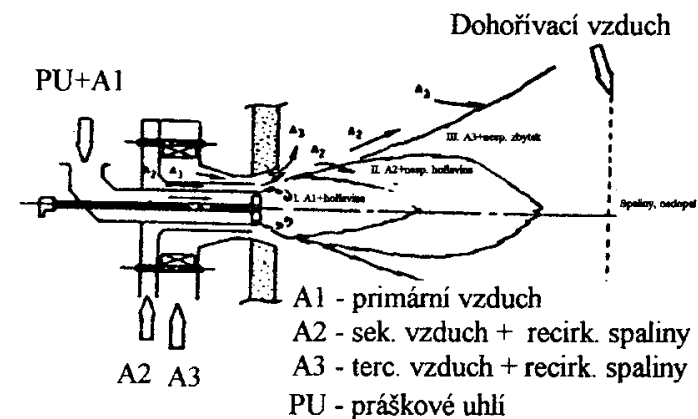
Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Stupňovitý přívod vzduchu – dvoustupňové spalování (TSC, BS)

- První fáze
 - postechiometrické spalování
 - jádro plamene deficitní na O₂
 - redukční účinek C_xH_y na NO
- Druhá fáze
 - spálení zbytků paliva
 - spálení produktů nedok. spalování
- Nižší dynamika hoření
- Nízkoemisní hořáky (LNB)

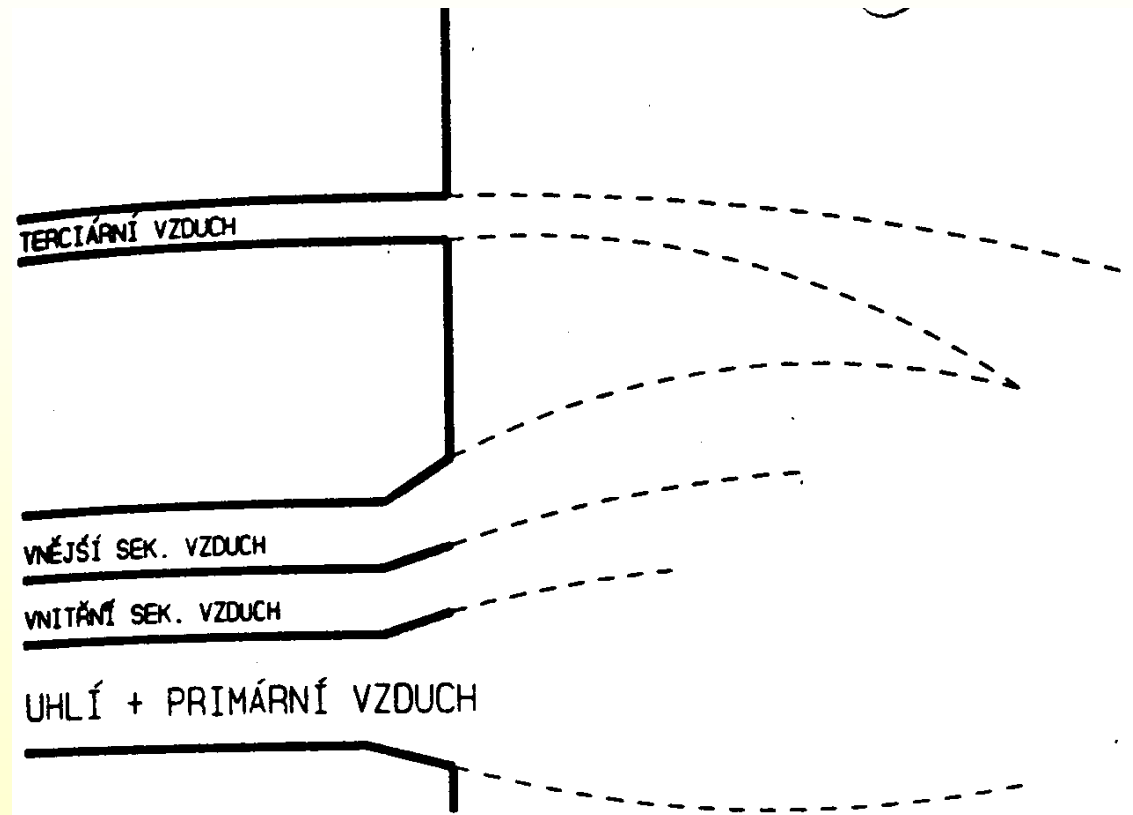


Obr. 52 Nízkoemisní hořák NO_x



Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Stupňovitý přívod vzduchu – třístupňový přívod vzduchu



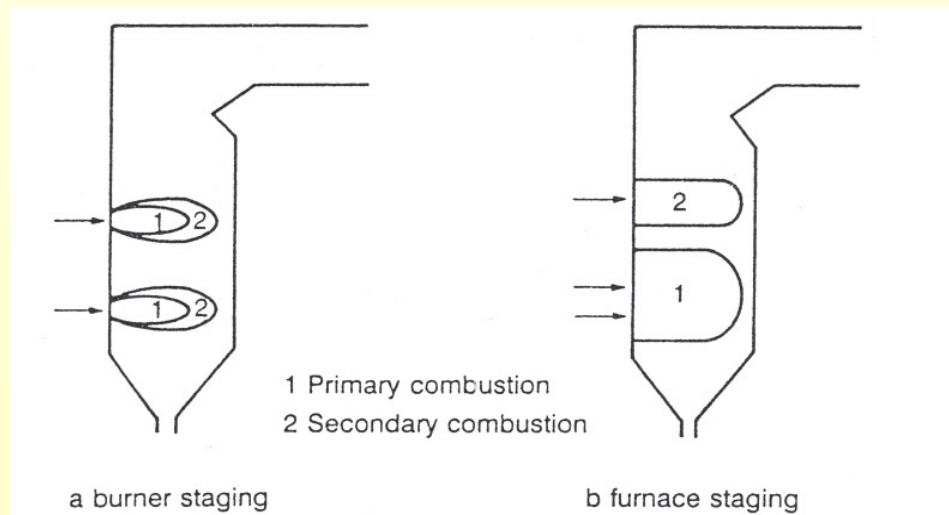
Obr.18. Hořák s postupným přiváděním vzduchu

- | | | |
|-----------------|----------------------|-----------------|
| 1 - uhlí | 3 - vnitř.sek.vzduch | 5 - terc.vzduch |
| 2 - prim.vzduch | 4 - vnější " | |

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Analogie dvoustupňového spalování na celý spalovací prostor (BOOS, OFA, IFS)

- Hlavní hořáky
 - přívod paliva a vzduchu v podstechiometrickém poměru $\alpha < 1$
- Dopalovací hořáky
 - dopalovací vzduch do výsledné úrovně $\alpha > 1$, tryskami nad rovinu hlavních hořáků
- Optimální režim spalování a redukce NO_x v celém ohništi

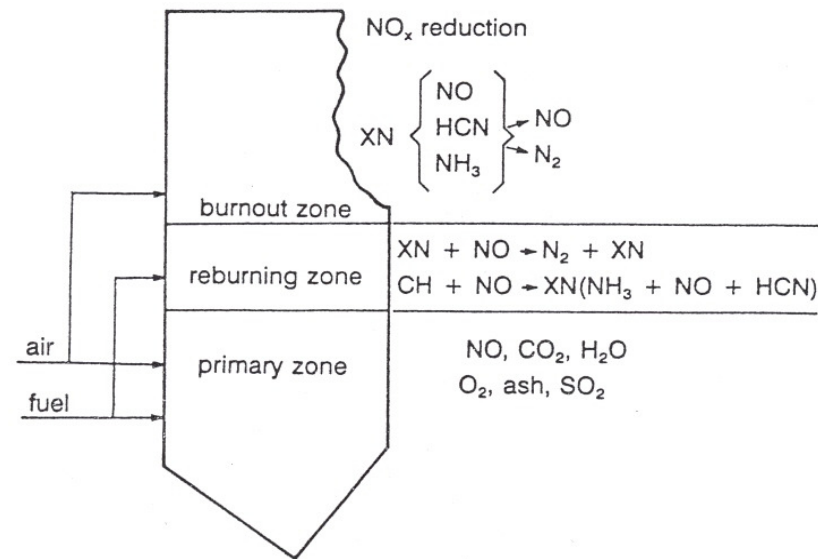


Porovnání provedení stupňovitého
přívodu vzduchu v hořácích a ohništi

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Dvoustupňový přívod paliva – třístupňové spalování ((TSC), IFR)

- První fáze
 - 90 % paliva, $\alpha = 1,1-1,5$
- Druhá fáze
 - zbytek paliva za oblast plamene hořáku, redukční atm.
- Třetí fáze
 - dopalovací vzduch, aby výsledné $\alpha = 1,2$
- Různé varianty odstupňovaného přívodu paliva a odstupňovaného přívodu vzduchu
 - redukční pásmo nad plamenem

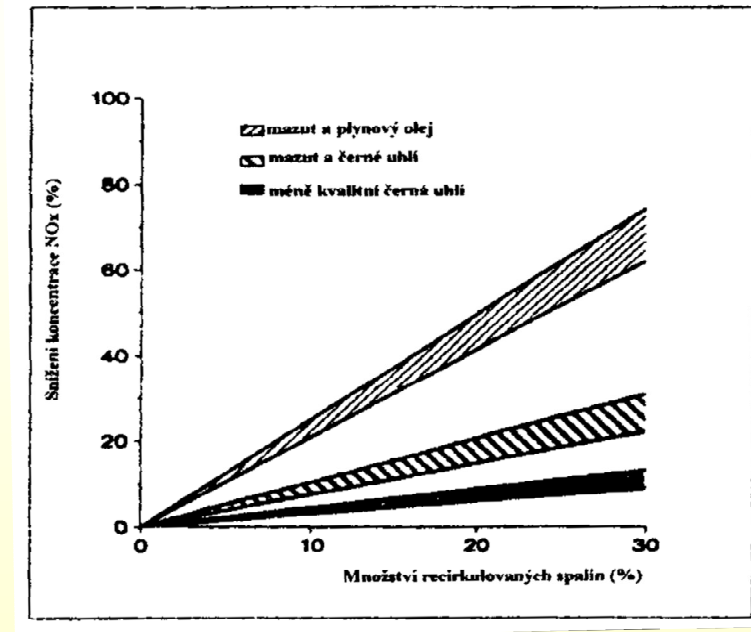


Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Recirkulace spalin (FGR)

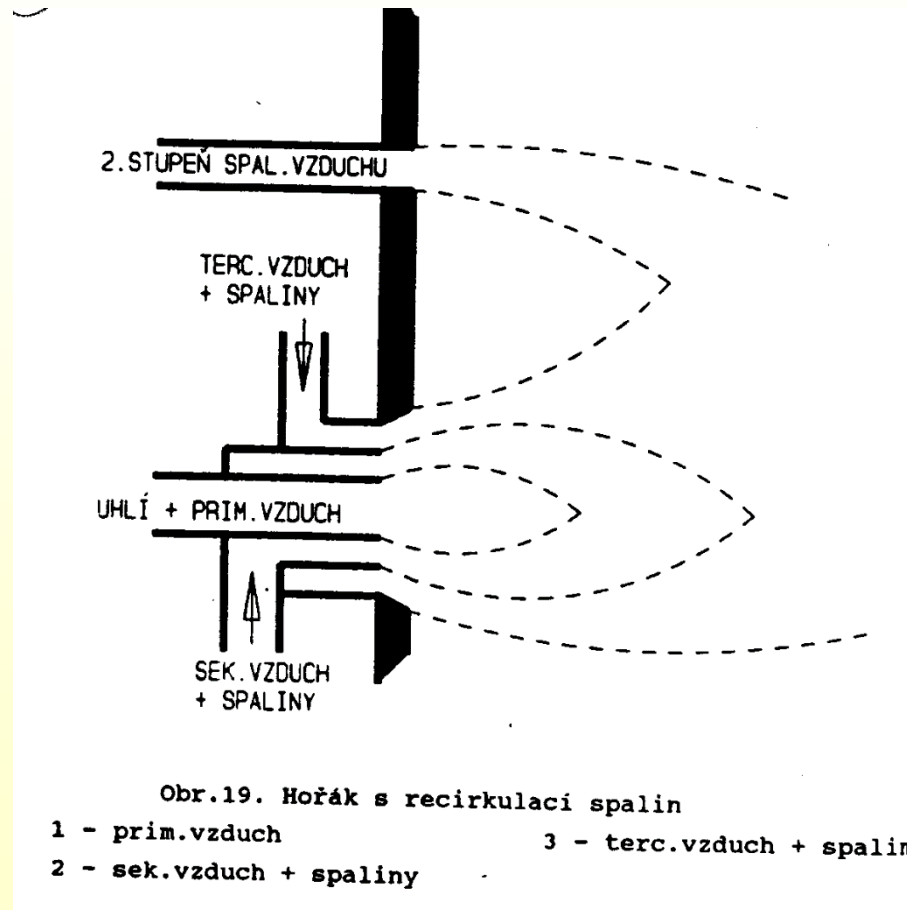
- Část spalin zpět (10-15 %)
- Snížení koncentrace kyslíku v plameni
- Provozní a konstrukční komplikace při vyšší recirkulaci

Obr. 49 Vliv recirkulace spalin na NO_x



Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

Hořák s recirkulací spalin a stupňovitým přívodem vzduchu



- primární vzduch s palivem
- sekundární + terciární vzduch se spalinami

Primární opatření ke snížení tvorby NO_x

- Negativní důsledky primárních metod
 - zhoršení stability hoření
 - zvýšení nedopalu tuhých paliv
 - zhoršení účinnosti spalování
 - zvýšená tvorba CO a uhlovodíků
 - nebezpečí koroze
 - změna rozložení přenosu tepla v kotli → změna parametrů páry
- Základní opatření ke snížení emisí NO_x
- Při nedostatečných primárních opatřeních – sekundární opatření

Technologie spalování s nízkou tvorbou NO_x

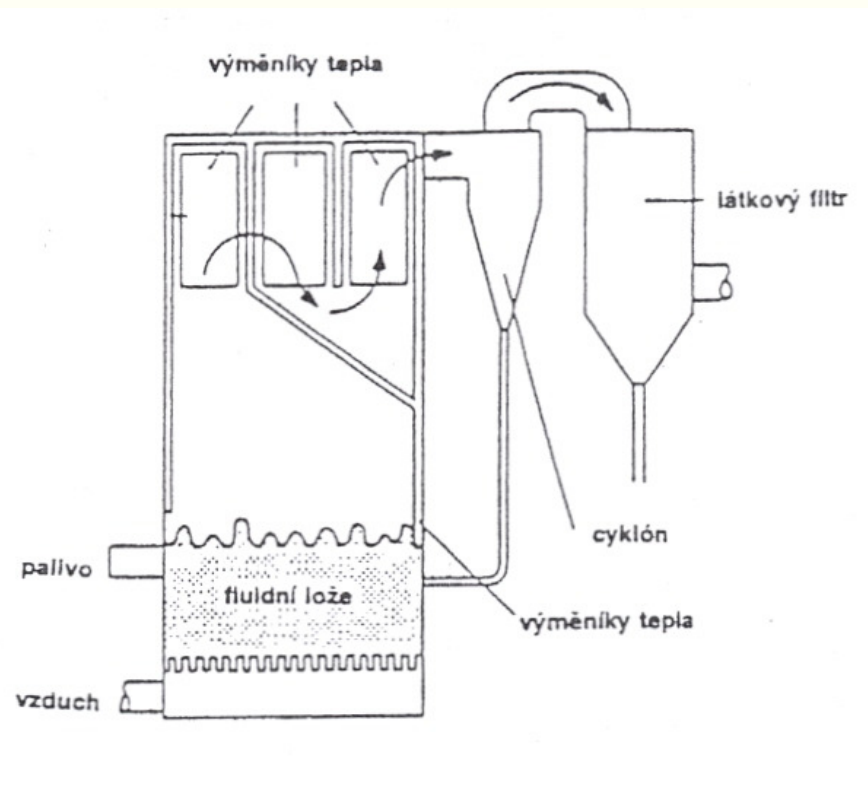
– spalování ve fluidních kotlích

- Spalování ve fluidním loži
- Spalování ve fluidních kotlích
 - bublající fluidní lože
 - cirkulující fluidní vrstva
 - tlakové fluidní lože
- Výhody
 - dobrá η spalování
 - nízké emise NO_x
 - spalování méně kvalitního paliva
 - odsiřování – fluidní spalování s aditivy

Technologie spalování s nízkou tvorbou NO_x – spalování ve fluidních kotlích

Bublající fluidní lože

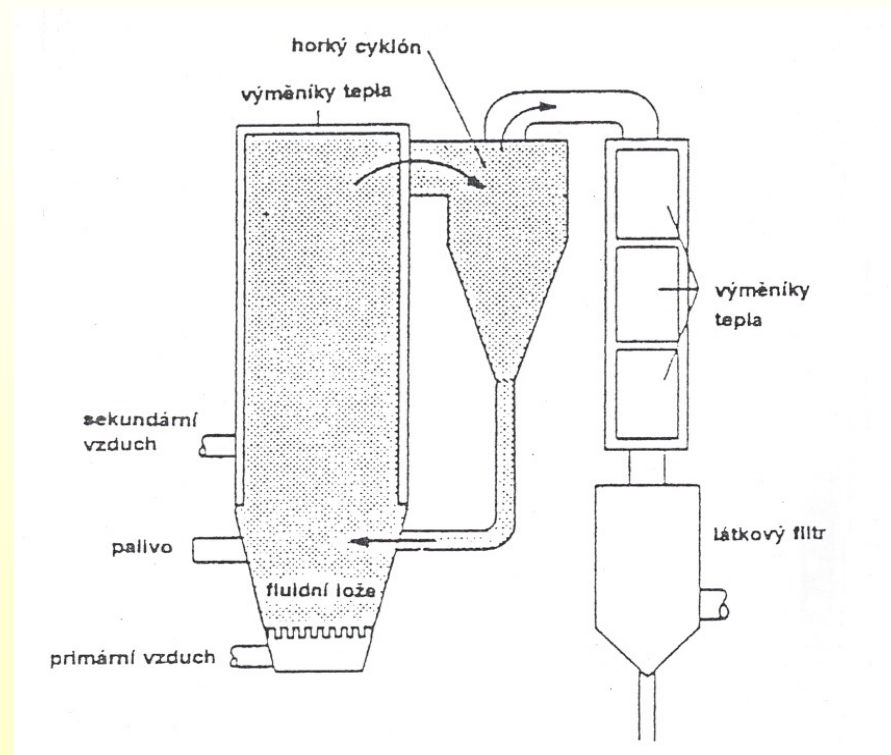
- Nejčastěji pro menší jednotky



Technologie spalování s nízkou tvorbou NO_x – spalování ve fluidních kotlích

Cirkulující fluidní vrstva

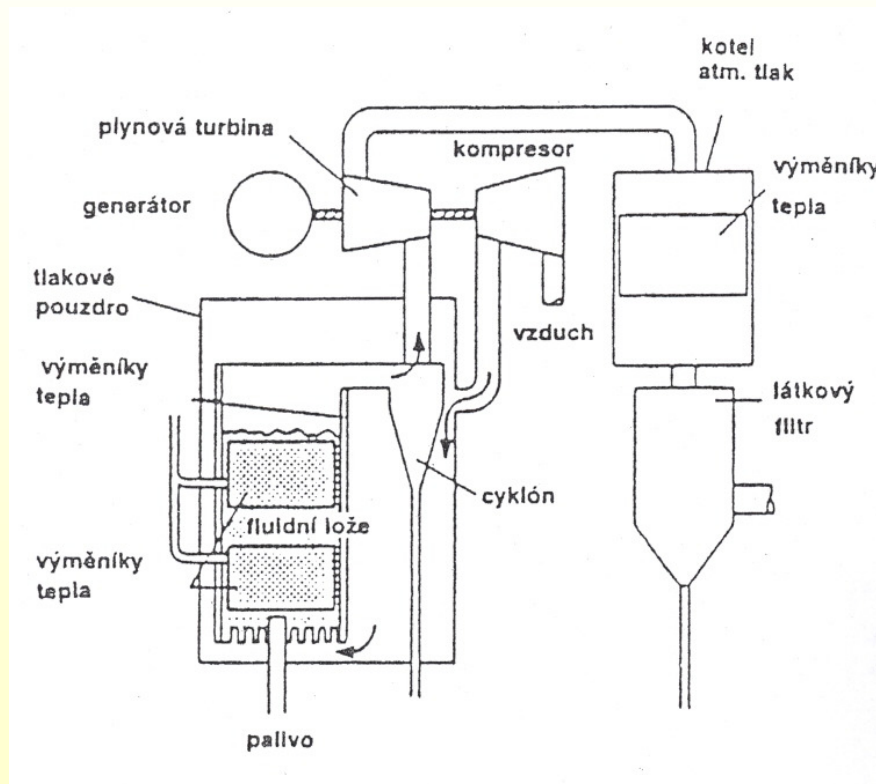
- Vyšší rychlost fluidace
- Horký odlučovač



Technologie spalování s nízkou tvorbou NO_x – spalování ve fluidních kotlích

Tlakové fluidní lože

- Bublající fluidní lože v tlakovém ohništi



Technologie spalování s nízkou tvorbou NO_x

– spalování ve fluidních kotlích

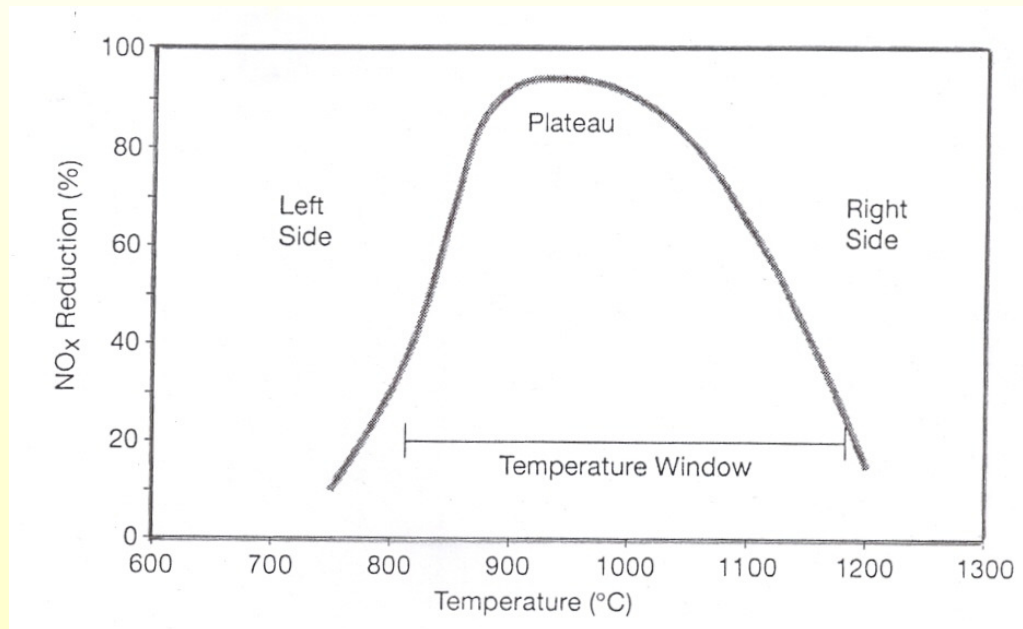
- Vlastnosti fluidních kotlů
 - kontakt paliva se vzduchem
 - delší $\tau_{\text{setrvání}}$
 - nižší α
 - nízká $T_{\text{spalování}} \rightarrow$ pouze tvorba palivových NO_x
- Nízká tvorba NO_x

Sekundární opatření ke snížení tvorby NO_x

- Uplatnění
- Drahé
- Suché metody – u energetických zdrojů
 - SNCR
 - SCR
 - jiné, např. NSCR
- Mokrý metody – u zdrojů s menšími objemy odp. plynů a vyšší konc. NO_x

SNCR – selektivní nekatalytická redukce

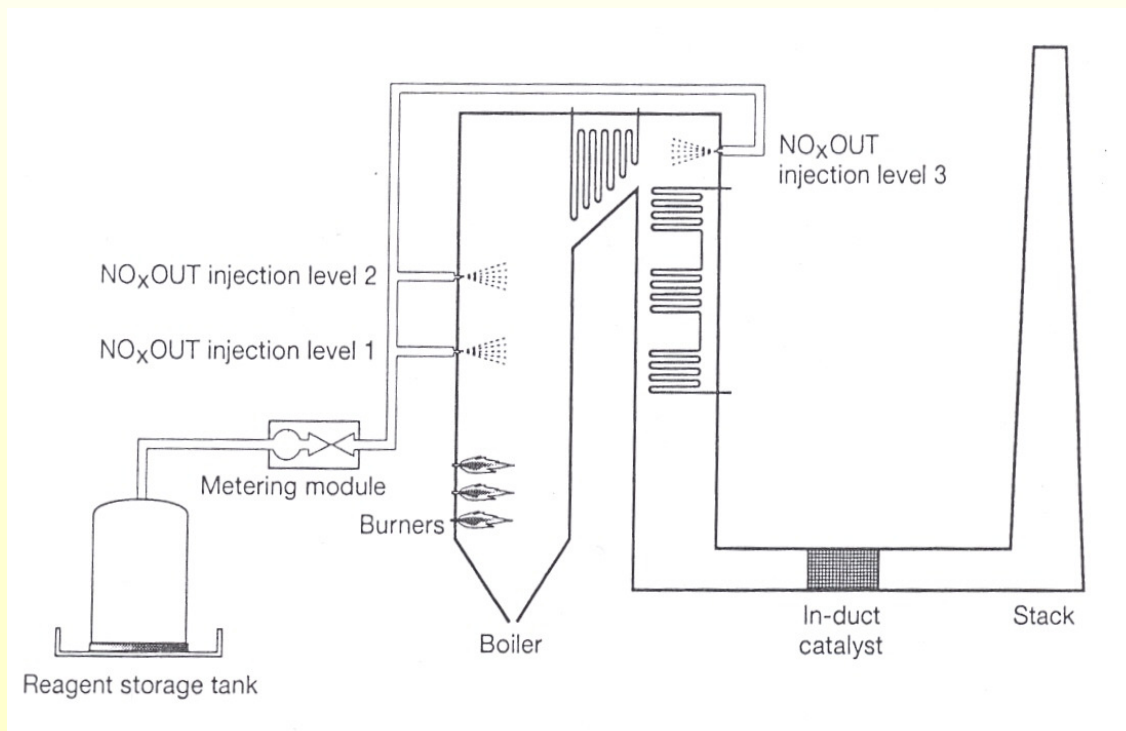
- Redukce oxidů dusíku na N_2 bez přítomnosti katalyzátoru
- Teplota 850 až 1050 °C
- Redukční činidlo – NH_3 , vodný roztok NH_3 nebo $CO(NH_2)_2$
- Aplikace – nástřik činidla do prostoru kotle tryskami



Závislost účinnosti
redukce na teplotě
spalin

SNCR – selektivní nekatalytická redukce

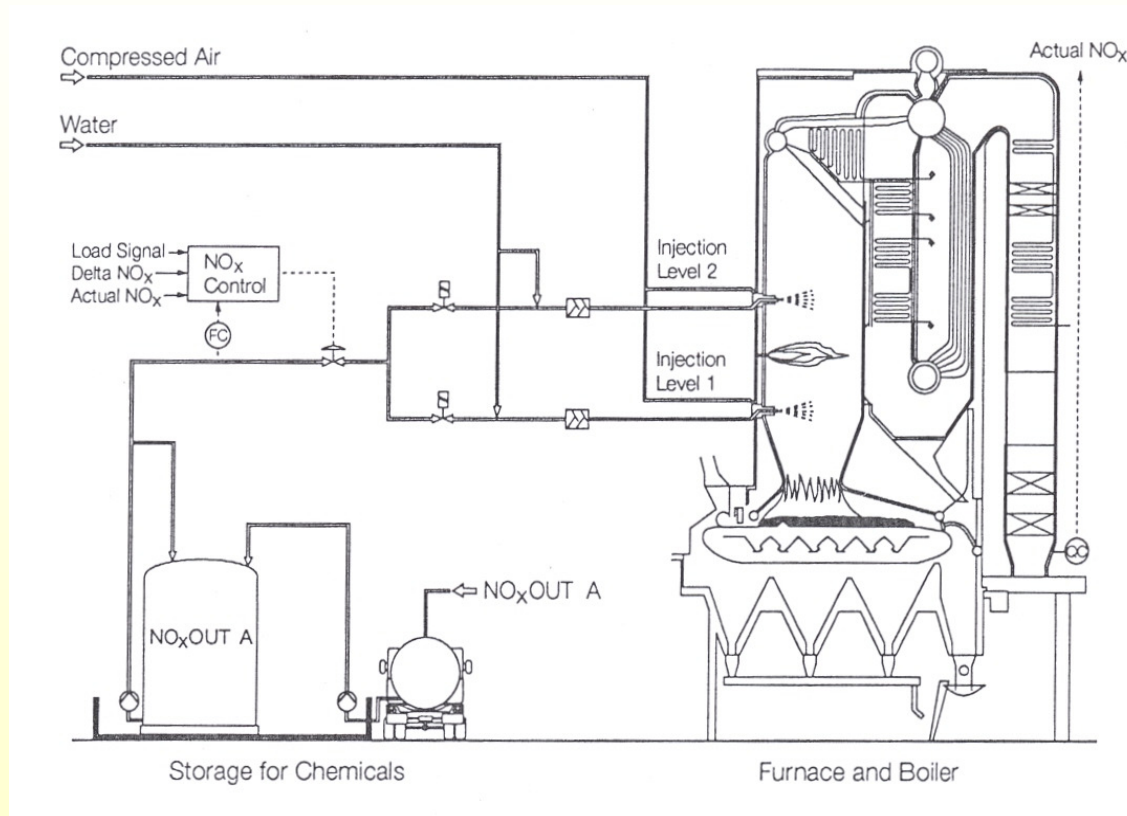
- 3 varianty provedení podle místa aplikace činidla
 - do spalovacího prostoru
 - za přehřívák páry
 - kombinace



**Kombinovaný SNCR a SCR
systém NO_xMASTER
Cascading No_x Control
(fa Nalco FuelTech)**

SNCR – selektivní nekatalytická redukce

- Schéma SNCR metody u Teplárny Strakonice

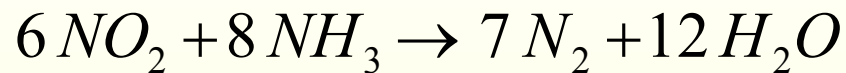
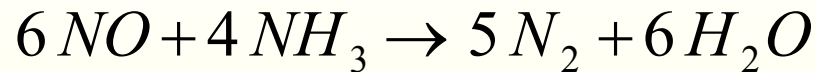


- Činidlo se zavádí s tlakovým vzduchem, vodou, párou, s recirkulovanými spalinami

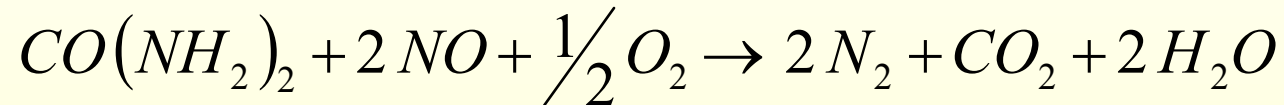
SNCR – selektivní nekatalytická redukce

- Reakční rovnice

- použití amoniaku a vodného roztoku amoniaku



- použití močoviny



- Produkty: N_2 , H_2O , příp. CO_2

- Přebytek aditiva $\alpha = 1,5$ až 2

- Účinnost $\eta = 50$ až 70 %

- Nevýhody

- únik nezreagovaného NH_3 , reakce s SO_3 , vznik solí
- nízká η při vysokém α

SCR – selektivní katalytická redukce

- Nejrozšířenější
- Redukce oxidů dusíku na N_2 za přítomnosti katalyzátoru
- Teplota (100) 250 až 400 °C
- Redukční činidlo – NH_3 , vodný roztok NH_3 nebo $CO(NH_2)_2$
- Aplikace – nástřik činidla za kotlem do prostoru s požadovanou T před katalyzátor
- Reakční rovnice
$$4 NO + 4 NH_3 + O_2 \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2O$$
$$6 NO_2 + 8 NH_3 \rightarrow 7 N_2 + 12 H_2O$$
$$6 NO + 4 NH_3 \rightarrow 5 N_2 + 6 H_2O$$
$$2 NO_2 + 4 NH_3 + O_2 \rightarrow 3 N_2 + 6 H_2O$$
- Produkty N_2 a H_2O

SCR – selektivní katalytická redukce

- Nutná správná teplota s ohledem na katalyzátor
- Minimální přebytek aditiva, v praxi mírně podstechiometrický provoz
- Účinnost $\eta > 90 \%$, v praxi i nižší dle E.L.

SCR – selektivní katalytická redukce

Katalyzátory

- Požadavky
 - vysoká aktivita při nízké provozní T a v širokém rozmezí teplot
 - vysoká selektivita
 - chemická odolnost
 - odolnost proti náhlým změnám teplot
 - mechanická odolnost
 - nízká tlaková ztráta
 - dlouhá životnost
 - nízká cena
 - využitelnost jako druhotné suroviny

SCR – selektivní katalytická redukce

Katalyzátory

- Vývoj
- Katalyzátory na bázi platinových kovů
- V_2O_5
- V_2O_5 na nosičích
- V_2O_5 na nosiči TiO_2
- Zeolitické katalyzátory
 - zeolity – krystalické aluminosilikáty
 - molekulová síta

SCR – selektivní katalytická redukce

Katalyzátory

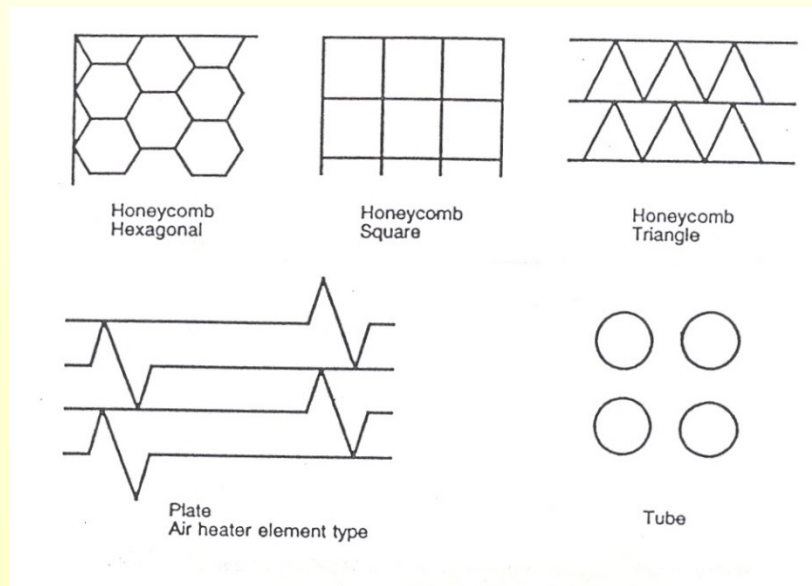
- Katalyzátory na bázi aktivního uhlíku
 - výroba nízkoteplotní karbonizací uhlí

- Katalyzátor
 - charakterizován katalytickými vlastnostmi a odolností

SCR – selektivní katalytická redukce

Katalyzátory

- Stavba katalyzátorů
- Moduly (monolity)
 - kanálky (honeycomb)
 - kanálky tvořené deskami nebo trubkami

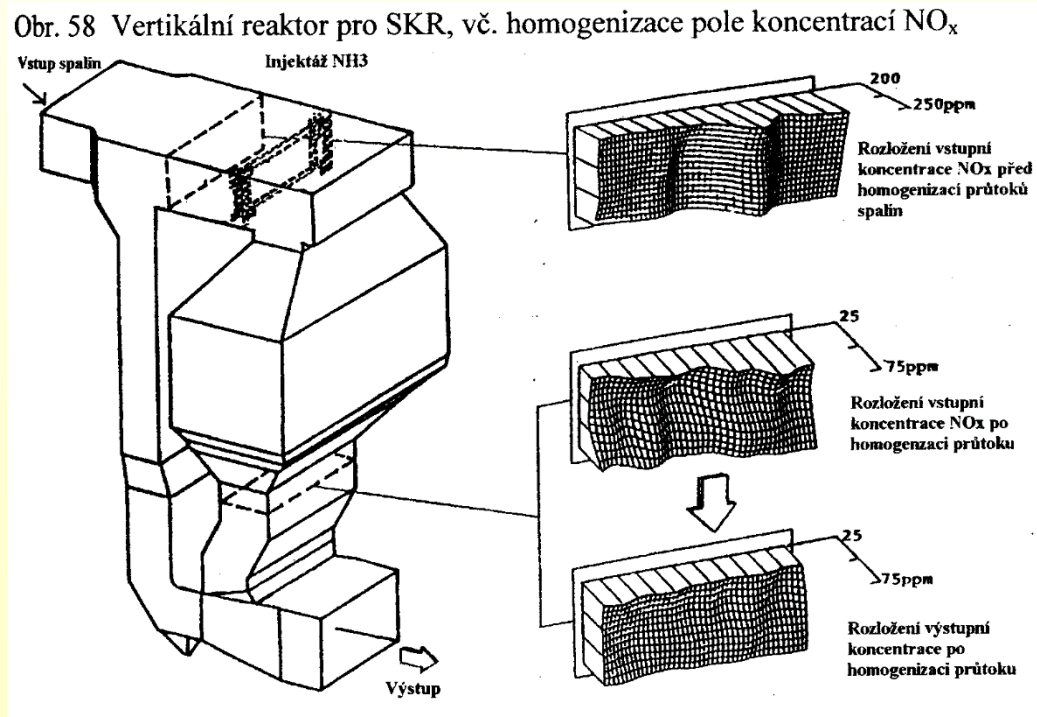


- Rozměry

SCR – selektivní katalytická redukce

Reaktory

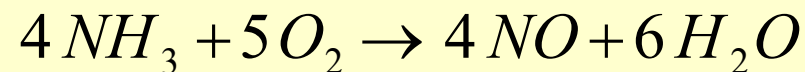
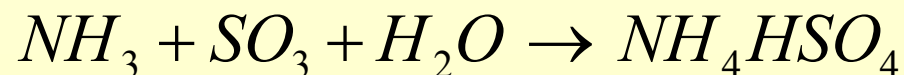
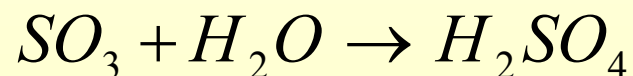
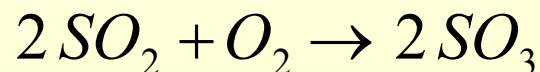
- Většinou čtyřhranné skříně s vertikálním prouděním
- Rychlost spalin 4 – 8 m/s
- Tlaková ztráta 250 – 1000 Pa



SCR – selektivní katalytická redukce

Katalyzátory

- Negativní vliv popílku – abraze, zanášení, obsahuje látky škodlivé pro katalyzátor
- Katalytické jedy
- Selektivita
- Nežádoucí reakce



SCR – selektivní katalytická redukce

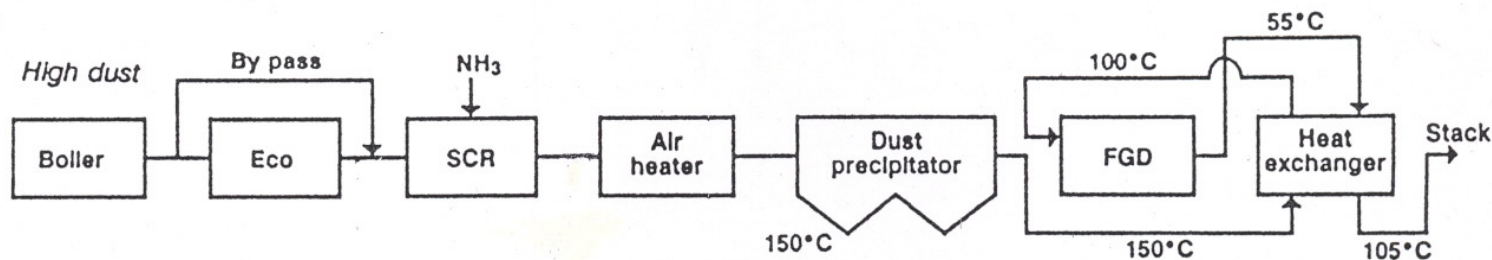
Umístění katalyzátoru

- 3 alternativy
 - vysokoprašné
 - nízkoprašné
 - koncové

SCR – selektivní katalytická redukce

Vysokoprašné uspořádání

- Umístění reaktoru – za kotlem mezi ekonomizérem a výměníkem pro předehřev vzduchu
- Výhody
- Nevýhody
- Životnost katalyzátoru 3 až 4 roky

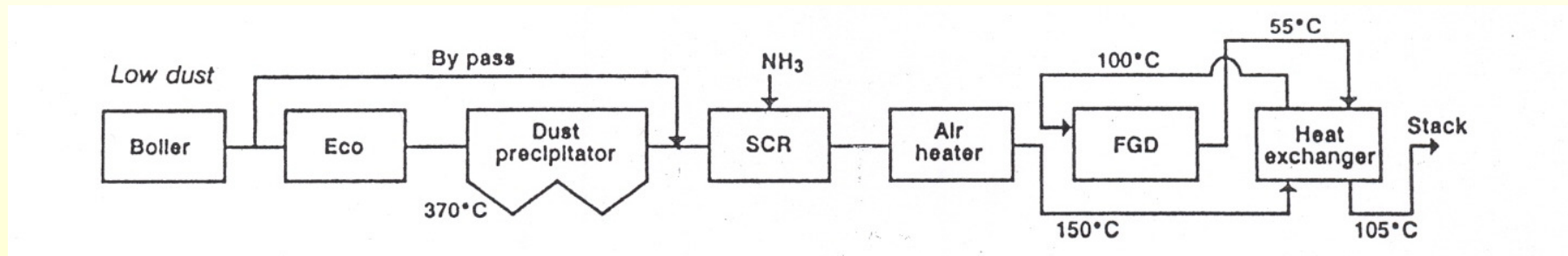


Boiler – kotel, Eco – ekonomizér, předehřev vody, SCR – reaktor s katalyzátorem, Air heater – výměník pro předehřev spalovacího vzduchu, Dust precipitator – odlučovač prachu, zpravidla EO nebo u menších jednotek průmyslový filtr, Heat exchanger – výměník tepla, kde na obou stranách proudí spaliny, FGD – reaktor mokré odsiřovací metody, Stack – vstup do komína, By pass – obtok části spalin

SCR – selektivní katalytická redukce

Nízkoprašné uspořádání

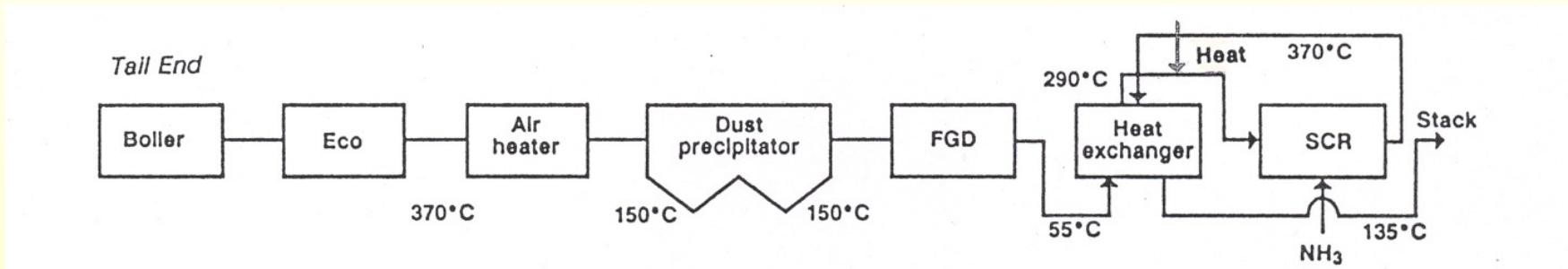
- Odlučovač prachu za ekonomizérem před SCR
- Výhody
- Nevýhody



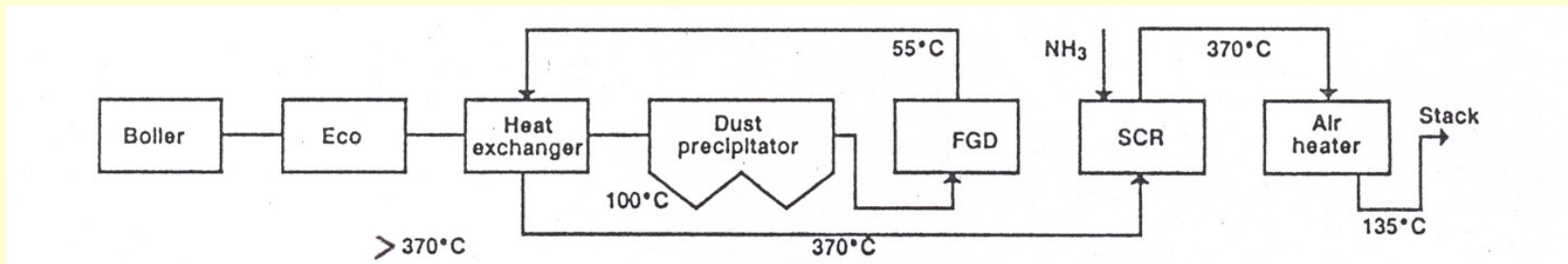
SCR – selektivní katalytická redukce

Koncové uspořádání

- Umístění reaktoru SCR na konci trasy
- Výhody
- Nevýhody
- Životnost katalyzátoru až 5 let

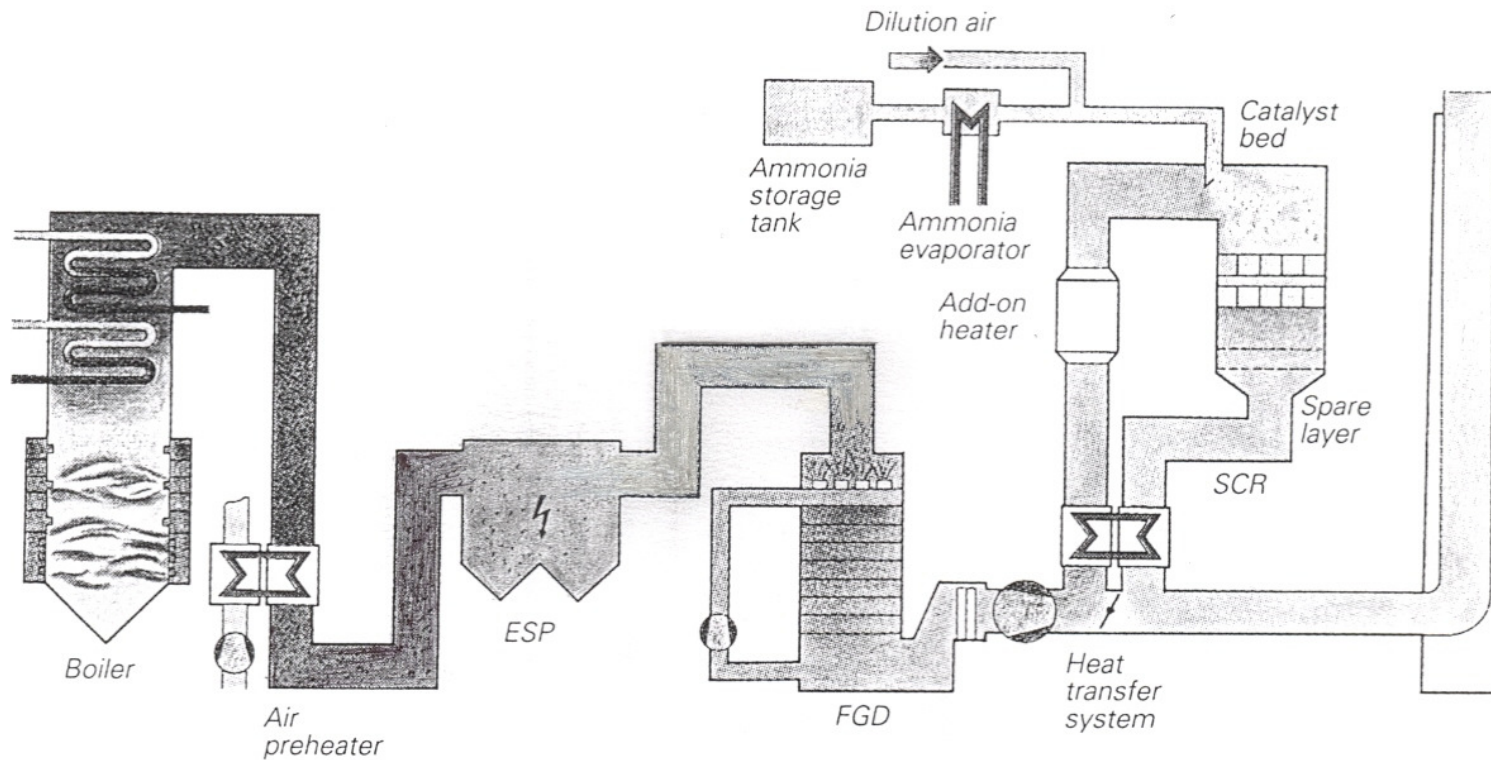


- Varianta se spalínovým výměníkem za ekonomizérem



SCR – selektivní katalytická redukce

Koncové uspořádání s dohřevem spalin



NSCR – neselektivní katalytická redukce

- Pro zdroje s vysokou koncentrací NO_x
- Redukce oxidů dusíku na kovových katalyzátorech
- Teplota 400 až 450 °C
- Redukční činidlo – CH_4 , CO , H_2
- Účinnost 60 až 80 %

Sekundární opatření ke snížení tvorby NO_x

Mokrý metody

- Pro zdroje s menšími objemy odpadních plynů a vyšší koncentrací NO_x
- $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ nebo využití schopnosti NO vytvářet komplexní soli
- Malé uplatnění

- Např. použití vodného roztoku NaOH
- Často kombinace s odsiřovací technologií (způsob SHL, proces Walther, Chiyoda 102,...)

Kombinované SO₂/NO_x procesy

- Odsiřování a denitrifikace v jednom nebo dvou následných krocích
- Složité
- WSA-SNO_x, DESONOX, Walther, Chiyoda 102, mokrá vápencová metoda následovaná denitrifikací na aktivním hnědouhelném koksu,...

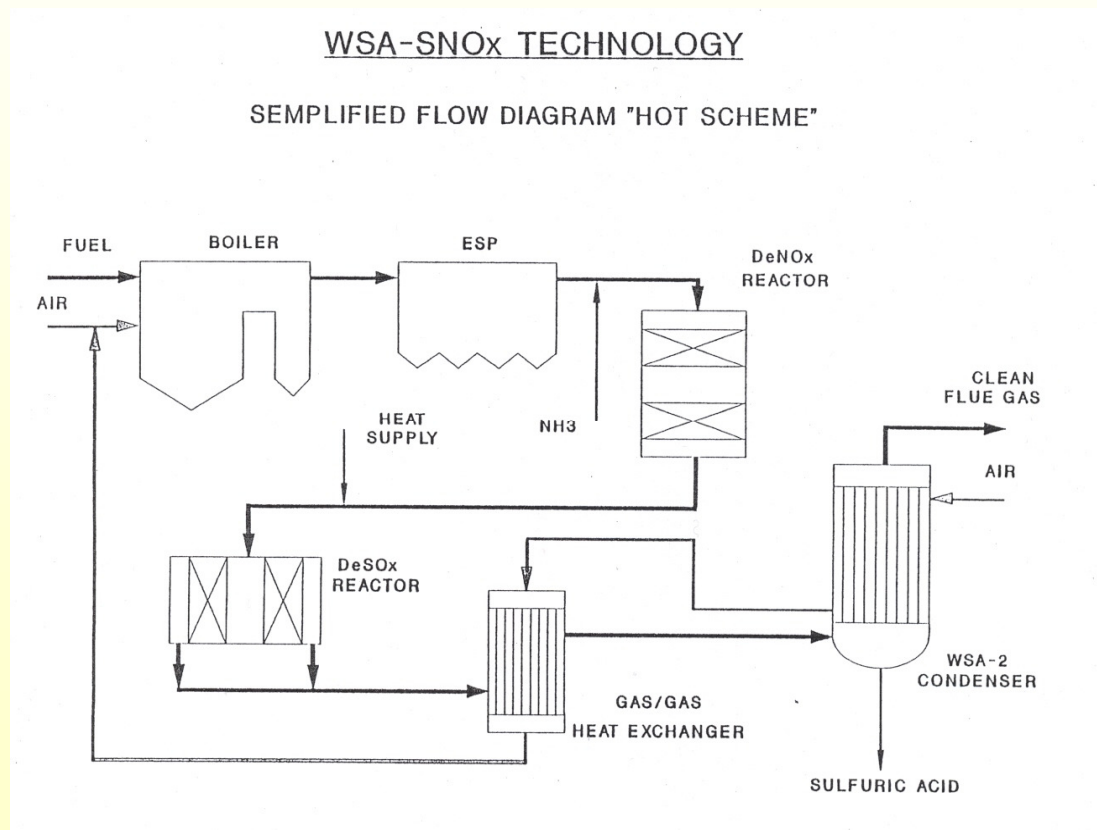
WSA-SNO_x metoda

- Denitrifikace – SCR
- Odsiřování – katalytická oxidace SO₂ na SO₃ a kondenzace par H₂SO₄
- 2 alternativy

Kombinované SO₂/NO_x procesy

WSA-SNO_x metoda – horké uspořádání

- U nových instalací



Kombinované SO₂/NO_x procesy

WSA-SNO_x metoda – studené uspořádání

- U rekonstrukcí kotlů se samostatným regenerativním ohřívákem vzduchu

