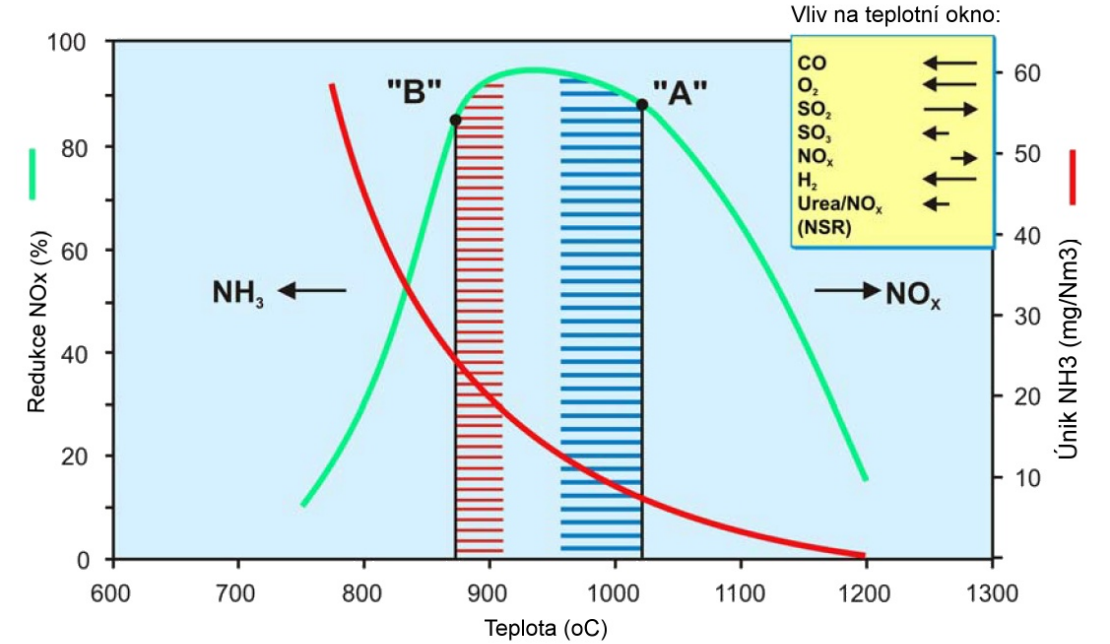
Redukce NO_x a úniky NH_3

Ing. Jiří Jungmann, VÚ maltovim Praha, s.r.o.

Selektivní nekatalytická redukce

- redukce močovinou nebo amoniakem při teplotě 800 – 1100 °C (teplotní okno)
- $4\ NO + 4\ NH_3 + O_2 \rightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$
- $2\ NO + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2\ N_2 + CO_2 + 2\ H_2O$
- pod teplotním oknem – nízká účinnost denitrifikace
- nad teplotním oknem – oxidace části NH_3 na NO
- příliš vysoké dávkování redukčního činidla - únik amoniaku
- účinnost procesu SNCR – 50 až 65 %

Závislost denitrifikace na teplotě



Oblast optimální konverze NOx/NH3

Oblast provozování SNCR + SCR

"A" - Optimální teplota pro samotnou SNCR (nízký únik NH3)

"B" - Optimální teplota pro SNCR + SCR (vysoký únik čpavku)

Selektivní katalytická redukce

- redukce NO a NO_2 za pomoci NH_3 a katalyzátoru
- teplotní okno 300 – 400 °C
- systém pro malé množství prachu – nutnost ohřevu odpadních plynů
- systém pro velké množství prachu – nutná opatření proti zanášení roštů s katalyzátory prachem
- omezená životnost katalyzátorů
- vysoké investiční i provozní náklady

Limity úniků čpavku

- BREF 2001 – neřeší
- **BREF 2010 (2013)** – limituje úniky čpavku při využití techniky SNCR
- *… udržování **úniku** NH_3 z kouřových plynů na nejnižší možné úrovni, nejvýše na denní průměrné hodnotě 30 mg/Nm^3. Je třeba vzít v úvahu vztah mezi snižováním emisí NO_x a **únikem** NH_3 (viz oddíl 1.4.5.1.7). V závislosti na počáteční úrovni NO_x a účinnosti snižování NO_x může být **únik** NH_3 vyšší a dosáhnout až 50 mg/Nm^3. U pecí Lepol a dlouhých rotačních pecí může být tato úroveň ještě vyšší.*

Limity úniků čpavku II

- Závěry o BAT – limity úniků čpavku závazné od roku 2017

Úrovně emisí pro únik NH_3 v kouřových plynech spojené s nejlepší dostupnou technikou, je-li použita selektivní nekatalytická redukce

Parametr	Jednotka	BAT-AEL (denní průměrná hodnota)
Únik NH_3	mg/Nm^3	< 30–50 (1)

(1) Únik amoniaku závisí na počáteční hladině NO_x a na účinnosti snižování NO_x. Pro pece typu Lepol a dlouhé rotační pece může být tato hladina i vyšší.

Měření úniku čpavku

- Závěry o BAT: oddíl **2.1.1. Monitorování**
- Kontinuální měření emisí NH_3, je-li použita selektivní nekatalytická redukce (SNCR).
- Technika je obecně použitelná
- Vztažné podmínky A, přepočet na obsah 10 % referenčního kyslíku
- doba průměrování kontinuálního měření je 24 hodin

Definice úniku čpavku

- ne zcela jednotná terminologie
- v textu se používá termín **Únik NH_3 (NH_3 slip)**
- v nadpisu tabulky č. 3 Závěrů o BAT je použit termín **Úrovně emisí pro únik NH_3 (Emission levels for NH_3 slip)**
- **V definitorickém oddílu dokumentu není termín *únik* uveden, není ani vysvětlen rozdíl mezi *únikem* a *emisí*.**
- **Termín „únik amoniaku" je popsán, nikoliv definován, v odd. 1.3.4.9 Amoniak (NH_3)**

Problematika vyhodnocení naměřených hodnot

- *úniky čpavku se zjišťují pouze v případech, je-li k omezování emisí oxidů dusíku použita technika SNCR.* Lze z toho vyvodit závěr, že jde o úniky čpavku, způsobené provozováním této technologie.
- BREF – *emise NH_3 vznikají ze surovin v prvních stupních procesu*
- *obsah NH_3 v odpadním plynu z cementářských pecí může dosahovat až **200 mg.Nm^3** (odd. 1.3.4.9)*
- *další NH_3 může vznikat v důsledku technik snižování emisí, jako je technika SNCR, kde mohou rovněž vznikat proměnné emise nezreagovaného amoniaku (tzv. „únik amoniaku")*
- Závěry o BAT – neuvažují jiný zdroj amoniaku, než proces SNCR
- možné další zdroje – složení těžené suroviny, zbytky fosilních organismů, reziduum z trhavin, produkty z technologií, využívajících SNCR (druhotné energetické suroviny - popílky, energosádrovce)

Neformální stanovisko EK k problematice

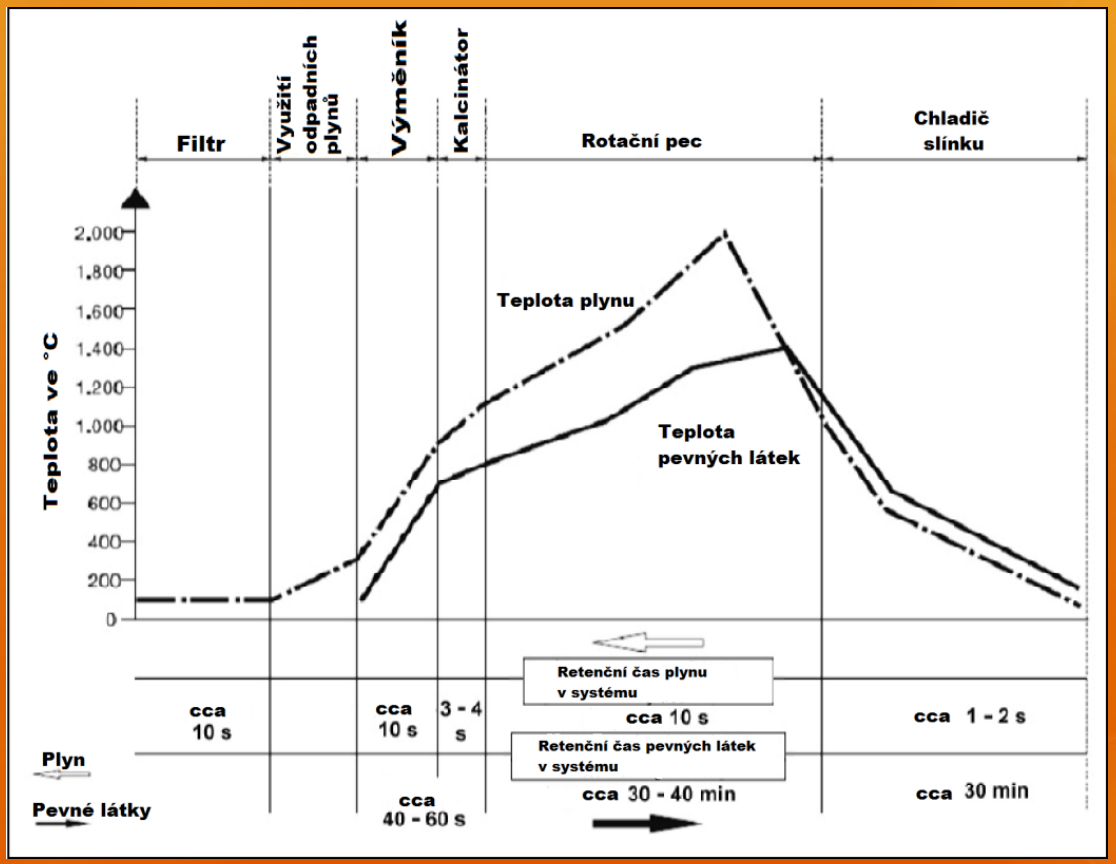
The BAT-AELs on CLM only refer to NH3 emissions as "NH3 slip"; this directly relates to the SNCR.

Even if there would also be NH3 emissions stemming from the raw material ('natural' emissions), it would not be possible to distinguish these from the NH3 slip used in SNCR. According the information available, the BAT-AEL range in BAT 20 is sufficiently wide to cover both sources. This suggests that the BAT AEL for on "NH3 slip" concerns the addition of NH3 from both sources.

This would also be in line with the fact that NH3 emissions coming from the raw material can be used as reducing agent in SNCR.

Therefore, we would not consider it correct to add values for NH3 natural emissions on top of BAT-AEL on NH3 slip.

Teplotní profily pevných látek a plynu v pecním systému



Možná řešení problému

Podle zkušeností z českých cementáren se baseline emisí amoniaku pohybuje mezi 10 – 20 mg.m-3, ale v některých případech je **na úrovni 30 mg.m-3 i více**, což při aplikaci emisních hladin z Tabulky č. 3 Závěrů o BAT prakticky vyčerpá možnosti povolené emisní úrovně a **na řízení technologie SNCR nezůstane žádný prostor.**

K popisu tohoto problému je především nutné detailně zmapovat a kvantifikovat možný zdroj emisí amoniaku

- analýza čpavku v dávkované surovině a jejích komponentech
  - vhodná metoda?
- měření základní hladiny emise amoniaku bez provozování SNCR
  - legislativně neschůdné

Řešení problému je stále v jednání

- Pojmoslovně i technicky je smysl výrazu **únik** taková emise, která se pohybuje **nad základní úrovní a která pochází výhradně z procesu SNCR**, tedy je-li trvalá baseline na úrovni např. 20 $mg.m^{-3}$, měla by se o tuto hodnotu zvýšit úroveň celkové emise pro hodnocení **úniku** amoniaku.
- Současná podoba evropské ani národní legislativy **neposkytuje potřebné vysvětlení uvedeného problému**.
- Je zjevné, že na úrovni EK zatím není ochota se tímto problémem seriózně zabývat.

Děkuji za pozornost

jungmann@vumo.cz

www.vumo.cz