



# MATERIALS RESEARCH CENTRE

/ MATERIALS-RESEARCH.EU



## FACULTY OF CHEMISTRY

/ Brno University of Technology



MATERIALS  
RESEARCH  
CENTRE

/ Brno University of Technology

MATERIALS-RESEARCH.EU

# Redukce oxidů dusíku ve spalinách selektivními metodami SCR a SNCR

Tomáš Opravil, František Šoukal, Petr Ptáček

Vápno Cement Ekologie 2016

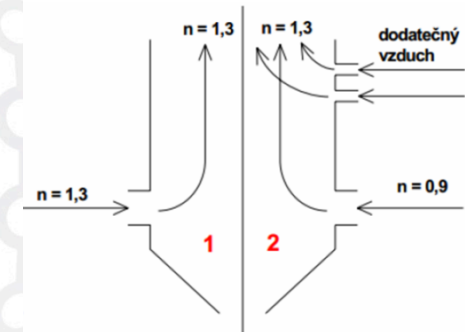


- Zpřísnění limitů pro  $\text{NO}_x$  - 1. 1. 2016
- Možnosti redukce  $\text{NO}_x$ 
  - Primární- ovlivnění podmínek vzniku  $\text{NO}_x$ 
    - První generace
    - Druhá generace
    - Třetí generace
  - Sekundární odstranění vzniklých  $\text{NO}_x$ 
    - Katalytická redukce (SCR)
    - Nekatalytická redukce (SNCR)

Vždy záleží na tom co je spalováno!

# Primární opatření

- První generace
  - Vícestupňové spalování
  - Recirkulace spalin
  - Předehřívání vzduchu



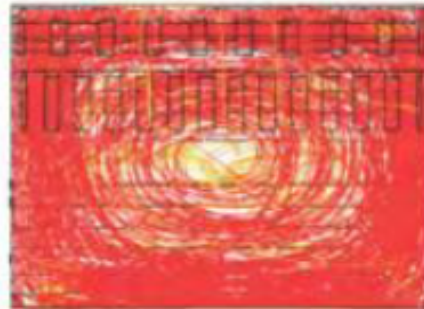
Stupňovitý přívod vzduchu

Distribuce paliva

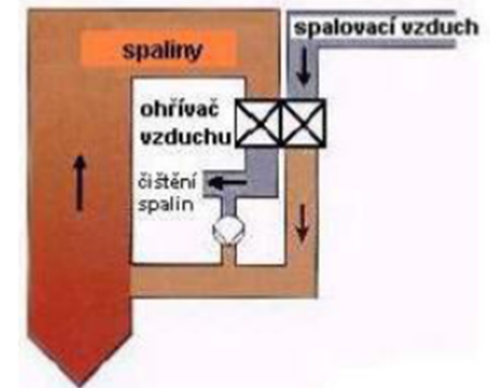
Bez ROFA



S ROFA



Distribuce paliva - systém ROFA



Vnější recirkulace spalin



# Primární opatření

- Druhá generace
  - Kombinace dvou nebo více jednoduchých principů
  - Často spojených do nízkoemisních hořáků různých konstrukcí

# Primární opatření

- Třetí generace
  - Metody vhodné pro nově budovaná zařízení
  - Metoda tzv. Reburning
    - nástřik paliva a vzduchu nad zónu hoření, kde je teplota spalin nižší - 3 spalovací zóny
    - účinnost 30 - 70 %



# Primární opatření

- Shrnutí
  - Jednoduchá opatření
  - Lze je kombinovat
  - Aplikace není možná všude
    - neproveditelnost z důvodu nadměrného zásahu do technologie
  - Relativně vysoká cena
  - Pro některá zařízení nízká účinnost
    - Účinnost 10 - 70%

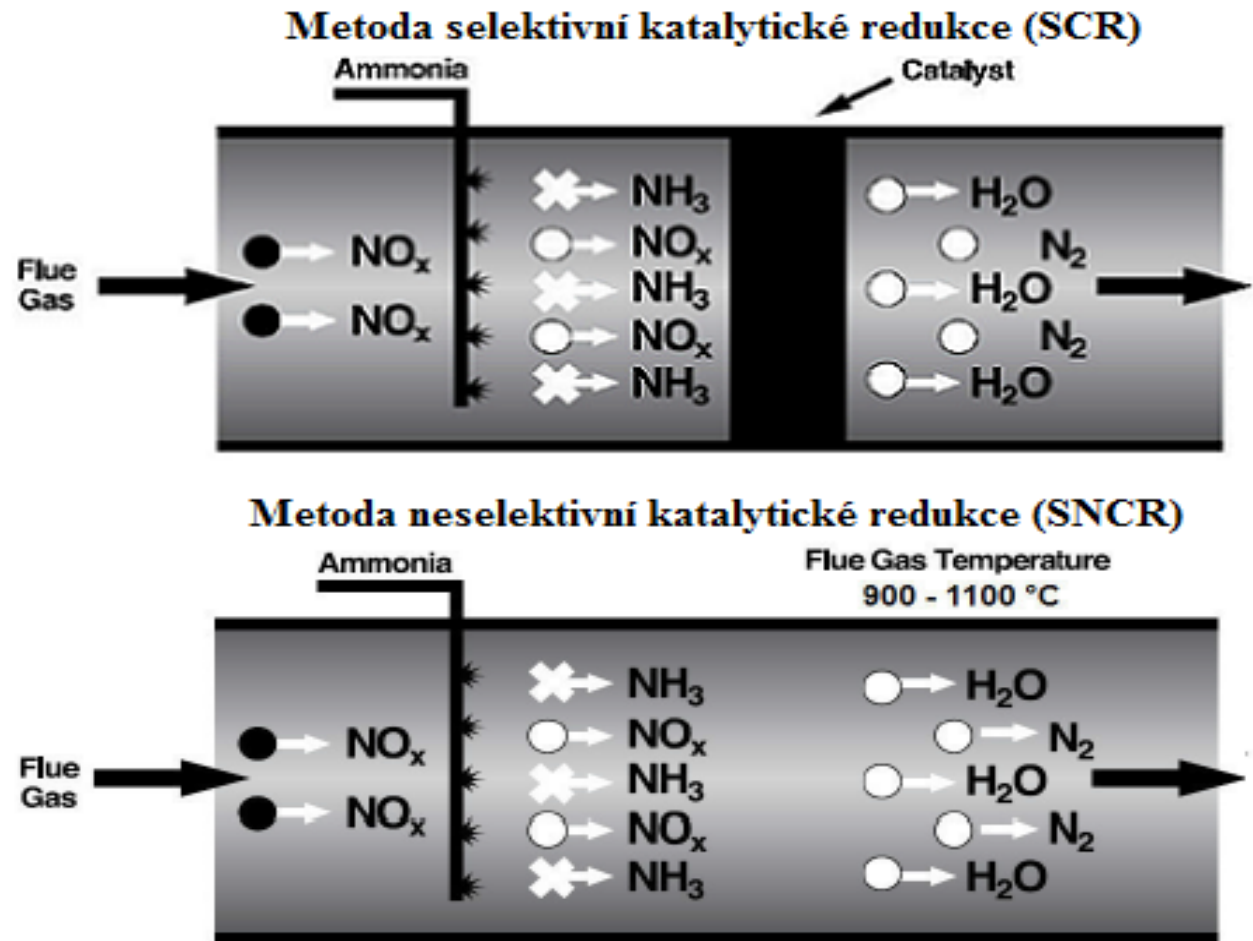
# Sekundární opatření

- Selektivní redukce
  - SCR - katalytické redukce
  - SNCR - nekatalytlické redukce
- Neselektivní redukce
  - neselektivní redukce prakticky bez významu
  - kyslík je reaktivnější než NO
  - bylo by potřeba nejdříve potřeba zredukovat veškerý O<sub>2</sub> ve spalinách



# Sekundární opatření

- SCR
- SNCR



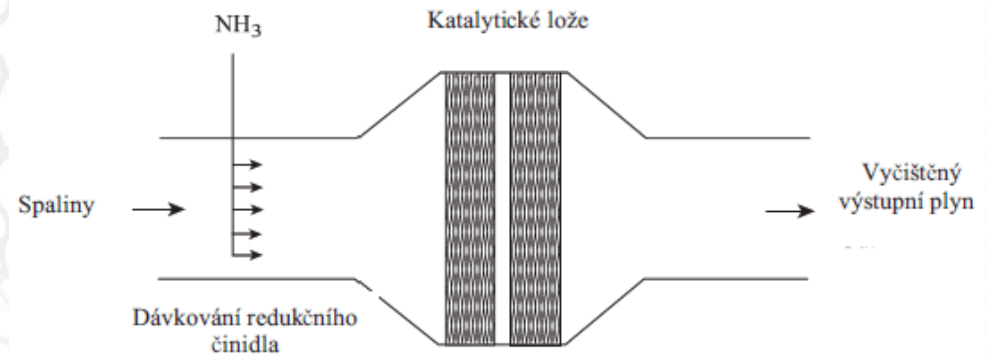
# Sekundární opatření - SCR

- SCR - katalytická redukce
  - Reakce  $\text{NO}_x$  s redukčním činidlem
    - plynný amoniak
    - roztok amoniaku ve vodě
    - vodný roztok močoviny
  - Vhodná pro vysoce výhřevná paliva
  - Teplota cca 200 - 600 °C
  - Nutno použít katalyzátor
    - Pevné katalytické lože - pelety, granule
    - Katalytická filtrace - keramické a textilní filtry s katalyzátorem



# Sekundární opatření - SCR

- SCR - katalytická redukce schéma



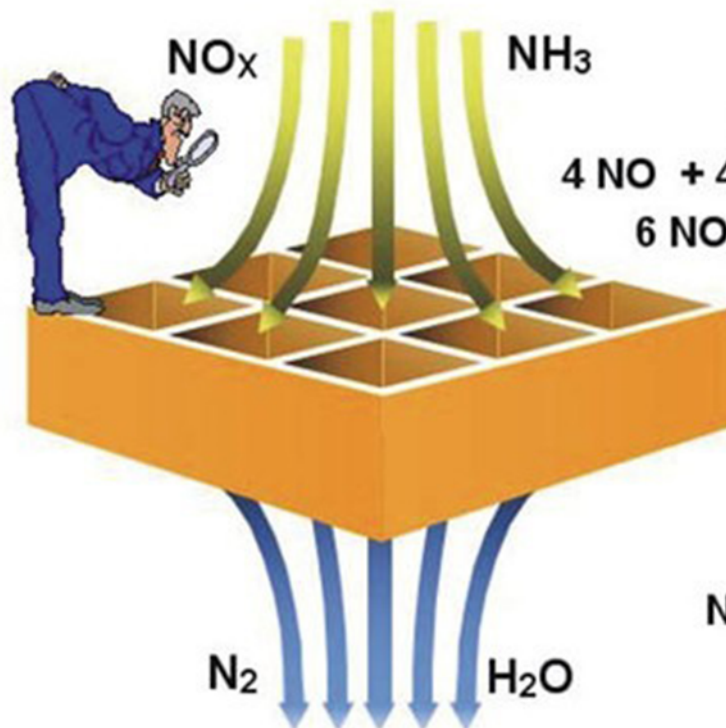
- Katalyzátory

- Aktivní uhlí (100-220 °C)-teplotně nestabilní, pro nízké teploty
- Drahé kovy (170-290 °C)-nízkoteplotní aplikace, zemní plyn - oxidují amoniak
- $V_2O_5$ ,  $TiO_2$  (260-430 °C)-nejrozšířenější, přídavek  $WO_3$  (redukce vzniku  $SO_3$ ), dále oxidy Mo, Fe, Cr, Co, Mn
- Zeolity (350-600 °C)

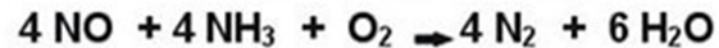
# Sekundární opatření - SCR

- Mechanismus katalytické redukce  $\text{NO}_x$

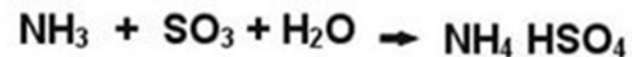
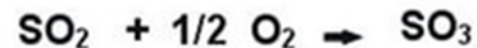
SCR system basic chemical reaction process



Basic reaction formula



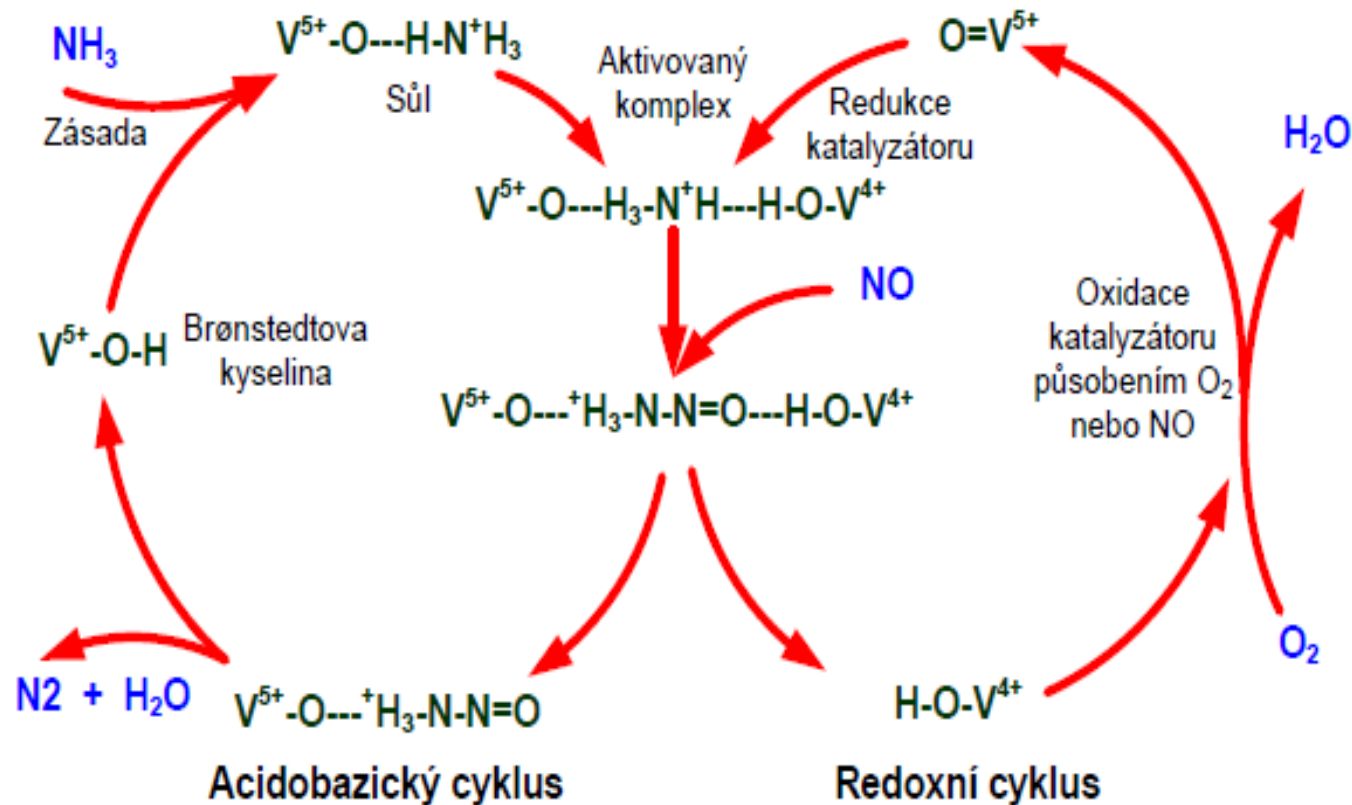
Side effect formula





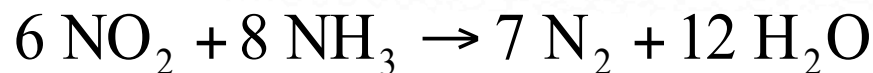
# Sekundární opatření - SCR

- Mechanismus katalytické redukce  $\text{NO}_x$  amoniakem na katalyzátoru  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$



# Sekundární opatření - SCR

- Rychlý průběh v přítomnosti kyslíku
- Probíhající reakce:



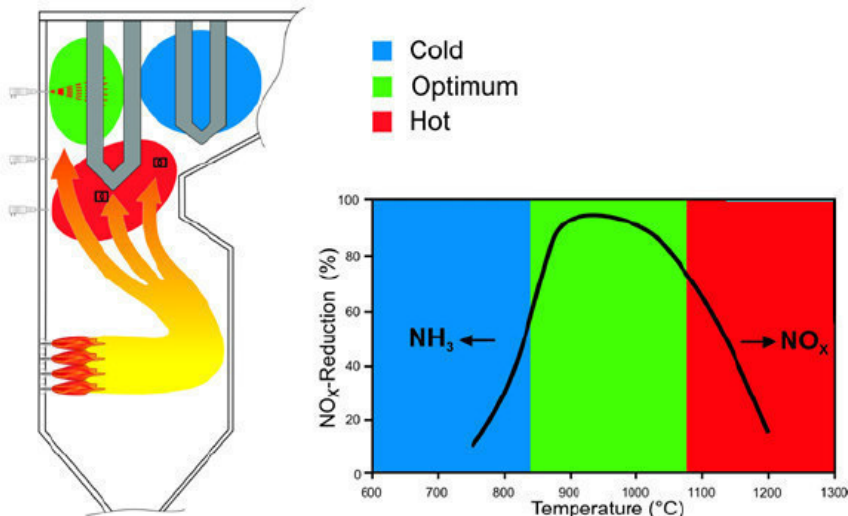


# Sekundární opatření - SNCR

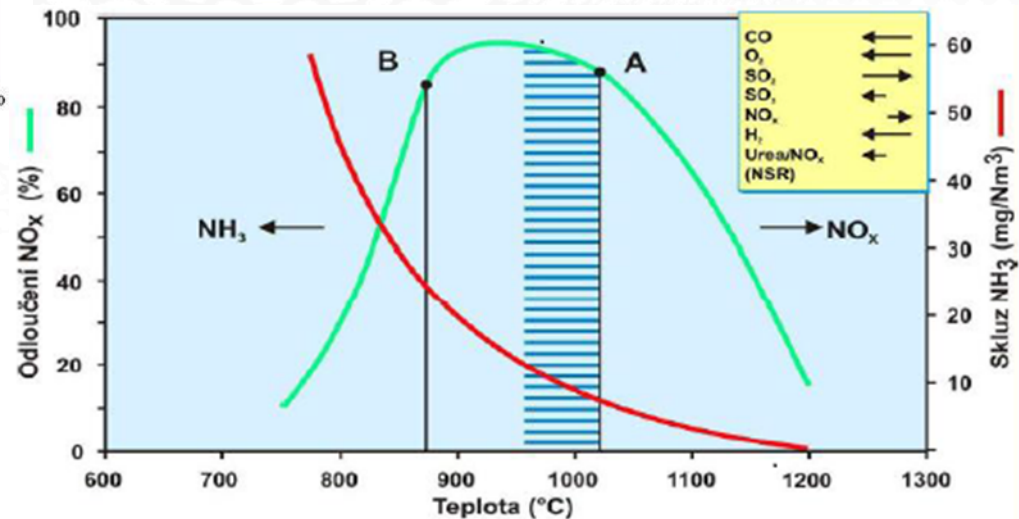
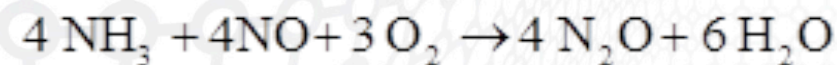
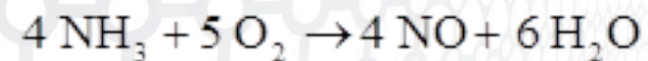
- SNCR - nekatalytická redukce
  - Reakce  $\text{NO}_x$  s redukčním činidlem
    - Plynný amoniak (850 - 1000 °C)
    - Roztok amoniaku ve vodě (850 - 1000 °C)
    - Roztok močoviny (950 - 1100 °C)
    - Roztok kyseliny kyanomočové - RAPRENO<sub>x</sub>
  - Vhodná i pro paliva s nižší výhřevností
  - Bez katalyzátoru
  - Teplota cca 850 - 1100 °C - jinak účinnost výrazně klesá

# Sekundární opatření - SNCR

## • Schéma SNCR, teplotní okno

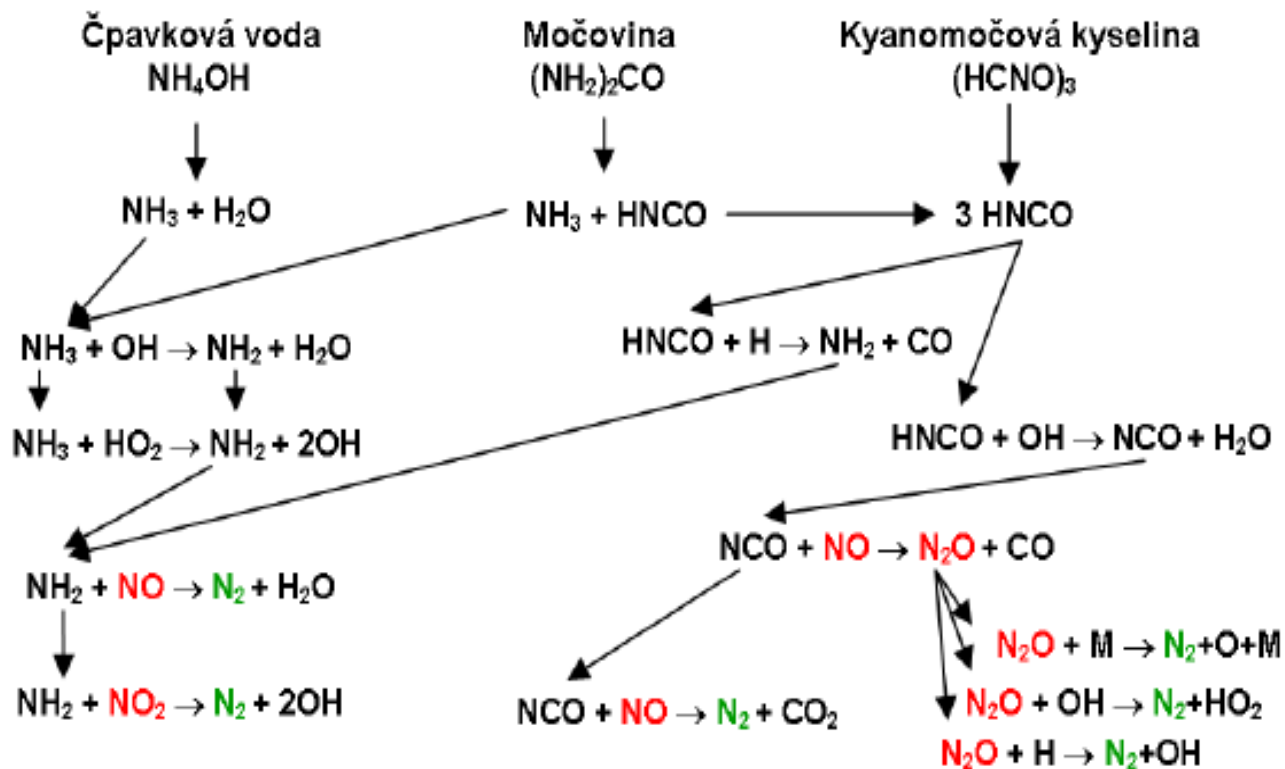


Pokud se amoniak vstříkne do místa s příliš vysokou teplotou Reaguje s kyslíkem - NEŽÁDOUCÍ!



# Sekundární opatření - SNCR

- SNCR-probíhající reakce-
  - Podmínkou je zdroj  $\text{NH}_2^-$





# Sekundární opatření - SCR x SNCR

- Srovnání:

SCR	SNCR
Účinnost odstranění NO <sub>x</sub> > <b>80 - 90 %</b>	Účinnost odstranění NO <sub>x</sub> 40 - 70, často ne <b>více než 50 %</b>
Skluz amoniaku < 3 mg/Nm <sup>3</sup> (spaliny)	Skluz amoniaku < 20 mg/Nm <sup>3</sup> (spaliny)
Nižší množství dodávaného red. činidla	Vyšší množství dodávaného red. činidla
Nižší obsah skluzu v pevných produktech (VEP)	<b>Vyšší obsah skluzu v pevných produktech (VEP)</b>
Vyšší náchylnost k poruchám - katalyzátor	Nižší náchylnost k poruchám
Investiční náklady cca 5 - 10 krát vyšší	Nízké investiční náklady
Vysoké náklady na údržbu	Téměř nulové náklady na údržbu
SO <sub>3</sub> reaguje při nízké teplotě na sírany amonné	
Nutná přídatná větrací kapacita kvůli ztrátě tlaku na katalyzátoru, při míchání v systému tepelného přenosu v kouřovodech.	

# VEP - po sekundárních opatřeních

- Obsahují amonný skluz
  - Síran amonný (spíše SCR)
  - Hydrogensíran amonný (spíše SNCR)
  - Dusičnan amonný, uhličitan a hydrogenuhličitan amonný (mohou v některých případech)
- Popílký po:
  - SNCR až 300 ppm, v ČR do 150 ppm
  - SCR podstatně méně, desítky ppm
- Energosádrovce 10 - 20 ppm

# VEP - po sekundárních opatřeních

- Popílký především po SNCR nelze použít pro alkalické směsi (+ cement, vápno)
  - Betony, stabilizáty
    - Nefungují některé modifikující látky do betonů
    - Kvalita betonů bez těchto látek beze změny (pevnosti, objemová stálost, reologie, vzhled)
    - Při pH nad 9 se uvolňuje amoniak -
      - Koroze zařízení
      - Pracovní prostředí, zdraví zaměstnanců

Ke korozi na zařízení dochází i při manipulaci s vodnými suspenzemi!



# VEP - po sekundárních opatřeních

- Obsah amonného skluzu a zápach amoniaku při uvolnění (pH nad 9), detekovatelný čichem (od 50 ppm)
- Po SNCR

koncentrace NH <sub>3</sub> (ppm)	NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
50	++	+	+	+
60	++	+	+	+
80	++	+	+	+
100	+++	++	++	+
200	+++	++	+++	++

**Zápach: + slabý zápach, ++ silný zápach, + + + velmi silný zápach**

# Zamyšlení

- První miska vah



- Snížení emisí  $\text{NO}_x$  - snížení produkce skleníkových plynů - SPLNĚNÍ LIMITŮ.
  - Dusíkaté látky někde být musí!

Pozor!

Zákon zachování hmotnosti platí bez výjimky!

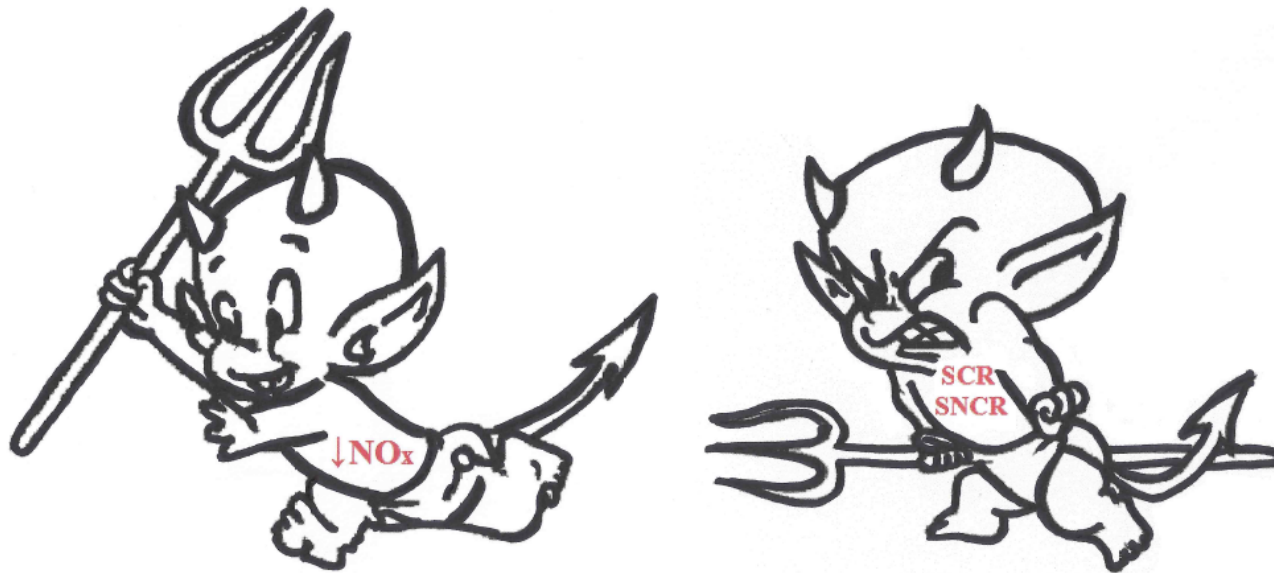
- Druhá miska vah



- Používají se amonné látky - ty se musí vyrábět - zátěž živ. prostředí
- Pevné produkty obsahují amonné složky
  - Omezení využití VEP- které již funguje
  - V případě stabilizace - zápach
    - Z milionu tun popílku při obsahu 100 ppm  $\text{NH}_3$  se uvolní cca 150 000  $\text{m}^3$   $\text{NH}_3$
  - Při ukládání na složiště - amonné vody (deště, rozpustnost amonných složek)-náklady na izolaci složišť



# Zamyšlení



Vyplatí se to?  
Nejde spíše o vyhánění čerta d'áblem?



Děkuji za pozornost.