

Exhalace oxidů dusíku

661.98

Ing. JAROSLAV LOOS

Klíčová slova: emise, imise, oxid dusíku (NO_x), emisní limity, spalovací proces

ÚVOD

Škody, které již způsobily exhalace vypuštěné ze spalovacích zařízení do ovzduší na přírodě, zdraví lidí, budovách atd. jsou nedozírné a jejich rozsah se neustále zvětšuje. Kampaň za zmenšování všech druhů emisí je celosvětová. Rok 1989 je prohlášen za rok péče o životní prostředí.

Umluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přecházejícím hranice států se uzavírají v rámci ekonomicke komise OSN. Pro Evropu byl 1. 11. 1988 v Sofii podepsán protokol o omezování dosud málo sledovaných imisí dusíku. Je zřejmé, že největším znečišťovatelem ovzduší emisemi oxidů dusíku (NO_x) je resort paliv a energetiky se svými 68 %. Nesmí se však opomíjet ten fakt, že se na něm podílejí také všechny malé a velké kotelny všech průmyslových závodů, které jsou provozovány na kterýkoliv druh paliva, tedy i na plyn.

V současné době je omezování emisí NO_x mezinárodně velmi akcentovaný úkol, poněvadž představují po oxidu siřičitému druhou hlavní škodlivinu negativně ovlivňující dýchací orgány a fungují jako činitel, který se podílí na degradaci lesů, zemědělských kultur a půd.

DRUHY EMISÍ ZE SPALOVACÍCH ZAŘÍZENÍ

Hlavními emisemi, tj. škodlivinami, které jsou vypouštěny ze znečišťovacích zdrojů do ovzduší, jsou prachy (popílek), oxid siřičitý a v poslední době také sledované oxidy dusíku. Kontrola emisních parametrů (mg škodliviny na 1 m³ exhalovaných spalin) přísluší u nás orgánům státní technické inspekce ochrany ovzduší, spadající do resortu ministerstva lesního a vodního hospodářství a dřevopracujícího průmyslu (MLVH, DP), zatímco sledování imisních hodnot těchto škodlivin obsažených v okolním vzduchu (v µg škodliviny na 1 m³ ovzduší) spadá do sféry hlavního hygienika ministerstva zdravotnictví.

Dlouhodobá strategie ochrany ovzduší vyspělých států byla dosud založena na podkladě analýz jen účinků SO_2 a byla podepřena příslušnými emisními limity pro exhalace příslušných spalovacích zařízení. Tento způsob se stal zároveň zárukou, že budou splňovány také maximální imisní limity okolního ovzduší podle hygienických předpisů pro tuto škodlivinu.

Zatímco u popílku byly naši provozovatelé zákonom č. 35/1967 Sb. donuceni instalací filtrů snižovat jeho emise, situace v zachycování SO_2 se však dosud podstatně nezměnila. Otázka výběru ekonomicke odsířovací technologie není jednoznačně dořešena. V NSR jsou již delší dobu uplatňovány a dodržovány emisní limity SO_2 pro spalovací zařízení a uvádí se, že v roce 1984 bylo v provozu již více než 60 prototypů odsířovacích zařízení.

Pokud se týká emisí oxidů dusíku (NO_x), je sledování této problematiky v ČSSR zatím v začátcích a omezuje se pouze na experimentální měření v ovzduší s dostupnou technikou. Dovoz příslušného zařízení na redukování emisí NO_x ze spalovacích procesů, které není tak náročné jako u SO_2 , by mohl okamžitě přispět ke snižování tohoto druhu emise.

Hrubou představu o poměru a rozsahu různých druhů emisí při spalování základních druhů paliv poskytuje tabulka 1. Představuje použití tří druhů paliv v konven-

ční elektrárně o výkonu 1 000 MW z hlediska emitovaných látek při normálním provozním zatížení po dobu 1 roku.

Tabulka 1. Emise při spalování různých paliv

Palivo	Uhlí (t)	Olej (t)	Plyn (m ³)
Roční spotřeba	$2,3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	$6,8 \cdot 10^9$
Emise v 1 t:			
Oxidy síry	138	52,6	0,017
Oxidy dusíku	20,9	21,8	12,2
Tuhé částice (při záchytu 97,5 %)	13,28	2,9	0,45

Jak z tabulky 1 vyplývá, nejsou emise oxidu dusíku i u tak ušlechtilého paliva jako je plyn zanedbatelné, a proto se v poslední době věnuje v tomto směru pozornost hygieniků i středním a malým tepelným zdrojům. Každou plynovou kotelnou v městské zástavbě s výkonom větším než 0,5 MW je třeba z hlediska emisí posouvat [2] a stanovit její imisní zátěž.

Považujeme-li zatím u nás oxidy síry za indikátor znečištění ovzduší ze spalovacích procesů, pak podobný obraz skýtá pořadí v zatížení území i škodlivinami, jimiž jsou oxidy dusíku.

TVORBA EMISÍ NO_x

Celosvětová produkce emise NO_x se odhaduje na 25 až 30 mil. tun. Je stále větší hlavně od mobilních zdrojů a spalováním zemního plynu. Emise NO_x v Evropě, která ovlivňuje rovněž kyselost srážek, se odhaduje asi na 40 až 50 % velikosti emisí oxidů síry. Proto mezinárodní úmluvy o dálkovém přenosu škodlivin předpokládají kromě omezování SO_2 také omezování NO_x , které jsou patrně určujícím faktorem poškozování lesních porostů [1].

Vývoj technologií omezujících NO_x pro stacionární zdroje ve světě pokročil rychleji než detailní poznání mechanismu tvorby NO_x při spalování v energetických zařízeních. Ještě v letech sedmdesátých se v příručkách pro energetiky objevovaly citace, že „dusík (N), kterého obsahuje přivedený spalovací vzduch plních 79 %, se při průchodu topeníštěm prakticky nemění, pouze se ohřeje na teplotu spalin“.

Podle dnešních teorií vzniká u stacionárních zdrojů vždy primární oxid dusnatý, pro jehož tvorbu existují tři mechanismy, rozlišující termický, palivový a okamžitý NO. Termický NO vzniká oxidací atmosférického dusíku ve spalovací komoře kotlů. Zdrojem palivového NO je organický dusík v palivu, který je součástí hořlaviny. Okamžitý NO se tvorí pouze v mezní vrstvě čela plamene, v teplotně exponované zóně. Existence okamžitého NO je pouze zvláštní formou palivových NO. (Pro jeho redukci je předpokladem snížení přebytku spalovacího vzduchu). V plamenu hořáků vzniká rovněž palivový a termický NO a v zóně vyšších teplot plameňe nastávají daleko podmínky pro oxidaci jednotlivých forem NO na NO_2 . Po průchodu ohništěm zreagované a nezreagované oxidační formy dusíku opouštějí spalovací zařízení jako směs NO_x .

Z hlediska velikosti produkce NO_x jsou největšími

zdroji kotle spalující černé uhlí, topný olej a plyn, u nichž dochází v topeništích k velkým spalovacím teplotám. Tvorba termického NO_x, tedy NO_x roste exponenciálně v závislosti na dominujících teplotách [3].

PODMÍNKY PRO OCHRANU OVZDUŠÍ OD EMISÍ

V řadě západních států se podstatně zpřísnily přípustné hodnoty (emisní limity) NO_x ze stacionárních teplých zdrojů.

Podle předpisu NSR (Ta-Luft 86 Richtlinien) je např. pro spalování těžkých topných olejů určena maximální hranice emise NO_x (udaná jako NO₂) hodnotou 450 mg v Nm³ odcházejících spalin. U velkých jednotek však >300 MW_t elektrárenského typu jsou předepsány hodnoty mnohem nižší, a to

při tuhému palivu 200 mg NO₂ na Nm³
při kapalném palivu 150 mg NO₂ na Nm³
a při plynu 100 mg NO₂ na Nm³ [3]

V ČSSR nejsou zatím stanoveny emisní limity pro stacionární spalovací zdroje a emise NO_x jsou posuzovány podle zákona č. 35/1967 Sb., jímž se stanovuje, že hranice množství vypouštěných škodlivin, v tomto případě oxidu dusíku (jako NO₂), je 3,0 kg.h⁻¹, od něhož počíná „povinnost oznámení“ podle § 8 odst. 1 pro stanovení příslušných sankčních poplatků. To by znamenalo u plynové kotelné tepelný výkon asi 7 MW.

Vliv emisí všech škodlivin na životní prostředí je v ČSSR stanoven Hygienickými předpisy MZ — svazek 51/1981, směrnice 58. Nejvyšší přípustná koncentrace oxidu dusíku (jako NO₂) v ovzduší je 100 µg.m⁻³. Jedná se o přípustnou krátkodobou koncentraci *k*_{max} na stanoveném místě.

Z exhalací emisního zdroje, tj. kotelné, je nutno podle rozptylu jejich odcházejících spalin spočítat koncentraci NO_x v bodech stanovených hygienikem. Jedná se o tzv. imise ve stanovených bodech okolního ovzduší. Výpočet těchto imisních hodnot je dosti složitý. Metodika výpočtu byla vytvořena Hydrometeorologickým ústavem v Praze v roce 1979.

Tato výpočtová metodika umožňuje výpočet kumulovaného znečištění od více zdrojů, udává znečištění (imisní hodnoty) pro geometrickou síť bodů a další podrobnosti. Jsou již zpracovány příslušné programy pro strojní výpočty pomocí výpočetní techniky [4].

Nevýhodou předmětné metodiky je, že nelze posuzovat znečištění ovzduší do vzdáleností menších než 100 m od emisního zdroje. Tato nevýhoda přichází v úvahu zvláště u malých zdrojů, které jsou umístovány v husté městské zástavbě.

V takových případech je doporučeno u každé plynové kotelné od výkonu 0,5 MW výše provést výpočet koncentrace NO_x podle „zásad“, které mají k dispozici orgány hygienické služby. Výpočetní koncentrace NO_x na fasádách domů a stavebních objektů nesmí překračovat imisní stanovenou hodnotu 100 µg.m⁻³ ovzduší. Oficiální používaná metodika výpočtu Hydrometeorologického ústavu v Praze bude v tomto smyslu doplněna [2].

OPATŘENÍ A PŘÍKLAD SNIŽOVÁNÍ EMISÍ NO_x

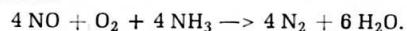
Vývoj různých typů kotlů s fluidním ohništěm na spalování (ve vznosu) fosilních a odpadních paliv probíhá v celém světě. Instalace těchto kotlů v širším měřítku by mohla přispět ke snížení emisí NO_x. Používané teploty bývají v rozmezí 800 až 900 °C, při nichž leží optimální podmínky odsírování pomocí aditiv a zároveň se přitom snižují i oxidy dusíku (NO_x). Toto zařízení pro fluidní spalování, umožňující používat nekvalitní palivo s minimálním dopadem na čistotu ovzduší, se u nás však vyrábí v zanedbatelném množství. Jedná se o malé a střední zdroje.

Kromě fluidního spalování a přidávání redukčních činidel při spalování, existují další opatření a vývoj zařízení v oblasti spalovací techniky. Patří sem speciální hořáky s nízkou tvorbou NO_x, vícestupňové hořáky, snižování přebytku vzduchu, cirkulace odcházejících spalin zpět do topeniště a nekatalytické redukce amoniakem.

Z praktických příkladů je možno uvést speciální zařízení pro snížení oxidu dusíku instalované v západoněmeckém státním pivovaru Weihenstephan na třítahovém kotli fy Loos o výkonu 12 t páry za hodinu, při spalování těžkého topného oleje. Příslušné zařízení instalovala na tomto kotli západoněmecká firma Saacke, Bremen, jako zařízení technického rozvoje. Jedná se o „selektivní nekatalytickou redukcí“ (SNR), při níž bylo využito té skutečnosti, že v rozsahu teplot 900 až 1 000 °C v ohništi dochází k redukci oxidu dusíku pomocí vstrikovaného amoniaku, bez použití katalyzátoru. Směs amoniaku se vzduchem se vhání zadní stěnu kotle do spalovací komory výsuvnou dýzou, která se zasouvá do potřebného optimálního místa v topeništi, podle momentálního zatížení kotle. Zařízení je plně automatizováno.

Vstrikovaným amoniakem se vytvořené oxidy dusíku během spalování mění na netoxické zplodiny.

Reakční průběh v systému N₂, O₂, NO_x, SO₃ a NH₃ je komplexní, při němž mají reakce různé průběhy. Výsledná hlavní žádoucí reakce se dá vyjádřit následujícím vztahem:



Tato reakce probíhá pouze v určitém teplotním rozmezí. Je proto nutné vstrikovat amoniak právě v tomto místě ve spalovacím prostoru.

Při eventuálním přebytku amoniaku dochází za přítomnosti H₂O k dalším reakcím s SO₃, čímž se dále snižuje i obsah sírných škodlivin v odcházejících spalinách až na polovinu.

Spotřeba amoniaku při tomto způsobu snižování škodlivin do ovzduší činí při spalování těžkého oleje S (1. jakost NSR) asi 5 g.kg⁻¹ oleje [6].

Výsledky zkoušek prokázaly podstatné snížení emisí NO_x v odcházejících spalinách, a to:

— Při provozu kotle bez zařízení na NH₃ se koncentrace NO_x v celém regulačním rozsahu kotle pohybovala v rozmezí od 600 do 900 mg.m⁻³ kouřových plynů a překračoval se vysoce emisní limit NSR 450 mg.m⁻³.

— Při provozu se vstrikovacím zařízením na NH₃ od fy Saacke tato norma překračována nebyla [5].

Ekonomické propočty zároveň ukázaly, že provoz s podstatně levnějším těžkým topným olejem (který je v NSR v současně době levnější než hnědé uhlí) a se zařízením SNR fy Saacke vykazuje značné provozní úspory proti provozům s lehkými topnými oleji a nejsou při tom překračovány limity emisí škodlivin NO_x. Krátká doba návratnosti tohoto přídavného zařízení je předpokladem pro cenný příspěvek zmíněného pivovaru (s výstavem asi 200 000 hl ročně) ke zlepšení ekologických poměrů okolního ovzduší.

MODERNÍ KOTLOVÉ HOŘÁKY

Kromě uvedeného způsobu SNR pomocí NH₃, jehož zařízení je možno dodatečně montovat ke kotelním jednotkám spalujícím těžké oleje, je třeba se zmínit o moderních speciálních hořácích, které se dostávají nyní na zahraniční trh.

Dosavadní špičkové hořáky na lehký topný olej s osvědčeným rotačním a rozprašovacím principem, jakož i plynové kruhové hořáky se stupňovou regulací vzduchu představují dnešní špičkovou techniku na tomto poli a s jistotou nepřekračují hraniční emisní limity NO_x.

Přesto se dále vyvíjejí přídavná zařízení k těmto hořákům, aby emise NO_x byla snižována i pod zatím povolenou míru. K těmto zařízením patří vybavení speciálních hořáků fy Saacke tzv. recirkulačním systémem odcházejících kouřových plynů ze spalovacího procesu zpět do kotle. Jedná se o systém pro hořáky na lehký topný olej, eventuálně s možnou variantou provozu na plynu.

Princip je v tom, že se odebírá přibližně 15 % spalin či kouřových plynů v místě za ekonomizérem před ohřívákem vzduchu a ty se zavádějí zpět do ohniště kotle. Zavádějí se buď separátně (přímo do spalovací komory) nebo u větších hořáků přes směšovací komoru se spalovacím vzduchem do hořáku. Tato metoda snižuje kon-

centraci kyslíku v komoře, zmenšuje výskyt míst s maximální teplotou a redukuje tak tvoření emisí NO_x až o 30 % pod nejvyšší povolenou normativní hranici v NSR [6].

Tyto hořáky je možno z hlediska upotřebení v průmyslových závodech nazvat „hořáky budoucnosti“. Jedená se o velmi účinný a z ekonomického pohledu nenáročný způsob přínosu k ekologii ovzduší a o citelné snižování nejzávažnější škodliviny NO_x z kotelních zařízení.

ZÁVĚR

Mezi nejzávažnější exhalace, které znečišťují naše ovzduší, patří kouřové plyny vznikající ve spalovacích procesech energetických zařízení. Postupné nahrazování méněhodnotných pevných paliv ušlechtitými palivy, jako jsou topné oleje a plyn, nelikviduje úplně následky, které způsobují příslušné emise škodlivin. Problém znečištění ovzduší oxidem siřičitým je těsně spjat se znečištěním oxidy dusíku. Omezování emisí oxidu siřičitého je záležitostí finančně a časově velmi náročnou. Pro příští období bude nutno vnověnat pozornost také omezování emisí NO_x, poněvadž zavádění přímých omezovacích technologií v našich podmírkách je řešitelné a schůdné.

Přesto je však nutno mít stále na vědomí, že československá energetika je vysoce náročná na primární energetické zdroje. Spotřeba energií na naše průmyslové produkty převyšuje celosvětový průměr o 20 až 30 %. Je proto trvalou zásadní a primární podmínkou snižovat energetickou náročnost všech průmyslových výrob a tak zároveň přispívat neinvestiční cestou ke snižování škodlivin a zlepšování ekologických poměrů.

Poznámka lektora

Velmi podobný proces byl úspěšně již před několika lety aplikován pro likvidaci emisí NO_x z výroby HNO₃ v k.p. Severočeské chemické závody (SCHZ) Lovosice (selektivní katalytická redukce amoniakem). Informace lze získat v SCHZ, ve Výzkumném ústavu anorganické chemie Ústí nad Labem nebo na GŘ Chemopetrol.

Literatura

- [1] MACEK, L., RAAB, P.: Omezování emisí oxidu siřičitého (Účelová neperiodická publikace). Vydalo ministerstvo lesního a vodního hospodářství ČSR ve Státním zemědělském nakladatelství, 1985, Praha
- [2] OGOUN, M.: Množství NO_x exhalovaného plynovými kotlami. Informace Potravinoprojektu, 1988, č. 6, s. 131

[3] ROZUM, E.: Ochrana ovzduší, 6, 1987, s. 143

[4] LOOS, J.: Kontrola zdrojů exhalací. Informace Potravinoprojektu 1981, č. 3, s. 82

[5] MAYER-PITROFF, R., SCHÜ, G.: Brauwelt, 127, 1977, s. 1131

[6] Firemní literatura fy Saacke, GmbH & Co, Bremen, NSR, 1988

Lektoroval Doc. Ing. Jan Koller, CSc.

Loos, J.: Exhalace oxidů dusíku. Kvas. prům., 35, 1989, č. 7, s. 201—203.

Autor informuje o problematice exhalací ze spalovacích procesů energetických zařízení, zvláště se zaměřením na oxidy dusíku NO_x a jejich tvorbu. Uvádí konkrétní příklad snižování této škodliviny u zahraničního pivovaru střední velikosti a popisuje progresivní technická zařízení omezující vznik NO_x v kotelních jednotkách.

Лоос, Я.: Выделения оксидов азота. Квас. прум., 35, 1989, № 7, стр. 201—203.

Автор сообщает о проблематике выделений из процессов сжигания энергетических установок, особенно сосредоточиваясь на оксидах азота NO_x и их образованиях. Приводит конкретный пример понижения этой вредной примеси на пивоваренном заводе средней мощности зарубежом и описывает прогрессивные технические установки, ограничивающие образование NO_x в котельных.

Loos, J.: Air Pollutants of Nitrogen Oxides. Kvas. prům., 35, 1989, No. 7, pp 201—203.

Problems with air pollutants from combustion processes of energy plants with respect to nitrogen oxide formations are described. An example of the lowering production of these harmful compounds using a modern technical equipment in a foreign brewery is described.

Loos, J.: Exhalation der Stickstoffoxide. Kvas. prům., 35, 1989, Nr. 7, S. 201—203.

Der Autor informiert über die Problematik der Exhalationen aus den Verbrennungsprozessen der energetischen Anlagen, und zwar mit besonderer Hinsicht zu den Stickstoffoxiden NO_x und ihre Bildung. Es wird ein konkretes Beispiel der Senkung dieser Schadstoffe bei einer ausländischen mittelgrossen Brauerei angeführt und die progressiven technischen Einrichtungen zur Begrenzung der NO_x-Bildung in Kesseleinheiten beschrieben.