

POROVNÁNÍ DeNO_x ČINIDEL V SYSTÉMU SELEKTIVNÍ NEKATALYTICKÉ REDUKCE FLUIDNÍHO KOTLE

Ondřej Hlaváček, Alice Vagenknechtová, Lukáš Kejla

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Ondrej.Hlavacek@vscht.cz

V souvislosti se snížením emisních limitů NO_x v rámci best available techniques (BAT) pro velká spalovací zařízení je v dnešní době nezbytné zavádět u stávajících i nových kotlů technologie pro jejich splnění. Dlouhou dobu obecně platilo, že fluidní kotle nevyžadují sekundární DeNO_x opatření z důvodu nižší teploty ve spalovacím procesu, přesto dnes i tyto kotle jsou dodatečně vybaveny technologií selektivní nekatalytické redukce. Do těchto technologií se nejčastěji používají činidla na bázi močoviny. V roce 2022 při energetické krizi došlo k výraznému nárůstu ceny této komodity a jednu dobu byla močovina nedostatková, což vedlo provozovatele k hledání vhodné alternativy. Jednou z nich může být vodný roztok síranu amonného či čpavku, u kterých při spalování rovněž vznikají redukující amonné ionty. V tomto článku byly porovnány látky na bázi močoviny, síranu amonného a čpavku s cílem jejich využití v systému SNCR. Každé z použitých činidel bylo laboratorně charakterizováno a podrobeno provozní zkoušce na komerčně provozovaném teplárenském kotli. Výsledky prokázaly schopnost efektivního využití všech činidel v systému SNCR. Při testovacím období na CFB kotli nebylo po většinu období dávkování redukčního činidla potřebné, dávkování bylo řídicím systémem aktivované až při výkonovém zatížení 92 % a vyšším, kdy docházelo rovněž k nárůstu teploty ve spalovací komoře z 850 na 880 °C. Ani u jednoho z činidel nedocházelo k výraznému nárůstu emisí NH₃. Při provozu SNCR bylo dosaženo nejmenší průměrné spotřeby činidla u čpavkové vody (3,7 l·h⁻¹) následně močoviny (5,04 l·h⁻¹) a síranu amonného (5,74 l·h⁻¹).

Klíčová slova: selektivní nekatalytická redukce, močovina, síran amonný, čpavková voda

Došlo 26. 8. 2024, přijato 21. 9. 2024

1. Úvod

S rostoucími požadavky na snížení environmentálních dopadů postupně dochází ke snižování emisních limitů. Stejně tak je tomu i v případě oxidů dusíku (NO_x), což je společný termín označující oxid dusný (NO) a oxid dusičitý (NO₂).

Emise NO_x přispívají ke kyselé depozici a eutrofizaci vod a půdy. Zejména jsou ale spojovány se vznikem smogu Losangeleského typu (též oxidační či fotochemický), kdy dochází zejména v letních měsících ke sledu fotochemických reakcí, jejichž výsledkem je tvorba troposférického (přízemního) ozonu, který je pro organismy toxický. To se nejvíce projevuje ve snížené schopnosti rostlin vázat uhlík. Vyšší koncentrace NO_x rovněž způsobují kašel, dušnost či záněty dýchacích cest.

NO_x lze dělit podle jejich vzniku na tři skupiny:

- vysokoteplotní,
- palivové,
- promptní.

Nejvíce zastoupené jsou vysokoteplotní NO_x, které vznikají oxidací vzdušného N₂ vlivem vysoké teploty při spalování (mírný vznik od cca 700 °C, výrazný nárůst vzniku od 1150 °C). Palivové NO_x vznikají oxidací dusíku obsaženém v palivu. Zastoupení promptních NO_x je velmi nízké, vznikají při spalování oxidací vzdušného N₂ v úzké zóně na hranici plamene. Od vysokoteplotních je odlišuje mechanismus vzniku.

Dle dat Českého hydrometeorologického ústavu [1], který vypracovává pravidelné hlášení i o vypouštění

množství NO_x k IPCC (Mezivládní panel pro změnu klimatu), bylo na území Česka v roce 1990 vypuštěno 730,83 kt NO_x. Jak je patrné na obr. 1, toto množství postupně klesá až na úroveň 137,02 kt za rok 2022. Nejvýznamnějším producentem v roce 2022 byl sektor dopravy s produkovaným množstvím NO_x 52,12 kt (38,3 %). Sektor energetického průmyslu v témže roce vypustil 32,4 kt (23,8 %), avšak ještě v roce 1990 produkoval 344,19 kt (47,1 %). Pokles pozorovatelný v devadesátých letech souvisel zejména s ekologizací v energetice (zavedení odsíření, odprášení či výstavba fluidních kotlů), od roku 2010 je však patrná postupná druhá vlna snižování, související se zpřísněním limitů emisí NO_x.

V Česku upravuje emisní limity legislativa národní [2,3] i evropská [4,5]. Přestože jsou obě pro Česko závazné, jsou limity stanovené národní vyhláškou zbytečné, neboť emisní limity evropské jsou přísnější. Emisní limity se dále dělí podle typu používaného paliva, tepelného výkonu zařízení a dnem uvedení zařízení do provozu. Porovnání emisních limitů pro NO_x je uvedeno v tab. 1.

Příslušný BAT (Best Available Techniques) [4] uvádí účinná opatření, která lze pro splnění limitů aplikovat. Tyto opatření můžeme rozdělit na primární a sekundární. Primárním opatřením se rozumí takové, které předchází tvorbě NO_x. Takové opatření si v provozu často vystačí s optimalizací stávajících systémů. Mezi primární opatření patří:

- optimalizace poměru palivo/vzduch,

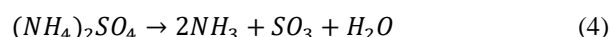
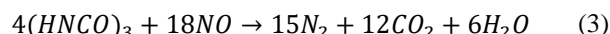
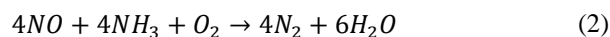
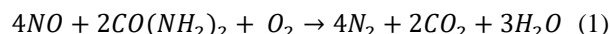
- nízkoemisní hořáky,
- recirkulace spalin,
- postupný přívod vzduchu,
- postupný přívod paliva,
- pokročilý řídicí systém.

Sekundárním opatřením se rozumí dodatečná instalace technologie aktivně eliminující emise NO_x. Konkrétně se jedná o technologie:

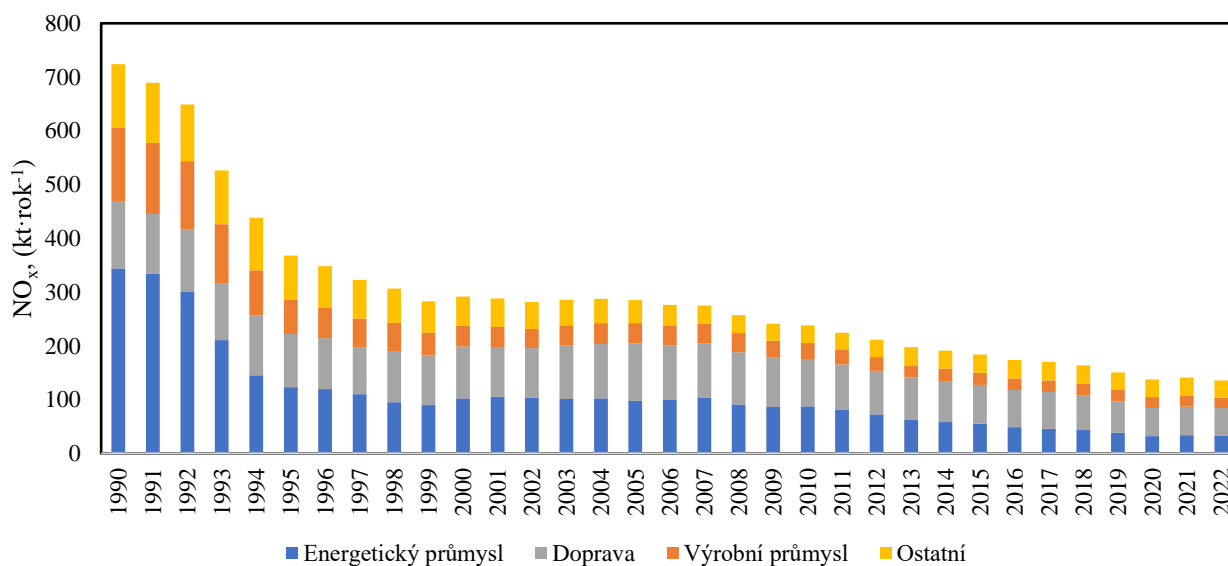
- selektivní katalytické redukce (SCR),
- selektivní nekatalytické redukce (SNCR).

Princip SCR je založen na reakci redukčního činidla za přítomnosti katalyzátoru. Je možné využití aktivní složky na bázi V₂O₅, WO₃, MoO₃ atd. Teplotní rozmezí pro aplikaci se udává 250-400 °C v závislosti na typu katalyzátoru. Nevýhodou bývá vyšší pořizovací cena a riziko otravy katalyzátoru zejména emisemi S a As (právě z tohoto důvodu provozovatelé upouští od využití katalyzátorů na bázi Fe₂O₃ a Cr₂O₃) [6]. SNCR nevyžaduje instalaci katalyzátoru a je investičně levnější. Teplotní rozmezí pro redukční reakci je 850-1050 °C. Jako redukční činidla se využívají roztoky obsahující dusík v záporném

oxidačním čísle. Je známé a literaturou hojně popsané použití vodných roztoků močoviny [7-9], čpavku [10,11], kyseliny kyanomočové [11] či síranu amonného [12]. Potřebné množství těchto látek se s ohledem na stechiometrii reakce liší. Následující rovnice popisují redukční reakce NO s použitím močoviny (1), čpavku (2), kyseliny kyanomočové (3) a síranu amonného (4, následně 2).



Cílem tohoto článku je vyhledat a charakterizovat komerčně dostupná redukční činidla využitelná v systému SNCR a jejich chování otestovat na komerčně provozované teplárenské technologii. Závěrečné porovnání pak může sloužit jako podklad pro optimalizaci provozních nákladů a generovat úspory.



Obr. 1 Vývoj emisí NO_x v Česku
Fig. 1 NO_x emission through the years in the Czechia

Tab. 1 Emisní limity NO_x (mg·m⁻³)* dle nařízení (EU) 2017/1442

Tab. 1 NO_x emission limits (mg·m⁻³)* according to Regulation (EU) 2017/1442

Výkonové rozmezí (MW)	stávající zařízení			nová zařízení		
	50-100 MW	100-300 MW	>300 MW	50-100 MW	100-300 MW	>300 MW
uhlí	270	180	150	150	100	85
biomasa	225	180	150	150	140	140
zemní plyn (kotel)	100	100	100	60	60	60
zemní plyn (plynová turbína)	50	50	50	30	30	30
kapalná paliva	270	110	100	200	75	75

*po přepočtu na 0 °C, 101,3 kPa a 6 % O₂ ve spalinách a v suchém plynu

2. Experimentální část

Experimentální část je rozdělena do dvou částí, kdy v první byly vzorky redukčních činidel laboratorně charakterizovány. Druhá kapitola se zabývá provozní zkouškou na komerčně využívaném teplárenském kotli.

Jako vzorky redukčních činidel byly použity vodné roztoky močoviny, síranu amonného a čpavku. Všechny tyto vzorky pochází od producenta z ČR, který je schopen je pravidelně dodávat v průmyslovém měřítku (toho nebylo dosaženo pro u kyseliny kyanomocové). Koncentrace vzorků byla dle údajů v bezpečnostním listě známá, nicméně z důvodů přesnosti zkoušky bylo přistoupeno k jejímu opětovnému stanovení.

2.1. Laboratorní charakterizace redukčních činidel

V následující části jsou popsány laboratorní metody, které byly použity pro charakterizaci vzorků.

2.1.1 Pyknometrické stanovení hustoty

Stanovení proběhlo pomocí 50 ml pyknometru, kdy nejprve byl zvážen suchý pyknometr, následně byl pyknometr naplněn vzorkem a uzavřen tak, aby v něm nebyly vzduchové bubliny a byl celý vyplněn kapalinou. Poté byl plný opět zvážen. Výsledná hodnota je brána jako průměrná z několika měření. Výpočet hustoty proběhl dle rovnice (5).

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V_{pyk}} \quad (5)$$

kde ρ výsledná hustota činidla, V_{pyk} je objem pyknometru (50 ml), m_1 je hmotnost prázdného suchého pyknometru a m_2 je hmotnost pyknometru se vzorkem.

2.1.2 Obsah amoniakálního dusíku

Roztok síranu amonného byl charakterizován z hlediska obsahu amoniakálního dusíku destilační metodou. Vzorek byl v množství 0,45 g navážen do destilační aparatury a následně bylo přidáno 30 ml roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol·l⁻¹. Destilát byl zaváděn do promývačky s 50 ml 2% kyseliny borité, sloužící jako absorpční roztok. Po uplynutí 30 minut byla destilace zastavena a destilát s absorpčním roztokem byl titrován kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 0,1 mol·l⁻¹ za pomoci směsného indikátoru bromkresolové zeleně a methylčerveně. Metoda byla validována za pomoci standardu chloridu amonného (výťažnost 99,4 %).

Roztok močoviny byl analyzován refraktometricky dle normy ČSN ISO 22241-2 [13] za pomoci manuálního refraktometru firmy Meopta Přerov. Obsah amoniakálního dusíku byl poté vypočten z obsahu močoviny.

Obsah amoniakálního dusíku v čpavkové vodě byl stanoven přímou titrací kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 1 mol·l⁻¹ [14]. Titrace byla provedena v uzavřené aparatuře za použití indikátoru methylčerveně.

2.1.3 Obsah kovů

Obsah těžkých kovů byl stanoven metodou ICP AES (atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem) dle normy ČSN EN ISO 11885 [15].

2.2. Provozní zkouška

K provozním testům byl využit fluidní kotel s cirkulující vrstvou (CFB) na teplárně v Mladé Boleslavi. Tento kotel nesoucí označení K80 byl vystaven koncem devadesátých let původně na černé uhlí, postupně prošel úpravami s cílem spalování hnědého uhlí a následně i omezeného množství biomasy. Aktuálně kotel spaluje směs dřevní štěpky ze zbytků po těžbě (3 % příkonu), rostlinných peletek (29 % příkonu) a hnědého uhlí (68 % příkonu). Složení používaných paliv je patrné na tab. 2 [16]. Produkovaný popel je certifikován jako stavební materiál určený k rekultivaci starých důlních děl.

Tab. 2 Parametry paliv

Tab. 2 Fuel parameters

Parametr	Hnědé uhlí	Rostlinné peletky	Dřevní štěpka
Veškerá voda (% ar)	18	12	40
Popeloviny (% ar)	5,5	6,0	4,0
Hořlavina (% ar)	76,5	82,0	56,0
Výhřevnost (MJ·kg ⁻¹)	19	15,5	10,0

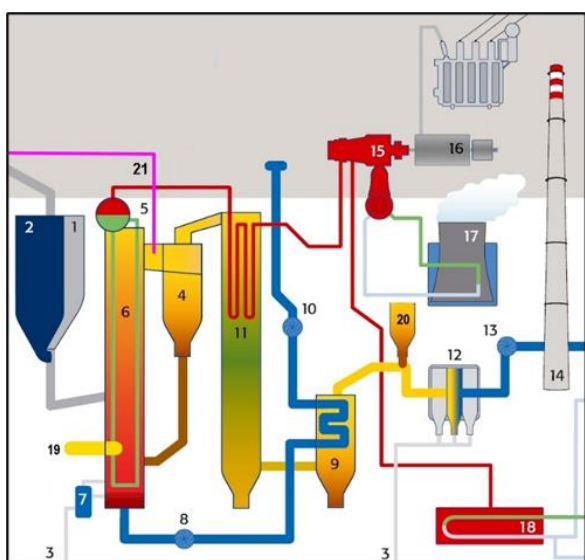
Kotel je třítahový, produkující páru o jmenovitých parametrech 535 °C a 12,5 MPa s kapacitou 140 t·h⁻¹. Výparník je tvořen stěnami spalovací komory. V prostředku spalovací komory je umístěn 2. deskový přehřívák. Za spalovací komorou následuje cyklón pro odloučení pevných částic, které jsou vráceny do spalovací komory, spaliny pokračují do 2. tahu kotle. Ve druhém tahu je umístěn 1. a 3. přehřívák a ekonomizér. Ve 3. tahu je umístěn trubkový ohřívák vzduchu. Spaliny z kotle jsou vedeny do tkaninového filtru, kde jsou odprášeny a přes spalínový ventilátor vhnány do komína. Před tkaninový filtr jsou zaústěny hadice systému DSI (Dry Sorbent Injection) dávkující práškovitý sorbent na bázi Ca(OH)₂, za účelem snížení emisí kyselých plynů (zejména HCl) [17]. Odsíření probíhá suchou aditivní metodou, práškový vápenec je zaveden ke dni spalovací komory a zreagovaný opouští kotel s popelem. Emise jsou kontinuálně analyzovány přístrojem Gasmeter pracujícím na principu FTIR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací) umístěným na kouřovodu za spalínovým ventilátorem. Dávkování aditiv je řízeno automaticky řídicím systémem teplárny tak, aby byly dodrženy nastavené emisní limity, tzn. systém se spíná při přiblížení se k limitní hodnotě a podle odezvy reguluje intenzitu dávkování. Emisní limity dle IPPC [18] a nastavené hodnoty v řídicím systému jsou uvedeny v tab. 3 [19]. Schematické znázornění kotle je patrné na Obr. 2.

Systém SNCR se skládá ze dvou nádrží na činidla, každá o objemu 30 m³. Stáček místo pro autocisterny je umístěno zhruba dvacet metrů vedle na plášti kotelní. Z každé nádrže je možné vsříkovat činidlo do obou kotlů. Z nádrže je činidlo čerpáno do míchacího modulu, kde je míseno s průmyslovou vodou a stlačeným vzduchem. Technologie je ovládána řídicím systémem, který reguluje množství činidla ve směsi v závislosti na měřených emisích.

Tab. 3 Emisní limity ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)***Tab. 3** Emission limits ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Ukazatel	Rok	Měsíc	Den	½ hod.	Nastavené hodnoty
TZL	12	20	20	40	10
SO ₂	180	200	220	400	140
NO _x	175	200	220	400	170
CO	100	250	275	500	80
HCl	20	-	24	-	17
HF	7	-	8,4	-	-
NH ₃	10	-	12	-	8
Hg* ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	7	-	-	-	-

* hodnoty jsou uvedeny při podmínkách 101,3 kPa, 0 °C v suchém plynu a při obsahu kyslíku 6 %.

**Obr. 2** Schéma výrobního bloku kotle**Obr. 2** Boiler block diagram

Legenda / legend:

- 1 zásobník vápence/limestone silo
- 2 zásobník paliva/fuel bunker
- 3 odvod popela/ash removal
- 4 cyklón/cyclone
- 5 parní buben/steam drum
- 6 spalovací komora/combustion chamber
- 7 třídič popela/ash sorter
- 8 ventilátor primárního vzduchu/primary air fan
- 9 ohřívák vzduchu/air heater
- 10 ventilátor čerstvého vzduchu/fresh air fan
- 11 přehřívák páry/steam superheater
- 12 tkaninový filtr/baghouse filter
- 13 spalinový ventilátor/flue gas fan
- 14 komín/chimney
- 15 parní turbína/steam turbine
- 16 generátor/generator
- 17 chladič věž/cooling tower
- 18 blokový výměník/block heat exchanger
- 19 přívod zemního plynu/nature gas input
- 20 DSI/Dry sorbent injection
- 21 SNCR

Do kotle je vstřikováno stále stejné množství směsi, v závislosti na emisích se liší poměr činidla a průmyslové vody. Do kotle jsou zavedeny tři vstřikovací kopí, a to konkrétně do přechodu mezi spalovací komorou a cyklónem. Během provozní zkoušky byly sledovány parametry uvedené v tab. 4. Kotel byl během provozní zkoušky provozován obvyklým způsobem dle požadavků na produkci tepla a elektřiny. Období mimořádných stavů (odstávky, poruchy) nebyly do výsledků započteny. Nastavené hodnoty emisí byly po celé období provozní zkoušky neměnné a totožné pro všechna činidla.

Tab. 4 Sledované parametry kotle**Tab. 4** Monitored test parameters of boiler

Sledovaný parametr	Typ měření
Množství DeNOx činidla	K
Množství průmyslové vody	K
Množství stlačeného vzduchu	K
Teplota u dna spalovací komory - 6x	K
Teplota ve středu spalovací komory - 2x	K
Teplota na vrchu spalovací komory - 2x	K
Množství primárního vzduchu	K
Množství vzduchu v hořácích - 3x	K
Množství sekundárního vzduchu - 2x	K
Výroba páry	K
Výkon kotle	K
Emise HCl	K+V
Emise HF	K+V
Emise SO ₂	K+V
Emise NO _x	K+V
Emise TZL	K+V
Emise NH ₃	K+V
Obsah CO ₂ ve spalinách	K
Obsah H ₂ O ve spalinách	K
Obsah O ₂ ve spalinách	K
Objemový tok spalin	N
Rychlost proudění spalin	N
Tlak ve spalinovodu	N+K
Množství hnědého uhlí	K
Množství rostlinných peletek	K
Množství dřevní štěpky	K
Složení hnědého uhlí	N
Složení rostlinných peletek	N
Složení dřevní štěpky	N

Legenda / legend:

- K – kontinuální měření/ continuous measurement
 N – nárazové měření / one-time measurement
 V – výpočet / by calculation

3. Výsledky a diskuse

3.1. Laboratorní charakterizace činidel

Všechny vzorky byly dodány v kapalně podobě bez pevných nečistot. Vzorky síranu amonného a čpavku byly čiré, vzorek močoviny byl výrazně modře zbarven. Všechny roztoky měly výrazný „čpavkový“ zápach. Při orientačním zjištění pH se vzorek močoviny pohyboval okolo hodnoty 8, vzorek síranu amonného přibližně 12 a vzorek čpavkové vody okolo hodnoty 13.

3.1.1 Pyknometrické stanovení hustoty

Z hlediska hustoty nebyla shledána žádná komplikace. Roztoky močoviny a síranu amonného mají hustotu vyšší než voda, roztok čpavkové vody mírně nižší. Na základě naměřených výsledků lze vyloučit případné problémy při čerpání v technologii. Výsledky jsou patrné z tab. 5.

3.1.2 Množství amoniakálního dusíku

Naměřené výsledky jsou uvedeny rovněž v tab. 5. Hodnoty obsahu hlavních složek redukčních činidel přibližně odpovídají údajům deklarovaných výrobcí v bezpečnostních listech (40 % hm. močovina, 30 % hm. síran amonný, 25 % hm. čpavková voda). Pro příslušnou redoxní reakci je ovšem podstatný obsah dusíku se záporným oxidačním číslem. Po přepočtu vychází obdobný obsah redoxního dusíku u vzorků močoviny a čpavkové vody, vzorek síranu amonného obsahuje tohoto dusíku výrazně méně. Důležité je ovšem zmínit, že níže uvedené obsahy mohou mít odlišnou redukující schopnost, neboť mají i odlišné oxidační číslo.

Tab. 5 Hustota a obsahy hlavních složek

Tab. 5 Density and contents of functional compounds

Vzorek	Hustota (g·cm ⁻³)	Obsah hlavní složky (% hm.)	Obsah am. dusíku (% hm.)
Močovina	1,143	41,01	19,13
Síran amonný	1,223	32,90	7,00
Čpavková voda	0,958	22,22	18,27

3.1.3 Obsah kovů

Z hlediska obsahu kovů byly patrné mírné rozdíly. Vzorek čpavkové vody obsahoval výrazně vyšší obsah P, oproti ostatním i obsah As, Cd, Ni, Sb a V. Vzorek síranu amonného dosahoval v porovnání vyšších hodnot Ca, K, Na a Zn. Obecně vzato lze chápat příspěvky polotěžkých těžkých kovů alespoň environmentálně nežádoucí (zejména v případě As a Cd), podobně na tom jsou i příspěvky P, K či Na, které snižují teplotu tavitelnosti popelu a mohou zapříčinit zapečení kotle. Nutné je ovšem posuzovat tyto příspěvky i v celkovém kontextu, kde jejich vstup do bilance v tomto médiu je stopový až zanedbatelný [20]. Z tohoto důvodu lze konstatovat, že žádná z naměřených koncentrací nedosahuje hodnoty, které by měly v provozním měřítku ovlivňovat proces. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6 Obsah kovů (mg·kg⁻¹)

Tab. 6 Metals contents (mg·kg⁻¹)

Prvek	Močovina	Síran amonný	Čpavková voda
As	0,00	0,08	0,24
Ca	0,07	8,24	<0,01
Cd	0,04	<0,01	0,34
Cr	0,04	0,08	0,20
Cu	0,37	<0,01	<0,01
K	0,64	4,20	<0,01
Mn	<0,01	0,02	<0,01
Na	2,80	8,70	<0,01
Ni	0,13	0,11	1,99
P	1,94	8,08	35,10
Pb	0,50	0,05	1,00
Sb	0,09	0,08	1,39
Tl	0,03	0,02	0,16
V	<0,01	<0,01	0,22
Zn	0,06	0,96	0,23

3.2. Provozní zkouška

Provozní zkoušky trvaly různý počet hodin podle možností a požadavků provozu a zásoby činidel. Před každým testem bylo zapotřebí zajistit pro každé činidlo integrované povolení dle zákona č. 76/2002 Sb. [18]. Činidla v kapalně formě byla do teplárny dopravena cisternovou autodopravou a přečerpána do samostatné nádrže. U vzorku močoviny a síranu amonného nebyla zaznamenána žádná nestandardní situace, u vzorku čpavkové vody došlo k identifikaci netěsnosti na potrubí, což se projevilo výrazným charakteristickým zápachem. Po odstavení, opravě a opětovném spuštění již vše probíhalo běžným způsobem. Dávkování do kotle bylo řízeno řídicím systémem a neprobíhalo kontinuálně. Větší část zkušební období nebylo potřebné činidlo dávkovat. Z tohoto důvodu bylo možné sledovat příčiny vedoucí k nutnosti SNCR, proto je ve výsledcích vždy porovnáváno období aktivního dávkování s obdobím, kdy to nebylo nutné. Namátkovou analýzou vzorků popela při každé provozní zkoušce nebyla shledána žádná změna vlastností, která by omezovala stávající využití popela.

Z výsledků vyplynulo, že potřeba redukce NO_x nastávala, až když byl kotel provozován při výkonovém zatížení vyšším než 92 % jmenovitého výkonu. Pod tímto zatížením k dávkování prakticky nedocházelo. Do vyhodnocení jsou započteny pouze periody, kdy byl kotel provozován v zatížení 85 % a vyšším, což odpovídá standardnímu provozu této jednotky. Pro účely tohoto článku je období, kdy nedocházelo k dávkování DeNO_x činidla označeno jako referenční. Vlivem vyššího výkonového zatížení byl pozorován nárůst teploty ve spalovací komoře, nejvýraznější byl tento rozdíl u dna spalovací komory, a to i o více než 20 °C. Tento rozdíl s klesajícím trendem je patrný i v dalších částech spalovací komory a kotle. Diskutované hodnoty statisticky vyhodnocené jsou patrné v tab. 7.

Tab. 7 Vyhodnocení provozní zkoušky – spotřeba vzduchu, spalovací teploty a zatížení kotle

Tab. 7 Evaluation of the operational test – air consumption, combustion temperatures and boiler loads

Parametr	Činidlo	Průměr	Medián	Sm. odchylka
Primární vzduch (kg·s ⁻¹)	močovina	16,40	16,53	0,69
	síran amonný	16,33	16,40	0,57
	čpavková voda	14,86	14,98	1,01
	ref. provoz	14,21	13,93	0,87
Sekundární vzduch (kg·s ⁻¹)	močovina	14,76	3,72	0,29
	síran amonný	14,70	3,76	0,40
	čpavková voda	14,40	3,64	0,38
	ref. provoz	13,92	3,64	0,55
Terciální vzduch (kg·s ⁻¹)	močovina	4,79	4,79	0,41
	síran amonný	4,93	4,96	0,53
	čpavková voda	5,36	5,34	0,50
	ref. provoz	5,36	5,43	0,52
Vzduch celkem (kg·s ⁻¹)	močovina	35,95	35,95	1,41
	síran amonný	35,96	36,12	1,51
	čpavková voda	34,62	34,66	1,10
	ref. provoz	33,88	34,05	1,34
T _{dno} (°C)	močovina	877,85	877,96	8,48
	síran amonný	865,87	866,99	9,67
	čpavková voda	872,29	872,80	7,71
	ref. provoz	855,84	860,57	54,66
T _{střed} (°C)	močovina	872,34	872,30	9,60
	síran amonný	862,27	870,38	22,41
	čpavková voda	856,88	857,54	8,19
	ref. provoz	845,96	854,80	61,72
T _{vrch} (°C)	močovina	857,62	857,69	9,79
	síran amonný	853,06	855,07	12,37
	čpavková voda	848,70	849,11	7,48
	ref. provoz	841,12	845,57	57,56
T _{komín} (°C)	močovina	147,46	147,58	3,86
	síran amonný	145,49	145,22	3,87
	čpavková voda	153,74	153,84	4,16
	ref. provoz	146,40	146,91	6,45
Produkce páry (kg·s ⁻¹)	močovina	37,25	37,31	1,19
	síran amonný	36,45	36,57	1,04
	čpavková voda	37,49	37,72	1,13
	ref. provoz	35,59	36,33	3,90
Výkon kotle (%)	močovina	95,77	95,93	3,07
	síran amonný	93,81	93,90	2,20
	čpavková voda	96,40	96,92	2,91
	ref. provoz	92,62	93,39	3,59

V souvislosti s vyšším zatížením byla pozorována i vyšší spotřeba spalovacího vzduchu. Zatímco u nižšího zatížení bylo toto primární opatření tvorby NO_x efektivní, při vyšším zatížení již nikoliv. Vyšší množství spalovacího vzduchu se projevilo i mírným snížením emisí CO.

Při referenčním provozu se průměrná hodnota emisí NO_x pohybovala mírně nad 150 mg·m⁻³. Po dávkování činidla se průměrné hodnoty pohybovaly okolo 190 mg·m⁻³. Důvodem je nastavená hodnota v řídicím systému, která je ovšem nižší než výše uvedená, a sice 170 mg·m⁻³. To je způsobeno prodlevou mezi detekcí nastavené hodnoty a reakcí systému. Při trvalém provozu při vyšším zatížení bylo rovněž sledováno kolísání dávkování činidla opět z důvodů reakce a odezvy systému. Emise NH₃ byly na velmi nízké úrovni a jejich navýšení při dávkování všech typů činidel nebylo pozorováno.

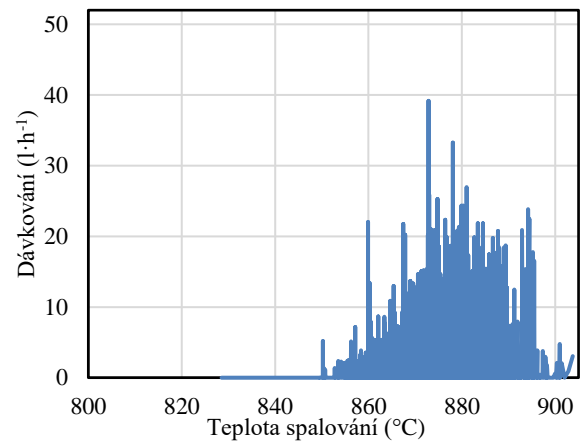
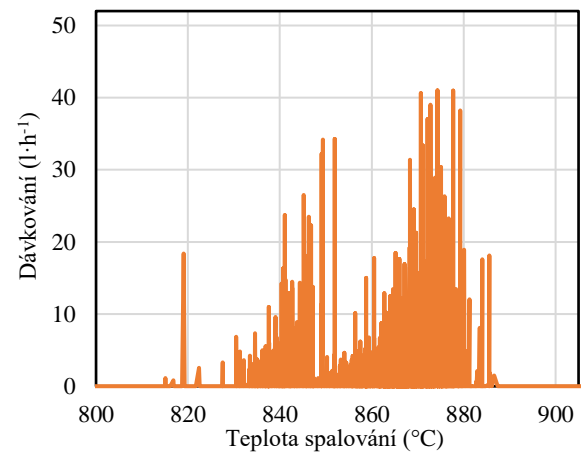
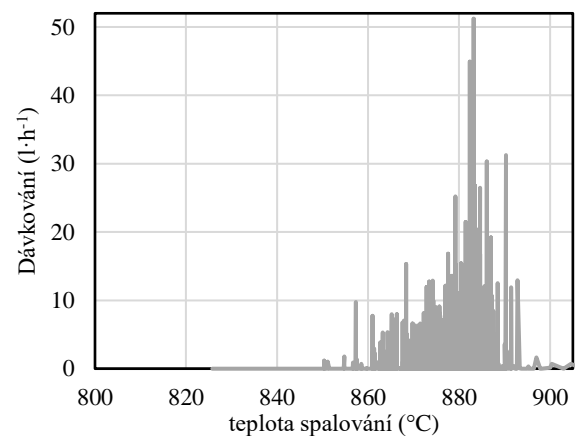
Z vyhodnocených dat vyplývá, že při vyšším zatížení rovněž narůstají emise SO₂ a HCl. Nárůst těchto emisí nesouvisí s provozem technologie SNCR, jakožto spíše s klesající účinností suché aditivní metody odsíření, potažmo účinností technologie DSI. Nárůst emisí SO₂ při provozu se síranem amonným se nepotvrdil, neboť po vyhodnocení dosahoval provoz s tímto typem činidla hodnot obdobných s provozem na močovinu. U ostatních emisí nebyla pozorována žádná výraznější odchylka oproti referenčnímu provozu. Výsledky statistického vyhodnocení jsou uvedeny v tab. 8.

Na obr. 3-5 je zobrazena závislost spotřeby redukčních činidel na teplotě u dna spalovací komory. Dávkování močoviny začínalo při teplotách 850 °C a rovnoměrně se stupňovalo až na 25 l·h⁻¹ při 880 °C. U čpavkové vody je vidět rovněž počátek při 850 °C, nicméně znatelný nárůst nastává až při 860 °C, kdy je patrný rovnoměrný nárůst na 20 l·h⁻¹ opět při 880 °C. U síranu amonného docházelo k výraznějšímu dávkování již při teplotě 830 °C, nicméně při 850 °C je zaznamenán pokles. Nejvyšší spotřeby 30 l·h⁻¹ bylo dosaženo opět při 880 °C. Pokles za 880 °C souvisí s technickými možnostmi kotle, nikoliv tvorbou NO_x, kdy kotel dosahuje svého maximálního výkonu.

Z porovnání chování kotle při dávkování všech typů činidel je patrné, že všechny dokáží efektivně redukovat NO_x, aniž by byly výrazně ovlivněny emise NH₃. V čem se liší, je jejich spotřeba. Při aktivním dávkování je spotřeba močoviny (5,04 l·h⁻¹) a síranu amonného (5,74 l·h⁻¹) obdobná, spotřeba čpavkové vody (3,7 l·h⁻¹) je nižší. Při přepočtu na obsah dusíku vstupujícího do redoxní reakce je ovšem patrné, že rozdíly v chemické struktuře činidel mají významný vliv, kdy nejméně redukčního N bylo do kotle dávkováno ve formě roztoku síranu amonného, nejvíce ve formě roztoku močoviny, viz tab. 9.

Tab. 8 Vyhodnocení provozní zkoušky – emisní parametry**Tab. 8** Evaluation of the operational test – emission parameters

Emise	Činidlo	Průměr	Medián	Sm. odchylka
NO _x (mg·m ⁻³)	močovina	186,26	188,85	13,12
	síran amonný	189,11	191,45	15,33
	čpavková voda	191,54	190,49	20,95
	ref. provoz	151,33	153,70	25,13
NH ₃	močovina	0,36	0,34	0,20
	síran amonný	0,21	0,19	0,12
	čpavková voda	0,22	0,16	0,25
	ref. provoz	0,42	0,40	0,22
SO ₂ (mg·m ⁻³)	močovina	168,75	168,85	34,69
	síran amonný	166,59	168,99	38,77
	čpavková voda	163,98	165,24	27,08
	ref. provoz	158,97	161,61	27,83
CO (mg·m ⁻³)	močovina	6,83	6,57	3,95
	síran amonný	5,13	4,96	3,57
	čpavková voda	8,04	7,63	3,70
	ref. provoz	8,51	8,37	4,18
HCl (mg·m ⁻³)	močovina	9,59	9,65	4,47
	síran amonný	9,93	10,04	5,42
	čpavková voda	6,70	6,56	3,60
	ref. provoz	13,16	13,17	4,54
TZL (mg·m ⁻³)	močovina	1,13	1,29	3,32
	síran amonný	1,93	1,79	0,89
	čpavková voda	0,43	0,36	0,23
	ref. provoz	1,26	1,07	1,10
H ₂ O (%)	močovina	13,08	12,94	0,86
	síran amonný	13,22	13,23	1,45
	čpavková voda	13,81	13,69	0,76
	ref. provoz	13,21	13,18	1,25
O ₂ (%)	močovina	3,93	3,97	0,25
	síran amonný	4,04	4,04	0,84
	čpavková voda	4,14	4,27	0,17
	ref. provoz	4,08	4,10	1,11
CO ₂ (%)	močovina	12,95	12,99	0,25
	síran amonný	12,80	12,91	0,84
	čpavková voda	12,98	13,00	0,17
	ref. provoz	12,91	13,01	0,88

**Obr. 3** Závislost dávkování močoviny na teplotě spalování**Fig. 3** Dependence of urea dosing on the combustion temperature**Obr. 4** Závislost dávkování síranu amonného na teplotě spalování**Fig. 4** Dependence of ammonium sulfate dosing on the combustion temperature**Obr. 5** Závislost dávkování čpavkové vody na teplotě spalování**Fig. 5** Dependence of ammonia dosing on the combustion temperature

Tab. 9 Porovnání spotřeb DeNO_x činidel a paliv
Tab. 9 Comparison of consumption of DeNO_x additives and fuels

Parametr	Močovina	Síran amonný	Čpavková voda
Doba provozní zkoušky (h)	5 503	3 328	3 183
Doba aktivního dávkování (h)	1 291	748	481
Spotřeba činidla (l)	6 502	4 290	1 780
Spotřeba činidla (l·h ⁻¹)	5,04	5,74	3,70
Dotace aktivního N (kg)	1 421	288	312
Dotace aktivního N (kg·h ⁻¹)	1,10	0,38	0,65
Spotřeba hnědého uhlí (t)	74 575	49 719	41 448
Spotřeba hnědého uhlí (t·h ⁻¹)	13,55	14,94	13,02
Spotřeba rostlinných pelet (t)	35 570	15 658	26 536
Spotřeba rostlinných pelet (t·h ⁻¹)	6,46	4,71	8,34
Spotřeba dřevní štěpky (t)	2 689	1 793	1 494
Spotřeba dřevní štěpky (t·h ⁻¹)	0,49	0,54	0,47

4. Závěr

Bylo provedeno porovnání tří druhů DeNO_x činidel určených pro systém SNCR, a sice vodných roztoků močoviny (41 %hm.), síranu amonného (33 %hm.) a čpavkové vody (22 %hm.). Laboratorní charakterizace nedehtovala žádné významnější obsahy kovů, které by mohly ovlivnit provoz a upřesnily obsah aktivního dusíku v každém z činidel.

Z provozní zkoušky lze konstatovat, že po většinu období provozu si kotel vystačil s primárními opatřeními a k těm sekundárním (v tomto případě technologii SNCR) bylo přikročeno až při maximálním výkonovém zatížení kotle. Řídicí systém přistoupil k dávkování DeNO_x činidel až při zatížením vyšším než 92 %. V tento okamžik docházelo ke zvýšení teploty ve spalovací komoře (zejména u dna), a to i o více než 30 °C z obvyklých 850 °C. Současně s tím byl sledován i nárůst spotřeby spalovacího vzduchu. Toto množství ovšem již na snížení emisí NO_x nebylo dostatečné, a proto bylo spuštěno dávkování SNCR.

Lze konstatovat, že všechny tři činidla jsou v technologii SNCR funkční a snižují emise NO_x. Ani u jednoho z nich nedochází ke zvýšení emisí NH₃. Nutno ovšem dodat, že vstřikování SNCR bylo provedeno pouze do jednoho nejužšího místa kotle mezi spalovací komoru a cyklón, nikoliv do více míst napříč kotlem, jako tomu bývá u většiny případů. Zvýšené emise SO₂ při

dávkování síranu amonného nebyly prokazatelně potvrzeny. Při dávkování činidel byla nejnižší spotřeba čpavkové vody (3,7 l·h⁻¹) oproti močovinně (5,04 l·h⁻¹) a síranu amonnému (5,74 l·h⁻¹). Roztoky činidel se ovšem liší koncentrací a forma chemické vazby oxidujícího se dusíku je také odlišná. Po přepočtení spotřeby vztažené k hmotnosti redukujícího dusíku vychází spotřeba síranu amonného 0,38 kg·h⁻¹, čpavkové vody 0,65 kg·h⁻¹ a močoviny 1,1 kg·h⁻¹. Zvýšená dotace dusíku s dávkováním je patrná i při porovnání emisí NH₃, kdy u vzorku močoviny jsou pozorovatelné mírně vyšší hodnoty.

Poděkování

Článek vznikl ve spolupráci se společností ŠKO-ENERGO, s.r.o. v Mladé Boleslavi v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu, projekt č. A1_FTOP_2024_004 a A2_FTOP_2024_001.

Literatura

1. Český hydrometeorologický ústav: National Greenhouse Gas Inventory Report of the Czech Republic, ISBN 978-80-7653-070-6, 2024.
2. Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší.
3. Vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.
4. Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442, kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení.
5. Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2019/2010 kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro spalování odpadu podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU.
6. Mladenović M. et al.: Denitrification techniques for biomass combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.82(3), p.3350-3364, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.10.054.
7. Liu Ch. et al.: NO_x emission model of 300 MW subcritical circulating fluidized bed unit, *Clean Coal Technology*, vol.29(8), p.109-115, 2023, doi: 10.13226/j.issn.1006-6772.22081801.
8. Hossain K.A. et al.: Application of Urea Based SNCR System in The Combustion Effluent Containing Low Level Of Baseline Nitric Oxide, *Environmental Technology*, vol.26(3), p.251-260, 2005, doi: 10.1080/09593332608618557.
9. Thanh D.B.N. et al.: Experiment and CFD simulation of hybrid SNCR-SCR using urea solution in a pilot-scale reactor, *Computers & Chemical Engineering*, vol.34(10), p.1580-1589, 2010, doi: 10.1016/j.compchemeng.2009.12.012.
10. Dao D.Q. et al.: NO reduction by selective noncatalytic reduction using ammonia-effects of additives,

International Journal of Energy for a Clean Environment, vol.10(4), p.121-133, 2009, doi:10.1615/InterJEnerCleanEnv.v10.i1-4.70.

11. Caton J.A., Siebers D.L.: Comparison of Nitric Oxide Removal by Cyanuric Acid and by Ammonia, Combustion Science and Technology, vol.65(6), p.277-293, 1989, doi:10.1080/00102208908924054.
12. Krum K.R.R. et al.: Selective Noncatalytic Reduction of NO_x Using Ammonium Sulfate, Energy & Fuels, vol.35(15), 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01451.
13. ČSN ISO 22241-2: Vznětové motory - Činidlo pro snížení NO_x, vodný roztok močoviny (AUS 32) - Část 2: Zkušební metody.
14. American Chemical Society: ACS Reagent Chemicals - Ammonium Hydroxide, 2017, doi: 10.1021/acsreagents.4024.
15. ČSN EN ISO 11885: Jakost vod - Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP AES).
16. Hlaváček O., Beňo Z.: Dlouhodobé sledování vlastností palivářské dřevní štěpky, Paliva, vol.15(3), p.80-83, 2023, doi:10.35933/paliva.2023.03.02.
17. Hlaváček O., Vagenknechtová A.: Porovnání sorbentů na bázi Ca(OH)₂ pro odstranění HCl ze spalin, Paliva, vol.15(3), p.92-100, 2023, doi:10.35933/paliva.2023.03.04.
18. Zákon č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci a o omezení znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci).
19. Integrované povolení Teplárna ŠKO-ENERGO, 30.změna ze dne 27.1.2023, dostupné na: [https://ippc.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/\\$pid/MZPR98EJWPRE](https://ippc.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/$pid/MZPR98EJWPRE), staženo 22.11.2023.
20. Hlaváček O., Beňo Z.: Porovnání vlastností hnědého uhlí a substitučních paliv na bázi biomasy, Paliva, vol.16(1), p.30-36, 2024, doi: 10.35933/paliva.2024.01.04.

Summary

Comparison of DeNO_x additives in SNCR fluidized bed boiler system

Ondřej Hlaváček, Alice Vagenknechtová, Lukáš Kejla

Due to decreasing BAT emission limits of NO_x the owners of heating plant are looking for DeNO_x solution, especially by solid fuel firing boilers. Fluidized-bed boilers combustion temperature is generally lower, and some primary precautions were sufficient. Nowadays lots of plants install secondary precautions (especially SNCR) into their boilers due to increasing periods of exceeding emission NO_x limits.

The article is about comparison of water solution of urea (41 % wt.), ammonium sulfate (33 % wt.) and ammonia (22 % wt.) and their utilization in SNCR technology. Laboratory determination specified exact content of functional substance and content of redox nitrogen. Also, significant content of heavy metals was not detected.

Operational tests were realized in CFB coal-biomass boiler (steam parameters: 140 t·h⁻¹, 525 °C, 12.5 MPa). Dosing of DeNO_x additives were only during boiler performance higher than 92 %, for lower performance primary precautions were sufficient. There was higher temperature through the combustion chamber during active SNCR dosing (877 °C, standard temperature 850 °C), although the amount of combustion air was increased. Complication connected with high emission of NH₃ was not detected. Lower emission of CO was also detected.

All three additives are suitable for application in SNCR technology. To reach emission limits were needed 3.7 l·h⁻¹ of ammonia solution, 5.04 l·h⁻¹ of urea solution and 5.74 l·h⁻¹ of ammonium sulfate solution. After recalculation it means 0.65 kg·h⁻¹ (ammonia), 1.1 kg·h⁻¹ (urea) and 0,38 kg·h⁻¹ (ammonium sulfate) of redox nitrogen content.