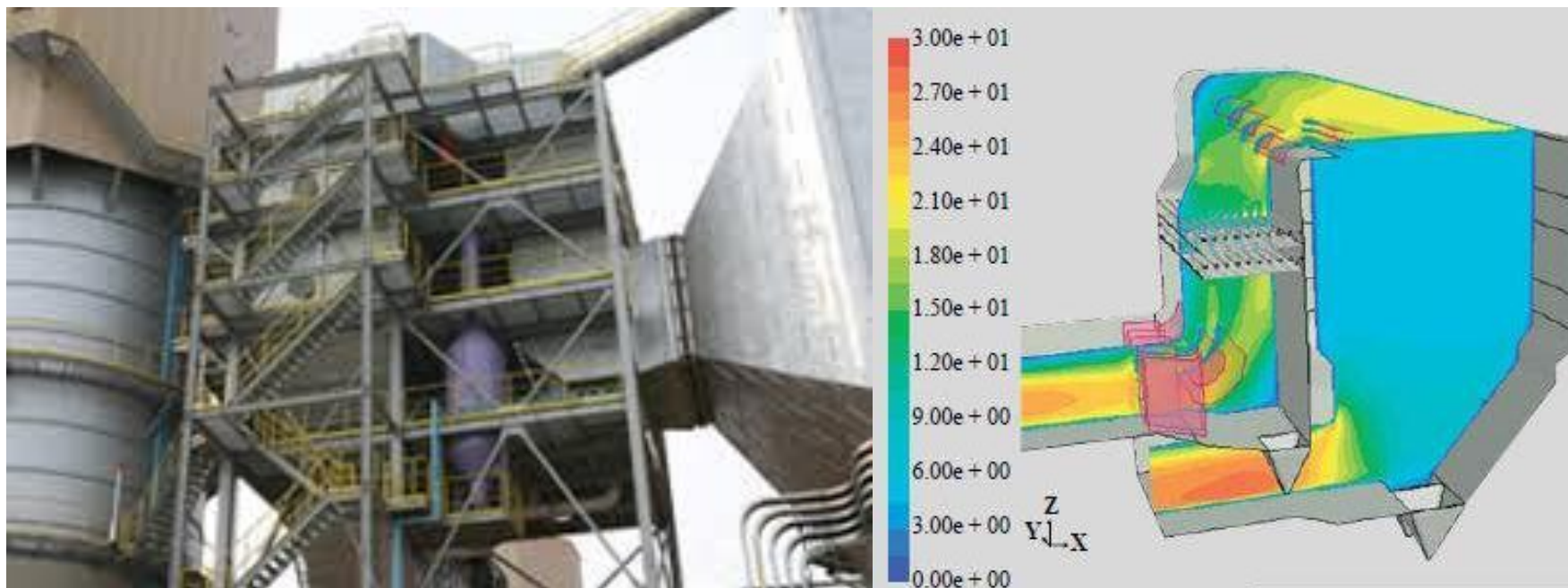




# **UKLANJANJE OKSIDA AZOTA IZ DIMNIH GASOVA u INDUSTRIJI (DENITRIFIKACIJA)**



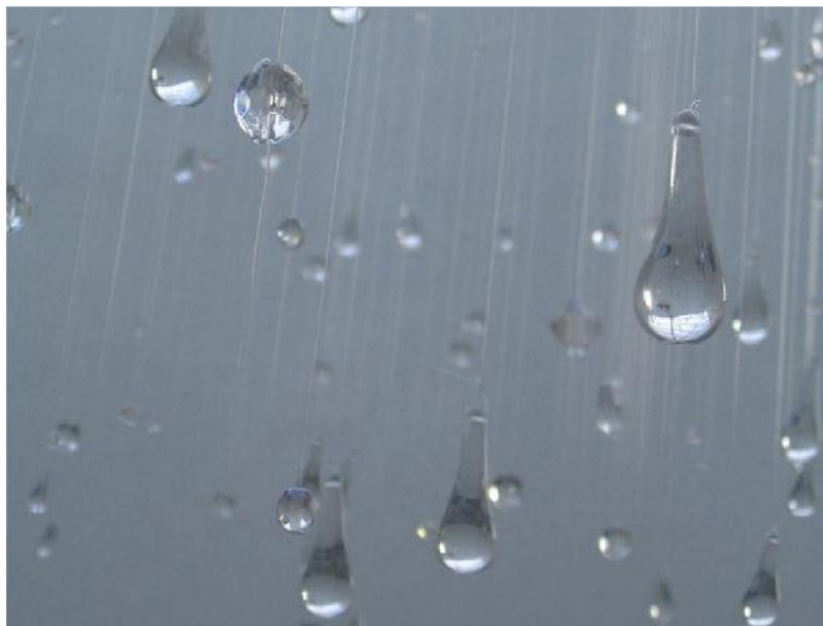
Predmetni profesor: Dr Željko Despotović, dipl.el.inž

# UVOD

- Najveća količina oksida azota nastaje pri radu termoelektrana koje za svoj rad koriste najčešće čvrsto gorivo (ugalj) i pri radu motornih vozila koje za svoj rad koriste tečno gorivo.
- Pri ovim procesima sagorevanja se stvara visoka temperatura što izaziva reakciju između kiseonika i elementarnog azota iz vazduha, a čiji su proizvodi azotni oksidi.
- U prirodi postoji niz različitih azotnih jedinjenja, od kojih su najzastupljeniji: azotni oksidi, soli kiselina koje sadrže azot (nitrati i nitriti) i amonijak.
- Azot dioksid ( $\text{NO}_2$ ) može da se veže za hemoglobin pri čemu se stvara *oksiazohemoglobin* koji onemogućava osnovnu funkciju hemoglobina – odnosno prenos kiseonika u čovekovom telu.
- Jedinjenja azota se danas ubrajaju u grupu vodećih materija koja dovode do kancerogenih oboljenja pluća, želuca i mokraćne bešike.
- Prosečna godišnja koncentracija azotnih oksida u seoskim sredinama se kreće oko  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , a u gradovima od 20 do  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- Prema preporukama Svetske Zdravstvene Organizacije (SZO), prosečna godišnja koncentracija azotnih oksida ne bi trebala da prelazi  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

# UTICAJ OKSIDA AZOTA NA EKOSISTEM

- Uticaj azotnih oksida na biljni svet ogleda se u usporavanju rasta i smanjenja prinosa, uz izazivanje vidljivih oštećenja na listovima (smanjenje obima fotosinteze).
- Azotni oksidi pojačavaju i efekat staklene bašte i izazivaju oštećenja ozonskog omotača, a utiču i na obrazovanje kiselih taloga i pojavu smoga (pojava kiselih kiša i smanjenje vidljivosti).



# MEHANIZAM NASTANKA OKSIDA AZOTA PRI SAGOREVANJU UGLJA

- Azotni oksidi koji najviše utiču na zagađenje životne sredine su azot-monoksid (NO) i azot-dioksid (NO<sub>2</sub>), dok se ostali oksidi javljaju u relativno niskim koncentracijama, pa je i njihov uticaj zanemarljivog karaktera.
- U procesu sagorevanja uglja izdvajaju se tri mehanizma nastajanja azotnih oksida:
  - (1) Prvi mehanizam predstavlja reakciju azota i kiseonika iz vazduha pri sagorevanju kod vrlo visokih temperatura koje vladaju u zoni plamena,
  - (2) Drugi mehanizam zasniva se na reakciji molekula azota iz vazduha i slobodnih radikala iz goriva u blizini same zone plamena,
  - (3) Treći mehanizam zasnovan na oksidaciji vazduha iz sastava goriva (70 do 80 % od svih nastalih azotnih oksida NO<sub>x</sub>).
- Prilikom sagorevanja fosilnih goriva, oksidi azota (NO<sub>x</sub> = NO i NO<sub>2</sub>) koji se stvaraju uglavnom su u formi azot-monoksida(NO), čiji manji deo (obično manje od 5 %) oksidira u azot-dioksid (NO<sub>2</sub>) tokom prolaza dimnih gasova od ložišta do ulaza u dimnjak.
- Intenzivnija konverzija NO u NO<sub>2</sub> se dalje odvija u atmosferi, na nižim temperaturama i uz prisustvo atmosferskog kiseonika.

# UTICAJ FAKTORA NA NASTANAK NO<sub>x</sub>

- Na nastanak NO<sub>x</sub> tokom procesa sagorevanja utiče više faktora, od kojih treba istaći: (1) uticaj temperature u ložištu, (2) količinu kiseonika u okolnoj atmosferi i (3) vreme zadržavanja dimnih gasova u zoni visoke temperature.
- Postoji razlika između dva suštinski različita načina na osnovu kojih se formira NO<sub>x</sub> tokom procesa sagorevanja.
- Sa jedne strane postoji oksidacija hemijski vezanog azota u gorivu (*gorivni* NO<sub>x</sub>), a s druge strane formiranje NO<sub>x</sub> iz azota kojeg donosi vazduh za sagorevanje (*termalni* NO<sub>x</sub>).
- Ovaj drugi proces (formacija termalnog NO<sub>x</sub>-a) dešava se u bilo kojoj količini jedino na temperaturama iznad 1300°C, ali od te tačke je disproporcionalno zavisao od temperature.
- ZAKLJUČAK: količina termalnog NO<sub>x</sub> se značajno i rapidno povećava sa povećanjem temperature sagorevanja.

# POSTUPCI ZA REDUKCIJU OKSIDA AZOTA

Postupci za smanjenje emisije azotnih oksida pri sagorevanju ugljenog praha se mogu podeliti u dve grupe:

- primarne, koji u suštini predstavljaju modifikaciju procesa sagorevanja i
- sekundarne, koji se odnose na prečišćavanje dimnih gasova.



# PRIMARNI POSTUPCI ZA UKLANJANJE NO<sub>x</sub>

- Primarni postupci su zasnovani uglavnom na sniženju temperature sagorevanja i smanjenju koeficijenta viška vazduha (kao dva najvažnija faktora nastanka azotnih oksida), korišćenjem višestepenog dovodenja vazduha u ložište, recirkulacijom dimnih gasova niske temperature u gorionike ili jezgro plamena, višestepenim uvođenjem goriva i primenom gorionika sa niskom emisijom azotnih oksida (tzv. "*Nisko NO<sub>x</sub>*" gorionici).
- Primarnim postupcima ne dolazi do stvaranja nus proizvoda i sekundarnih emisija
- Njihova primena je potvrđena komercijalno na postrojenjima do 100MWt
- Sama tehnika se realizuje na kroz određene promene radnih uslova i promene na gorionicima kao i kroz promene na uređajima za sagorevanje

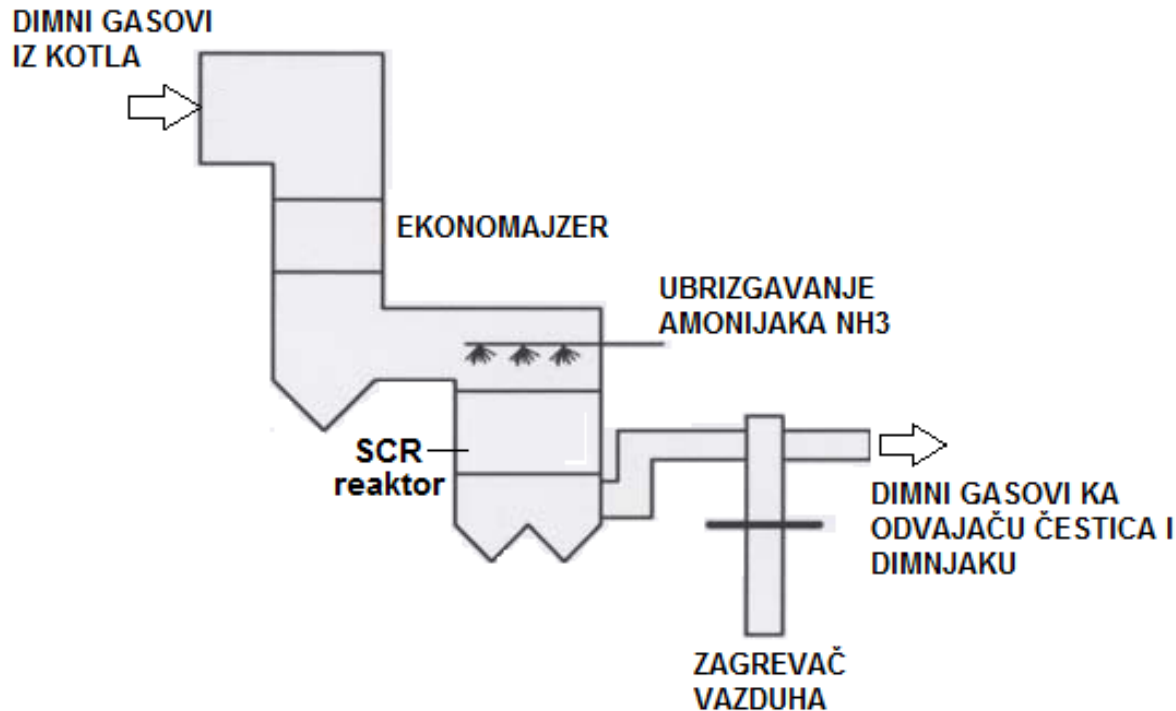
# SEKUNDARNI POSTUPCI ZA UKLANJANJE NO<sub>x</sub>

- Druga grupa postupaka zasniva se na preduzimanju određenih radnji na polju dimnog gasa (mere nakon sagorevanja ili sekundarne mere), u svrhu odstranjivanja NO<sub>x</sub> između zone sagorevanja u kotlu i dimnjaka, a nakon što dođe do stvaranja NO<sub>x</sub>.
- Od sekundarnih mera, uglavnom se u industriji koriste procesi SCR (selektivna katalitička redukcija) i SNCR (selektivna nekatalitička redukcija)
- Oni su dostigli visok tehnološki status razvoja, kao i široku primenu.
- Sekundarni postupci se koriste za veće termičke snage ( $\geq 100\text{MWt}$ )

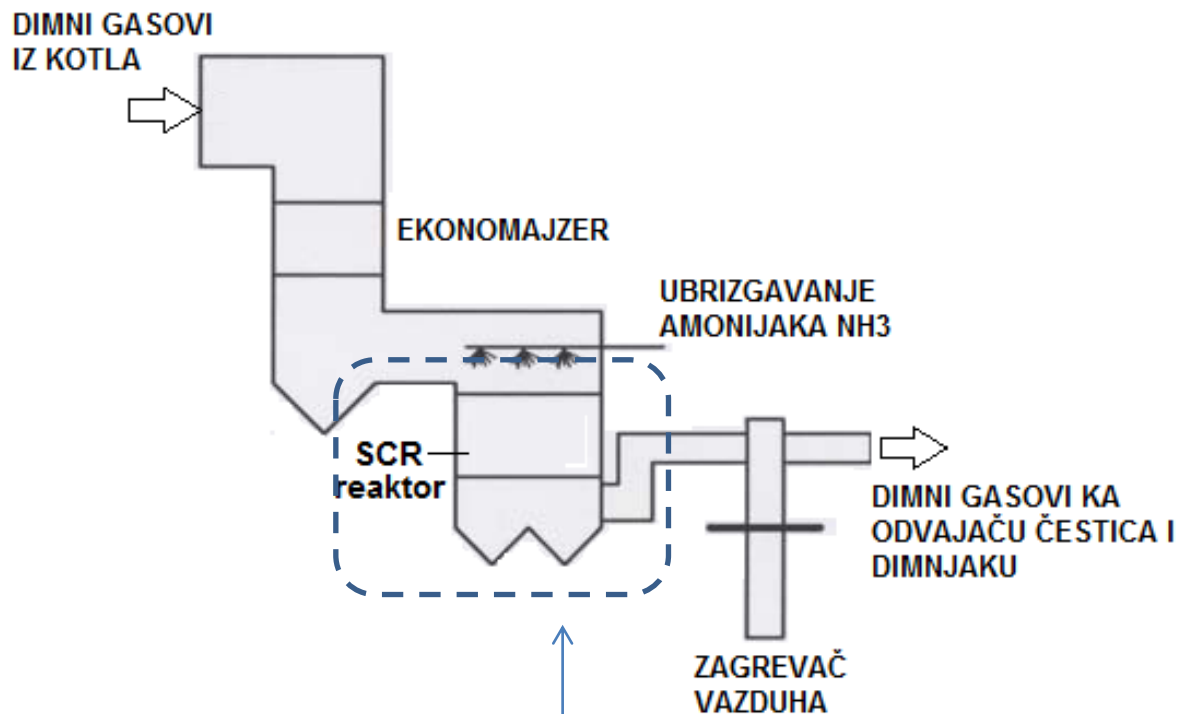
**NAPOMENA:** Drugi procesi, poput mokrih procesa odstranjivanja NO<sub>x</sub> ili proces elektronski snop ("*Electron Beam* - *EB*"), nisu još pronašli svoju praktičnu primenu!!!.



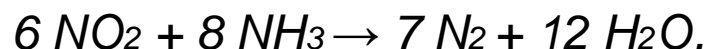
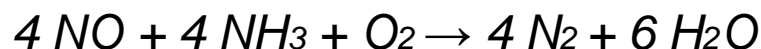
# SELEKTIVNA KATALITIČKA REDUKCIJA-SCR



- Selektivna katalitička redukcija (**Selective Catalytic Reduction-SCR**) predstavlja proces koji uz pomoć amonijaka razlaže okside azota na azot i vodenu paru.
- Proces se naziva selektivnim, jer se istovremeno ne odvajaju i ostali gasovi (npr. sumpor dioksid  $\text{SO}_2$  i/ili amonijak  $\text{NH}_3$ ).
- Temperatura procesa treba biti pažljivo kontrolisana, sa ciljem obezbeđenja uslova odvijanja reakcije u pravom smeru.
- U slučaju preniske temperature  $\text{NO}_x$  prelazi u  $\text{NH}_3$  i obratno.
- Efikasnost ovog postupka je oko 50 %, potrošnja energije manja od 0.2 % od ukupno proizvedene energije.
- **PROBLEMI: ispuštanje amonijaka, mala efikasnost!!!**



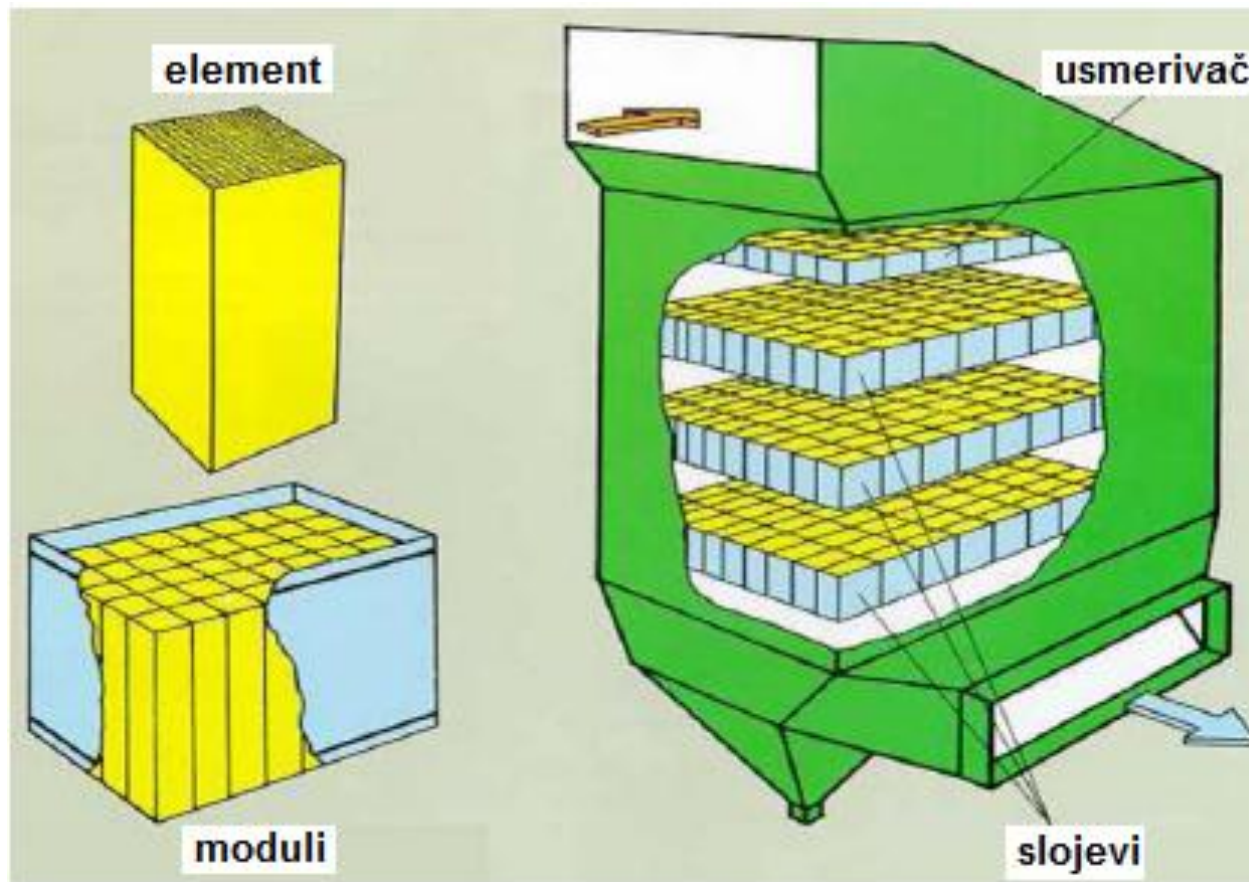
Proces konverzije teče uglavnom prema sledećim primarnim reakcijama:



Brzina reakcija se povećava korišćenjem katalizatora, što ima za rezultat da proces može da se odvija na temperaturama od 280°C do 400°C

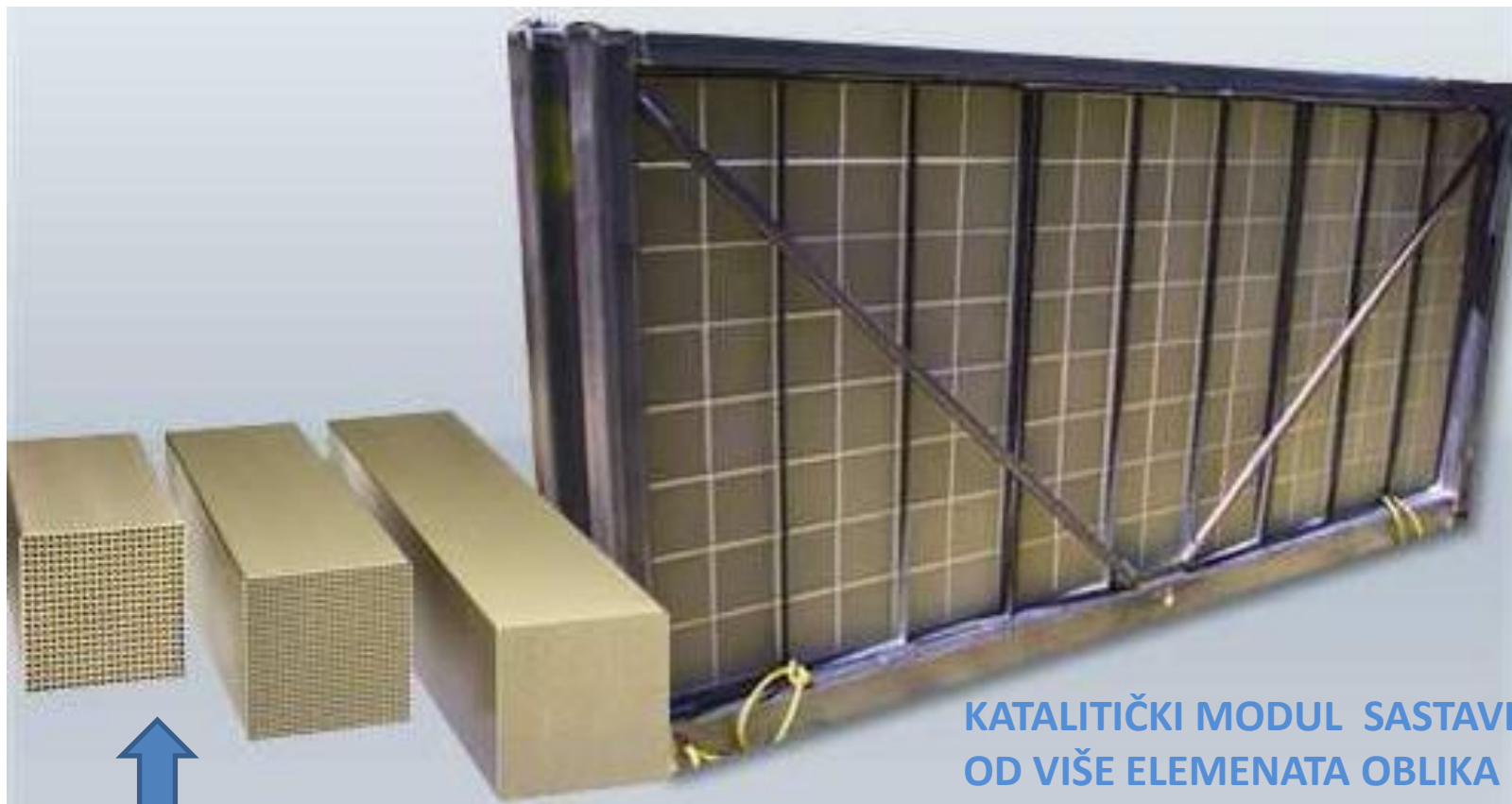
**ŠTA JE USTVARI KATALIZATOR???**

# IZGLED SCR REAKTORA



Najčešće se koristi katalizator u obliku saća, dok se u nekim slučajevima koristi i pločasti katalizator. Materijal katalizatora je uglavnom od titanijum-dioksida, kome su dodati vanadijum-oksidi  $V_2O_5$  kao aktivne komponente. Pojedini elementi katalizatora (ili ploče) kombinuju se da bi оформili module, koji se onda u više slojeva ugrađuju u [formu SCR reaktora](#). Faktori koji igraju ulogu u izboru i konstrukciji katalizatora moraju u obzir uzeti količinu i sastav dimnog gasa, tip goriva i način sagorevanja, stepen redukcije  $NO_x$ , skok  $NH_3$  i način rasporeda elemenata katalizatora u struji dimnog gasa.

# IZGLED SCR KATALITIČKOG MODULA-struktura „saća“



KATALITIČKI MODUL SASTAVLJEN  
OD VIŠE ELEMENATA OBLIKA SAĆA

KATALITIČKI ELEMENTI  
U OBLIKU SAĆA

# IZGLED SCR PLOČASTOG KATALITIČKOG MODULA



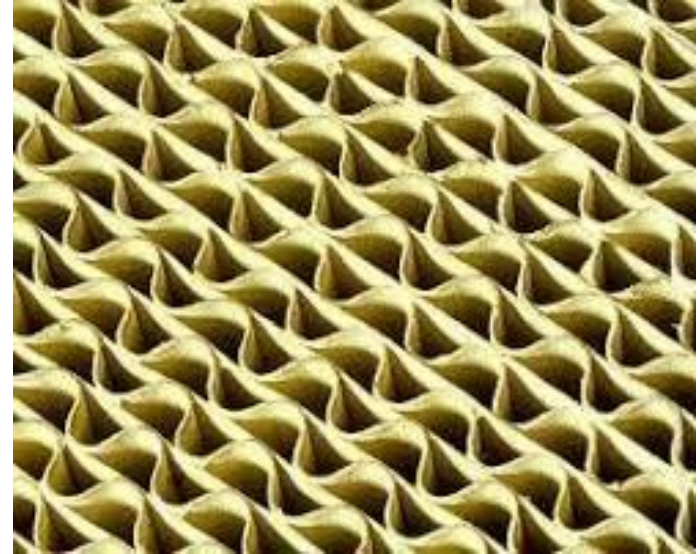
PLOČASTI KATALITIČKI ELEMENT



PLOČASTI KATALITIČKI MODUL



# IZGLED GEOMETRIJE „SAĆA“ SCR ELEMENTA



Detaljni prikaz geometrije strukture „saća“

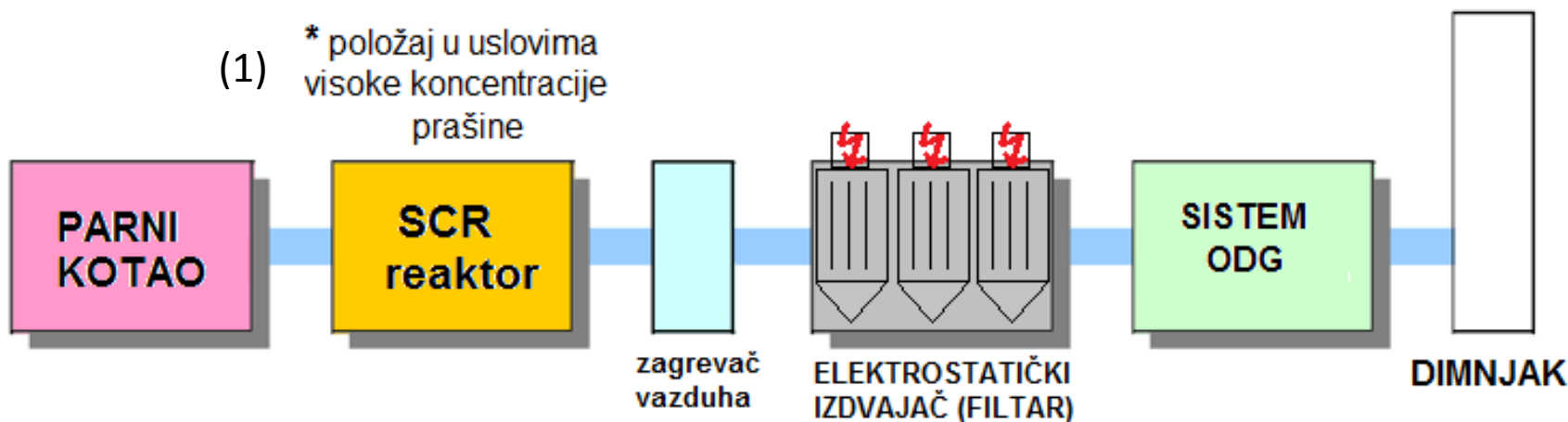


Detaljni prikaz strukture zapljanog „saća“

# POZICIJE SCR REAKTORA DUŽ TOKA DIMNOG GASA

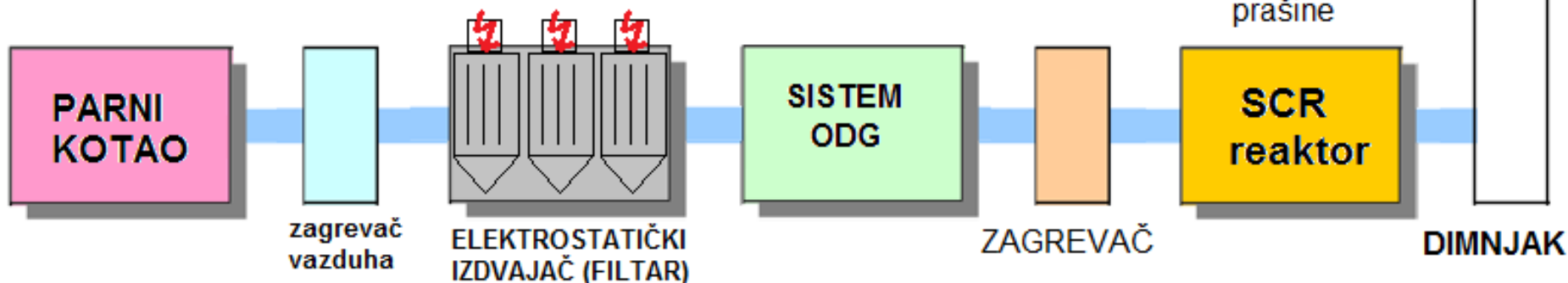
SCR reaktor se može pozicionirati na različitim tačkama duž toka dimnog gasa između kotla i dimnjaka. Postoje suštinski dva moguća rasporeda za ložišta na ugalj: (1) pozicija SCR reaktora ispred zagrevača vazduha, (2) pozicija nakon bloka za odsumporavanje dimnih gasova (ODG)

(1) \* položaj u uslovima visoke koncentracije prašine



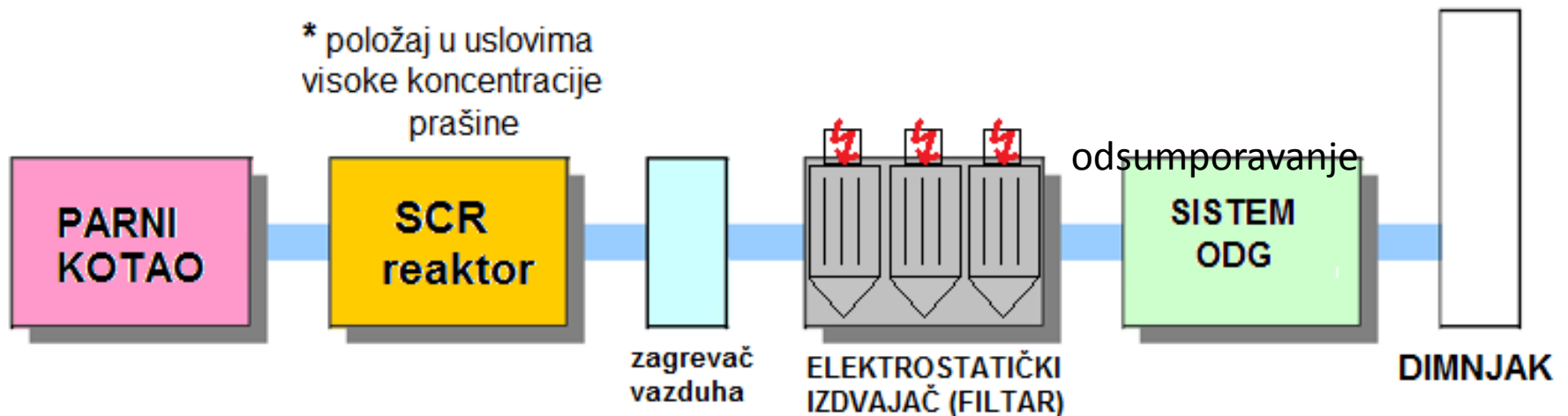
(2)

\* položaj u uslovima niske koncentracije prašine



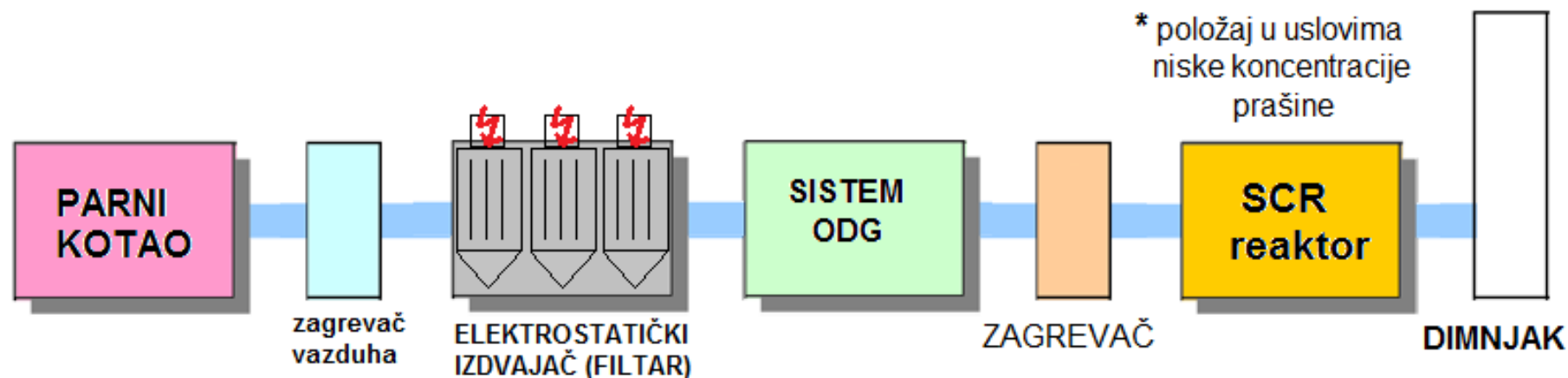


## (1) pozicija SCR reaktora ispred zagrevača vazduha (položaj u uslovima visoke koncentracije prašine)



- U konfiguraciji SCR procesa sa visokim sadržajem prašine, reaktor je postavljen na putu strujanja dimnog gasa između izlaza kotla (ekonomajzera) i zagrevača vazduha.
- Unutar ovog područja dimni gasovi obično imaju temperaturu između 300 i 400°C, potrebnu za visoko katalitičku redukciju NO<sub>x</sub>.
- U ovakvoj situaciji, katalizatori su izloženi punom opterećenju prašine iz dimnih gasova.
- Ova činjenica je uzeta u obzir prilikom razvoja katalizatora otpornih na habanje.
- Konfiguracija za visok sadržaj prašine je uobičajena kod novoizgrađenih elektrana, tj. kada se SCR reaktor gradi zajedno sa kotlom.

## (2) pozicija SCR reaktora nakon bloka za odsumporavanje dimnih gasova (ODG) (položaj u uslovima niske koncentracije prašine)



Opcija rasporeda nakon sistema odsumporavanja dimnih gasova (ODG), posebno se koristi u slučajevima kada bi revitalizacija inicijalno postavljenog SCR-a bila veoma teška ili nemoguća za implementaciju, usled nedostatka prostora i potrebe za obimnom rekonstrukcijom, kao i dugim periodima zastoja.

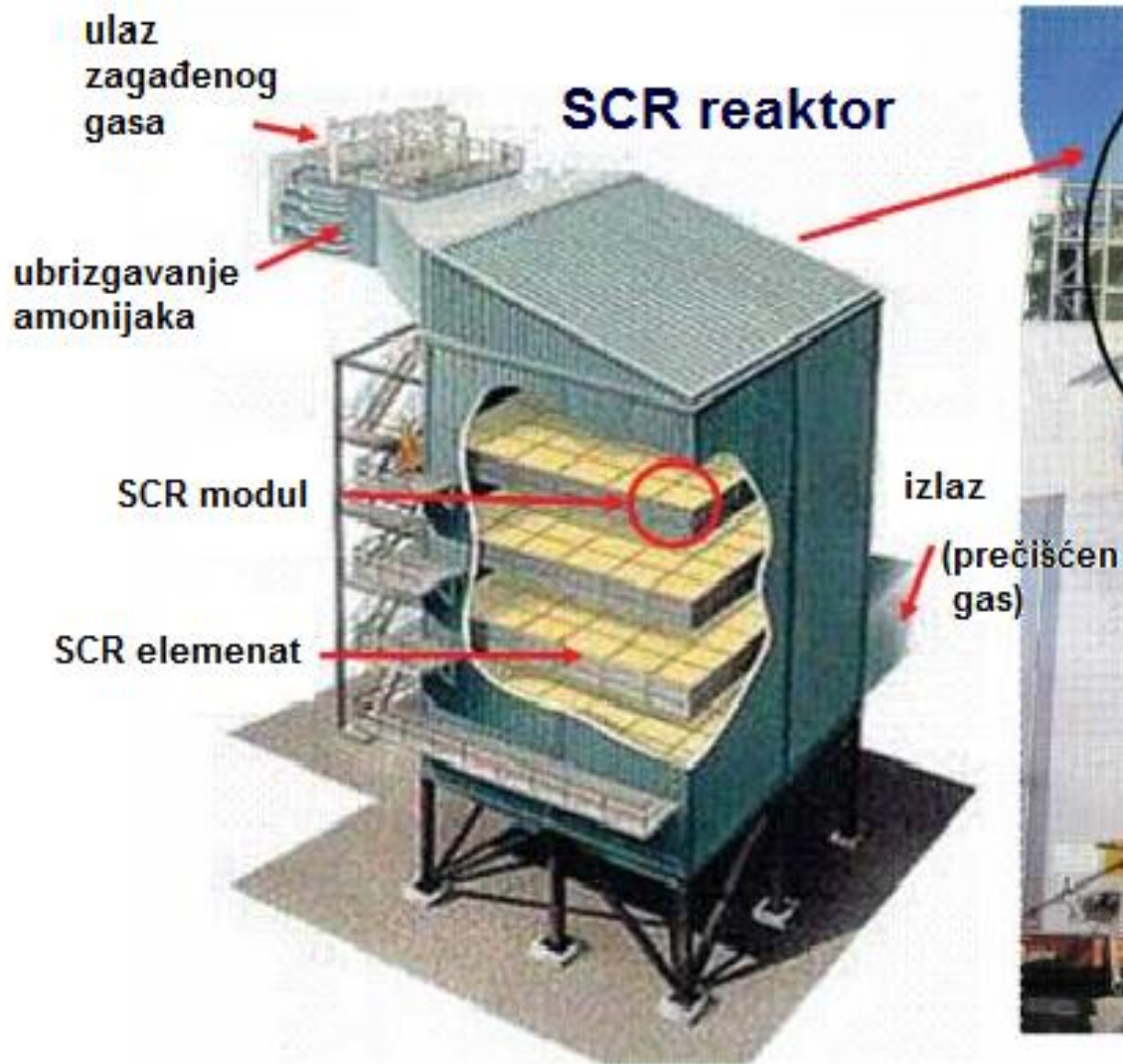
Sa SCR procesima moguće je postići efikasnost redukcije NO<sub>x</sub> od 90 % i više.

U poređenju sa drugim merama redukcije NO<sub>x</sub>, daleko najviše iskustva iz rada elektrana na industrijskom nivou stečeno je sa SCR procesom.

# TROŠKOVI

- Troškovi ugradnje SCR sistema u već postojeće postrojenje iznose 8 do 17 *EUR/kW*, dok na novom postrojenju oni iznose od 4 do 8 *EUR/kW*.
- Troškovi eksploatacije (pogona) povezani su sa reagensom i potrebnom dodatnom snagom i obično se kreću 0.1 do 0.2 *EURc/kWh*.
- Instaliranje SCR postupka na već postojećem postrojenju traje 2 do 5 sedmica i ne zahteva neke posebne procedure i specijalistička znanja.

# OVAKO TO STVARNO IZGLEDA NA TIPIČNOM TERMO-BLOKU





# SCR postrojenje u realnim uslovima na termo-energetskom bloku



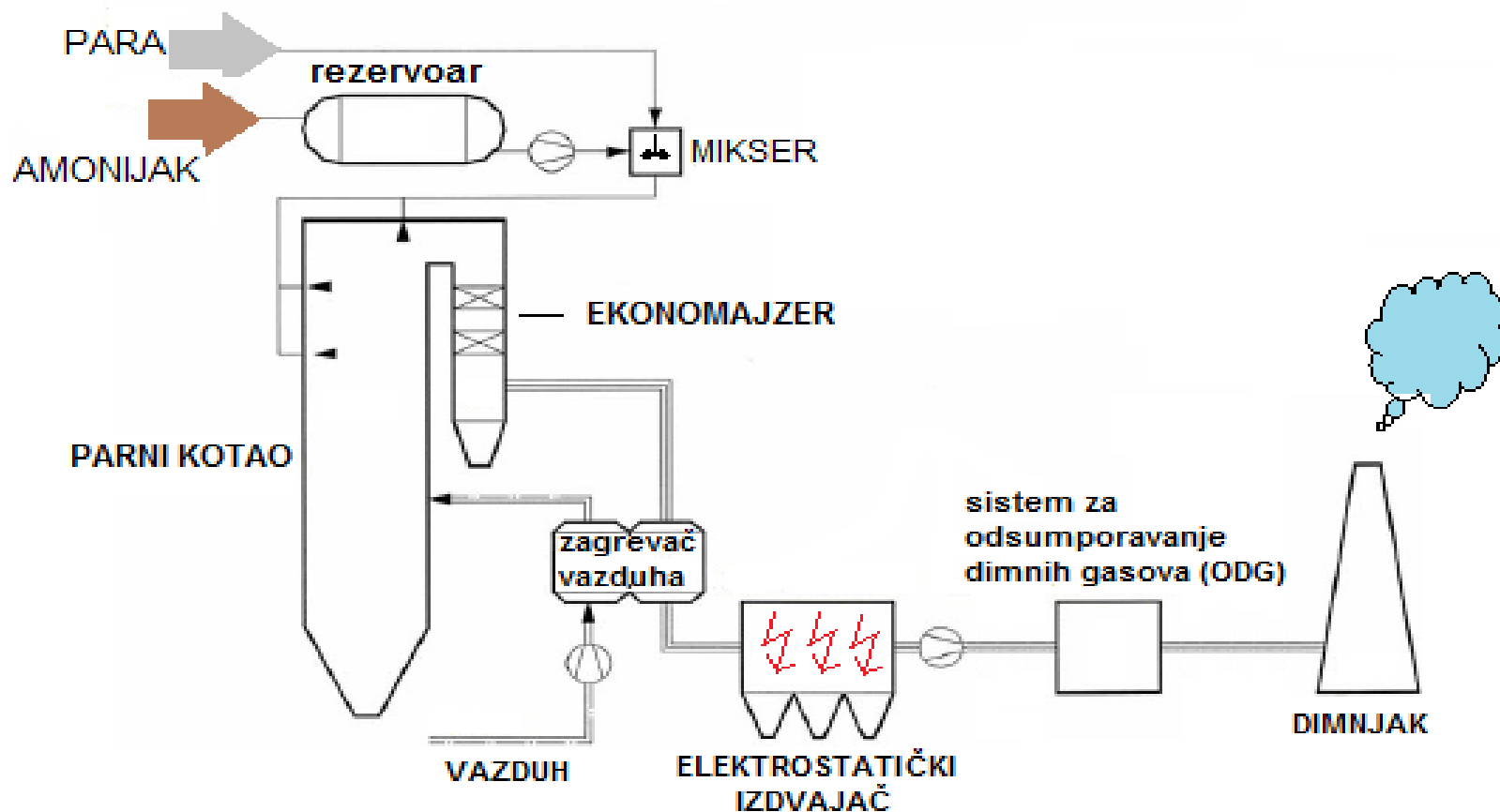
*SCR postrojenje firme Steinmuller Babcock Environment za 650 MW parni blok*

# ZAPRLJANI SCR KATALIZATORSKI MODUL



*Izgled jednog zasićenog SCR katalizatorskog modula (spreman za čišćenje)*

# SELEKTIVNA NEKATALITIČKA REDUKCIJA-SNCR



Selektivna nekatalitička redukcija (**Selective Non Catalytic Reduction-SNCR**) predstavlja proces zasnovan na redukciji oksida azota amonijakom u homogenoj reakciji gasa i na visokoj temperaturi. Prilikom glavne reakcije, oksidi azota se pretvaraju pomoću  $\text{NH}_3$  u azot i vodenu paru:





# SELEKTIVNA NEKATALITIČKA REDUKCIJA-SNCR

## osnovne karakteristike

- Traženi opseg temperature za efikasnu eliminaciju NO<sub>x</sub> veoma je uzak, a optimalna temperatura je 950°C.
- Snižanjem temperature rapidno opada brzina reakcije homogenog gasa, a time i mogući stepen redukcije NO<sub>x</sub>.
- Na temperaturama iznad optimuma dolazi do porasta nivoa oksidacije NH<sub>3</sub> uz stvaranje NO, što na sličan način dovodi do smanjenja efikasnosti odstranjenja NO<sub>x</sub>.
- Amonijak, kao redukujući agens, skladišti se u tečnoj formi pod pritiskom ili kao 25 % rastvor NH<sub>3</sub> (nije pod pritiskom).
- Nakon isparavanja redukujućeg agensa, dodaju mu se vazduh ili para, a rezultujuća smeša (udeo NH < 5 %) se tada ubrizgava u kotao.
- S jedne strane, bitno je da se ubrizgavanje izvede u okviru traženog temperaturnog opsega, dok je sa druge strane bitno da se osigura efikasna i stalna distribucija redukujućeg agensa u protoku dimnog gasa (dakle treba postići određeni kompromis)

# SELEKTIVNA NEKATALITIČKA REDUKCIJA-SNCR

## ograničenja

- SNCR proces je sam po sebi prilično jednostavan, ali njega komplikuje činjenica da se pozicija optimalnog temperaturnog opsega menja u skladu sa opterećenjem kotla
- Neregularnosti (disbalansi) temperature i koncentracije NO<sub>x</sub> javljaju se duž kotla.
- Zbog prethodne činjenice je neophodno obezbediti veći broj nivoa ubrizgavanja na relativno velikoj površini
- Takođe neophodno je obezbediti dodatne podele svakog nivoa na veći broj polja, a svako polje sa posebnim merenjem NH<sub>3</sub> (**ova senzorika i merenja su skupi!!!**).
- Sve ove činjenice dovode do visokog nivoa kompleksnosti sistema merenja i regulacije procesa
- Pošto se u praksi retko pokazuje da je moguće optimalno podesiti i uskladiti sve ove faktore, efikasnost odstranjivanja NO<sub>x</sub> koja se može postići sa SNCR procesom često je ograničena na srednje nivoe vrednosti.
- Dodatno se javlja tzv. problem „iskliznuća“ amonijaka NH<sub>3</sub>

# PROBLEM „ISKLIZNUĆA“ AMONIJAKA

- Udeo nekonvertovanog amonijaka raste u skladu sa : (1) padom temperature ubrizgavanja ispod optimalne, (2) proces ubrizgavanja je nestalniji, odnosno što je ubrizgavanje manje prilagođeno asimetričnim temperaturama i koncentraciji NOx veća je zahtevana efikasnost odstranjenja NOx.
- Nakon pojave „iskliznuća“ amonijaka, javljaju se dodatni problemi vezani za ostatak toka dimnog gasa.
- Problemi sa prljanjem moraju se očekivati u zagrevaču vazduha, jer se pomoću SO<sub>3</sub> i vlage iz dimnog gasa, amoniak NH<sub>3</sub> kondenzuje u hladnijim delovima u obliku amonijumvodonik-sulfata.
- Kao rezultat obično lepljivog taloga, povećava se prljanje letećim pepelom
- Posledica toga je korozija i potreba da se zagrevač vazduha češće čisti (i da se voda za pranje prerađuje i odstranjuje).
- Povećanje NH<sub>3</sub> u pepelu može da ograniči upotrebljivost samog pepela ili da iskomplikuje način postupka sa pepelom (npr. problemi sa neugodnim mirisom nakon vlaženja).
- Konačno, porast amonijaka NH<sub>3</sub> može kao rezultat da ima korespondentno visok sadržaj amonijaka u vodi za ispiranje postrojenja za odsumporavanje dimnih gasova (ODG).

# SELEKTIVNA NEKATALITIČKA REDUKCIJA-SNCR

## efikasnost

- Prethodno opisani problemi povećavaju se sa većom traženom efikasnosti odstranjenja NO<sub>x</sub>.
- Sa povećanjem efikasnosti takođe raste i specifična potrošnja amonijaka NH<sub>3</sub> i znatno je veća nego kod SCR procesa.
- Kao opšte načelo može se reći da je pri molarnom odnosu NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=1, moguće postići redukciju NO<sub>x</sub> do 50 % (u zavisnosti od početne vrednosti NO<sub>x</sub>, kvaliteta ubrizgavanja i mešanja, i sl.).
- Veće efikasnosti redukcije NO<sub>x</sub>, do 80 % teorijski su moguće, uz povoljne uslove, ali sa nesrazmerno velikim molarnim odnosom NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>=2 do 3 i visokim porastom koncentracije amonijaka NH<sub>3</sub>.
- Iz ovih razloga, efikasnost redukcije NO<sub>x</sub> kod primene SNCR procesa u termo-elektranama su ograničene na srednje vrednosti od oko 50 %.



Izgled jednog realnog postrojenja za denitrifikaciju bazirano na SNCR reaktoru, proizvodnje HENAN SUNGSUNGS –Kina; Postrojenje za denitrifikaciju na spaljivaču manje snage





Realno SNCR postrojenje  
firme WELLONS  
(denitrifikacija na kotlu za  
sagorevanje bio-mase)

# LITERATURA

- Zdravko N. Milovanović, TERMOENERGETSKA POSTROJENJA TEHNOLOŠKI SISTEMI, PROJEKTOVANJE I IZGRADNJA, EKSPLOATACIJA I ODRŽAVANJE, Mašinski fakultet , Univerzitet Banja Luka, 2011
- Heck, R.M., R.J. Farrauto, 1995. "Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology", Van Nostrand Reinhold, New York
- W. Addy Majewski, „Selective Catalytic Reduction“, [https://dieselnet.com/tech/cat\\_scr.php](https://dieselnet.com/tech/cat_scr.php)
- Cobb, D., et al., 1991. "Application of Selective Catalytic Reduction (SCR) Technology for NOx Reduction From Refinery Combustion Sources", Environmental Progress, 10, 49
- Cho, S.M., 1994. "Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NOx Removal", Chem. Eng. Prog., Jan. 1994, 39-45



# HVALA NA PAŽNJI!!!



Beograd, Maj 2020