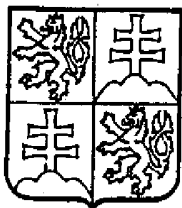


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00674-89.Y

(13) A3

5(51) B 01 D 53/34

(22) 01.02.89

(32) 02.02.88

(31) 88US/8800463

(33) WO

(40) 17.06.92

(71) KRC Umwelttechnik GmbH, Würzburg, DE

(72) Jones Dale Gordon, Visalia, California, US

(54) Způsob redukování oxidů dusíku za pomoci dvoustupňového
nastříkávání do spalovacího zařízení a zařízení k provádění
tohoto způsobu

(57) Způsob snižování obsahu oxidů dusíku NO_x ve
vypouštěných plynných spalinách dvoustupňovým
nastříkovacím procesem. V první nastříkovací
zoně se do proudu zpracováváných plynných spalin
nastříkují při teplotě vyšší než 760 °C NH₃
prekursory (jako je například močovina v kapalně
fázi nebo hydroxid amonný nebo podobné látky),
přičemž se redukuje oxid dusnatý na dusík. Po
tomto stupni následuje nastříkávání peroxylového
iniciátoru (jako je například methanol) nebo
uhlovodíkového materiálu do proudu
zpracováváných plynných spalin při teplotě nižší
než 760 °C, přičemž se oxiduje zbytkový podíl
oxidu dusnatého na oxid dusičitý NO₂, což se
provádí ve druhé nastříkovací zóně.

Vynález se týká způsobu odstraňování oxidů dusíku z vypouštěného proudu plyných spalin a zařízení k převádění tohoto způsobu. Konkrétně je možno uvést, že se vynález týká způsobu převedení oxidu dusnatého NO na dusík N_2 a oxid dusičitý NO_2 , přičemž takto vzniklý oxid dusičitý se před odvedením tohoto proudu plyných spalin do atmosféry z těchto spalin odstraní.

Všeobecně používaná spalovací zařízení, ve kterých se topí uhlím, a zejména parní kotle, produkuje plyné spaliny obsahující emise oxidu dusíku NO_x a oxidu siřičitého, které způsobují kyselý déšť. Důkladně provedené studie prokázaly, že podíl složek kyselého deště, který se vztahuje k oxidům dusíku, může způsobit značné poškození stromů a lesních porostů, přičemž v mnoha průmyslových státech by mohlo dojít k tomu, že bude nutné u spalovacích zařízení, a zejména parních kotlů, použít systémů pro kontrolu oxidů dusíku NO_x , což je již v současné době aplikováno v Japonsku a v Německé spolkové republice, kde byla zavedena zařízení pro regulaci obsahu oxidů dusíku NO_x ve vypouštěných plyných spalinách. Rovněž je velice důležité uvažovat o zavedení kontroly obsahu oxidů dusíku NO_x ve vypouštěných plynech ze spalovacích zařízení, u kterých v současné době nejsou v provozu žádná zařízení, která by dosahovala 70 %-ního a většího odstranění oxidů dusíku NO_x ve vypouštěných

plynných spalínách.

Mnoho ze současně provozovaných parních kotlů, ve kterých se spaluje uhlí, nebo spalovacích zařízení, ve kterých se spaluje pevný odpad, mají již zabudovaná zařízení pro mokré vypírání, která slouží k odstraňování emisí typu oxidu siřičitého a nebo chlorovodíku ve vypouštěných spalínách. Konkrétně je možno uvést, že mokrá vypírací zařízení byla již instalována ve Spojených státech amerických u energetických zařízení, ve kterých se spaluje uhlí, s výkonem asi 60 000 MW, a v Německé spolkové republice u energetických zařízení se spalováním uhlí a s výkonem asi 40 000 MW. V současné době se vyskytuje potřeba instalovat mokrá vypírací zařízení u parních kotlů, ve kterých se spaluje uhlí, a u spalovacích zařízení, ve kterých se spaluje pevný odpad, i v mnoha jiných průmyslově rozvinutých státech. Uvedený vynález poskytuje možnost dosažení velmi značného stupně odstranění oxidů dusíku NO_x , který se pohybuje v rozmezí 70 % a více, zejména v případech, kdy parní kotle, ve kterých se spaluje uhlí, nebo spalovací zařízení jiného typu již mají instalovanou jednotku pro mokré vypírání plynů. Postup a zařízení podle uvedeného vynálezu umožňuje dosažení této vysoké hladiny odstranění oxidů dusíku NO_x aniž by bylo nutno použít velice nákladného technologického zařízení pro katalytickou redukci oxidů dusíku NO_x .

V současné době se v běžné průmyslové praxi používá pro kontrolu obsahu oxidů dusíku NO_x hlavně technologie selektivního katalytického redukování /SCR/ oxidů dusíku, přičemž pro provádění postupu podle této metody se do vypouštěných plyných spalin nastříkuje amoniak a tato směs potom reaguje na katalyzátoru při teplotě asi 371°C a reakcí amoniaku s oxidy dusíku NO_x vzniká plyný dusík a ~~žkx~~ vodní pára jako vedlejší produkty. Obvykle se při těchto postupech dosahuje úrovně redukce oxidů dusíku NO_x asi 80 %. Katalytické leže používané při provádění těchto postupů je obvykle dimenzováno dostatečně veliké z toho důvodu, aby bylo dosaženo dostatečného vyredukování amoniaku, který proniká jako nezreagovaný podíl do vypouštěných plyných spalin, a aby se tímto předešlo znečištění popílku usazeninami na bázi amonných solí. V popisu uvedeného vynálezu se termínem "zbytkové prepouštěné množství amoniaku" nebo "zbytkový podíl amoniaku" míní koncentrace amoniaku v plyné formě, která se vyskytuje na výstupu plyných spalin ze zařízení na odstraňování oxidů dusíku NO_x . Uváděné náklady na tuto technologii selektivní katalytické redukce se pohybují v rozmezí od asi 60 dolarů/kW do asi 120 dolarů/kW v závislosti na podmínkách k provádění této metody v daném místě. V provozních nákladech na provádění této technologie selektivního katalytického redukování jsou zahrnuty vysoké náklady na výměnu katalyzátoru, která se provádí pokaždé jednou za

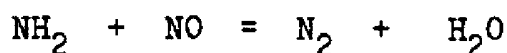
dva reky. Tato technologie selektivního katalytického redukování /CSR/ se považuje za nepoužitelnou rpe spalovací zařízení vzhledem k tomu, že dochází k deaktivaci použitých katalyzátorů účinkem katalytických jedů. Cílem uvedeného vynálezu je dosažení podobně vysoké úrovně odstranění oxidů dusíku NO_x aniž by se ale použilo této technologie selektivního katalytického redukování, přičemž by se současně dosáhlo vyjimečně vysokých úspor jak pokud se týče kapitálových investic tak i provozních nákladů.

Podle dosavadního stavu techniky jsou rovněž známy i další postupy kontrolování obsahu oxidů dusíku NO_x ve vypouštěných plynných spalínách, při kterých se používá NH_3 prekurzorů, jako jsou například plynný amoniak nebo močovina v kapalně fázi, které se nastříkují do plynných spalín při teplotě nad 760°C , a při kterých dochází k redukování oxidu dusnatého NO na dusík. Tyto postupy se označují jako metody selektivní nekatalytické redukce /SNCR/, přičemž nevýhoda těchto postupů spočívá v tom, že jestliže se do zpracovávaných plynných spalín nastříkuje dostatečné množství NH_3 prekurzorového materiálu za účelem dosažení vysoké úrovně odstranění oxidu dusíku NO_x , potom dochází k nepříjemně vysokému úniku nezreagovaného amoniaku do výstupních vypouštěných plynů. Tento podíl nezreagovaného zbytkového amoniaku, který pronikne do vypouštěných plynných spalín, se potom slučuje

s oxidem siřičitým SO_2 , oxidem sírovým SO_3 , chlorovodíkem a fluorovodíkem při teplotách obvykle nižších než 260°C za vzniku amonných solí. Při kondenzaci těchto solí se vytváří pevné částice, které se mohou usazovat na důležitých místech parních kotlů běžně používané konstrukce, jako například v předehřívací jednotce na ohřívání vzduchu. Za účelem zabránění tohoto problému s nežádoucími usazeninami se do zpracovávaných plynných spalin nastříkuje menší množství NH_3 prekurzorového materiálu, takže celková účinnost těchto systémů pro selektivní katalytickou redukci oxidů dusíku NO_x je obvykle limitována rezeziím od 30 % do 60 %. Tato úroveň odstraňování oxidů dusíku z odpadních plynných spalin nemůže konkurovat systémům selektivní katalytické redukce, přičemž je tato úroveň nepřijatelně nízká.

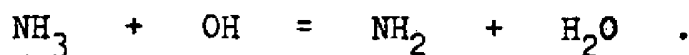
Typické selektivní nekatalytické procesy jsou uváděny v patentu Spojených států amerických č. 3 900 554, autor R. K. Lyon, a v patentu Spojených států amerických č. 4 624 840, autor A. M. Dean a kol. /Thermální DeNO_x proces Exxon, při kterém se používá plynného amoniaku/ a dále v patentu Spojených států amerických č. 4 208 386, autor J. K. Arand a kol., a dále patent Spojených států amerických č. 4 325 924 / NO_x -Out proces Epri/Fuel Tech, při kterém se používá močoviny v kapalně fázi/. Tyto výše uvedené patenty Spojených států amerických č. 3 900 554,

4 624 840 , 4 208 386 a 4 325 924 jsou zde uvedeny pouze jako odkazové materiály. Oba uvedené procesy, t. zn. postup Exxon a Fuel Tech, pracují ve výhodném provedení pouze v úzkém teplotním rozsahu, obvykle při teplotě v rozmezí od 926 °C do 1037 °C, ovšem mohou být prováděny rovněž i při nižších teplotách, jestliže se do vypouštěných zpracovávaných plyných spalin přidává vodík nebo uhlovodíkové látky. Při provádění postupu Exxon se obvykle přidává do zpracovávaných plyných spalin vodík a při provádění procesu Fuel Tech se do zpracovávaných plyných spalin přidává obvykle methanol. Předpokládá se, že skutečný mechanismus redukce oxidu dusnatého NO zahrnuje velké množství současně probíhajících reakcí, přičemž nejdůležitější těchto reakcí je :



Při použití přísadky vodíku nebo uhlovodíkové látky do zpracovávaného plynu se normálně používané teplotní rozmezí /t. zn. teplotní rozsah 982 °C ± 55 °C/ sníží, například to může být na teplotní rozsah 815 °C ± 55 °C . Toto provedení zahrnuje dostatečný přísadek uhlovodíkové látky za účelem zvýšení koncentrace hydroxylových radikálů /OH/, čímž se dosáhne zvýšení koncentrace NH₂ radikálů při nižších teplotách a zmenšení množství zbytkového nezreagovaného amoniaku, které proniká do vypouštěného plynu, což se dosáhne v důsledku proběhnutí

reakce :



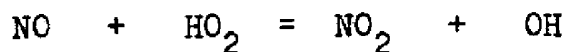
Ovšem tato metoda upravování optimální teploty u postupů selektivní nekatalytické redukce oxidu dusíku ve vypouštěných plynných spalínách směrem k nižším hodnotám přidavkem vodíku, peroxidu vodíku nebo uhlíkovodíkových materiálů je omezena spodní hranicí asi 815 °C . Pod teplotou 760 °C se účinnost redukce oxidu dusnatého u těchto selektivních nekatalytických redukčních procesů značně snižuje, přičemž při teplotách pod asi 704 °C nenastává prakticky již žádná redukce oxidu dusnatého.

Jak již bylo uvedeno ve shora uvedeném textu, termínem "teplotní rozsah" se míní takové rozmezí teplot, při kterém dochází při těchto selektivních nekatalytických redukčních procesech k účinnému redukování oxidu dusnatého na dusík. V obvyklém provedení tohoto procesu nedochází při velmi vysokých teplotách k žádné redukci oxidu dusnatého. S tím jak se tato teplota snižuje se účinnost redukce oxidu dusnatého zvyšuje, přičemž se postupně dosáhne optimální teploty, při které je účinnost redukce oxidu dusnatého maximální. Při dalším snižování teploty zpracovávaných plynných spalín dochází jak k rychlému zvyšování obsahu zbytkového nezreagovaného amoniaku ve

vypouštěných plynných spalínách, tak i ke snižování účinnosti redukce oxidu dusnatého NO, což pokračuje tak dlouho, dokud se nedosáhne spodní hranice teplotního rozsahu, přičemž pod touto spodní hranicí teplotního rozsahu nenastává již dále žádná redukce oxidu dusnatého NO. V popisu uvedeného vynálezu se tímto uvedeným termínem "optimální teplota" míní taková teplota zpracovávaných plynných spalín, při které je účinnost redukce oxidu dusnatého NO při provádění těchto selektivních nekatalytických redukčních procesech maximální. Výše uvedeným termínem "selektivní nekatalytický redukční proces /SNCR/" se míní takový proces, při kterém se používá jednoduchých nebo komplexních NH_3 prekurzorů, které se nastříkují do zpracovávaných plynných spalín při teplotách ležících uvnitř uvedeného teplotního rozsahu, přičemž výsledkem tohoto procesu je selektivní nekatalytická redukce oxidu dusnatého NO na dusík. Výše uvedeným termínem "jednoduché NH_3 prekurzory" se míní amoniak, nebo jiné sloučeniny, jako jsou například hydroxid amonný nebo uhličitán amonný, nebo směsi těchto látek, ze kterých se při tepelném zpracování uvolňuje amoniak NH_3 . Výše uvedeným termínem "komplexní NH_3 prekurzory" se míní močovina $[\text{NH}_2]_2\text{CO}$, kyselina kyanurová, biuret, triuret, ammelid a další amidy nebo směsi těchto látek, ze kterých se zpočátku při tepelném rozkladu uvolňují radikály NH_2 .

Další typ postupu, při kterém se kontroluje obsah oxidů dusíku NO_x ve zpracovávaných odpadních plyných spalinách, přičemž se oxiduje oxid dusnatý NO na oxid dusičitý NO_2 , je uveden v patentové přihlášce Spojených států amerických č. 734 393, která byla podána 14. května 1985, jejímž autorem je stejný autor jako u předmětného vynálezu, a která má název : Způsob odstraňování oxidů dusíku a síry z plyných spalin a zařízení k provádění tohoto postupu. Postup, který je uveden v této patentové přihlášce Spojených států amerických se v uvedeném textu označuje jako "Jonesův proces" . Tato patentová přihláška Spojených států amerických č. 734 393 je zde uvedena jako odkazový materiál. Tento Jonesův oxidační proces se provádí při teplotách v rozmezí od 426 do 760 °C , přičemž k dosažení vysoké úrovně oxidace oxidu dusnatého NO na oxid dusičitý NO_2 se používá uhlovodíkového materiálu /peroxylového iniciátoru/ , jako je například methanol, který je dispergován ve vzduchu jako nosičovém materiálu. Ve výhodném provedení podle tohoto procesu se používá teplotního rozsahu v rozmezí od 426 °C do 760 °C . Tento postup je jiného typu než postup zpracovávání plyných spalin nastříkáním zpracovávacích látek u parních kotlů neboť se při něm využívá peroxylových radikálů HO_2 / místo hydroxylových radikálů OH /. Při těchto postupech se oxid dusnatý oxiduje na oxid

dusičitý NO_2 podle následující reakce :



Ze shora uvedeného je patrné, že zde existuje určitá vymezená teplota, řekněme 760°C , která funguje jako dělící linie mezi procesy redukce oxidu dusnatého NO typu selektivní nekatalytické redukce /t. zn. procesy které se provádí při teplotách 760°C a výše/ a oxidačními procesy oxidu dusnatého NO typu Jonesova postupu /t. zn. postupem prováděným při teplotě 760°C a nižší/.

Podstata postupu redukování oxidu dusíku NO_x ve vypouštěných plynných spalínách podle uvedeného vynálezu spočívá v tom, že se v první vstřikovací zóně, ve které mají zpracovávané plynné spaliny teplotu vyšší než asi 760°C , vstřikuje do těchto plynných spalin NH_3 prekurzory, přičemž dochází k redukci oxidu dusnatého na dusík, a ve druhém stupni se vstřikuje do těchto zpracovávaných plynných spalin, které mají teplotu nižší než asi 760°C , peroxylový iniciátor, přičemž dochází k oxidaci zbytkového oxidu dusnatého NO na oxid dusičitý NO_2 .

Ve výhodném provedení zahrnuje postup podle vynálezu přídatný stupeň, ve kterém se odstraňuje ze zpraco-

vávaných plynných spalin oxid dusičitý NO_2 , přičemž tyto plynné spaliny vystupují z druhé nastříkovací zony a vedou se mokrou promývačkou, která je umístěna ve směru za uvedenou druhou injekční zónou.

Rovněž je výhodné zařadit za druhou nastříkovací zónu další stupeň odstraňování oxidu dusičitého NO_2 z plynu, který vystupuje z tohoto druhého nastříkovacího stupně, přičemž se tento zpracováváný plyn obsahující oxid dusičitý NO_2 odvádí do rozprašovací sušárny.

Uvedené NH_3 prekurzory jsou ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu vybrány ze skupiny zahrnující amoniak, močovinu, kyselinu kyanurovou, biuret, triuret, ammelid a směsi těchto látek.

Ve výhodném provedení podle vynálezu se současně s NH_3 prekurzory nastříkuje současně v prvním stupni injekční zóny vodík, peroxid vodíku nebo uhlovodíkové materiály.

Uvedenými peroxylovými iniciátory jsou ve výhodném provedení postupu podle vynálezu látky vybrané ze skupiny zahrnující propan, benzen, ethan, ethylen, n-butan, n-oktan, methan, vodík, methanol, isobutan, pentan, acetylen, methylalkohol, ethylalkohol, aceton, ledová kyselina

octová, ethylether, propylalkohol, nitrobenzylalkohol, methylethylketon, propylen, toluen, formaldehyd, kafr, ether a glykol, nebo směsi těchto látek.

Obecně je možno postup podle uvedeného vynálezu uvést jako selektivní nekatalytický redukční proces pro odstraňování oxidů dusíku NO_x z vypouštěných plyných spalin, při kterém jsou do tohoto zpracovávaného plynu nastříkovány v první sekci ve směru postupu tohoto plyného proudu při relativně vyšších teplotách tohoto proudu spalin jednoduché NH_3 prekurzory, a ve druhé sekci ve směru postupu tohoto zpracovávaného proudu plynu jsou nastříkovány do tohoto zpracovávaného proudu plynu při relativně nižších teplotách tohoto proudu plynu komplexní NH_3 prekurzory, přičemž optimální teplota v této druhé sekci ve směru postupu proudu plynu je asi o 97°C nižší než v uvedené první sekci.

Tyto uvedené jednoduché NH_3 prekurzory jsou výhodně nastříkovány v první sekci tohoto procesu do zpracovávaných plyných spalin při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 954°C do asi 1038°C , a komplexní NH_3 prekurzory jsou ve výhodném provedení nastříkovány ve druhé sekci ve směru postupu zpracovávaného plynu do těchto plyných spalin při teplotě pohybující se v rozmezí od asi 843°C do asi 954°C .

Ve výhodném provedení tohoto selektivního nekatalytického redukčního procesu pro odstraňování oxidů dusíku NO_x se do zpracovávaných plyných spalin nastříkuje směs jednoduchých a komplexních NH_3 prekurzorových materiálů prostřednictvím nastříkovacích trysek umístěných v jednom nebo více místech, přičemž poměr jednoduchého nebo komplexního NH_3 prekurzoru, který se přivádí v daném místě se automaticky kontroluje podle teploty nebo teplot plyných spalin, podle signálu nebo signálů z analyzáru nebo analyzářů oxidu dusnatého NO , umístěných ve zpracovávaném plynu, nebo podle obojího.

Ve výhodném provedení podle vynálezu je jednoduchým NH_3 prekurzorovým materiálem vodný roztok hydroxidu amonného a komplexním NH_3 prekurzorovým materiálem je vodný roztok močoviny.

Rovněž je výhodné, jestliže se do plyných spalin současně s komplexním NH_3 prekurzorovým materiálem nastříkuje vodík, peroxid vodíku nebo uhlovodíkový materiál, což se provádí prostřednictvím jedné nebo více nastříkovacích trysek umístěných v jednom nebo více místech.

Podstata zařízení pro nstříkování buďto NH_3 prekurzůr nebo peroxylových iniciátorů, které jsou smíchány s nosičovým plynem, do zpracovávaného proudu plyných

spalin vystupujících z parního kotle, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že toto zařízení obsahuje prostředky umístěné vně tohoto parního kotle, pro předběžné promísení NH_3 prekurzorů a peroxylových iniciátorů s nosičovým plynem.

Tato směs uvedených NH_3 prekurzorů nebo peroxylových iniciátorů a nosičového plynu se nastříkuje výhodně do příčně proudících plyných spalin prostřednictvím trysek umístěných ve stěnách tohoto parního kotle.

Rovněž je výhodné nastříkovat tuto směs uvedených NH_3 prekurzorů nebo peroxylových iniciátorů a nosičového plynu do příčně proudících plyných spalin prostřednictvím trubic a trysek uspořádaných v mřížové nastříkovací konstrukci ve vnitřním prostoru kotle.

Ve výhodném provedení tohoto zařízení podle vynálezu jsou trysky ve stěnách kotle orientovány tangenciálně, přičemž vytváří tangenciální vír v proudu plyných spalin.

Uvedené a další znaky, aspekty a výhody uvedeného vynálezu budou zřejmější z následujícího detailního popisu uvedeného vynálezu, definice předmětu vynálezu a z připojených obrázků, na kterých je znázorněno :

na obr. 1 je schematický pohled na dvoustupňový

parní kotel, ve kterém je použito znázorněné dvouступňové nastřikování výhodného provedení, které bylo navrženo na základě konkrétních praktických výsledků zjištěných při provádění tohoto postupu podle vynálezu ;

na obr. 2 je znázorněn schematicky pohled v řezu na výhodné provedení vstřikovací trysky, navržené na základě praktických zkušeností při provádění tohoto postupu podle vynálezu, a určené pro vstřikování NH_3 prekurzorů a/nebo peroxylových iniciátorů ;

na obr. 3 je schematicky znázorněn pohled na výhodné provedení vstřikovacího systému pro nastřikování NH_3 prekurzorů a/nebo peroxylových iniciátorů do zpracovávaných plyných spalin, který byl navržen na základě praktických výsledků získaných při provádění tohoto postupu podle uvedeného vynálezu;

Na obr. 4 je znázorněno výhodné průtokové schema pro nasměrování vstřikování NH_3 prekurzorů a peroxylových iniciátorů, přiváděných prostřednictvím vstřikovací tryskové sestavy vytvořené podle uvedeného vynálezu;

na obr. 5 je znázorněn graf závislosti změny koncentrace oxidu dusnatého NO jako funkci molárního poměru močoviny nastřikované do plyných spalin a koncentrace oxidu dusnatého NO v plyných spalinách při teplotách 910°C a 960°C ;

na obr. 6 je znázorněn graf závislosti změny

obsahu oxidu uhelnatého CO v dílech na milion dílů /ppm/ jako funkci molárního poměru množství močoviny nastříkané do plyných spalin a koncentrace oxidů dusíku NO_x v plyných spalinách při teplotě 960 °C ;

na obr. 7 je znázorněn průběh grafu optimální teploty pro redukci oxidu dusnatého NO s uvedením zbytkového nezreagovaného množství amoniaku ve vypouštěném zpracovávaném plynu při praktickém provádění postupu podle uvedeného vynálezu, při kterém se do proudu plyných spalin vstříkuje močovina a kdy v jednom provedení je přítomen uhlovodíkový materiál a ve druhém provedení tento uhlovodíkový materiál není přítomen;

na obr. 8 je graf znázorňující procentuální převedení oxidu dusnatého NO na dusík N₂ a konverzi oxidu dusnatého na oxid dusičitý NO na NO₂ jako funkci molárního poměru methanolu, který se nastříkuje do proudu plyných spalin, ke koncentraci NO₁ v proudu plyných spalin při vstřikovací teplotě 720 °C ;

na obr. 9 je graf znázorňující změnu koncentrace oxidu uhelnatého CO jako funkci molárního poměru methanolu, který je nastříkovan do zpracovávaných plyných spalin, ke koncentraci oxidu dusnatého NO v plyných spalinách při vstřikovací teplotě 938 °C ;

na obr. 10 je graf znázorňující závislost množství zbytkového nezreagovaného amoniaku v dílech na milion dílů jako funkci molárního poměru methanolu, který je nastří-

kován do proudu plyných spalin, a koncentrace NO_i v proudu plyných spalin při teplotě 720°C .

Na obr. 1 je schematicky znázorněn pohled na dvoustupňový parní kotel 10, který byl použit pro praktické provádění postupu podle uvedeného vynálezu, t. zn. pro redukování oxidů dusíku v proudu vypouštěných plyných spalin. Tento postup podle uvedeného vynálezu zahrnuje fázi první redukce oxidu dusnatého NO na dusík, která se provádí nastříkáváním NH_i prekurzorů /jako jsou například močovina nebo hydroxid amonný v kapalně fázi/ do proudu zpracovávaných plyných spalin v první nastříkovací zóně 12 při teplotách vyšších než 760°C , a druhou fázi postupu, ve které se redukuje další podíl oxidu dusnatého NO na dusík, zbytkový podíl oxidu dusnatého NO se oxiduje na oxid dusičitý NO_2 a dále se redukuje zbytkový nezreagovaný amoniak, což se provede nastříkáváním peroxylového iniciátoru, jako je například vodík, peroxid vodíku nebo uhlovodíkový materiál /jako je například methanol, do proudu plyných spalin ve druhé nastříkovací zóně 14 při teplotách nižších než 760°C . Do skupiny dalších NH_i prekurzorů je možno zahrnout amoniak a komplexnější sloučeniny, jako jsou kyselina kyanurová, biuret, triuret, ammelid nebo směsi těchto látek. V případě, že teplota zpracovávaných plyných spalin v první nastříkovací zóně 12 klesne pod opti-

mální úroveň, potom je možné do proudu zpracovávaných plyných spalin současně nastříkovat vodík, peroxid vodíku nebo uhlovodíkové látky /jako je například methanol/ společně s uvedeným NH_3 prekurzorovým materiálem za účelem snížení hladiny optimální teploty pro redukční reakci oxidu dusnatého NO a snížení hladiny zbytkového nezreagovaného amoniaku ve vypouštěném zpracovávaném plynu. Umístění nástřiku NH_3 prekurzoru může být provedeno ve více než jedné hladině nebo místě v parním kotli za účelem kompenzování změn v teplotě. Jak je patrné z obr. 1 je nastřikovací rozdělovací trubka 16 napojena na kompresor 18, kterým se přivádí do této rozdělovací trubky vzduch, který proudí do vstřikovacích trysek 20. Detaily konstrukce trysky 20 jsou patrné z obr. 2 a 3, podle kterých se stlačený vzduch přivádí do trysky 20 prostřednictvím vstupu 22 pro vzduch a z trysky vystupuje plyn prostřednictvím výstupu 24 z trysky. Uvedené NH_3 prekurzory se přivádí do trysky 20 prostřednictvím vstupu 26, potom proudí středovou částí 30 trysky, smíchává se se vzduchem v mísící sekci 28 a z trysky vystupuje tato směs prostřednictvím výstupu 24.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se tyto části vytvoří tak, aby bylo možno automaticky kontrolovat buďto množství vodíku, peroxidu vodíku nebo

uhlovodíku, který je současně nastříkován do proudu plyných spalín,, nebo místo nastříkování těchto látek nebo eba uvedené parametry, což se provádí podle údajů teplotních čidel umístěných v proudu zpracovávaných plyných spalín v první nastříkovací zóně. Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu jsou nastříkovanými látkami vodné roztoky močoviny nebo methanolu nebo obě tyto látky.

Jak již bylo uvedeno výše, leží optimální teplota, při které se provádí tyto postupy selektivní nekatalytické redukce, v úzkém teplotním rozsahu. Podle dosavadního stavu techniky se uvádí, že optimální teplota je 996°C plus minus asi 42°C , neboli tato teplota se pohybuje v rozmezí od 954°C do 1038°C . Jeden z možných důvodů pro určitý stupeň nespolehlivosti této metody spočívá v tom, že teploty měřené při těchto vysokých hladinách jsou zaznamenávány o 28°C až 83°C nižší vzhledem ke ztrátám tepla sáláním u samotného snímacího čidla, pokud se nepřičte konvekční teplo /například použitím metody se sacím pyrometrem/, čímž je možno zjistit skutečnou teplotu. Všechny teploty uváděné v popisu uvedeného vynálezu se vztahují ke skutečným teplotám plynu, které je možno zjistit za pomoci sacího pyrometru. Pokud se týče dosavadního stavu techniky /viz patent Spojených států amerických č. 4 208 386,

autor Arand a kol./, je teplotní rozsah pro provádění tohoto postupu s přiváděním močoviny specifikován v příkladu I, přičemž optimální teplota je zcela jasně vymezena hodnotou asi 1010°C , což se zjistí z grafické závislosti účinnosti redukce oxidu dusnatého NO , uvedené v tabulce I, v závislosti na teplotě.

Zcela překvapivě bylo podle uvedeného vynálezu zjištěno, že optimální teplota pro postup se vstřikováním močoviny je zcela jasně nižší než 910°C a nejpravděpodobněji je nižší než 874°C . Uvedená optimální teplota uváděná Arandem a kol. ve výše uvedeném patentu je zcela jasně nesprávná. Toto zcela překvapivé zjištění vedlo k navržení postupu pracujícího s relativně úzkým teplotním rozsahem, o kterém se již předtím předpokládalo, že je aplikovatelný na selektivní nekatalytické redukční procesy. Podle jednoho provedení tohoto postupu je možno nastříkovat jednoduchý NH_3 prekurzor do zpracovávaných plyných spalín při vyšších teplotách v první sekci selektivního nekatalytického redukčního procesu ve směru postupu tohoto proudu, přičemž následuje nastříkování komplexních NH_3 prekurzorů do tohoto proudu zpracovávaných plyných spalín při nižších teplotách v druhé sekci tohoto selektivního nekatalytického redukčního procesu ve směru postupu tohoto proudu. Podle dalšího provedení

je možno jednoduchý NH_3 prekurzor nastříkovat do proudu zpracovávaných plyných spalin při teplotách pohybujících se v rozmezí od 1038°C do spodní hranice asi 954°C , přičemž potom následuje nastříkování komplexních prekurzorů NH_3 do tohoto zpracovávaného proudu plyných spalin při teplotách v rozmezí od asi 954°C do spodní hranice asi 843°C . Optimální teplota pro nastříkování komplexního NH_3 prekurzoru může být asi o 97°C nižší než je optimální teplota pro jednoduchý NH_3 prekurzor, což představuje mnohem širší teplotní rozsah, než který je uváděn podle dosavadního stavu techniky. Podle dalšího provedení je možno použít pro nastříkování jednoduchých nebo komplexních NH_3 prekurzorů do proudu zpracovávaných plyných spalin pomocí jedné nebo více vstřikovacích trysek v jednom nebo více místech, automatického kontrolního systému, což se provádí na základě hodnot zjištěných u plyných zpracovávaných spalin prostřednictvím teplotních čidel. Další provedení vhodné pro automatickou kontrolu tohoto postupu spočívá v nastříkování směsi jednoduchých nebo komplexních NH_3 prekurzorů do proudu zpracovávaných plyných spalin prostřednictvím jedné nebo více trysek v jedné nebo více hladinách, přičemž se automaticky kontroluje poměr jednoduchých a komplexních NH_3 prekurzorů, které se přivádí na danou hladinu vstřikování, což se zjistí na základě teploty zpracovávaného

proudu plyných spalín na každé hladině.

V případě , že se u tohoto selektivního nekatalytického redukčního procesu používá nastřikovacích trysek umístěných ve více než jedné hladině, potom další výhodná provedení jsou :

/1/ přidávání dalšího podílu zředovací vody, která je současně nastřikována s NH_3 prekurzory, jako jsou například vodný roztok močoviny nebo hydroxidu amonného, posun nastřikovacího místa nebo míst směrem k dále umístěným tryskám v chladnější oblasti, a/nebo zvýšení využití jednoduchého NH_3 prekurzoru na základě automatického sledování zda teplota nebo teploty zpracovávaného proudu plyných spalín není nebo nejsou příliš vysoké ; nebo

/2/ snížení množství zředovací vody současně nastřikované s NH_3 prekurzory, posun nastřikovacího místa nebo míst směrem k protiproudě umístěným tryskám v teplejší oblasti, a/nebo zvýšení využití komplexního NH_3 prekurzorového materiálu na základě sledování automatického zda teplota nebo teploty zpracovávaného proudu plyných spalín příliš neklesla nebo neklesly. Tuto automatickou kontrolu je možné provést na základě hodnot zjištěných u teplotních čidel umístěných ve zpracovávaných plyných spalínách, s pomocí analyzátorů obsahu oxidu dusnatého NO ve vypouštěném proudu plyných spalín nebo za použití obou těchto metod.

Do rozsahu uvedeného vynálezu rovněž náleží vhodné prostředky pro nastřikování vstřikovaných látek do tohoto procesu. Přestože je možno použít k tomuto účelu různých technických prostředků, jako je například přímé nastřikování kapalin nebo plynů do zpracovávaných plynných spalin, používá se ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu předběžné promísení chemických látek určených pro zavádění do tohoto procesu podle vynálezu s nosičovým plynem, kterým může být například vzduch, pára, recirkulované plynné spaliny nebo směsi těchto látek. Toto předběžné promísení se provádí vně parního kotle ve vhodném zařízení, přičemž takto získaná vstřikovaná kapalina sestává z předem stanovených množství promíseného nosičového plynu a chemických látek určených k nastřikování do tohoto procesu. Jedním z vhodných typů zařízení, která se používají pro přípravu předem smíchávaných kapalin nastřikovaných do procesu jsou venturiho trysky s přívodem nosičového plynu, jako je například tryska 20 popisovaná výše, ve které se atomyzují a rozptylují vodné roztoky nastřikovaných chemických látek v nosičovém plynu. Nastřikovaná kapalina se natlakuje tak, aby mohla být nastřikována do proudu zpracovávaných plynných spalin velkou rychlostí, což se provede pomocí vnějšího zdroje, jako je například vzduch nebo plynné spaliny, a stlačení se provede ve stabilně umístěném kompresoru 18. V případě potřeby je možno místo vzduchu

použít páry z tohoto parního kotle. Tlakové ztráty, které se vyskytnou během provádění tohoto předběžného smíchávání jednotlivých složek nastříkovaných do proudu zpracovávaných plynných spalín, je možno minimalizovat vhodným konstrukčním řešením atomizační a dispergační trysky 20. Nastříkovaná kapalina se potom rozptyluje do proudu zpracovávaných plynných spalín nebo vzduchu za pomoci těchto uvedených trysek 20, které mohou být umístěny pouze ve stěnách 32 parního kotle nebo je možno je umístit vzhledem k chladicímu účinku nosičového plynu přímo do vnitřního prostoru zony zpracovávání uvedených plynných spalín a připevnit je v tomto prostoru za pomoci mřížové trubkové soustavy. Konkrétní konstrukční vyřešení a umístění těchto trysek a nastříkovacích systémů ve vnitřní zóně zpracovávaného proudu plynných spalín závisí na prostorových fyzických omezeních daných konstrukcí parního kotle, požadovaným stupněm odstranění oxidu dusíku NO_x a dalšími parametry, jako jsou například teplota zpracovávaného proudu plynných spalín, složení těchto spalín a rozdělení rychlostí tohoto proudu.

Dvoustupňový postup odstraňování oxidů dusíku za pomoci vstřikování chemických látek do tohoto procesu používaný u parních kotlů, podle uvedeného vynálezu poskytuje zcela neočekávatelné a významné výhody vztahující se

ke zvýšení celkové konverze oxidu dusnatého NO a ke snížení množství zbytkového nezreagovaného amoniaku ve vypouštěném zpracovaném plynu ve srovnání se selektivního nekatalytickými redukčními procesy podle dosavadního stavu techniky, které pracují jako takové za podobných podmínek. Dokonce i v případech, kdy se selektivní nekatalytický redukční proces provozuje za odlišných podmínek, není možno u něho dosáhnout většího stupně konverze oxidu dusnatého NO s odpovídajícím menším průnikem zbytkového nezreagovaného amoniaku do vypouštěného plynu, než je tomu u tohoto dvoustupňového vstřikovacího postupu používaného u parních kotlů podle uvedeného vynálezu, který je provozován za podobných podmínek. A naopak je možno uvést, že Jonesův proces oxidace oxidu dusnatého NO na oxid dusičitý NO₂ může být schopen dosáhnout poněkud vyšších úrovní konverze oxidu dusnatého NO, ovšem i při jenom malém množství oxidu dusnatého NO redukovaného na dusík, což se provede v první fázi selektivního nekatalytického redukčního procesu, je celková účinnost konverze oxidu dusnatého NO v tomto dvoustupňovém procesu podle uvedeného vynálezu vyšší, než u Jonesova procesu jako takového. Výše uvedená výhoda postupu podle uvedeného vynálezu, která se týká snížení množství zbytkového nezreagovaného amoniaku ve vypouštěném plynu, je zcela neočekávatelná, přičemž v postupech náležících do

dosavadního stavu techniky nebyl tento fakt zaznamenán. Další výhoda tohoto dvoustupňového nastříkovacího postupu podle uvedeného vynálezu, který je využitelný zejména u parních kotlů, spočívá v tém, že zbytkové množství oxidu dusnatého NO , které se převede na oxid dusičitý NO_2 ve druhém stupni, je možno odstranit mokrým vypíráním nebo jinou vhodnou metodou uvedenou v publikacích náležících do dosavadního stavu techniky, ve které se popisuje Jonesův proces, čímž se dosáhne velmi vysoké úrovně odstranění oxidů dusíku NO_x /t. zn. účinků odstranění oxidů dusíku 80 % nebo ještě větších hodnot/, aniž by nastával problém s tím souvisící vysokou úrovní obsahu zbytkového nezreagovaného amoniaku ve vypouštěném plynu, k čemuž dochází při provádění samotného selektivního nekatalytického redukčního procesu podle dosavadního stavu techniky. Tyto a další výhody postupu podle uvedeného vynálezu budou uvedeny v konkrétních provedeních tohoto postupu, které následují.

Tento dvoustupňový nastříkovací proces podle uvedeného vynálezu, při kterém je možno kontrolovat obsah oxidů dusíku NO_x ve vypouštěných plynech, je velice zajímavý při různých průmyslových aplikacích, to znamená při aplikacích u kotlů, ve kterých se spaluje uhlí, a u spalovacích zařízení, ve kterých se spalují pevné odpadní materiály. Při praktických aplikacích bylo podle

uvedeného vynálezu zjištěno, že aplikace na parní kotle, ve kterých se spaluje uhlí, je všeobecně jednodušší, než aplikace tohoto postupu u spalovacích zařízení, ve kterých se spaluje pevný odpadní materiál, neboť u těchto zařízení jsou vyšší počáteční hodnoty obsahu oxidů dusíku NO_x , které vyžadují poněkud menší molární poměr chemických látek k oxidům dusíku NO_x pro stejnou úroveň účinnosti procesu, a poněkud nižší obsah uhlíku v popílku, což se projeví v efektivnějším využití methanolu ve druhém stupni.

V dalším jsou uvedeny praktické příklady detailního provedení postupu podle uvedeného vynálezu, t. zn. dvouступňového nastřikovacího procesu, který je použit u spalovacího systému, ve kterém se spaluje pevný odpadní materiál, přičemž se dosáhne 72 %-ního odstranění oxidů dusíku NO_x bez použití mokrého vypírání, a 81 %-ního odstranění oxidů dusíku při zařazení mokrého vypírání, které je situováno ve směru průtoku proudu zpracovávaného plynu.

P ř í k l a d 1

Podmínky použité ve skutečném spalovacím zařízení na spalování pevného městského odpadního materiálu, ve kterém bylo spalováno 300 tun za den, byly modelovány ve spalovacím tunelu za účelem zjištění přesného provedení dvoustupňového nastřikovacího postupu podle vynálezu k odstraňování oxidů dusíku NO_x . Provedení podle těchto testů zahrnovalo nastřikování popílku, který byl oddělen v elektrostatických odlučovačích zařízených za uvedeným spalovacím zařízením, za účelem zjištění účinku tohoto popílku na chemický proces probíhající při provádění tohoto postupu. Množství nastřikovaného popílku bylo v tomto příkladu asi 7 000 miligramů na normální $\text{m}^3 / \text{Nm}^3 /$.

Počáteční složení zpracovávaných plynů spalín před provedením nastřikování v zóně 34 /t. zn. zóně A / , která je zobrazena v prostoru parního kotle schematicky znázorněném na obr. 1, je v obvyklém provedení následující /uvedena jsou objemová procenta vztaženo na sušinu/ :

NO	125 ppm	HCl	840 ppm
NO ₂	5 ppm	SO ₂	60 ppm
NO _x	130 ppm	SO ₃	3 ppm
CO	30 ppm	HF	15 ppm
O ₂	12 %	popeloviny	7000 mg/Nm ³
CO ₂	10 %		

Obsah vodní páry v těchto plynných spalínách je obvykle 9 % objemových.

V nastřikovací zóně prvního stupně byl do příčně proudících zpracovávaných plynných spalin nastřikován vodný roztok močoviny nebo hydroxidu amonného, přičemž bylo použito zařízení /jako je například zařízení znázorněné a popsané výše v souvislosti s obr. 1, 2 a 3/ pro předběžné premísení nastřikované chemické látky a nosičového plynu, kterým je například vzduch nebo vodní pára. Jak je zobrazeno na obr. 1 bylo při provádění postupu podle tohoto příkladu použito místo kompresoru 18 rotačního dmyhadla k dodání stlačeného vzduchu jako nosičového plynu do injekčních trysek prostřednictvím rozdělovacích trubek 16. Množství nosičového plynu je asi 6 % hmotnostních vzhledem k celkovému množství zpracovávaných plynných spalin, které jsou ke zpracovávání zaváděny ze spalovacího zařízení. Tyto nastřikované chemické látky

byly potom promíchány s nosičovým plynem ve vstřikovací trysce 20. Tato vstřikovací tryska 20 procházela stěnou 32 parního kotle, přičemž tato vstřikovací tryska obsahovala přívod 22 pro zavedení nosičového plynu, vstupní část 26 pro přívod chemické nastříkované látky, prostředek 38 pro vyjmutí trysky 30 pro nastříkání chemické látky, přičemž tato možnost vyjímání uvedené trysky umožňuje její údržbu, dále prostředky pro atomizování a/nebo dispergování a předběžné promísení chemické látky s nosičovým plynem /t. zn. nastříkovací tryska 30 pro vstřikování chemické látky/ uspořádané ve venturiho sekci 40 této trysky 20, která leží v protiproudé části tohoto systému vzhledem k výstupní části 24. Tato výstupní část 24 je uspořádána a zkonstruována tak, aby bylo dosaženo nastříkování předem promísených množství nosičového plynu a vstřikovaných chemických látek s vysoké rychlosti /t. zn. NH₃ prekurzoru a peroxylového iniciátoru/ do proudu zpracovávaných plynných spalin. Ve výhodném provedení tohoto postupu podle vynálezu, které je nejlépe patrné na obr. 4, pracuje nastříkovací tryska při zvukové nebo podzvukové rychlosti, přičemž k nastříkování jsou použity tangenciálně uspořádané injektory 42 umístěné v bočních stěnách za účelem vytvoření tangenciálního nasměrování nastříkovaného proudu, které urychluje rychlé promísení a vyvolává

vznik spirálového rozptylu nastříkované chemické látky do hlavní fáze proudu plyných spalin. Rovněž je možno pro daný účel použít konvergentně-divergentní trysky pro nastříkávání chemické látky při nadzvukových rychlostech nebo je možno vytvořit ve vnitřním prostoru vnitřní nastříkovací trubice se sadou trysek umístěných po celé průřezové ploše průtoku zpracovávaných plyných spalin, což se provádí v případě potřeby za účelem podpoření zlepšeného promíchávání nastříkované chemické směsi se zpracovávaným proudem plyných spalin a/nebo za účelem lepšího využití neboli vykrytí průtočného průřezu.

I přesto, že byle pro první stupeň tohoto dvouступňového nastříkovacího procesu podle uvedeného vynálezu uvedeno použití zředěného vodného roztoku močoviny, je možno podle jiného alternativního provedení použít vodný roztok hydroxidu amonného. Při použití tohoto roztoku hydroxidu amonného se okamžitě po zahřátí tohoto roztoku uvolňují páry NH_3 , které vyplňují prostor zpracovávání plyných spalin, zatímco uvolňování NH_2 v důsledku tepelného rozkladu močoviny /chemický vzorec NH_2/CO_2 -7 nenastává až do té doby, dokud dostatečné odpaření vody z nastříkovaných kapiček nszpůsobí přesycení a/nebo krystalizaci těchto kapiček^v. Z výše uvedeného je patrné, že zvětšováním zředění nebo velikosti kapiček

je možné do určité míry zpožďovat uvolňování NH_2 z roztoku močoviny do zpracovávaného proudu plyných spalin a tak zajistit intenzivnější promíchání těchto kapiček se zpracovávanými plynými spalinami a z toho vyplývající lepší využití neboli vykrytí průřezové plochy. Tato skutečnost může znamenat určitou výhodu ve srovnání s použitím roztoku hydroxidu amonného, což závisí na velikosti parního kotle, na požadavku odstranění oxidů dusíku NO_x ze zpracovávaných plynů, na stupni špatného rozdělení teploty a rychlosti, na umístění nastřikovacích trysek a na omezení týkající se doby zdržení.

Jak je patrné z grafu na obr. 5, dosáhne se při molárním poměru močoviny k oxidu dusnatému NO 1,4 konverze oxidu dusnatého NO na dusík 72 % z počáteční hodnoty 125 ppm oxidu dusnatého NO , což platí pro provedení při teplotě 910°C . Rovněž je z tohoto grafu na obr. 5 patrné, že množství zbytkového nezreagovaného amoniaku ve vypouštěném plynu je 35 ppm při molárním poměru močoviny a oxidu dusnatého 1,4. V grafu na obr. 6 je rovněž patrné, že při nastřikovací teplotě 960°C a při molárním poměru močoviny k oxidu dusnatému 1,4 se rovněž dosáhne odpovídající zvýšení emisí oxidu uhelnatého CO v množství 13 ppm. V tomto okamžiku je změna složení plyných spalin následující :

Zona <u>A</u> , obr. 1		Zona <u>B</u> , obr. 1	
Před nastřikováním v prvním stupni		Po nastřikování v prvním stupni	
NO	125 ppm		35 ppm
NO ₂	5 ppm		5 ppm
NO _x	130 ppm		40 ppm
CO	30 ppm		43 ppm
NH ₃	nula		35 ppm

V případě, že se teplota v prvním stupni nastřikovací zony 12 odchýlí od optimální úrovně, potom se účinnost odstraňování oxidů dusíku NO_x zhorší, pokud se nezahájí provedení korekčních opatření. Mezi tato korekční opatření je možno zařadit automatickou kontrolu místa nastřikování roztoku močoviny ve vnitřním prostoru parního kotle podle přiváděného signálu z teplotního čidla, a použití více než jednoho místa nastřikování tohoto roztoku, jak je to znázorněno na obr. 1. Dalším alternativním opatřením je současné nastřikování uhlovodíkového materiálu společně s NH₃ prekurzorovým materiálem za účelem snížení hodnoty optimální teploty. Tento účinek je znázorněn schematicky na obr. 7, z kterého je patrné, že bez současného nastřikování uhlovodíkového materiálu společně s roztokem

močoviny a jestliže teplota klesne pod úroveň optimální teploty, potom množství zbytkového nezreagovaného amoniaku ve vypouštěném plynu se značně zvýší a účinnost odstraňování oxidu dusnatého NO se značně zhorší. Tyto dva nepříznivé účinky je možno kompenzovat v případě teploty v rozsahu od 760 °C do 982 °C současným nastříkáním uhlovodíkového materiálu společně s roztokem močoviny. V případě, že limitujícím faktorem je emise oxidu uhelnatého CO, potom při současném nastříkání vodíku nebo peroxidu vodíku se rovněž dosáhne stejného účinku. Ve výhodném provedení podle tohoto příkladu se za účelem provedení současného nastříkání uhlovodíkového materiálu společně s močovinou předběžně promíčí vodný roztok močoviny s methanolem, přičemž množství methanolu v této směsi se automaticky kontroluje podle signálu přidávaného z teplotních čidel.

Při provádění postupu podle tohoto příkladu, jestliže se vezme v úvahu grafické znázornění na obr. 8, se při molárním poměru methanolu k oxidu dusnatému NO 0,5 na vstupu do druhého stupně v nastříkací zóně dosáhne konverze oxidu dusnatého NO na oxid dusičitý NO₂ 30 %, plus 5 %-ní konverze oxidu dusnatého NO na dusík, což se dosáhne při teplotě 720 °C a v přítomnosti 7000 miligramů na Nm³ popílků, odděleného z plynných spalín vystupujících ze spalovacího zařízení, a dále 25 ppm amoniaku. Je známo,

že popílek obsahuje nespálený uhlík, který jeví snahu poněkud ovlivňovat účinnost druhého stupně pokud se týče konverze oxidu dusnatého. Jak je patrné z obr. 8, v případě, že popílek není přítomen /nebo v případě, že je obsah uhlíku v popílku příliš malý/, potom při stejném molárním poměru methanolu k oxidu dusnatému /t. zn. při poměru asi 0,5/ se dosáhne asi 45 %-ní konverze oxidu dusnatého na oxid dusičitý NO_2 , plus 7 %-ní konverze oxidu dusnatého NO na dusík, čehož se dosáhne při teplotě 720°C a v přítomnosti 25 ppm amoniaku. Tento amoniak je přítomen ve druhém stupni v důsledku průniku zbytkového nezreagovaného amoniaku z prvního stupně.

Tento obsah zbytkového nezreagovaného amoniaku se sníží ve druhém stupni v této nastřikovací zóně, což je znázorněno v grafu na obr. 10, přičemž při provádění testů ve spalovacím tunelu, kdy bylo použito rovněž nastřikování popílku, bylo dosaženo 40 %-ního snížení tohoto množství ve druhém stupni této nastřikovací zony. Dále bylo pozorováno zvýšení emise oxidu uhelnatého CO na 28 ppm, což je zobrazeno v grafu na obr. 9, z kterého je patrné, že vlivem přítomnosti popílku došlo k významnému zvýšení emise oxidu uhelnatého CO , ve srovnání s testy ve kterých nebylo použito nastřikování popílku /nebo kde byl přítomen popílek s malým obsahem uhlíku/. V tomto

okamžiku provádění postupu podle tohoto příkladu je změna ve složení zpracovávaných plyných spalin, přičemž bylo použito molárního poměru močoviny k oxidu dusnatému v prvním stupni 1,4 a molárního poměru methanolu k oxidu dusnatému ve druhém stupni 0,5 , následující :

Zona <u>A</u> , obr. 1		Zona <u>B</u> , obr. 1	Zona C, obr. 1
Před prvním stupněm nastřikování		po prvním stupni nastřikování a před druhým stupněm nastřikování	Po druhém stupni nastřikování
NO	125 ppm	35 ppm	22 ppm
NO ₂	5 ppm	5 ppm	15 ppm
NO _x	130 ppm	40 ppm	37 ppm
CO	30 ppm	43 ppm	71 ppm
NH ₃	nula	35 ppm	21 ppm
		Molární poměr močovina NO = 1,4	Molární poměr methanol NO = 0,5
		Teplota = 990 °C	Teplota = 721 °C

Odstranění oxidů dusíku NO_x bylo v této fázi postupu 72 %. Při předpokladu, že se 80 % oxidu dusičitého NO_2 odstraní v dále zařazeném mokřém promývání nebo v rozprašovací sušárně, je celkový stupeň odstraňování oxidu dusíku NO_x 81 %, neboli z obsahu 130 ppm na 25 ppm. Tato úroveň odstranění oxidů dusíku NO_x je již srovnatelná se selektivními katalytickými procesy, při kterých je nutno použít katalyzátor, přičemž tato dosažená hodnota o mnoho převyšuje 69 %-ní odstranění oxidů dusíku NO_x /to znamená snížení obsahu těchto oxidů dusíku ze 130 ppm na 40 ppm/, kterého je možno dosáhnout při provádění selektivního nekatalytického procesu za podobných podmínek a při vysoké teplotě za použití jedno-
stupňové nastřikovací zony.

P ř í k l a d 2

Testy podle tohoto příkladu byly prováděny ve spalovacím tunelu opatřeném křemenným povlakem s vyhřívacím výkonem 0,5 MMBTU/h, přičemž průtočné množství zpracovávaných plyných spalin bylo asi 0,7 m³/minutu. S hlavním podílem spalovacího vzduchu byl do procesu přiváděn oxid dusnatý NO , amoniak byl nastřikován do procesu se vzduchem v hrdlové části tohoto spalovacího tunelu, a methanol byl nastřikován do procesu ve vzdálenosti 28 centimetrů od tohoto hrdla, přičemž bylo použito nosičového

plynu. Tyto testy byly provedeny při teplotě zpracováváných plyných spalin 650°C v místě nastřikování methanolu do procesu. Plyné zpracované spaliny byly analyzovány na výstupu ze spalovacího tunelu, přičemž bylo použito dvou vodou chlazených sond, kde jedna byla použita pro analýzu systému tvořenému spojitou plynovou fází a druhá byla použita pro amoniakový dávkovací systém. Doba zdržení plynu v tomto spalovacím tunelu byla asi jedna sekunda. Amoniak byl zjišťován tak, že produkty spalování byly vedeny kontaktozem, ve kterém byl obsažen zředěný roztok kyseliny sírové a tento roztok byl analyzován na obsah amoniaku pomocí ientově-specifické elektrody. Koncentrace amoniaku byla určována na základě průměru ze tří vzorků. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce č. 1 .

T a b u l k a č . 1

Testovací podmínky : Vyhřívací výkon : 0,5 MMBTU/h
Paliivo : zemní plyn
Spalovací systém : spalovací tunek opatřený křemenným povlakem
Teplota nastříkování : 650 °C
Molární poměr methanol/NO : 2,2

Výsledky	Koncentrace /ppm obj./				Snížení	
	NO	NO ₂	NO _x	NH ₃	NO _x /%/	Snížení NH ₃ /%/
1. Základní podmínky	294	5	299	0	n/a	n/a
2. Nastříkování pouze NH ₃	288	5	293	90	2 %	0 %
3. Nastříkování pouze methanolu	15	218	233	0	22 %	n/a
4. Vypočtené snížení obsahu NO _x /%/	2 % + /22 % x 98 %/ = 23,6 %					
5. Skutečné snížení obsahu NO _x za použití dvoustupňového nastříkování	15	197	212	41	29 %	54 %

Teplota 650°C je příliš nízká aby umožňovala dosažení snížení obsahu oxidu dusnatého redukcí na dusík při současném nastřikování amoniaku v nějakém přijatelném měřítku, přičemž ve skutečnosti bylo dosaženo snížení obsahu oxidu uhelnatého redukcí na dusík asi 2 % . Při provádění Jonesova procesu s nastřikováním pouze methanolu bylo dosaženo 22 %-ního snížení obsahu oxidu dusnatého NO redukcí na dusík. Jestliže se tyto dva nezávislé výsledky sečtou je možno předpokládat , že při kombinovaném dvoustupňovém postupu navrženém podle základních principů podle uvedeného vynálezu se dosáhne asi 23,6 %-ního snížení obsahu oxidu dusnatého NO redukcí na dusík. Ve skutečnosti bylo ovšem dosaženo 29 %-ního snížení obsahu oxidu dusnatého redukcí na dusík, což překonává všechny předpoklady při provádění postupu při uvedené teplotě 650°C . Podle dosavadního stavu techniky není znám žádný postup s nastřikováním uvedených chemických látek do prostoru kotle, při kterém by bylo možno dosáhnout snížení obsahu oxidu dusnatého NO redukcí na dusík při takto nízkých melárních poměrech nebo při tak nízké teplotě. Kromě toho je třeba poznamenat, že bylo současně zaznamenáno snížení obsahu amoniaku o 54 % . Během provádění tohoto dvoustupňového nastřikovacího postupu bylo přivádění oxidu dusnatého zastaveno, přičemž stupeň snížení obsahu amoniaku poklesl z 54 % na pouze 10 % . Přítomnost oxidu dusičitého se jeví jako důležitá pro dosahování uvedených vysokých hodnot snížení obsahu zbytkového nezreagovaného amoniaku.

P ř í k l a d 3

Podle tohoto příkladu byly provedeny další testy, které byly prováděny v parním kotli vytápěném naftou s vyhřívacím výkonem 10 MMBTU/h. Tato nafta obsahovala 1,2 % síry, přičemž byla spalována pomocí spalovacího hořáku s atomizační parou. Vodný roztok močoviny byl nastříkován do horní části spalovacího zařízení při teplotě asi 843 °C . Methanol byl nastříkovan stejným způsobem jako je to zobrazeno na obr. 1 mezi přilehlými kotleвыми trubkami v oblasti, kde teplota příčně proudících zpracovávaných spalin dosahovala 638 °C . Molární poměr močoviny k oxidům dusíku byl asi 0,3 a molární poměr methanolu k oxidům dusíku NO_x byl asi 1,7 . Plynne spaliny byly analyzovány na výstupu z kotle, přičemž bylo použito kontaktoru s ledem a kontinuálního chemiluminiscenčního NO-NO_x analyzáru. Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 2 .

T a b u l k a č. 2

Testovací podmínky : Vyhřívací výkon : 10 mmBTU/h
 Palivo : nafta
 Spalovací systém : parní kotel a spalovací hořák s atomizační parou
 Teplota nastřikování : 638 °C
 Molární poměr methanol/NO = 1,7
 Molární poměr močovina/NO : 0,3

Výsledky	Koncentrace /ppm obj./			Snížení obsahu NO _x /%
	NO	NO ₂	NO _x	
1. Základní podmínky	270	10	280	n/a
2. Nastřikování pouze močoviny	235	10	245	13 %
3. Nastřikování pouze methanolu	70	151	221	21 %
4. Vypočtené snížení obsahu NO _x %/	13 % + /21 % x 87 %/ = 30 %			
5. Skutečné snížení obsahu NO _x za použití dvoustupňového nastřikování	55	135	190	32 %

I přesto, že výše uvedená teplota 843°C je stále ještě dosti nízká pro provádění selektivních nekatalytických redukčních procesů k odstraňování oxidů dusíku z odpadních plyných spalin, a i přesto, že nastřikovací systém pro vstřikování močoviny do uvedeného procesu poskytoval pouze špatné průřezové využití neboli vykrytí proudu zpracovávaných plyných spalin, bylo dosaženo v prvním stupni nastřikovací zony, kdy byla nastřikována pouze močovina, 13 %-ního snížení obsahu oxidů dusnatého, který byl redukován na dusík. Při nastřikování pouze methanolu v druhém stupni nastřikovací zony bylo dosaženo 21 %-ního snížení obsahu oxidu dusnatého NO , který byl redukován na dusík. Očekávané celkové snížení obsahu oxidů dusíku NO_x redukcí na dusík ve vypouštěných plynech, jestliže se použije teoretického výpočtu, odpovídá 30 %. Skutečné procentuální snížení obsahu oxidů dusíku NO_x redukcí na dusík při použití uvedeného dvoustupňového nastřikovacího postupu podle uvedeného vynálezu bylo ovšem 32 %. Toto uvedené 32 %-ní snížení obsahu oxidu dusnatého NO konverzí na dusík bylo dosaženo při teplotě 638°C , což vynikajícím způsobem snižuje nejnižší teplotní hranici pro selektivní nekatalytické redukční procesy odpovídající teplotě 704°C , která byla zjištěna podle dosavadního stavu techniky. Znovu je třeba poznamenat, že podle dosavadního stavu techniky není znám žádný podobný nastřikovací proces

pro odstraňování oxidů dusíku používaný u parních kotlů, při kterém by bylo dosaženo 32 %-ní snížení obsahu oxidu dusnatého NO na dusík při teplotách tak nízkých jako je 638 °C .

Výše uvedený popis výhodných provedení odstraňování oxidů dusíku NO_x z plyných spalin byly uvedeny pouze z ilustrativních důvodů. Vzhledem k tomu, že při provádění tohoto procesu je možno provést různé úpravy je zřejmé, že tento vynález není omezen na uvedená popsání konkrétní provedení. Rozsah vynálezu je dán dále uvedenou definicí předmětu vynálezu.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

1. Způsob snižování obsahu oxidů dusíku NO_x ve vypouštěných plynných spalínách , v y z n a č u j í c í s e t í m , že zahrnuje následující stupně :

/a/ nastříkávání NH_3 prekurzorů do proudu zpracovávaných plynných spalín v první nastříkovací zóně, ve které je teplota zpracovávaných plynných spalín větší než asi 760°C , přičemž se oxid dusnatý NO redukuje na dusík N_2 , a

/b/ nastříkávání peroxylového iniciátoru do zpracovávaných plynných spalín ve druhé nastříkovací zóně, ve které je teplota zpracovávaných plynných spalín nižší než asi 760°C , přičemž se oxiduje zbytkový podíl oxidu dusnatého NO na oxid dusičitý NO_2 .

2. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje další stupeň, ve kterém se z proudu vystupujícího z druhé nastříkovací zony odstraňuje oxid dusičitý NO_2 vedením tohoto plynného proudu obsahujícího oxid dusičitý NO_2 mokrou promývačkou, která je umístěna za touto druhou nastříkovací zónou.

3. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í c í

s e t í m , že dále obsahuje stupeň, ve kterém se z plynného proudu vystupujícího z druhé nastřikovací zony odstraňuje oxid dusičitý NO_2 vedením tohoto proudu obsahujícího oxid dusičitý NO_2 do rozprašovací sušárny.

4. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í - c í s e t í m , že uvedené NH_i prekurzory jsou vybrány ze skupiny zahrnující amoniak, močovinu, kyselinu kyanurovou, biuret, triuret, emmelid nebo směsi těchto látek.

5. Způsob podle bodu 1 , v y z n a č u j í - c í s e t í m , že se v prvním stupni nastřikovací zony současně nastřikuje společně s NH_i prekurzory rovněž vodík, peroxid vodíku nebo uhlovodíky.

6. Způsob podle bodu 2 , v y z n a č u j í - c í s e t í m , že uvedený peroxylový iniciátor je vybrán ze skupiny zahrnující propan, benzen, ethan, ethylen, n-butan, n-oktan, methan, vodík, methanol, isobutan, pentan, acetylen, methylalkohol, ethylalkohol, aceton, ledovou kyselinu octovou, ethylether, propylalkohol, nitrobenzylalkohol, methylethylketon, propylen, toluen, formaldehyd, kafr, ether a glykol, nebo směsi

těchto uvedených látek.

7. Selektivní nekatalytický redukční proces pro odstraňování oxidů dusíku NO_x z vypouštěných plyných spalin, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se v první sekci nastříkuje do proudu plyných spalin NH_3 prekurzory při relativně vyšší teplotě zpracovávaných plyných spalin, přičemž ve druhé sekci ve směru postupu zpracovávaných spalin se do tohoto proudu nastříkují komplexní NH_3 prekurzory při relativně nižší teplotě proudu zpracovávaných plyných spalin, přičemž optimální teplota v této druhé sekci ve směru postupu zpracovávaných spalin je asi o 97°C nižší než je teplota zpracovávaného proudu plyných spalin v první sekci ve směru postupu tohoto proudu.

8. Způsob podle bodu 7, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jednoduché NH_3 prekurzory nastříkují do zpracovávaného proudu plyných spalin v první sekci ve směru postupu tohoto proudu při teplotě plyných spalin v rozmezí od asi 954°C do asi 1038°C , přičemž komplexní NH_3 prekurzory se nastříkují do zpracovávaného proudu plyných spalin ve druhé sekci ve směru postupu tohoto proudu při teplotě plyných spalin v rozmezí od asi 843°C do asi 954°C .

9. Selektivní nekatalytický redukční způsob odstraňování oxidů dusíku NO_x z vypouštěných plyných spalin, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se směs jednoduchého a komplexního NH_3 prekurzorového materiálu nastříkuje do proudu zpracovávaných plyných spalin prostřednictvím jedné nebo více trysek umístěných v jedné nebo více úrovních, přičemž poměr uvedeného jednoduchého nebo komplexního NH_3 prekurzoru, který je přiváděn na dané úrovni je automaticky kontrolován na základě teploty nebo teplot zpracovávaného plyného proudu, signálu nebo signálů z analyzáru plyných spalin na zjišťování obsahu oxidu dusnatého NO , nebo na základě obou těchto kritérií.

10. Způsob podle bodu 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že uvedeným jednoduchým NH_3 prekurzorovým materiálem je vodný roztok hydroxidu amonného a komplexním NH_3 prekurzorovým materiálem je vodný roztok močoviny.

11. Způsob podle bodu 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že do proudu zpracovávaných plyných spalin se současně s NH_3 komplexním prekurzorovým materiálem nastříkuje společně vodík, peroxid vodíku, nebo

uhlovedíkový materiál v jedné nebo více úrovních pomocí vstřikovacích trysek.

12. Zařízení pro nastřikování buďto NH_3 prekurzorů nebo peroxylových iniciátorů smíchaných s nosičovým plynem do proudu zpracovávaných plynných spalin v parním kotli, v y z n a č u j í c í s e t í m, že toto zařízení obsahuje prostředky pro předběžné smíchávání NH_3 prekurzorů a peroxylových iniciátorů s nosičovým plynem, které jsou umístěny vně tohoto parního kotle.

13. Zařízení podle bodu 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs uvedených NH_3 prekurzorů nebo peroxylových iniciátorů a nosičového plynu se nastřikuje do příčně proudícího toku plynných spalin pomocí trysek umístěných ve stěnách parního kotle.

14. Zařízení podle bodu 12, v y z n a č u j í c í s e t í m, že směs uvedených NH_3 prekurzorů nebo peroxylových iniciátorů a nosičového plynu se nastřikuje do příčně proudícího toku plynných spalin pomocí uvnitř umístěných vstřikovacích trubic a trysek uspořádaných v mřížové konstrukci.

15. Zařízení podle bodu 13 , v y z n a č u -
j í c í s e t í m , že uvedené trysky umístěné ve
stěně jsou orientovány tangenciálně a vytváří tangenciál-
ní vír v proudu plyných spalin.

Zastupuje :

JUDr. Ing. Milan Hořejš

h