

Typen oksidit

Happamoituminen

Rehevöityminen

Kasvihuonekaasut

Alailmakehän otsonin muodostuminen



Tämä teos on lisensoitu Creative Commons Nimeä-EiKaupallinen-JaaSamoin 4.0 Kansainvälinen -lisenssillä.
Tarkastele lisenssiä osoitteessa <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Kaupallinen käyttö sallittu vain KiertotalousAMK-hankkeen 2018–2020 (OKM rahoituspäätös OKM/302/523/2017) partnereille.

NO_x

- Savukaasujen typpiyhdisteistä suurin osa on NO (80-90 %) ja vähän NO₂ (5-15 %)
 - Lisäksi muita typpiyhdisteitä
 - Lisäksi savukaasuissa on huomattavasti suurempi määrä harmitonta palamisilmasta peräisin olevaa N₂:ta
- Ilmassa NO hapettuu NO₂:ksi (useita tunteja)
- NO ja NO₂ niputetaan yleensä yhteen ja puhutaan NO_xeista
- Pitoisuudet lasketaan myös yhteen ja ilmoitetaan yleensä vastaavina NO₂-pitoisuuksina

Muita typpiyhdisteitä

- Ilokaasu N_2O pitkäikäinen, mutta sitä muodostuu palamisessa hyvin vähän
 - kasvihuonekaasu
- Ammoniakki NH_3 potentiaalisesti happamoittava
 - Myös rehevöittävä

Yhteistä rikin oksidien kanssa

- Happamoittavia
- Poistuvat ilmakehästä sateen myötä
 - Eivät kerry ilmakehään
- Muodostavat sekundäärihiukkasia (PM10, PM2,5)
- Päästömäärät suuria
 - Erityisesti energiantuotannosta

Erot rikistä

- Osallistuvat voimakkaasti fotokemiallisen savusumun ja alailmakehän otsonin syntyyn
- Liikenne on tärkeä typpipäästöjen lähde
- Typpipäästöjä tulee, vaikka polttoaineessa ei olisi yhtään typpeä
 - Kaiken polttoainetyypen poistaminen vähentäisi päästöjä 10-20 %
- Typpipäästöjen syntyyn voidaan vaikuttaa paljon palamisolosuhteita säätämällä
- Typenpoistolle ei löydy kipsin kaltaista helppoa lopputuotetta
 - Pysyvin lopputuote N_2
- Savukaasujen pääasiallinen typenoksidi NO on vähäliukoinen veteen, joten sen talteenotto pesurilla vaikeampaa

Typen oksidien murhe

- Typenoksidipäästöjen vähentäminen on teknisesti huomattavasti hankalampaa kuin rikkipäästöjen pienentäminen.
- Typen oksidien ja ammoniakin päästöt ilmaan Euroopassa korkeimmillaan 1980-luvun lopussa, mistä ne vähenivät vuoteen 2000 mennessä 25 ja 13 prosenttia.
 - Samaan aikaan rikkipäästöjen vähennys 80%

Typen oksidit vuosina 1980–2005

	1 000 t					
	1980	1985	1990	1995	2000	2005
Liikenne ja työkoneet yhteensä	168	175	185	155	127	98
Total mobile sources						
Tieliikenne	127	129	134	106	78	57
Muu liikenne ja työkoneet	41	45	50	49	49	40
Kiinteät lähteet	116	89	109	89	81	77
Energiantuotanto	77	38	60	44	37	36
Teollisuus ¹⁾	26	42	36	33	33	30
Muu ²⁾ – Non-industrial fuel consumption ²⁾	13	9	13	11	11	11
Muut lähteet			1.1	1.1	1.0	1.4
Yhteensä – Total	284	264	294	245	210	176

1) Sisältää myös teollisuuden voimalaitosten polttoaineiden käytön.

2) Sisältää mm. maatalous, kotitaloudet, palvelusektori yms.

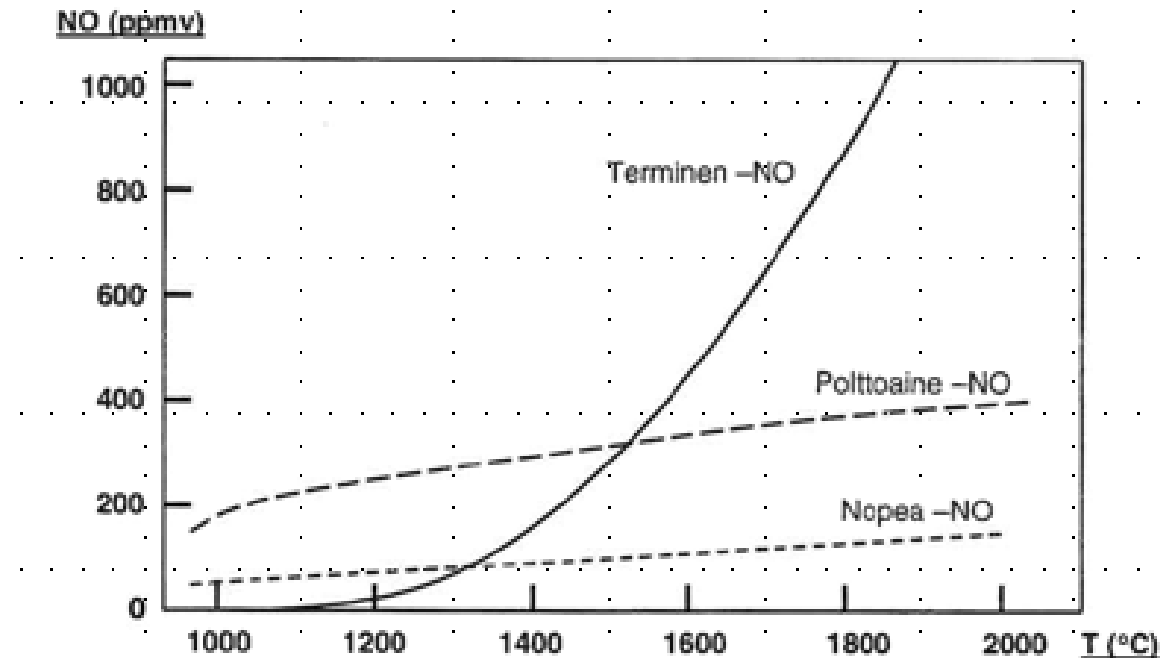
Lähde: Tilastokeskus

NOx vähentäminen

- Polttotekniikka
 - Yleisesti käytössä ja kehittyä jatkuvasti
- Typenpoistolaitteet
 - Otettu käyttöön, kun polttotekniikka ei riitä päästörajoihin pääsemiseen
 - Katalyyttinen pelkistys (SCR Selective Catalytic Reduction)
 - Ei-katalyyttinen pelkistys (SNCR Selective Non-Catalytic Reduction)

NOx muodostuminen

- Terminen NO
- Nopea NO
- Polttoaine NO



Terminen NO

- Palamisilman typen hapettuminen NO:ksi
- N_2 :ssa typpiatomien välillä vahva sidos
- Suora reaktio $N_2 + O_2$ liian hidas
- NO:n muodostuminen perustuu reaktioketjuun:
 - $N_2 + O \rightleftharpoons NO + N$ (R1)
 - $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ (R2)
 - Ali-ilmaisissa oloissa R2:n sijaan
 - $N + OH \rightleftharpoons NO + H$ (R3)

- R1 vaatii runsaasti energiaa
 - R1 on ketjussa rajoittava tekijä
- Alle 1400 °C lämpötiloissa NO:n muodostumisnopeus käytännössä olematon
 - Vapaita happiatomeja vähän
- Yli 1600 °C nopeus kiihtyy voimakkaasti

Terminen NO vähentäminen

- NO syntyä voidaan rajoittaa tehokkaasti:
 - Alentamalla huippulämpötiloja
 - Minimoimalla savukaasujen viiveaikaa korkeassa lämpötilassa
- Menetelmiä
 - Kierrätetään osa savukaasuista takaisin polttovyöhykkeeseen
 - Vähennetään polttoilman esilämmitystä
 - Järjestetään polttimen ilmanjako niin, että muodostuu pitkä ja hyvin säteilevä liekki

Nopea NO (Prompt NO)

- Muodostuu nopeasti hiilivetyjen läsnäollessa
- Liekkirintamassa syntyy hiilivetyradikaaleja
- Ne reagoivat N_2 :n kanssa \rightarrow syaanivety HCN
- Syaanivedyllä useita reaktioita, joista jotkut tuottavat NO:ta
- Reaktio riippuu vain vähän lämpötilasta
- Osuus NO-päästöistä poltossa n. 5%

Polttoaine-NO

- Polttoaineet sisältävät pieniä määriä typpeä (0,1 – 2 %)
- Polttoaineen tyyppi on reaktiivista ja hapettuu täysin NO:ksi
 - Polttoaineen pyrolysoituessa (kaasuuntuminen) muodostuu esim. HCN ja NH₃, jotka hapettuvat NO:ksi
 - Myös alhaisissa lämpötiloissa
- Reaktiot herkkiä stoikiometrialle
 - Ali-ilmaisissa oloissa syntyy enemmän N₂

Polttoaine-NO vähentäminen

- Järjestetään tulipesään palamisen yhteyteen paikallisia pelkistäviä alueita

Ilmavaiheistus

- Air staging
- Vain osa palamisilmasta syötetään liekin juureen
- Muodostuu ali-ilmainen alue, jossa suuri osa HCN:stä ja NH_3 :sta reagoi molekyylitypeksi (N_2)
- Loppu palamisilma syötetään myöhemmin, jolloin HCN ja NH_3 ei juuri jäljellä
- Low-NOx-poltin
 - Lisäksi lämpötila jää alhaisemmaksi ja terminen NOx vähenee myös
- Teho 10-50 %

NO hajoamismekanismit

- Pyritään pelkistämään muodostunut NO takaisin molekyylylitypeksi
- Jotkut polttoaineet tehokkaita pelkistimiä
 - Erityisesti maakaasu, mutta muutkin hiilivedyt
- Polttoainevaiheistus (fuel staging, reburning)

Polttoainevaiheistus

- Pääpalaminen
 - Primääripolttoaine poltetaan ilmaylimäärällä
- Vaiheistus
 - Sekundääripolttoainetta (esim. maakaasu) lisätään 10-20 % primääripa:n määrästä
 - Ali-ilmassa NO pelkistyy N_2 :ksi
 - Pelkistys tehokkainta korkeassa lämpötilassa
- Loppupalaminen
 - Lisätään ilmaa sekundääripolttoaineen loppuun polttamiseksi
 - Typen yhdisteet hapettuvat NO:ksi ja/tai N_2 :ksi
 - Matalassa lämpötilassa (<1000 °C) enemmän N_2
- NO-vähennys 30-70 %

Polttoainevaiheistuksen riskejä

- Palamattoman polttoaineen määrän kasvu
- Tulipesän seinämien likaantuminen
- Korroosio

- Ei yleensä sovellu arinapolttoon
 - Lämpötila
 - CO

Typenpoisto

- SNCR (tai SNR)
- SCR

SNCR

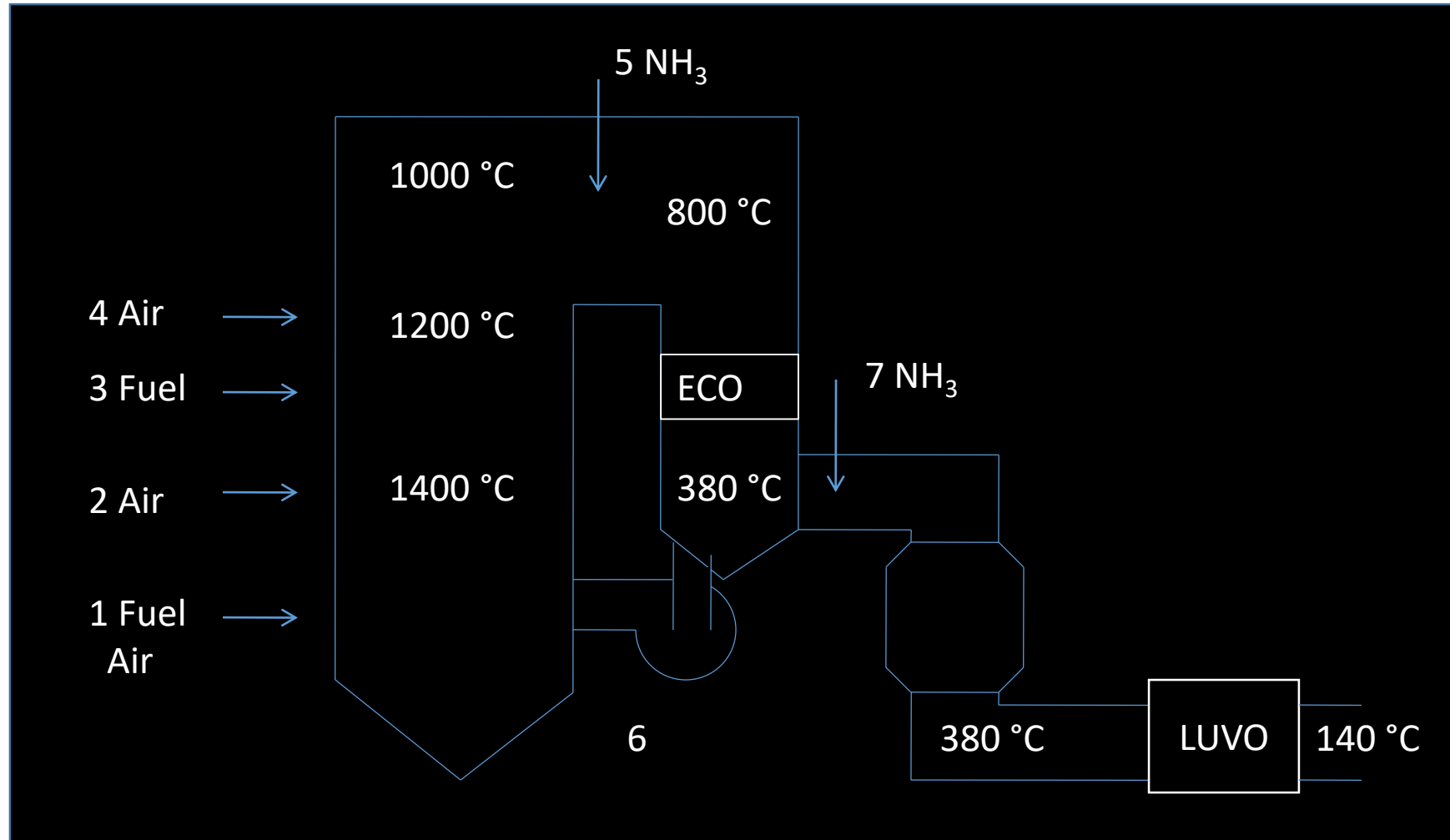
- Selective Non-Catalytic Reduction /Thermal DeNOx
- Ammoniakkia lisätään savukaasuihin tulipesän jälkeen noin 900 °C lämpötilassa
- Vaatii hapen läsnäolon ja riittävästi aikaa
- Toimii vain kapealla lämpötila-alueella 850-1000 °C
- Voi lisätä N₂O- ja CO-päästöjä

- $\text{NH}_3 (+\text{OH}_i + \text{O}) \rightarrow \text{NH}_i (+\text{NO}) \rightarrow \text{N}_2$
 - Ammoniakista syntyneet aminoradikaalit pelkistävät NO:n

SCR

- Selective Catalytic Reduction
- Ammoniakin käyttö pelkistimenä alemmissa lämpötiloissa vaatii katalyytin
- Reaktio tehokkaampi ja vaatii vähemmän ammoniakkia $\text{NH}_3/\text{NO} \approx 1,1$
- $4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$
- $2 \text{ NO}_2 + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$
- Katalyyttinä yleensä V_2O_5 tai WO_3
- Joskus myös SNCR + SCR

Yhteenveto



ECO = ekonomaiseri = syöttöveden esilämmitin (höyrystimeen menevän)

LUVVO = luftvorwärmer = palamisilman esilämmitin

	Nro kuvassa	Vaikutus	Teho %	Ongelmat	snt/ kWh	€/t
Pieni ilmaylimäärä	1,2	Kuuma-NO Pa-NO	10-30	Palamaton pa CO, CxHy		
Esilämmityksen vähennys	1,2	Kuuma-NO	10-30	Lämpöteho laskee		
Savukaasun kierrätys	6	Kuuma-NO	10-30	Tehon lasku		
Low-NOx –poltin	1	Kuuma-NO Pa-NO	30-55	Palamaton pa CO, CxHy korroosio likaantumien.	0,01- 0,6	60-360
Ilmavaiheistus	1,2	Kuuma-NO Pa-NO	20-30	”	0,01- 0,6	”
Pa-vaiheistus	1,3,4	Muod. NO	30-70	”	0,1-0,3	200- 1000
SNCR	5	Muod. NO	40-60	NH ₃ , N ₂ O	0,06- 0,35	500- 1500
SCR	7	Muod. NO	70-95	N ₂ O	0,3-0,6	800- 1500

