



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

ZPŮSOBY SNIŽOVÁNÍ EMISÍ OXIDŮ DUSÍKU

METHODS FOR THE REDUCTION OF NITROGEN OXIDES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Radek Šimeček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Bělohradský, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Student: Radek Šimeček
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: Ing. Petr Bělohradský, Ph.D.
Akademický rok: 2016/17

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č. 111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Způsoby snižování emisí oxidů dusíku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Průmyslové aplikace pro ohřev procesních látek (např. voda, ropa) nebo zpracování materiálů (kovových, nekovových) získávají potřebnou tepelnou energii prostřednictvím spalovacího procesu. Při každém spalovacím procesu vznikají kromě tepelné energie i škodlivé a nežádoucí emise. Jednou z kategorií emisí jsou oxidy dusíku, zkráceně označované jako NO_x. Jejich tvorbu lze potlačit celou řadou metod, z nichž jedna je založena na recirkulaci vzniklých spalin zpět do těla hořáku.

Předmětem bakalářské práce tedy je:

- Uvést faktory ovlivňující tvorbu NO_x, primární metody pro snížení tvorby NO_x, shrnout emisní limity.
- Popsat metodu recirkulace spalin, analyzovat její klady a zápory.
- Na praktickém příkladu provést bilanční výpočet spalování s užitím recirkulace spalin v simulačním software ChemCad.
- Vyhodnotit vliv teploty spalovacího vzduchu a recirkulačního poměru na teoretickou a adiabatickou teplotu spalin, a složení spalin.

Cíle bakalářské práce:

- Studium doporučených podkladů týkajících se problematiky a aspektů spalování a snižování tvorby NO_x.
- Zpracování základního přehledu problematiky snižování tvorby NO_x.
- Zpracování přehledu emisních limitů pro NO_x v České republice.
- Provedení jednoduchého bilančního výpočtu spalování s užitím recirkulace spalin v simulačním software ChemCad pro ilustraci vlivu teploty spalovacího vzduchu na charakteristické parametry spalovacího procesu.
- Závěrečná diskuze dosažených výsledků a poznatků.

Seznam literatury:

BAUKAL, Charles E., ed. Industrial Combustion Pollution and Control. CRC Press, 2003. 916 s. ISBN 978-0-8247-4694-0.

BALLESTER, Javier M. et al. Investigation of low-NOx strategies for natural gas combustion. Fuel. 1997, 76 (5), 435-446. ISSN 0016-2361.

RAFIDI, Nabil, BLASIAK, Włodzimierz. Heat transfer characteristics of HiTAC heating furnace using regenerative burners. Applied Thermal Engineering. 2006, 26, 2027-2034. ISSN 1359-4311.

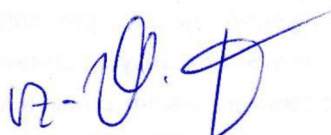
KIM, Ho Keun et al. NO reduction in 0.03–0.2 MW oxy-fuel combustor using flue gas recirculation technology. Proceedings of the Combustion Institute. 2007, 31, 3377-3384. ISSN 1540-7489.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2016/17.

V Brně, dne 25. 10. 2016



prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu



doc. Ing. Jaroslav Katoický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá metodami snižování emisí oxidů dusíku při průmyslovém spalování. V kapitole týkající se legislativy jsou shrnuty emisní limity pro stacionární zdroje znečišťování platné v České republice, dále jsou uvedeny legislativní prostředky ke snižování a monitorování hodnot emisí. Následuje přehled primárních a sekundárních metod pro omezení emisí NO_x, včetně uvedení výhod a nevýhod jednotlivých metod. Závěrem je v software ChemCAD provedena simulace, demonstrující vliv teploty spalovacího vzduchu a recirkulace spalin na parametry spalování.

Klíčová slova

Spalování, emise, znečištění ovzduší, oxidy dusíku, recirkulace

Abstract

This Bachelor's thesis deals with methods for the reduction of nitrogen oxides during industrial combustion. In the chapter relating to legislation are summed up the limits for stationary sources of pollution valid in the Czech Republic, further are stated the legislative tools for reducing and monitoring emissions. The next part contains an overview of primary and secondary methods for reducing NO_x emissions, including pros and cons of the methods. Finally, a simulation in software ChemCAD is carried out, demonstrating the influence of combustion air temperature and flue gas recirculation on parameters of combustion.

Keywords

Combustion, emissions, air pollution, nitrogen oxides, recirculation

Bibliografická citace

ŠIMEČEK, R. *Způsoby snižování emisí oxidů dusíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Bělohradský, Ph.D.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Petra Bělohradského, Ph.D. na základě literatury a pramenů uvedených v seznamu, a že jsem všechny použité zdroje úplně a správně citoval.

V Brně dne 10. 5. 2017

.....

Radek Šimeček

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Bělohradskému, Ph.D. za jeho ochotu a cenné rady v průběhu vypracování této práce, v neposlední řadě patří poděkování také mé rodině za podporu během celého studia.

Obsah

1	Úvod	10
2	Oxidy dusíku	11
2.1	Oxid dusný	11
2.2	Oxid dusnatý	12
2.2.1	Termický NO	12
2.2.2	Promptní NO	13
2.2.3	Palivový NO	13
2.3	Oxid dusičitý	13
3	Legislativa.....	14
3.1	Emisní limity	15
3.1.1	Zdroje s příkonem 50 MW a vyšším	15
3.1.2	Zdroje s příkonem vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW	17
3.1.3	Zdroje s příkonem 0,3 MW a nižším	19
3.1.4	Zdroje tepelně zpracovávající odpad	19
3.2	Přechodné režimy	20
3.2.1	Přechodný národní plán	20
3.2.2	Zdroje s omezenou životností	21
3.2.3	Zdroje dodávající teplo do soustavy zásobování tepelnou energií	21
3.3	Národní program snižování emisí České republiky	21
3.3.1	Emisní stropy	21
3.3.2	Národní emisní projekce	22
3.4	Integrovaný registr znečišťování životního prostředí	22
3.5	Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší	23
4	Metody snižování emisí NO_x	24
4.1	Primární metody	25
4.1.1	Stupňovité spalování	25
4.1.2	Recirkulace spalin	28
4.1.3	Nástřik vody / vodní páry	32
4.1.4	Dry Low NO _x	33
4.1.5	Bezplamenné spalování	34
4.2	Sekundární metody	36
4.2.1	Selektivní katalytická redukce	36
4.2.2	Selektivní nekatalytická redukce	38

5	Simulační výpočet	39
5.1	Zadání	39
5.2	Provedení simulace	40
5.3	Výsledky	41
6	Závěr	43
	Seznam použitých zkratk	44
	Seznam použitých chemických vzorců	44
	Seznam obrázků.....	45
	Seznam tabulek	46
	Literatura	47

1 Úvod

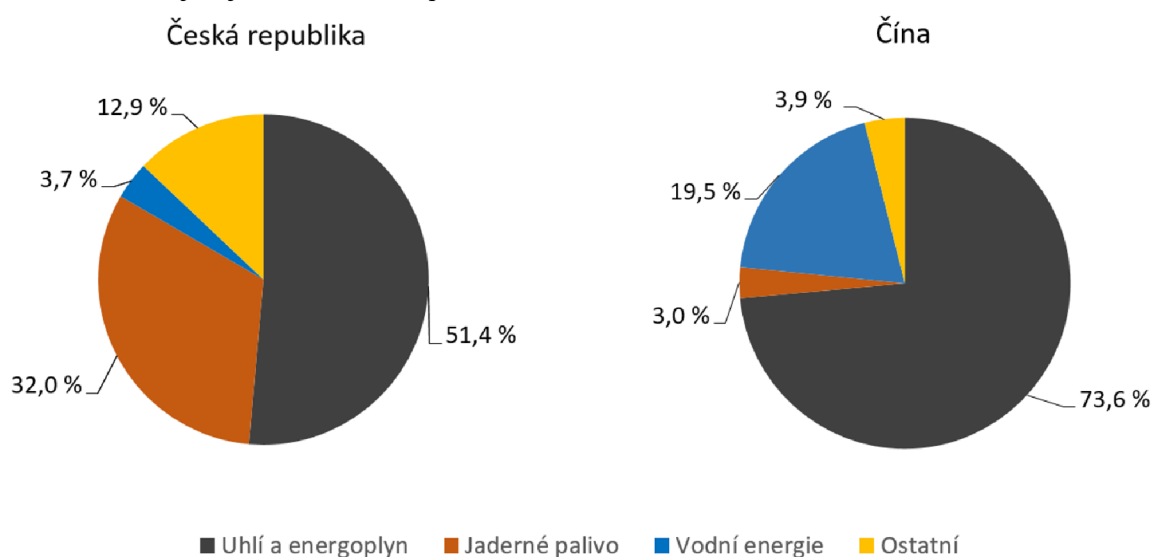
Otázka snižování emisí znečišťujících látek do ovzduší je v současnosti velmi aktuálním tématem, neboť znečištěné ovzduší má nepříznivý vliv na lidské zdraví (viz kapitola 2), ale nezdědka je příčinou i dalších negativních společenských jevů, jako například stěhování obyvatel z inkriminovaných regionů [1]. V současné době je tedy velkou výzvou nalezení způsobů, jak minimalizovat dopady průmyslové výroby na životní prostředí.

Spalování paliv hraje nezastupitelnou roli v energetice, značného významu nabývá také v mnoha dalších odvětvích při výrobě tepla, například v metalurgii nebo při ohřevu různých procesních látek. Během spalování však vznikají emise, které vedou ke znečišťování a poškozování životního prostředí.

Fosilní paliva jsou tvořena uhlovodíky. Při dokonalém spalování uhlovodíků vzniká pouze oxid uhličitý a vodní pára, což je však ideální stav, kterému se lze při reálném spalování pouze přiblížit. Nicméně i emise oxidu uhličitého představují závažný problém, jedná se totiž o plyn podílející se na skleníkovém efektu. V případě nedostatku kyslíku pak při hoření vzniká oxid uhelnatý. Zplodiny mohou rovněž obsahovat i nespálené palivo. Přítomnost nečistot v palivu způsobuje při hoření vznik dalších sloučenin, např. síra obsažená v uhlí se spalováním přemění na oxidy síry. Dalšími nežádoucími produkty spalování jsou například oxidy dusíku (NO_x), těkavé organické látky (VOC) a pevné částice (PM).

Problematické vzniku oxidů dusíku při průmyslovém spalování se věnuje kapitola 2. Významnou měrou se na znečišťování atmosféry oxidy dusíku podílejí také mobilní zdroje, zejména pak dopravní sektor. Tyto zdroje však nejsou předmětem zájmu této práce, a proto dále nebudou podrobněji analyzovány.

Naléhavost řešení otázky redukce emisí nabývá na důležitosti zejména v zemích s rychle se rozvíjícím industriálním sektorem, neboť zde ne vždy bývají ekologické aspekty spalování v dostatečné míře zohledňovány. Příkladem mohou být například asijské země jako Čína a Indie, avšak i zde se v posledních letech objevují snahy o redukcí škodlivých emisí a o nahrazení konvenčního spalování obnovitelnými zdroji energie pro výrobu elektřiny [2]. Jak vyplývá z Obr. 1, převažujícím zdrojem pro výrobu elektrické energie je v současné době uhlí, a to v Číně, stejně jako v České republice.



Obr. 1: Porovnání podílů jednotlivých zdrojů energie na výrobě elektřiny v České republice a v Čínské lidové republice v roce 2015, podle [3] a [4]

Mezi cíle této bakalářské práce patří popsání chemických mechanismů vedoucích ke vzniku oxidů dusíku a shrnutí legislativních opatření omezujících emise NO_x v České republice. Dalším cílem je zpracování přehledu metod využívaných v praxi pro snižování těchto emisí při průmyslovém spalování a porovnání jejich vhodnosti a účinnosti pro různá paliva a technologické podmínky se zaměřením na metodu recirkulace spalin. V části týkající se simulačního výpočtu je na jednoduchém příkladu spalování methanu demonstrován vliv této metody na parametry spalování.

2 Oxidy dusíku

Atmosféra planety Země obsahuje přibližně 78 obj. % dusíku ve formě dvouatomových molekul. Při spalování paliv dochází k oxidaci atmosférického dusíku za vzniku jeho oxidů. Tyto oxidy však mohou vznikat i z dusíku vázaného v palivu [5]. Dusík v oxidech nabývá oxidačního čísla od +I do +V, vzestupně podle oxidačního čísla se jedná o následující oxidy [6]:

- oxid dusný N_2O
- oxid dusnatý NO
- oxid dusitý N_2O_3
- oxid dusičitý NO_2 a jeho dimer N_2O_4
- oxid dusičný N_2O_5

Při spalování dochází ke vzniku řady vedlejších a nežádoucích produktů, z oxidů dusíku je nejvýznamnější vznikající oxid dusnatý (cca 95 %) [7], který se následně oxiduje na oxid dusičitý. Pro směs těchto dvou oxidů se používá společné označení NO_x . V přírodě se vyskytující NO_x jsou částečně přirozeného původu (např. uvolněné z půdy nebo vzniklé oxidací vzdušného dusíku při úderu blesku) a částečně umělého původu (vzniklé antropogenní činností). Přítomnost NO_x společně s oxidy síry v atmosféře vede ke vzniku kyselých dešťů, které poškozují živé rostliny a půdu.

V literatuře, např. [5], se uvádí také označení NO_y , které zahrnuje látky vznikající v atmosféře reakcemi NO_x , příkladem mohou být HNO_2 , HNO_3 , N_2O_5 a NO_3^* .

Tato práce se zabývá snižováním emisí NO_x , ostatní oxidy dusíku nejsou z hlediska spalování významné [5]. V kapitole 2.1 je však podrobněji popsán i oxid dusný, a to z důvodu jeho značného vlivu na životní prostředí.

2.1 Oxid dusný

Oxid dusný N_2O je za normálních podmínek¹ bezbarvý a nehořlavý plyn, mírně nasládlé vůně. Je také známý pod triviálními názvy „azoxid“ či „rajský plyn“, neboť při nízkých dávkách vede jeho vdechování k radostné náladě. Jedná se též o slabé celkové anestetikum, ve větších dávkách se využívá ve zdravotnictví pro dosažení narkózy. V potravinářském průmyslu se uplatňuje jako hnací plyn např. u šlehaček nebo jako inertní atmosféra v sáčkách s chipsy. Dále je N_2O využíván jako okysličovadlo paliva v raketových nebo závodních spalovacích motorech [8].

V přírodě je produkován denitrifikačními bakteriemi v půdě. Mezi jeho antropogenní zdroje patří např. průmyslová výroba kyseliny adipové², hlavním zdrojem N_2O je však používání dusíkatých hnojiv v zemědělství [8].

¹ Jako normální podmínky se uvažuje teplota 273,15 K a tlak 101,325 kPa.

² Kyselina adipová je jednou z výchozích látek používaných při výrobě nylonu.

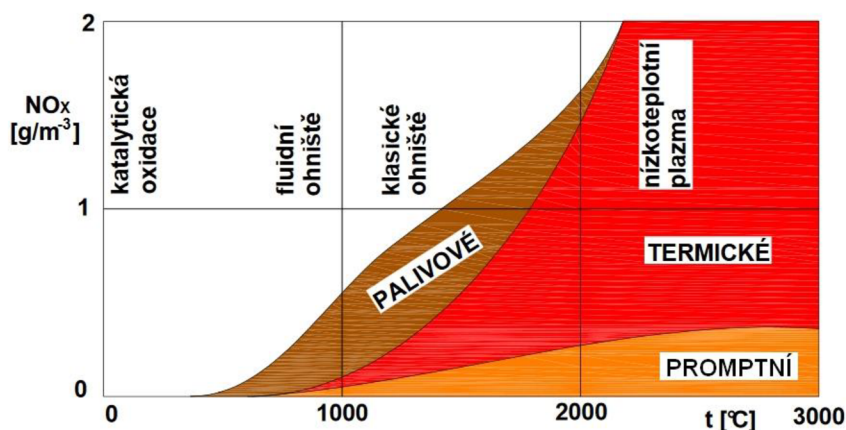
Při dlouhodobé expozici může u lidí způsobit nervové poškození, poruchy učení a paměti, podezřelý je také z možného narušení vývoje lidského plodu [9]. Jeho koncentrace v atmosféře však oproti ostatním oxidům dusíku nepředstavuje téměř žádné zdravotní riziko [8].

Mnohem závažnější dopad oxidu dusnatého na životní prostředí však spočívá v tom, že se jedná o skleníkový plyn, neboť jeho molekuly mají schopnost pohlcovat infračervené záření ze zemského povrchu, čímž se podílí na vzniku tzv. skleníkového efektu. Jak však již bylo uvedeno výše, při průmyslovém spalování jsou koncentrace vznikajícího N_2O natolik nízké, že jej při řešení otázky snižování emisí není třeba uvažovat [5].

2.2 Oxid dusnatý

Oxid dusnatý NO je za normálních podmínek bezbarvý plyn bez zápachu. Při vdechování je toxický, uvnitř lidského organismu má nicméně NO značný význam. Mezi jeho funkce patří například relaxace hladké svaloviny. Dále se také způsobuje rozšiřování cév a slouží jako signální látka v kardiovaskulárním a nervovém systému, což má vliv na obranyschopnost organismu a na mnoho dalších biologických funkcí [10].

Existují tři mechanismy vzniku NO: termický, promptní a palivový. Jejich závislost na teplotě spalování je znázorněna na Obr. 2.



Obr. 2: Vznik oxidů dusíku v závislosti na teplotě [11]

2.2.1 Termický NO

Vznik termického NO probíhá zejména při teplotách vyšších než 1100 °C [12] a je popsán mechanismem, jenž byl objeven J. B. Zeldovičem³ [13]. Dvě základní reakce jsou [5]:



Tyto rovnice jsou dominantní v podmínkách chudých na palivo. Vysoká teplota je potřebná zejména k překonání vysoké aktivační energie nutné pro rozštěpení trojné vazby uvnitř molekuly dusíku. Ve směsích bohatých na palivo se vyskytuje vyšší koncentrace hydroxylových radikálů OH^\bullet , jimiž jsou oxidovány radikály dusíku N^\bullet . Tím lze mechanismus rozšířit o další rovnici (2.3), která společně s dvěma předchozími rovnicemi tvoří tzv. rozšířený Zeldovičův mechanismus [5]:



³ Jakov Borisovič Zeldovič (1914 - 1987), sovětský fyzik a astronom běloruského původu

Množství vznikajícího termického NO roste s teplotou spalování, toto množství lze predikovat s využitím rovnice (2.4) [5]:

$$[\text{NO}] = K_1 e^{-K_2/T} [\text{N}_2][\text{O}_2]^{1/2} t \quad (2.4)$$

kde T je termodynamická teplota [K], t je reakční doba [s], dále [NO], [N₂], [O₂] jsou molární koncentrace daných látek [mol·m⁻³], K_1 [m³·mol⁻¹·s⁻¹] a K_2 [K] jsou konstanty⁴. Z této rovnice vyplývá, že množství termického NO lze redukovat snížením teploty spalování, snížením doby setrvání v pásmu nejvyšších teplot a snížením koncentrací kyslíku a dusíku v prostředí.

2.2.2 Promptní NO

Jak již název napovídá, promptní NO vzniká při velmi rychlé reakci mezi dusíkem, kyslíkem a uhlovodíkovými radikály zejména v oblastech plamene bohatých na palivo. Tento mechanismus jako první popsal v roce 1971 C. P. Fenimore [15], podle nějž se také nazývá. Ve skutečnosti se jedná o složitý děj skládající se ze stovek reakcí [12], zjednodušeně jej lze zapsat pomocí následujících rovnic [5]:



Vznik promptního NO je významný, jak již bylo uvedeno, zejména při spalování v podmínkách s velkým přebytkem paliva. Tyto podmínky se však v technické praxi příliš často nevyskytují, z tohoto důvodu je vznik promptního NO mnohem méně významný v porovnání s termickým NO, zvláště s rostoucí teplotou spalování [12].

2.2.3 Palivový NO

Ke vzniku palivového NO dochází v důsledku oxidace sloučenin dusíku obsažených v palivu. Jeho podíl je tedy nejvyšší při spalování paliv s vysokým obsahem vázaného dusíku, konkrétně se jedná o paliva jako uhlí, mazut, těžké oleje atd. U těchto paliv převládá vznik palivového NO nad ostatními mechanismy (podle [5] se jedná o 50 až 95 %), neboť je v nich často dusík vázán jednoduchými vazbami N-C a N-H, které jsou slabší než trojné vazby v molekulách dusíku štěpené při vzniku termického NO. Naopak při spalování plyných paliv jako např. zemní plyn nebo propan-butan se tento mechanismus vzniku NO takřka vůbec neuplatňuje [12]. Vznik palivového NO je v porovnání s termickým NO mnohem méně citlivý na teplotu [5].

Vznik palivového NO popsal de Soete [16], literatura [5] uvádí rovnice (2.8) a (2.9). V prostředí bohatém na palivo je hlavním produktem reakce NO s uhlovodíkovými radikály kyanovodík, který může být dále přeměněn na NO a N₂.



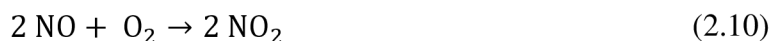
2.3 Oxid dusičitý

Oxid dusičitý NO₂ je za pokojové teploty červenohnědý plyn štiplavého zápachu. Vyskytuje se ve vzájemné rovnováze se svým dimerem N₂O₄, který je bezbarvý a jehož podíl klesá s rostoucí teplotou. V pevném skupenství je proto oxid dusičitý bezbarvý, neboť je přítomna

⁴ Pro teploty 1400 až 4000 K uvádí literatura [14] následující hodnotu konstant: $K_1 = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $K_2 = 38\,370 \text{ K}$.

téměř výhradně jeho dimerní forma, s rostoucí teplotou se zvyšuje koncentrace monomeru a dochází k postupné změně barvy na hnědou [6]. Při vdechování je vysoce toxický, dráždí dýchací ústrojí, dlouhodobé vdechování může vést k otoku plic, dále způsobuje také podráždění očí [17].

V horkých spalínách částečně vzniká NO₂ oxidací NO atmosférickým kyslíkem podle rov. (2.10), ve volné atmosféře však jednoznačně převažuje oxidace NO ozonem (2.11) [18]:



Při teplotách nad 680 °C začíná probíhat reakce podle rov. (2.10) v opačném směru, dochází tedy k postupnému rozkladu oxidu dusičitého zpět na oxid dusnatý a kyslík [6]. Působení slunečního svítu na NO₂ zapříčiňuje jeho rozklad podle rov. (2.12) [18], kde h je Planckova konstanta⁵ a ν je frekvence světla [Hz] při vlnové délce nižší než 420 nm. Tím je způsobeno, že NO₂ se podílí společně s kyslíkem a těkavými organickými látkami na tvorbě přízemního ozonu a vzniku tzv. fotochemického smogu, též označovaného jako oxidační nebo losangeleský smog [12], [17].



Přítomnost oxidu dusnatého v atmosféře (společně s oxidy síry) také vede ke vzniku kyselých dešťů, jež poškozují vegetaci a způsobují korozi kovových předmětů, např. ocelových mostních konstrukcí. Oxid dusnatý totiž reaguje s hydroxylovým radikálem za vzniku kyseliny dusičné:



3 Legislativa

V souvislosti se vstupem České republiky do Evropské unie v roce 2004 bylo nutné zahájit plnění směrnic EU týkajících se ochrany ovzduší a jejich zpracování do české legislativy. Základními prameny v oblasti omezování emisí jsou v současnosti zejména následující směrnice Evropského Parlamentu a Rady: 2001/81/ES o národních emisních stropích pro některé znečišťující látky, 2008/50/ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu a 2010/75/EU o průmyslových emisích. Tyto normy EU zpracovává zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, který vstoupil v účinnost 1. září 2012 a nahradil tak zákon č. 86/2002 Sb.

Oproti nahrazenému zákonu č. 86/2002 dochází v zákoně č. 201/2012 v souladu s evropskou legislativou ke zpřísnění emisních limitů pro látky znečišťující ovzduší. Další významnou změnou je, že zákon č. 201/2012 upouští od rozdělení stacionárních zdrojů znečištění podle velikosti na zvláště velké, velké, střední a malé zdroje. Namísto toho dělí stacionární zdroje podle velikosti a charakteru činnosti na zdroje vyjmenované (tj. uvedené v příloze č. 2 tohoto zákona) a zdroje nevyjmenované (tj. neuvedené v příloze č. 2 tohoto zákona). Příloha č. 2 uvádí formou tabulky seznam tzv. vyjmenovaných stacionárních zdrojů a určuje ve třech sloupcích požadavky kladené na tyto jednotlivé zdroje, přičemž u každého zdroje jsou požadavky vyznačeny zakřížkováním v příslušných sloupcích:

- Sloupec A – je vyžadována rozptylová studie podle § 11 odst. 9
- Sloupec B – jsou vyžadována kompenzační opatření podle § 11 odst. 5
- Sloupec C – je vyžadován provozní řád jako součást povolení provozu podle § 11 odst. 2 písm. d)

⁵ Planckova konstanta $h \approx 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s

Stacionární zdroj je definován jako „ucelená technicky dále nedělitelná stacionární technická jednotka nebo činnost, která znečišťuje nebo by mohla znečišťovat, nejde-li o stacionární technickou jednotku používanou pouze k výzkumu, vývoji nebo zkoušení nových výrobků a procesů“, čímž je oproti zákonu č. 86/2002 Sb. zdůrazněna nedělitelnost technické jednotky.

3.1 Emisní limity

Emisním limitem se podle § 2 písm. i) zákona č. 201/2012 Sb. rozumí „nejvýše přípustné množství znečišťující látky nebo skupiny znečišťujících látek vnášené do ovzduší ze stacionárního zdroje“. Podle § 4 odst. 2 tohoto zákona se rozdělují emisní limity na obecné a specifické. Obecné emisní limity jsou stanoveny pro jednotlivé znečišťující látky, kdežto specifické emisní limity jsou stanoveny buď pro jednotlivé typy stacionárních zdrojů, nebo je může stanovit krajský úřad v povolení provozu podle § 11 odst. 2 písm. d) pro konkrétní stacionární zdroj. Podle § 4 odst. 3 tohoto zákona „nesmí být specifický limit stanovený v povolení provozu stejný nebo vyšší než specifický limit“, čímž může krajský úřad zpřísnit emisní limity pro konkrétní zdroj znečištění např. v závislosti na kvalitě ovzduší v dané lokalitě. Stejný odstavec také určuje použití specifických emisních limitů: „Pokud je pro stacionární zdroj stanoven jeden nebo více specifických emisních limitů, nevztahují se na něj obecné emisní limity“. Obecnými emisními limity se tedy řídí pouze ty zdroje, které nemají předepsány žádné specifické limity.

Konkrétní hodnoty obecných a specifických emisních limitů stanovuje vyhláška 415/2012 Sb. Zde uvedené limity se nevztahují na požární čerpadla a záložní zdroje energie provozované méně než 300 provozních hodin ročně.

Obecný emisní limit, jenž platí pro stacionární zdroje bez stanoveného specifického limitu, má podle přílohy č. 9 vyhlášky 415/2012 Sb. pro oxidy dusíku vyjádřené jako NO_2 stanovenou hodnotu $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pro hmotnostní tok vyšší než $10\,000 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$. Tato hodnota se vztahuje k tlaku $101,325 \text{ kPa}$ a teplotě $273,15 \text{ K}$ ve vlhkém plynu.

Pokud spalovací stacionární zdroj spaluje více druhů paliv, potom se podle části III vyhlášky 415/2012 Sb. postupuje následovně: Nejprve se určí specifický limit pro každou znečišťující látku pro každé palivo podle tepelného příkonu tohoto zdroje. Poté se jednotlivé hodnoty limitů vynásobí tepelným příkonem daného paliva a tento součin se vydělí součtem tepelných příkonů dodaných všemi palivy, čímž vlastně získáme vážené hodnoty specifických emisních limitů podle paliv. Závěrem se provede součet těchto vážených hodnot pro jednotlivá paliva a získáme tak specifické emisní limity daného zdroje pro jednotlivé znečišťující látky.

V následujících kapitolách jsou kromě limitních hodnot NO_x uvedeny taktéž limity pro CO, neboť množství emisí oxidu uhelnatého je významným parametrem, který při provozu spalovacího zařízení indikuje, nakolik je spalování dokonalé.

3.1.1 Zdroje s příkonem 50 MW a vyšším

Pro spalovací stacionární zdroje s tepelným příkonem 50 MW a vyšším stanovuje vyhláška 415/2012 Sb. v části I přílohy 2 specifické emisní limity pro SO_2 , NO_x , TZL a CO. Hodnoty těchto limitů závisí na datu, kdy byla podána kompletní žádost o první povolení k provozu a na datu uvedení do provozu. V Tab. 1 a 2 jsou hodnoty těchto specifických limitů uvedeny pro NO_x a CO.

Tab. 1: Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu, nebo obdobné povolení podle dřívějších právních předpisů, před 7. 1. 2013 a byly uvedeny do provozu nejpozději 7. 1. 2014 [19]

Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]						
Druh paliva	Jmenovitý tepelný příkon					
	50 - 100 MW		> 100 - 300 MW		> 300 MW	
	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO
Pevné palivo obecně	300 450 ^{a)}	250	200	250	200	250
Biomasa podle § 2 písm. a)	300	250	250	250	200	250
Rašelina	300	250	250	250	200	250
Kapalné palivo obecně	450 ^{b)}	175	200 ^{b)}	175	150 ^{b)}	175
Zkapalněný plyn	200 ^{b)}	100	200 ^{b)}	100	200 ^{b)}	100
Plynné palivo obecně	200 ^{b)}	100	200 ^{b)}	100	200 ^{b)}	100
Zemní plyn	100 ^{b)}	100	100 ^{b)}	100	100 ^{b)}	100

Vysvětlivky: a) platí pro spalování práškového hnědého uhlí, b) pro plynové turbíny, včetně plynových turbín s kombinovaným cyklem, spalující jako kapalná paliva lehké a střední destiláty platí specifický emisní limit pro NO 90 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 120 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pokud spalují jiné plyny a 50 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pokud spalují zemní plyn

Tab. 2: Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu 7. 1. 2013 a později nebo byly uvedeny do provozu po 7. 1. 2014 [19]

Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]						
Druh paliva	Jmenovitý tepelný příkon					
	50 - 100 MW		> 100 - 300 MW		> 300 MW	
	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO
Pevné palivo obecně	300 400 ^{a)}	250	200	250	150 200 ^{a)}	250
Biomasa podle § 2 písm. a)	250	250	200	250	150	250
Rašelina	250	250	200	250	150	250
Kapalné palivo obecně	300 50 ^{b)}	175 100 ^{b)}	150 50 ^{b)}	175 100 ^{b)}	100 50 ^{b)}	175 100 ^{b)}
Zkapalněný plyn	300	175	150	175	150	175
Plynné palivo obecně	100 50 ^{c)} 75 ^{d)}	100	100 50 ^{c)} 75 ^{d)}	100	100 50 ^{c)} 75 ^{d)}	100
Koksárenský a vysokopeční plyn, plyn ze zplyňování rafinérských zbytků	100	100	100	100	100	100

Vysvětlivky: a) vztahuje se pouze na spalování práškového hnědého uhlí, b) vztahuje se pouze na plynové turbíny, včetně plynových turbín s kombinovaným cyklem, c) vztahuje se pouze na plynové turbíny s jednoduchým cyklem, které mají účinnost větší než 35 % (stanovenou na základě podmínek Mezinárodní organizace pro normalizaci ISO) platí emisní limit ve výši $50 \times \eta / 35$, kde η je účinnost plynové turbíny pracující v základním zatížení (podle ISO) vyjádřená v procentech, d) vztahuje se pouze na pístové spalovací motory

3.1.2 Zdroje s příkonem vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW

Část II přílohy 2 vyhlášky 415/2012 Sb. stanovuje specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW. Touto vyhláškou jsou stanoveny limity platné do 31. prosince 2017 a dále limity platné od 1. ledna 2018. Limity jsou dále rozděleny podle povahy zdroje emisí do tří skupin, přičemž jednu skupinu tvoří pístové spalovací motory⁶, do další skupiny patří kotle⁷ a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje⁸, poslední skupina zahrnuje plynové turbíny⁹. Přehled těchto limitů je zpracován v Tab. 3 až 8.

Tab. 3: Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory platné do 31. 12. 2017 [19]

Specifické emisní limity [mg·m ⁻³]							
Druh motoru	Druh paliva	Jmenovitý tepelný příkon					
		> 0,3 - 1 MW		> 1 - 5 MW		> 5 - 50 MW	
		NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO
Plynový	Kapalné palivo	500	650	500	650	500	650
	Zemní plyn a degazační plyn	500	650	500	650	500	650
	Plynné palivo obecně	1000	1300	500 1000 ^{a)}	1300	500	650
Dieselový	Kapalné palivo	4000	650	500 600 ^{b)} 4000 ^{a)}	650	500 600 ^{b)} 2000 ^{a)}	650
	Plynné palivo obecně	4000	1300	500 4000 ^{a)}	1300	500 2000 ^{a)}	650

Vysvětlivky: a) platí pouze pro pístové spalovací motory, jejichž stavba či přestavba byla zahájena před 17. květnem 2006, b) platí pro těžký topný olej

Tab. 4: Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory platné od 1. 1. 2018 [19]

Specifické emisní limity [mg·m ⁻³]						
Druh paliva	Jmenovitý tepelný příkon					
	> 0,3 - 1 MW		> 1 - 5 MW		> 5 - 50 MW	
	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO
Kapalné palivo	400	450	400	450	400	450
Plynné palivo a zkapalněný plyn	500	650	500	650	500	650

⁶ Pro pístové spalovací motory jsou specifické emisní limity vztaženy k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na normální stavové podmínky a suchý plyn, při referenčním obsahu kyslíku 5 %.

⁷ Pro kotle jsou specifické emisní limity vztaženy na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 6 % v případě pevných paliv obecně, 11 % v případě biomasy a 3 % v případě kapalných a plyných paliv.

⁸ Pro teplovzdušné spalovací stacionární zdroje jsou specifické emisní limity vztaženy na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku 17 %.

⁹ Pro plynové turbíny jsou specifické emisní limity vztaženy na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku 15 %.

Tab. 5: Specifické emisní limity pro kotle a teplotně vzdušné přímotopné stacionární zdroje platné do 31. 12. 2017 [19]

Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]						
Druh paliva	Jmenovitý tepelný příkon					
	> 0,3 - 1 MW		> 1 - 5 MW		> 5 - 50 MW	
	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO
Pevné palivo	650 1100 ^{a)}	650	650 1100 ^{a)}	650	650 500 ^{b)} 1100 ^{a)}	400 300 ^{b)} 650 ^{c)}
Palivo dle § 15 odst. 5 ^{c)}	650	300	650	300	650	300
Kapalné palivo	500	175	500	175	450	175
Plynné palivo a zkapalněný plyn	200 300 ^{d)}	100	200 300 ^{d)}	100	200 300 ^{d)}	100

Vysvětlivky: a) vztahuje se na spalování pevných paliv ve výtavném topeništi, b) vztahuje se na spalovací stacionární zdroje s fluidním ložem, c) jedná se o dřevotřísku, překližku, dřevovláknitou desku nebo jiné lepené dřevo, d) vztahuje se na spalování propan-butanu, e) vztahuje se na spalování biomasy

Tab. 6: Specifické emisní limity pro kotle a teplotně vzdušné přímotopné stacionární zdroje platné od 1. 1. 2018 [19]

Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]						
Druh paliva	Jmenovitý tepelný příkon					
	> 0,3 - 1 MW		> 1 - 5 MW		> 5 - 50 MW	
	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO
Pevné palivo	600	400	500	500	500	300 500 ^{c)}
Kapalné palivo	130	80	130 450 ^{a)}	80	130 450 ^{a)}	80
Plynné palivo a zkapalněný plyn	100 ^{b)}	50	100 ^{b)}	50	100 ^{b)}	50

Vysvětlivky: a) vztahuje se na spalování těžkého topného oleje a jemu podobných kapalných paliv, b) pokud nelze této hodnoty z technických důvodů dosáhnout použitím nízkoemisních hořáků, platí specifický emisní limit $200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, c) vztahuje se na spalování biomasy s výjimkou výlisků

Tab. 7: Specifické emisní limity pro plynové turbíny platné do 31. 12. 2017 [19]

Jmenovitý tepelný příkon	Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	
	NO _x	CO
> 0,3 - 5 MW	350	100
> 5 - 50 MW	300	100

Tab. 8: Specifické emisní limity pro plynové turbíny platné od 1. 1. 2018 [19]

Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]						
Druh paliva	Jmenovitý tepelný příkon					
	> 0,3 - 1 MW		> 1 - 5 MW		> 5 - 50 MW	
	NO _x	CO	NO _x	CO	NO _x	CO
Kapalné palivo	300	100	300	100	300	100
Plynné palivo a zkapalněný plyn	250	100	50	100	50	100

3.1.3 Zdroje s příkonem 0,3 MW a nižším

V příloze č. 10 k zákonu č. 201/2012 Sb. jsou stanoveny minimální emisní požadavky na spalovací stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 300 kW a nižším, určené pro připojení na teplovodní soustavu ústředního vytápění, pro účely uvádění výrobků na trh. Od 1. ledna 2014 platí podle části I této přílohy následující požadavky na hodnoty emisí NO_x a CO pro stacionární spalovací zdroje na plynná nebo kapalná paliva¹⁰:

Tab. 9: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na kapalná nebo plynná paliva od 1. 1. 2014 [20]

Palivo	Druh spalovacího zdroje	Mezní hodnoty emisí [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	
		NO_x	CO
Kapalné	kotle	130	100
Plynné	kotle	120	100
	pístové spalovací turbíny	500	650
	plynné turbíny	350	100

Od 1. ledna 2018 stanovuje část II přílohy téhož zákona následující požadavky pro stacionární spalovací zdroje na plynná nebo kapalná paliva s tepelným příkonem 300 kW a nižším¹¹:

Tab. 10: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na kapalná nebo plynná paliva od 1. 1. 2018 [20]

Palivo	Mezní hodnoty emisí [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	
	NO_x	CO
Kapalné	130	80
Plynné	65	80

Z porovnání požadavků platných od 1. ledna 2014 a od 1. ledna 2018, tedy vyplývá, že zatímco mezní hodnoty emisí NO_x pro kapalná paliva zůstávají u těchto zdrojů se jmenovitým tepelným příkonem do 300 kW nezměněny, pro plynná paliva dojde k výraznému snížení mezních hodnot emisí NO_x , přičemž tyto hodnoty budou sjednoceny pro všechny druhy spalovacích zdrojů. Pro pevná paliva zákon uvádí pouze mezní hodnoty emisí CO, TOC a TZL, mezní hodnoty emisí NO_x nejsou uvedeny.

3.1.4 Zdroje tepelně zpracovávající odpad

Příloha č. 4 vyhlášky 415/2012 Sb. udává podmínky provozu pro stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad, konkrétně v části I specifické emisní limity pro spalovny odpadu¹² a pro cementářské pece tepelně zpracovávající odpad společně s palivem¹³. Pro kontinuálně měřené znečišťující látky, mezi něž patří i NO_x a CO, je emisní limit považovaný za splněný, pokud žádná z platných denních průměrných hodnot nepřekročí povolené hodnoty a zároveň pokud žádná z platných půlhodinových průměrných hodnot nebo v případech, kdy je to relevantní, 97 % ze všech půlhodinových průměrných hodnot v kalendářním roce nepřekročí povolenou hodnotu.

¹⁰ Vztahuje se k suchým spalinám, normálním stavovým podmínkám a k referenčnímu obsahu kyslíku 3 % v případě kotlů, 5 % v případě pístových spalovacích motorů a 15 % v případě plynových turbín.

¹¹ Vztahuje se k celkové jmenovité kapacitě a k suchým spalinám, normálním stavovým podmínkám a k referenčnímu obsahu kyslíku 3 %.

¹² Limity vztaheny na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 11 %, při spalování odpadních olejů 3 %.

¹³ Limity vztaheny na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku 10 %.

Tab. 11: Specifické emisní limity NO_x a CO pro spalovny [19]

Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]					
Denní průměr		Půlhodinové průměry			
		97 %		100 %	
NO_x	CO	NO_x	CO	NO_x	CO
400 ^{a)}	50	200	–	400	100
200					

Vysvětlivky: a) Vztahuje se pouze na stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad o celkové jmenovité kapacitě nižší než $6 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$, povolené pro tepelné zpracování odpadu před 28. listopadem 2002 a uvedené do provozu nejpozději 28. prosince 2003 nebo pokud provozovatel podal úplnou žádost o povolení před 28. prosincem 2002 za podmínky, že stacionární zdroj byl uveden do provozu nejpozději 28. prosince 2004. Na tyto stacionární zdroje se nevztahuje povinnost plnit půlhodinové průměry koncentrací NO_x .

Pro cementářské pece tepelně zpracovávající odpad společně s palivem je v příloze č. 4 vyhlášky 415/2012 Sb. stanoven specifický emisní limit pro NO_x $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, pro CO není emisní limit stanoven. Pro ostatní stacionární spalovací zdroje zpracovávající odpad společně s palivem se výše emisních limitů stanoví výpočtem podle článku 2.2 části I přílohy 4 k výše uvedené vyhlášce.

3.2 Přejídné režimy

V části sedmé zákona č. 201/2012 Sb. jsou ustanoveny podmínky přechodných režimů stacionárních spalovacích zdrojů. Provozovatelé zdrojů splňujících tyto podmínky pak mohou být po určitou dobu osvobozeni od plnění emisních limitů. Účelem přechodných režimů je v případě režimů podle § 37 a 39 tohoto zákona poskytnout provozovatelům zdrojů přechodné období k provedení opatření nutných k tomu, aby tyto zdroje mohly plnit nové, přísnější emisní limity. V případě zdrojů s omezenou životností podle § 38 je účelem přechodného režimu nadbytečně nezatěžovat provozovatele těchto zdrojů plněním nových povinností [21].

3.2.1 Přejídný národní plán

Podle § 37 výše uvedeného zákona není v období od 1. ledna 2016 do 30. června 2020 u spalovacích stacionárních zdrojů provozovatel povinen plnit specifické emisní limity pro NO_x , TZL a SO_2 , pokud byly tyto zdroje zařazeny do Přejídného národního plánu. Toto se týká pouze zdrojů, jejichž celkový jmenovitý tepelný příkon je 50 MW a vyšší a u nichž bylo první povolení provozu vydáno před 27. listopadem 2002 nebo pro něž byla podána úplná žádost o první povolení provozu před tímto datem a které byly uvedeny do provozu nejpozději 27. listopadu 2003. Zdroje, které na základě předchozí žádosti provozovatele zařadí MŽP do Přejídného národního plánu, následně plní pouze emisní limity stanovené v povolení k provozu platném k 31. prosinci 2015.

Přejídný národní plán se pro plynové turbíny vztahuje pouze na emise oxidů dusíku. Naopak se tento přechodný režim nevztahuje na oxidy dusíku pro zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 500 MW spalující pevná paliva, pro které bylo první povolení provozu vydáno 1. července 1987 nebo po tomto datu. Přejídný národní plán se rovněž nevztahuje na spalování produktů vzniklých při zpracování ropy a na zdroje, které využijí přechodného režimu podle § 38 nebo podle § 39 (viz kapitoly 3.2.2 a 3.2.3).

3.2.2 Zdroje s omezenou životností

Paragraf 38 výše uvedeného zákona stanovuje, že v období od 1. ledna 2016 do 31. prosince 2023 není provozovatel stacionárních spalovacích zdrojů se jmenovitým tepelným příkonem 50 MW a vyšším povinen plnit specifické emisní limity pro NO_x, TZL a SO₂, pokud nejpozději do 1. ledna 2014 ohlásil krajskému úřadu využití maximálního povoleného počtu 17 500 provozních hodin pro tyto spalovací stacionární zdroje ve výše uvedeném období. Po vyčerpání počtu provozních hodin nebo k 31. prosinci 2023 dojde k ukončení provozu těchto zdrojů. Do této doby plní provozovatel emisní limity stanovené v povolení k provozu platném k 31. prosinci 2015.

Pro emise oxidů dusíku se tento přechodný režim nevztahuje na zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 500 MW spalující pevná paliva, pro které bylo první povolení provozu vydáno 1. července 1987 nebo později.

3.2.3 Zdroje dodávající teplo do soustavy zásobování tepelnou energií

V období od 1. ledna 2016 do 31. prosince 2022 u zdrojů se jmenovitým tepelným příkonem od 50 do 200 MW včetně, u nichž bylo první povolení provozu vydáno před 27. listopadem 2002 nebo pro něž byla podána úplná žádost o první povolení provozu před tímto datem a které byly uvedeny do provozu nejpozději 27. listopadu 2003, není provozovatel povinen podle § 39 výše uvedeného zákona plnit specifické emisní limity pro NO_x, TZL a SO₂. Podmínkou je však, že nejméně 50 % dodávaného tepla, vyjádřeného jako klouzavý průměr za období pěti let, musí být dodáváno ve formě páry nebo horké vody do soustavy zásobování tepelnou energií.

Zařazení zdroje do tohoto přechodného režimu má v kompetenci krajský úřad, provozovatel však musel podat žádost o zařazení nejpozději do 30. června 2015. Poté dodržuje provozovatel emisní limity jemu stanovené v povolení k provozu platném k 31. prosinci 2015.

3.3 Národní program snižování emisí České republiky

Jedním z legislativních nástrojů ke snižování úrovně znečištění a znečišťování je podle § 8 zákona č. 201/2012 Sb. Národní program snižování emisí České republiky (NPSE), jenž obsahuje mimo jiné analýzu a scénáře vývoje znečištění a znečišťování v ČR, dále opatření a cíle v oblasti snižování znečišťování včetně lhůt pro dosažení stanovených hodnot. NPSE zpracovává MŽP ve spolupráci s příslušnými úřady nejméně jednou za čtyři roky a schvaluje jej vláda ČR. Nejnovější verze NPSE byla schválena 2. prosince 2015 a je připravena pro období do roku 2020 s výhledem do roku 2030.

3.3.1 Emisní stropy

Mezi cíle v oblasti snižování úrovně znečištění patří emisní stropy. Emisní strop definuje § 2 písm. j) zákona 201/2012 Sb. jako „nejvýše přípustné množství znečišťující látky vnesené do ovzduší za kalendářní rok“. Emisní stropy se stanovují pro stacionární zdroj, skupinu zdrojů, provozovnu nebo vymezené území. V předchozí verzi NPSE, jež pochází z roku 2004 a byla aktualizována 2007, byl k roku 2010 stanoven emisní strop pro NO_x 286 000 tun. Tato hodnota vychází ze směrnice 2001/81/ES Evropského parlamentu a Rady, která reflektuje tzv. Göteborgský protokol o omezování acidifikace, eutrofizace a přízemního ozonu z roku 1999.

Jak je patrné z Obr. 3, tento vytyčený cíl se podařilo splnit. Trvale sestupná tendence emisí NO_x je v NPSE z roku 2015 zdůvodňována částečně přirozenou obměnou vozového parku, a tedy vyšším podílem vozidel splňujících nejnovější normy EURO, částečně poklesem výroby

v průmyslovém sektoru z důvodu hospodářské krize po roce 2008 a následnou modernizací velkých spalovacích zařízení [22].

Závazná hodnota národního emisního stropu NO_x pro ČR k roku 2020 podle revize Göteborgského protokolu z roku 2012 činí 183 000 tun, což je hodnota, pod kterou se celkové množství emisí NO_x pohybovalo již v letech 2013 a 2014 (viz Obr. 3).

3.3.2 Národní emisní projekce

Podle národních emisních projekcí uvedených v NPSE je však očekáván ještě vyšší pokles emisí, než kolik stanovuje Göteborgský protokol. Základními projekcemi v tomto ohledu jsou scénáře NPSE-WM-CLE a NPSE-MFR, přičemž první jmenovaný vychází ze současné evropské legislativy, druhý jmenovaný uvádí limitní hodnoty emisí, k nimž by se ČR mohla teoreticky přiblížit, pokud by nebyla omezena finančními prostředky a pokud by strategie vedoucí k omezení emisí byly použity v maximální možné míře. Srovnání těchto scénářů ukazuje Tab. 12. Oba scénáře přitom vychází z projekcí generovaných komplexním modelem GAINS, jenž je provozován Mezinárodním institutem pro aplikovanou systémovou analýzu (IIASA).

Tab. 12: Predikce ročních hodnot emisí NO_x pro ČR podle scénářů NPSE-WM-CLE a NPSE MFR [22]

Emise NO _x [1000 t/rok]			
Scénář	Rok		
	2020	2025	2030
NPSE-WM-CLE	155	124	110
NPSE-MFR	–	94	79

3.4 Integrovaný registr znečišťování životního prostředí

Databázi údajů o únicích znečišťujících látek do ovzduší, vody a půdy obsahuje podle zákona č. 25/2008 Sb. Integrovaný registr znečišťování životního prostředí (IRZ), který je zřízen a spravován Ministerstvem životního prostředí. Provozovatelem IRZ je CENIA, česká informační agentura životního prostředí, příspěvková organizace MŽP. V Tab. 13 je uvedeno deset největších producentů emisí NO_x podle údajů zveřejněných v IRZ za rok 2015.

Tab. 13: Největší producenti emisí NO_x v ČR za rok 2015, podle [23]

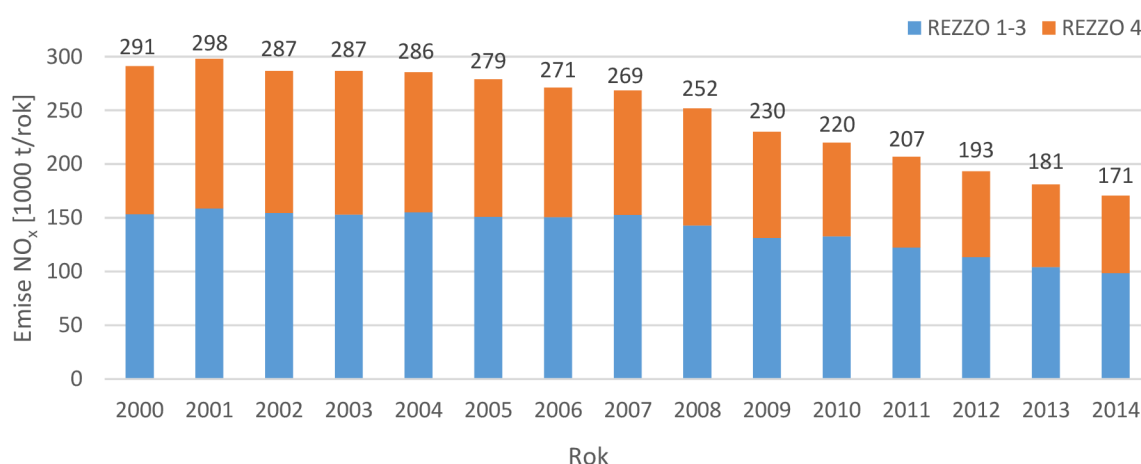
Poř.	Provozovna	Okres	Kraj	Množství emisí NO _x [kg/rok]
1.	Elektrárna Počerady	Most	Ústecký	6 641 335
2.	Elektrárny Prunéřov	Chomutov	Ústecký	6 397 360
3.	Elektrárna Chvaletice	Pardubice	Pardubický	4 379 006
4.	Elektrárna Mělník	Mělník	Středočeský	3 967 704
5.	Elektrárny Tušimice	Chomutov	Ústecký	3 251 533
6.	UNIPETROL RPA, Litvínov	Most	Ústecký	3 012 791
7.	Elektrárna Třebovice	Ostrava-město	Moravskoslezský	2 878 513
8.	Sokolovská uhelná, právní nástupce, a.s. - zpracovatelská část	Sokolov	Karlovarský	2 748 628
9.	Elektrárna Dětmarovice	Karviná	Moravskoslezský	2 713 158
10.	ArcelorMittal Ostrava, a.s.	Ostrava-město	Moravskoslezský	2 459 649

3.5 Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší

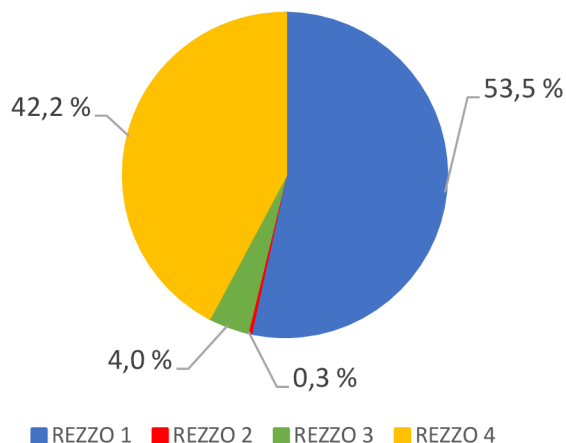
Zdroje látek znečišťujících ovzduší jsou evidovány v Registru emisí a zdrojů znečištění ovzduší (REZZO), jehož správou je pověřen Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ), který též každoročně zveřejňuje emisní bilanci setříděnou podle kategorií REZZO a podle okresů a krajů ČR. Monitorovanými polutanty jsou TZL, SO₂, NO_x, CO, VOC a NH₃. Rozdělení zdrojů znečišťování do čtyř kategorií podle povahy a velikosti zdroje vychází z již neplatných zákonů č. 309/1991 Sb. a č. 86/2002 Sb. V aktuálně platném zákoně č. 201/2012 Sb. se dělení stacionárních zdrojů na zvláště velké, velké, střední a malé nevyskytuje. Kategorie REZZO jsou následující [24]:

- REZZO 1 (velké stacionární zdroje znečišťování) – zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu vyšším než 5 MW a zařízení zvláště závažných technologických procesů
- REZZO 2 (střední stacionární zdroje znečišťování) – zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu od 0,2 do 5 MW, zařízení závažných technologických procesů, uhelné lomy a plochy s možností hoření, zapaření nebo úletu znečišťujících látek
- REZZO 3 (malé stacionární zdroje znečišťování) – zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu, nižším než 0,2 MW zařízení technologických procesů, nespádajících do kategorie velkých a středních zdrojů, plochy, na kterých jsou prováděny práce, které mohou způsobovat znečišťování ovzduší, skládky paliv, surovin, produktů a odpadů a zachycených exhalátů a jiné stavby, zařízení a činnosti, výrazně znečišťující ovzduší
- REZZO 4 (mobilní zdroje znečišťování) – pohyblivá zařízení se spalovacími nebo jinými motory, zejména silniční motorová vozidla, železniční kolejová vozidla, plavidla a letadla

Zdroje znečišťování spadající do kategorií REZZO 1 a 2 jsou monitorovány jednotlivě. Zdroje kategorie REZZO 3, kam spadají i emise z lokálního vytápění, jsou sledovány hromadně a množství emisí z těchto zdrojů je vypočítáváno modelově. Výpočet emisí z dopravy (REZZO 4) zajišťuje dle vlastní metodiky Centrum dopravního výzkumu Brno na základě dopravních statistik, údajů o prodeji pohonných hmot a o skladbě vozového parku [25].

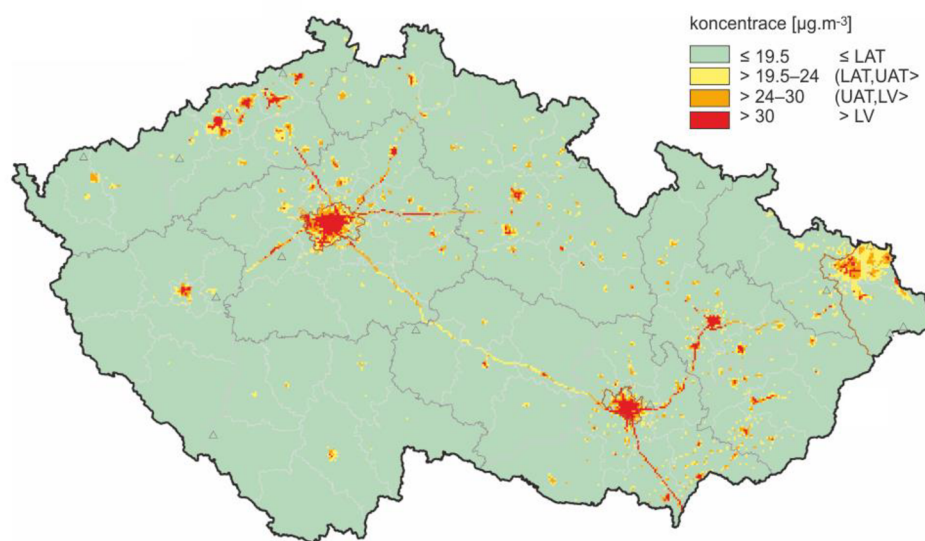


Obr. 3: Vývoj emisí NO_x ze stacionárních a mobilních zdrojů v ČR za období 2000 až 2014, podle [25]



Obr. 4: Podíl jednotlivých kategorií REZZO na celkové hodnotě emisí NO_x v ČR za rok 2014, podle [25]

Jak je patrné z Obr. 5, nejvyšší koncentrace oxidů dusíku byly v roce 2015 zaznamenány zejména v okolí velkých měst, což je dáno ve velké míře emisemi z dopravy a z průmyslové činnosti. Nejvíce postiženými oblastmi jsou v tomto ohledu kromě Prahy a Brna také severní Čechy a aglomerace kolem měst Ostrava a Karviná, což koresponduje s údaji v Tab. 13, neboť sedm z deseti předních producentů NO_x v ČR se nachází právě v Moravskoslezském nebo Ústeckém kraji. Vysoké koncentrace NO_x byly zaznamenány také podél hlavních silničních tahů, čímž je potvrzena skutečnost, že emise z mobilních zdrojů významnou měrou přispívají k celkovému znečištění.



Obr. 5: Pole roční průměrné koncentrace NO_x v ČR za rok 2015 [26]

4 Metody snižování emisí NO_x

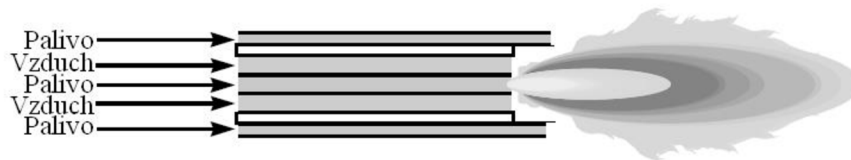
Způsoby snižování emisí oxidů dusíku je možno rozdělit na dvě základní skupiny: primární a sekundární metody. Cílem primárních metod je snížit množství vznikajících NO_x během spalování, kdežto sekundární metody spočívají v odstraňování již vzniklých NO_x ze spalin. V praxi se zpravidla využívá kombinace více metod současně.

4.1 Primární metody

4.1.1 Stupňovité spalování

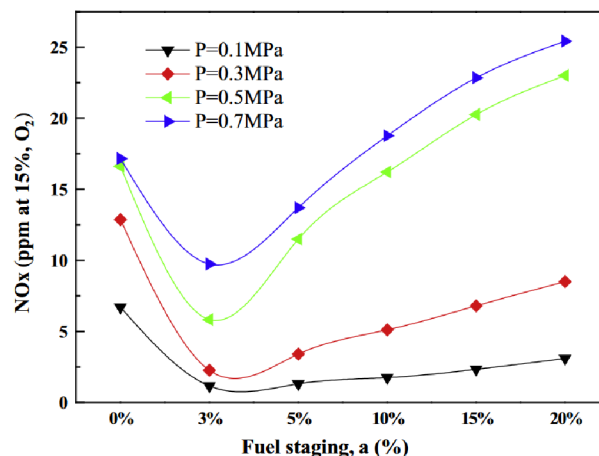
Častým způsobem redukce NO_x je stupňovité spalování. Tuto metodu lze rozdělit na dva případy: stupňovitý přívod paliva (*fuel staging*) a stupňovitý přívod vzduchu (*air staging*). Tyto dva způsoby mohou být použity i současně. V obou případech lze v porovnání se stavem bez vícestupňového spalování očekávat nárůst délky plamene, přičemž dojde ke snížení maximální teploty plamene a rovnoměrnější distribuci tepelného toku. Obvykle se palivo nebo vzduch přivádí ve dvou, případně ve třech stupních [12]. Podstatou této metody je vytvoření pod-stechiometrické a nad-stechiometrické zóny, neboť největší množství emisí NO_x vzniká právě tehdy, pokud probíhá spalování v blízkosti stechiometrického poměru paliva a spalovacího vzduchu. Metoda stupňovitého přívodu vzduchu nebo paliva je podle literatury ([5], [28]) aplikovatelná pro všechny druhy paliv.

U stupňovitého přívodu paliva vzniká ve vnitřní oblasti plamene zóna s menším než stechiometrickým množstvím paliva, plamen je v této části nesvitivý. Podle [12] vede použití této metody ke snížení množství vznikajících emisí NO_x obvykle o 40 až 50 %.



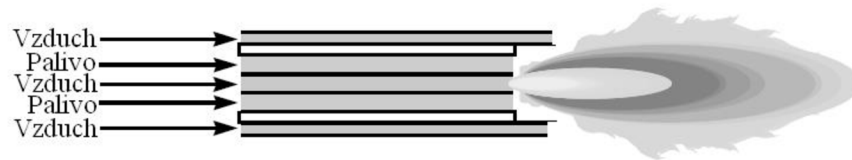
Obr. 6: Schématické znázornění hořáku se stupňovitým přívodem paliva, upraveno podle [12]

Han a kol. [27] se experimentálně zabývali vlivem stupňovitého přívodu paliva na množství vznikajících emisí NO_x při spalování metanu v plynové turbíně o maximálním tepelném výkonu 90 kW. Nejnižšího množství NO_x bylo dosaženo v případě, kdy přibližně 3,5 % paliva bylo přiváděno v sekundárním stupni. Při dalším zvyšování podílu sekundárního paliva byl zaznamenán nárůst těchto emisí. Dále byl mj. pozorován růst množství NO_x při zvyšujícím se tlaku ve spalovací komoře. Získané výsledky jsou zobrazeny na Obr. 7.



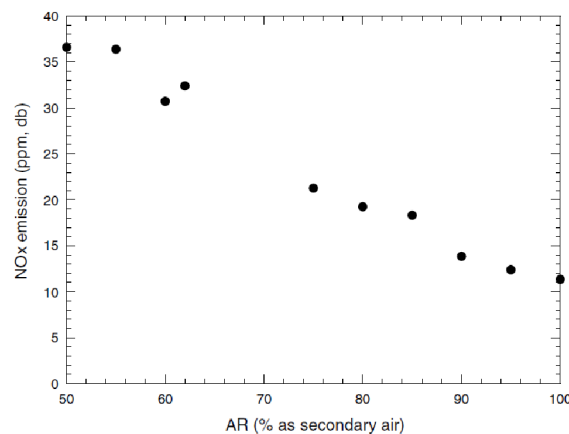
Obr. 7: Množství emisí NO_x v závislosti na podílu sekundárního paliva při různých tlacích [27]

V případě stupňovitého přívodu vzduchu dojde k vytvoření primární spalovací zóny s přebytkem paliva, což vede ke snížení emisí NO_x ve srovnání se stechiometrickým množstvím paliva. Plamen je v této oblasti svitivý, nedochází však k dokonalému spalování. Palivo, které projde primární zónou, je následně spáleno v sekundární, případně terciální zóně, kde probíhá spalování za přebytku vzduchu [12], [29].



Obr. 8: Schématické znázornění hořáku se stupňovitým přívodem vzduchu, upraveno podle [12]

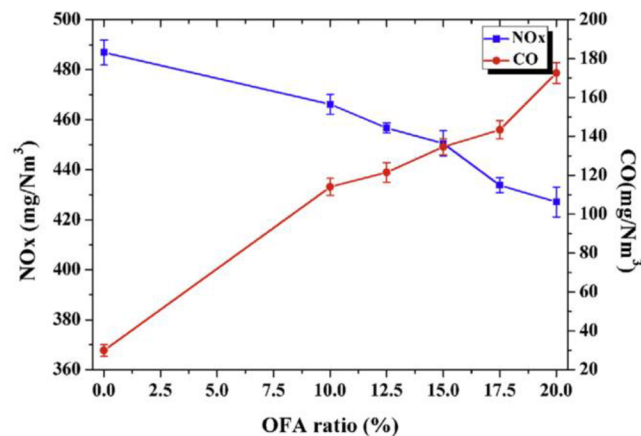
Ballester a kol. [30] zkoumali stabilitu plamene u hořáku na zemní plyn s dvoustupňovým přívodem vzduchu během zvyšování podílu sekundárního vzduchu. Množství NO_x bylo tímto způsobem sníženo až na jednu třetinu původní hodnoty, nicméně při podílech sekundárního vzduchu mezi 62 % a 75 % docházelo ke značné nestabilitě hoření. Získaná závislost množství emisí NO_x na podílu vzduchu dodávaného v sekundárním stupni je znázorněna na Obr. 9.



Obr. 9: Množství emisí NO_x v závislosti na podílu sekundárního vzduchu [30]

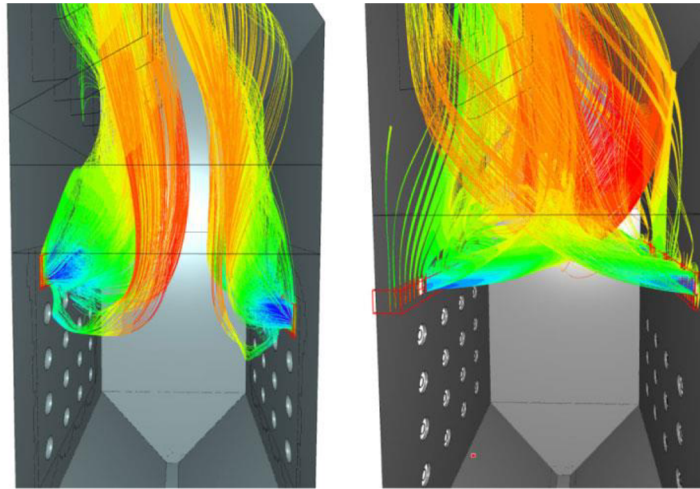
Na principu stupňovitého přívodu vzduchu funguje také metoda OFA (*overfire air*). Sekundární vzduch ([31] uvádí 10 až 30 %) je v případě této metody přiváděn nad úroveň primární zóny plamene [32].

Zhou a kol. [33] porovnávali vliv použití metody OFA na vznik emisí NO_x a CO u průmyslového hořáku o tepelném příkonu 9 MW při spalování těžkého topného oleje. Bylo zjištěno, že zvyšování podílu sekundárního vzduchu vedlo k poklesu emisí NO_x a k nárůstu emisí CO (viz Obr. 10). V případě podílu OFA 20 % bylo zaznamenáno snížení emisí NO_x o 22 % oproti stavu bez OFA, avšak při podílu OFA vyšším než 25 % však již nastávalo nestabilní hoření.



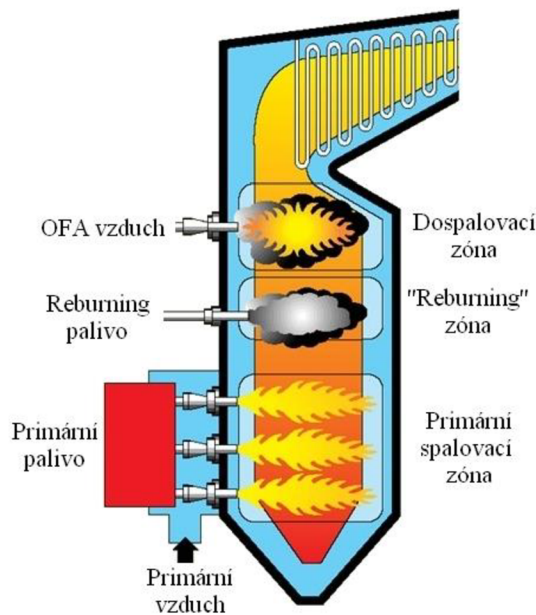
Obr. 10: Množství emisí NO_x a CO v závislosti na podílu sekundárního vzduchu při použití OFA [33]

Modifikací metody OFA je metoda SOFA (*separated overfire air*), u které je přívod sekundárního vzduchu umístěn ve větší vzdálenosti nad plamenem. Ma a kol. [34] uvádí při použití metody SOFA během spalování uhlí snížení emisí oxidů dusíku až o 50 %, a to bez znatelného zvýšení obsahu uhlíku v poléťavém popílku.



Obr. 11: Porovnání CFD modelů proudění u metody OFA (vlevo) a SOFA [35]

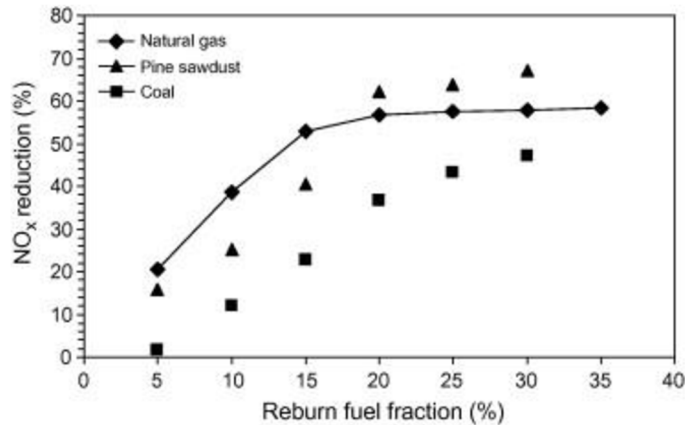
Mezi další techniky využívající stupňovité spalování patří také metoda zvaná „reburning“. Jedná se o metodu podobnou stupňovitému přívodu paliva, avšak s tím rozdílem, že sekundární palivo je přiváděno do míst s nižší teplotou mimo primární spalovací zónu. Dojde tak ke vzniku oblasti se zvýšeným obsahem uhlovodíkových radikálů, které reagují s NO za vzniku HCN v tzv. „reburning“ zóně. Následně je v dospalovací zóně HCN přeměněn na N₂ [5]. Oblasti spalovací komory s aplikovanou metodou „reburning“ jsou znázorněny na Obr. 12. Literatura [5] uvádí možnost omezení tvorby NO_x tímto způsobem o 25 až 70 %. Chemické složení sekundárního paliva může, ale nemusí být odlišné od primárního stupně. Tato metoda je vhodná zejména při výstavbě nových spalovacích zařízení. Důvodem jsou větší rozměry spalovací komory potřebné k dokonalému spálení uhlovodíkového paliva [28].



Obr. 12: Schéma metody „reburning“, upraveno podle [36]

Casaca a Costa [37] porovnávali při spalování zemního plynu jako primárního paliva vliv různých „reburning“ paliv na emise NO_x. Při experimentu byl použit hořák o tepelném příkonu

primárního paliva 130 kW, jako „reburning“ palivo byly postupně použity borovicové piliny, zemní plyn a uhlí. Nejvyššího snížení emisí NO_x (téměř o 70 %) bylo dosaženo při použití dřevěných pilin, u ostatních dvou paliv byl efekt na množství NO_x mírně nižší (viz Obr. 13).



Obr. 13: Procentuální snížení emisí NO_x při použití různých „reburning“ paliv v závislosti na množství „reburning“ paliva [37]

Dalšího snížení emisí NO_x je možné při použití metody „reburning“ dosáhnout vstříkáním dusíkatých aditiv společně se sekundárním palivem nebo se sekundárním vzduchem. Těmito aditivy mohou být močovina nebo amoniak (např. [38]). Lu a kol. [39] uvádí, že malý vliv na omezení tvorby NO_x mají i sodné a draselné soli. Při použití těchto solí společně s amoniakem a malým množstvím vodní páry bylo experimentálně dosažení redukce emisí NO_x o 85,5 % oproti stavu bez jakýchkoliv opatření.

Výhody stupňovitého spalování obecně lze shrnout následovně:

- Rovnoměrnější rozdělení tepelného toku
- Větší délka plamene
- Nízké provozní náklady
- Snadná aplikace na existující zařízení (mimo „reburning“)

Zápory této metody jsou:

- Nižší stabilita plamene
- Nedokonalé spalování

4.1.2 Recirkulace spalin

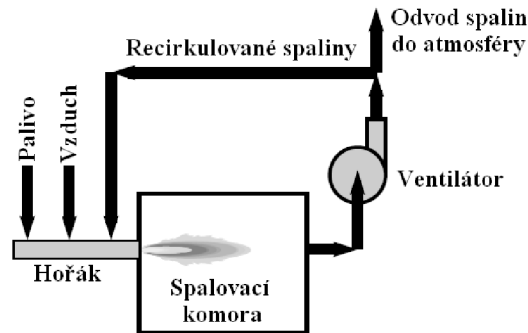
Metoda recirkulace spočívá v opětovném přivádění spalin zpět do plamene, případně do těla hořáku. Vzhledem k tomu, že spaliny mají nižší teplotu než plamen, dochází k ochlazení plamene, což vede k potlačení vzniku termických NO_x. Další snížení emisí oxidů dusíku je způsobeno nižším množstvím kyslíku v oblasti spalování. Použití této metody je podle literatury (např. [28]) vhodné pro všechny druhy paliv. Lepších výsledků v oblasti snížení emisí NO_x je však dosaženo zejména pro plynná paliva ([12] uvádí 40 až 80 %), naproti tomu při spalování uhlí vede tato metoda ke snížení emisí NO_x o méně než 20 % [5]. Důvodem je vysoké množství dusíku vázaného v palivu vedoucí ke vzniku palivových NO_x.

Proces recirkulace lze kvantifikovat pomocí poměru recirkulace. Podle [12] existuje několik používaných způsobů výpočtu tohoto poměru. Jedním z nich je např. vztah (4.1) pro plynná paliva, kde objemové toky jsou přepočteny na normální stavové podmínky:

$$R = \frac{\text{objemový tok recirkulovaných spalin (za n. p.)}}{\text{objemový tok dodávaného paliva (za n. p.)}} \quad (4.1)$$

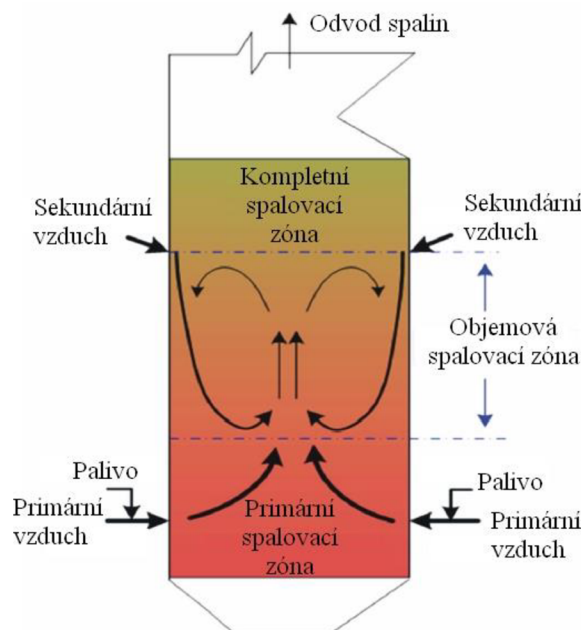
Jiné způsoby výpočtu recirkulačního poměru zahrnují použití hmotnostních toků spalin a paliva, případně také okysličovadla. Různé způsoby výpočtu tohoto poměru pochopitelně vedou k různým výsledkům, proto je vždy vhodné uvést, jakým způsobem byl v daném případě recirkulační poměr získán [12].

Literatura [12] uvádí základní rozdělení recirkulace spalin na dva případy: vnitřní recirkulaci označovanou jako FuGR (*furnace gas recirculation*) a vnější recirkulaci zvanou FIGR (*flue gas recirculation*). U první jmenované metody spaliny recirkulují do plamene přímo ve spalovací komoře v důsledku ejekčního účinku spalovacího vzduchu. Při aplikaci FIGR je část spalin ze spalinového vývodu dopravována pomocí potrubí a ventilátoru nebo ejektoru zpět do hořáku (Obr. 14).



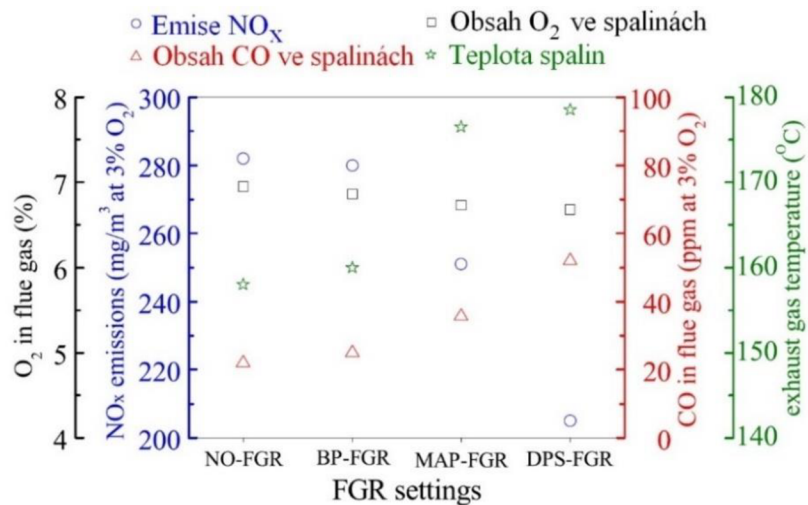
Obr. 14: Schématické znázornění vnější recirkulace spalin, upraveno podle [12]

Při použití vnitřní recirkulace v kombinaci se stupňovitým přívodem vzduchu dochází podle [40] k rozdělení spalovací komory na tři části: primární, objemovou a sekundární spalovací zónu (Obr. 15). V primární zóně dochází k tepelnému rozkladu paliva a částečnému spálení za nedostatku kyslíku. Objemová spalovací zóna se vyznačuje konstantní teplotou a chemickým složením plynů v celém svém objemu. V kompletní spalovací zóně pak dojde ke spálení zbylých hořavin před tím, než opustí spalovací komoru. Velikosti primární a objemové zóny jsou určeny množstvím dodávaného sekundárního vzduchu. Velikost kompletní spalovací zóny je pak dána polohou místa, do kterého je sekundární vzduch přiváděn.



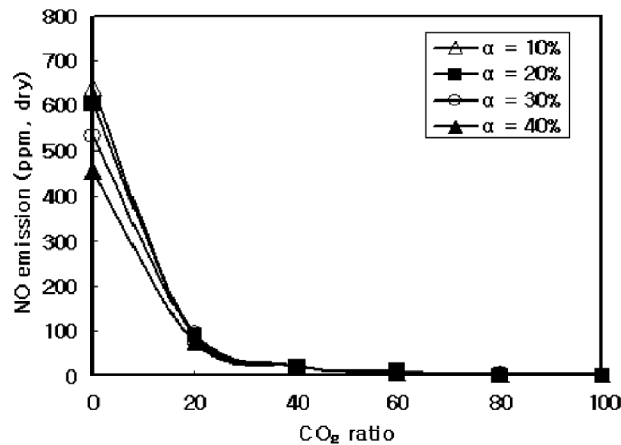
Obr. 15: Schéma vnitřní recirkulace spalin, upraveno podle [40]

Ling a kol. [41] experimentálně zjišťovali vliv metody FIGR (10 % recirkulovaných spalín) v kombinaci s OFA (25 % vzduchu v sekundárním stupni) na snížení emisí NO_x při spalování těžkých topných olejů ve vířivém hořáku při referenčním obsahu kyslíku 3 %. Experiment byl postupně proveden při třech různých uspořádáních přívodu recirkulovaných spalín do hořáku, konkrétně byly spaliny přiváděny nejprve na vnější okraj hořáku (BP-FGR), poté byly spaliny do hořáku dodávány prostřednictvím hlavního přívodu vzduchu (MAP-FGR) a následně bylo vyústění recirkulovaných spalín situováno do mezikruží mezi přívod primárního a sekundárního vzduchu (DPS-FGR). Získané výsledky byly porovnány se stavem bez aplikace metody FIGR (NO-FGR). Nežádoucím vedlejším efektem metody FIGR bylo mírné zvýšení emisí CO. Nejvyššího snížení emisí NO_x bylo dosaženo při použití třetí jmenované konfigurace DPS-FGR (o 28 % oproti stavu bez recirkulace), nicméně zde byl zaznamenán rovněž nejvyšší nárůst hodnoty emisí CO (o 136 %). Naopak nejmenší změny byly dosaženy při prvním jmenovaném uspořádání. Kompletní výsledky jsou prezentovány na Obr. 16.



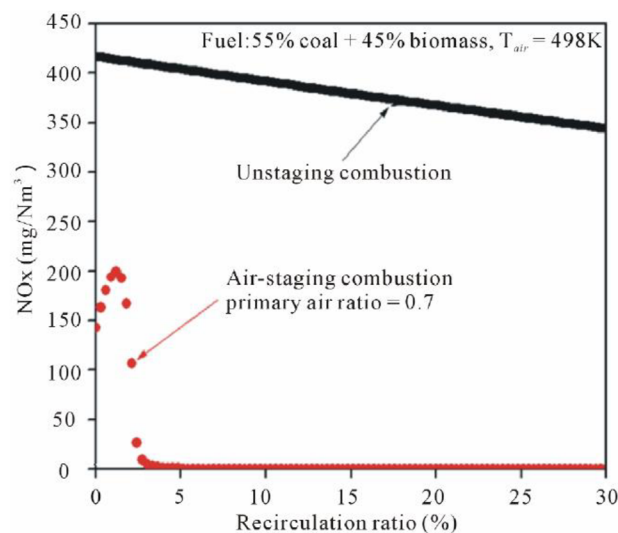
Obr. 16: Hodnoty klíčových parametrů měřené na výstupu spalín ze zařízení při různých konfiguracích přívodu recirkulovaných spalín do hořáku, upraveno podle [41]

Kim a kol. [42] se zabývali vlivem FIGR na vznik emisí NO při kyslíkovém spalování v zařízeních o výkonech 0,03 MW a 0,2 MW. Jako palivo byl použit chemicky čistý methan. Aby se experiment přiblížil reálnému spalování paliv v průmyslových podmínkách, bylo společně s kyslíkem dodáváno též malé množství dusíku (3 % obj.). Spaliny byly zpět do spalovací komory dodávány pomocí ejektoru. Přívod oksličovadla byl realizován jako dvoustupňový, přičemž recirkulované spaliny byly dodávány spolu se sekundárním oksličovadlem. Množství emisí NO klesalo s rostoucím podílem oksličovadla dodávaného v primárním stupni a s rostoucím podílem recirkulovaných spalín. Při podílu oksličovadla v primárním stupni 40 % a množství recirkulovaných spalín 40 % bylo u zařízení o výkonu 0,03 MW dosaženo snížení emisí NO o 93 % na hodnotu nižší než 30 ppm (viz Obr. 17). U zařízení o výkonu 0,2 MW bylo při stejné konfiguraci zaznamenáno snížení emisí NO o 85 % na méně než 150 ppm. Bylo také ověřeno, že pro zjednodušení experimentu lze recirkulaci spalín simulovat přiváděním CO_2 spolu s oksličovadlem v množství odpovídajícím žádanému poměru recirkulace. Dále byla testována stabilita plamene pro pět různých konstrukčních uspořádání přívodu paliva a oksličovadla. Nejvyšší stability plamene bylo dosaženo právě v případě stupňovitého přívodu oksličovadla. Ostatní vyšetřovaná uspořádání nevyužívala vícestupňový přívod oksličovadla.



Obr. 17: Množství vznikajících emisí NO v závislosti na poměru dodávaného CO₂ (odpovídá poměru recirkulace) u zařízení o výkonu 0,03 MW. Poměr α značí množství oksyličovadla dodávaného v primárním stupni [42].

Li a kol. [40] vytvořili v software Aspen Plus model zkoumající účinky vnitřní recirkulace na vznik emisí NO_x a SO_x při současném spalování práškového uhlí a biomasy v kotli s maximálním tepelným výkonem 179 MW. Nejprve bylo vyšetřováno množství vznikajícího NO_x při různých recirkulačních poměrech v kombinaci se stupňovitým přívodem vzduchu, získané výsledky byly porovnány s jednostupňovým přívodem vzduchu. Množství emisí NO_x bylo zcela zanedbatelné při recirkulačních poměrech nad 4 % v případě, že byl současně aplikován stupňovitý přívod vzduchu (podíl primárního vzduchu 70 %). Bez použití metody air staging bylo množství emisí NO_x výrazně vyšší a klesalo přibližně lineárně s rostoucím poměrem recirkulace, při poměru recirkulace 30 % došlo ke snížení těchto emisí o 19 % oproti stavu bez recirkulace. Použitým palivem byla směs 55 % uhlí a 45 % biomasy. Negativním doprovodným jevem však byl nárůst emisí SO_x, zejména při stupňovitém přívodu vzduchu došlo ke zvýšení až o více než 200 % v porovnání se stavem bez recirkulace. Hodnoty emisí NO_x jsou zaznamenány na Obr. 18.



Obr. 18: Množství emisí NO_x v závislosti na recirkulačním poměru. Červeně průběh emisí při stupňovitém přívodu vzduchu, černě pouze při samotné recirkulaci [40].

Yu a kol. [43] se experimentálně zabývali vlivem vnější recirkulace spalin na snížení emisí oxidů dusíku při spalování metanu ve vířivém hořáku. Byly porovnávány dva způsoby přívodu spalin zpět do hořáku. Nejprve byly recirkulované spaliny dodávány společně se vzduchem, posléze byly přiváděny společně s palivem. V prvním případě bylo dosaženo snížení NO_x o 45 % při recirkulaci 25 % spalin. Druhý jmenovaný způsob vedl k redukci NO_x o 49 %, pokud bylo recirkulováno 15 % spalin. Jako mírně účinnější byla tedy vyhodnocena druhá uvedená varianta (přívod spalin s palivem), což je zdůvodněno menšími rozměry oblasti plamene s vysokou teplotou. Recirkulování vyššího podílu spalin již vedlo k nestabilitě hoření.

V jiném článku Yu a kol. [44] zkoumali možnosti snížení emisí a zvýšení termické účinnosti malého plynového kotle pro použití v domácnosti s využitím vnější recirkulace spalin. Autoři ve článku uvádí, že z důvodu nízkých emisí a dokonalého spálení paliva se nejčastěji využívá spalování s přebytkem vzduchu, kdy se rovnovážný poměr¹⁴ pohybuje kolem 0,7. Při přiblížení se ke stechiometrickému poměru paliva a vzduchu dojde ke nárůstu termické účinnosti kotle, ale zároveň nastane zvýšení teploty spalování a tím i emisí NO_x , které byly v experimentu snižovány právě vnější recirkulací spalin. Bylo zjištěno, že pokud se zvýší rovnovážný poměr z 0,78 na 0,90 bez recirkulace, tak se zvětší množství NO_x více než dvojnásobně. V případě recirkulování 12 % spalin dojde při stejném zvýšení rovnovážného poměru k nárůstu NO_x pouze v řádu jednotek procent. Termická účinnost se přitom zvýší z původní hodnoty 88,7 % na 90,3 % bez recirkulace, resp. na 90,7 s recirkulací. Bylo ověřeno, že zvýšení rovnovážného poměru vede k nezanedbatelnému zvýšení účinnosti kotle, avšak i použití recirkulace způsobí kromě redukce NO_x také malý nárůst termické účinnosti.

Mezi výhody metody recirkulace spalin patří:

- Vysoká efektivita redukce NO_x pro plyná paliva v porovnání s jinými metodami
- Nižší teploty vedoucí k prodloužení životnosti zařízení

Tato metoda má však následující zápory:

- Vyšší množství emisí CO
- Vyšší vstupní náklady
- Spotřeba energie na provoz ventilátoru (u vnější recirkulace)
- Negativní vliv na tlak a přenos tepla v systému

4.1.3 Nástřik vody / vodní páry

Způsob snižování emisí NO_x pomocí nástřiku vody nebo vodní páry do spalovací komory funguje na principu ochlazování plamene. Někdy se proto také tato metoda označuje jako Wet low NO_x , např. [45]. Uplatnění nalézá tato technika při spalování v plynových turbínách. Literatura [28] uvádí možnost redukce NO_x touto technikou o 70 až 80 %, avšak při větším vstřikovaném množství vody nebo páry dochází k nedokonalému spalování, což se projeví nárůstem emisí CO. Podle [47] lze pro přijatelné hodnoty CO dosáhnout snížení NO_x touto metodou o 40 až 60 %. Pro ohřev vody na páru může být využito odpadní teplo, což dokonce vede ke zvýšení účinnosti turbíny. Na tomto principu pracuje tzv. Chengův cyklus¹⁵ [46]. Pokud porovnáme použití vody a vodní páry, pro dosažení stejného snížení NO_x je potřeba větší množství páry. Užití vody má však negativní účinek na efektivitu spalování [45].

¹⁴ Jako rovnovážný poměr Φ bývá označován stechiometrický poměr vzduch-palivo dělený skutečným poměrem vzduch-palivo.

¹⁵ Tento cyklus navrhl Dah Yu Cheng, patentován byl v roce 1976.

Voda pro vstřikování do spalovací komory musí být zbavena veškerých minerálů, aby nedocházelo k jejich usazování ve spalovací komoře. Tento proces zvyšuje ekonomickou náročnost této techniky, která je tak vytlačována metodou Dry low NO_x (kap. 4.1.4). Velké teplotní rozdíly mezi vstřikovanou vodou a spalovací komorou mohou také podle [47] způsobovat nižší životnost turbíny.

Vliv přidavku páry na navrhování a provoz plynové turbíny zkoumali Xue a kol. [50] nejprve výpočtově, následně byla správnost získaných výsledků ověřena na reálných turbínách. Podle očekávání byl zjištěn vliv nástřiku páry na pokles teploty uvnitř spalovací komory (v primární zóně z 2600 K na 2250 K). Dále autoři uvádí, že při návrhu plynové turbíny se vstřikováním páry je třeba uvažovat větší rozměry spalovací komory než bez nástřiku páry. Použití páry také vedlo k mírnému poklesu tlaku uvnitř turbíny.

Klady této metody lze shrnout následovně:

- Možnost aplikace na existující zařízení
- Možnost zvýšení účinnosti plynové turbíny (Chengův cyklus)

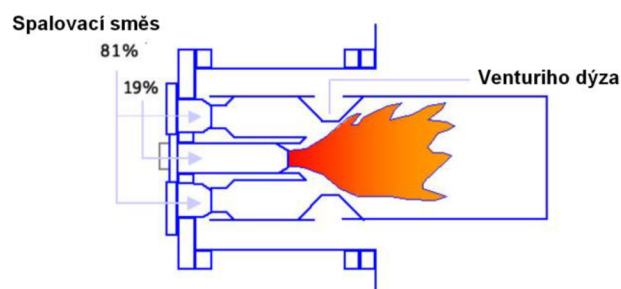
Nevýhody této techniky jsou:

- Nedokonalé spalování při větším množství vody nebo páry
- Nutnost odmineralizování vody
- Kratší životnost zařízení

4.1.4 Dry low NO_x

Další možností pro omezení tvorby emisí oxidů dusíku je zejména u plynových turbín metoda Dry low NO_x, označovaná též zkratkou DLN. Její podstatou je smísení paliva a okysličovadla ještě před vstupem do spalovací komory. Tím je dosaženo rovnoměrnějšího rozdělení teploty v plamenu a také nižší maximální teploty. V současnosti má již naprostá většina nových plynových turbín tuto technologii zabudovanou. Technologie DLN v současnosti umožňuje snížení hodnot NO_x až o 90 % [47].

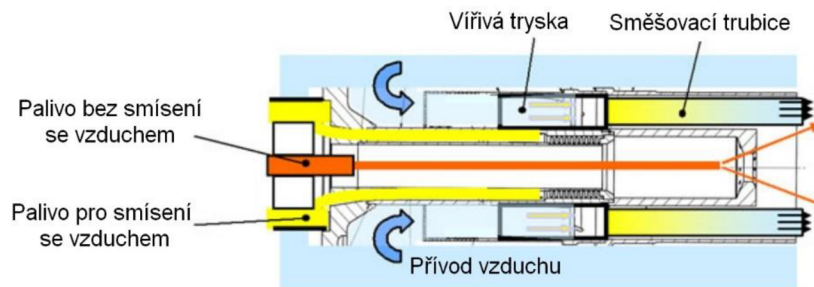
Prívod spalovací směsi je u této technologie realizován dvoustupňově, uvádí výrobce turbín General Electric [48]. Při teplotách spalování do 1150 °C je u turbín GE využívána Venturiho dýza, která při plném výkonu zabezpečuje stabilitu spalování a zabraňuje zpětnému zášlehu v důsledku zvýšení rychlosti plamene (Obr. 19). Naopak při nízkém výkonu a při nabíhání turbíny slouží tato dýza k vymezení oblasti difuzního plamene, přičemž veškerá spalovací směs je přiváděna v primárním stupni, tj. tryskami ve větší vzdálenosti od geometrické osy turbíny. Rozložení spalovací směsi mezi primární a sekundární stupeň je automaticky řízeno v závislosti na okamžitém výkonu.



Obr. 19: Schéma plynové turbíny se zabudovanou technologií DLN, upraveno podle [48]

Při teplotě spalování přesahující 1150 °C je realizace metody DLN u turbín GE mírně odlišná (Obr. 20). Pro náběh a provoz turbíny na nízký až střední výkon je palivo do spalovací zóny

přiváděno bez předchozího smísení se spalovacím vzduchem. Naproti tomu při provozu na více než 50 % maximálního výkonu je turbína automaticky přepnuta do režimu, kdy je palivo před vstupem do spalovací zóny smíseno se vzduchem [48].



Obr. 20: Schéma plynové turbíny pro teploty nad 1150 °C vybavené technologií DLN, upraveno podle [48]

Nevýhodou této metody ovšem je, že při provozování mimo úzké rozmezí poměru paliva a spalovacího vzduchu nastává prudký nárůst emisí CO, signalizující nedokonalé spalování [48]. Podle [47] byly prováděny experimenty pro použití technologie DLN i pro současné spalování zemního plynu a topného oleje, ovšem z hlediska snížení emisí NO_x nebylo dosaženo takové účinnosti jako při spalování samotného zemního plynu. V současnosti však probíhá vývoj dokonalejších atomizérů pro kapalná paliva, aby byla možná aplikace DLN i pro tento typ paliv.

Metodu Dry Low NO_x je možno využít i pro méně konvenční plyná paliva, např. Ayed a kol. [49] se experimentálně i numericky zabývali aplikací této metody při spalování vodíku v průmyslové plynové turbíně.

Výhody metody DLN jsou:

- Velmi účinné snížení NO_x
- Přijatelné provozní náklady
- Minimální vliv na stabilitu plamene

Tato metoda má však následující zápory:

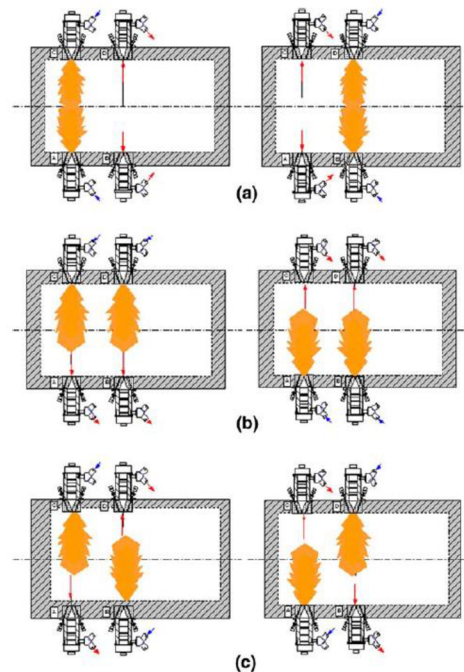
- Úzký operační rozsah pro přijatelné NO_x a CO
- Nevhodné pro pevná paliva

4.1.5 Bezplamenné spalování

Metoda bezplamenného spalování označovaná též jako HiTAC (*high temperature air combustion*) spočívá v předehřátí spalovacího vzduchu na teplotu vyšší, než je teplota samovznícení paliva, v důsledku čehož nastává oxidace paliva. Pro tento proces je také charakteristická nízká koncentrace kyslíku v přiváděném vzduchu [51]. Při použití této metody se uplatňují tzv. regenerační hořáky, které pracují ve dvou cyklech. Jeden z dvojice hořáků vždy hoří, zatímco druhý plní funkci odtahu spalin. Část tepla spalin je předávána do regenerátoru, který slouží k předehřátí spalovacího vzduchu. Po určitém časovém intervalu nastane reverzace, kdy si dvojice hořáků vymění své funkce. Užití metody HiTAC vede k rovnoměrnějšímu rozdělení tepelného toku podél plamene než při konvenčním spalování. Převládajícím se stává promptní mechanismus tvorby NO, uvádějí Rafidi a Blasiak [51].

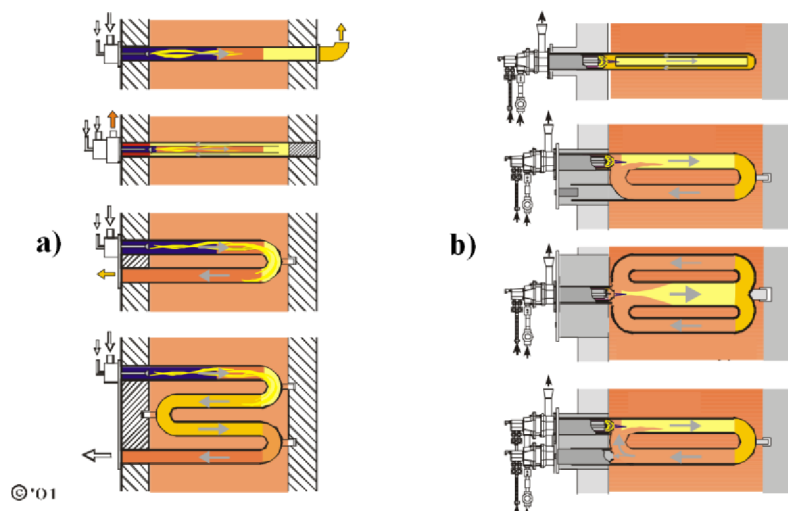
Chováním regeneračních hořáků na zemní plyn o tepelném výkonu 300 kW se zabývali Cho a kol. [52]. Experimentálně bylo porovnáváno rozložení teplot a množství emisí NO a CO u dvou různých konfigurací regeneračních hořáků – paralelní a střídavé (viz Obr. 21).

Okamžité hodnoty emisí se periodicky měnily s časem jako důsledek cyklování hořáků. Pro delší časové intervaly měření bylo zjištěno, že množství NO je nižší při provozu hořáků v paralelním módu z důvodu vyšší teplotní uniformity. Oproti tomu množství emisí CO vykazovalo prakticky totožné hodnoty u obou konfigurací regeneračních hořáků.



Obr. 21: Schématické zobrazení tří různých konfigurací regeneračních hořáků: a) proti sobě, b) paralelní, c) střídavé [51]

U sálavých trubek je metoda bezplamenného spalování známá pod názvem FLOX (*flameless oxidation*). Spalování zde probíhá v uzavřeném prostoru a je tak zamezeno kontaktu spalin s okolním prostředím, např. v metalurgii, kdy nesmí dojít ke styku vsázky se spalinami.



Obr. 22: Různá provedení sálavých trubek. a) bez recirkulace, b) s recirkulací [53]

Experiment s regeneračními sálavými trubicemi prováděli např. Liu a kol. [54]. Vyšetřovali tepelný výkon a množství emisí u trubic ve tvaru „W“ (Obr. 22, vlevo dole). Vzduch byl do regeneračních hořáků přiváděn dvoustupňově. Při změně poměru primárního a sekundárního

vzduchu z 1:9 na 2:8 rostla teplota na koncích trubice, kdežto v centrální sekci trubice byl zaznamenán pokles teploty. Tato změna poměru způsobila vyšší efektivitu využití paliva, nicméně také vedla ke zvýšení emisí NO_x o 50 %. Teplota vnější stěny trubice rostla, pokud byl zmenšován časový interval mezi reverzacemi, zejména při změně intervalu ze 70 na 60 s. Pro trubici, na které byl experiment prováděn, doporučují autoři reverzaci po 40 až 60 sekundách z důvodu vyšší efektivity spalování a rovnoměrného rozdělení teploty podél trubice, na množství emisí NO_x však délka tohoto časového intervalu nemá vliv.

Výhody bezplamenného spalování je možno charakterizovat následovně:

- Energeticky úspornější než konvenční spalování
- Rovnoměrné teplotní pole ve spalovací komoře
- Větší délka plamene

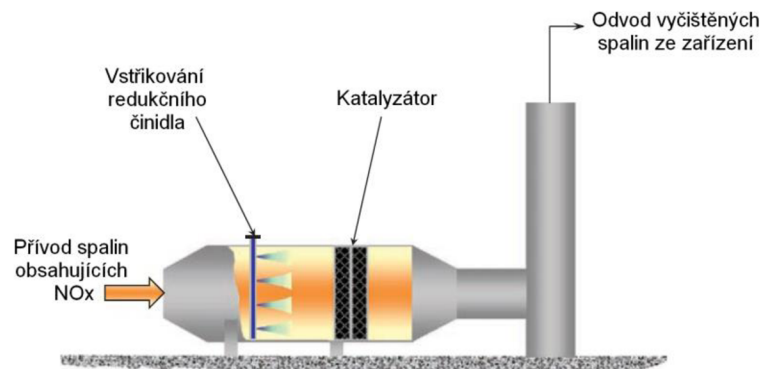
Naopak nevýhodami použití této techniky jsou:

- Vyšší vstupní náklady
- Potřeba řízení cyklování hořáků

4.2 Sekundární metody

4.2.1 Selektivní katalytická redukce

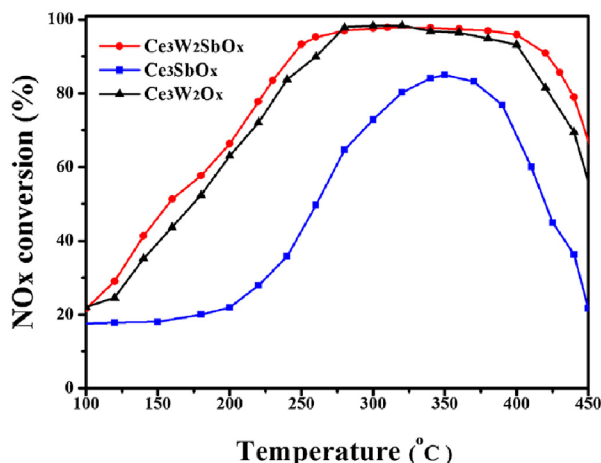
Nejrozšířenější sekundární metodou pro snížení emisí NO_x je selektivní katalytická redukce, v anglické literatuře označovaná zkratkou SCR (*selective catalytic reduction*). Jejím principem je reakce spalin s redukčním činidlem (amoniak, případně močovina) za přítomnosti katalyzátoru. Amoniak je dodáván ve formě vodného roztoku nebo anhydridu [12]. Produkty této reakce jsou molekulární dusík a vodní pára. Jako katalyzátory jsou nejčastěji používány oxid vanadičny (V_2O_5) a oxid titaničitý (TiO_2), dalšími možnými látkami jsou kupříkladu zeolity (hlinitokřemičité minerály), aktivní uhlík nebo oxidy dalších kovů, např. oxid wolframový (WO_3) a oxid molybdenový (MoO_3). V praxi se lze setkat i s více vrstvami katalyzátorů. Podle [5] lze pomocí SCR odstranit 90 až 97 % NO_x vzniklých při spalování.



Obr. 23: Schématické znázornění SCR jednotky, upraveno podle [32]

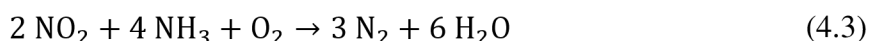
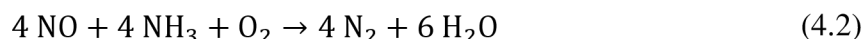
Díky přítomnosti katalyzátoru funguje tato metoda za relativně nízkých teplot (např. [5] uvádí 300 až 450 °C). Nejvyšší účinnosti odstranění NO_x ze spalin dosahuje SCR právě při teplotě kolem 400 °C, při dalším zvýšení teploty účinnost klesá. Proto je nutno vhodně zvolit místo vstříknutí amoniaku do spalin tak, aby se teplota v daném místě nacházela právě v tomto rozmezí [12]. Tato teplotní závislost je pro tři různé katalyzátory na bázi ceru znázorněna na Obr. 24, hodnoty zjistili experimentálně Liu a kol. [55], kteří se zabývali použitím těchto sloučenin ke katalytické redukci NO_x . Současným trendem v této oblasti je vývoj nových

materiálů katalyzátorů, které mají teplotní okno pro maximální redukci NO_x co nejširší a zároveň posunuté směrem k nižším teplotám.

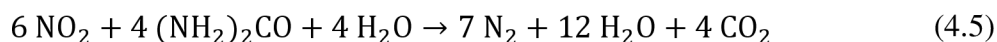
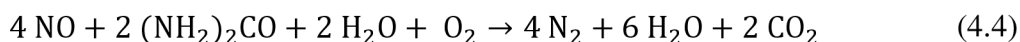


Obr. 24: Účinnost tří různých katalyzátorů na bázi ceru v závislosti na teplotě [55]

Chemické reakce probíhající při selektivní katalytické redukci NO_x za použití amoniaku lze podle [5] popsat rovnicemi (4.2) a (4.3).

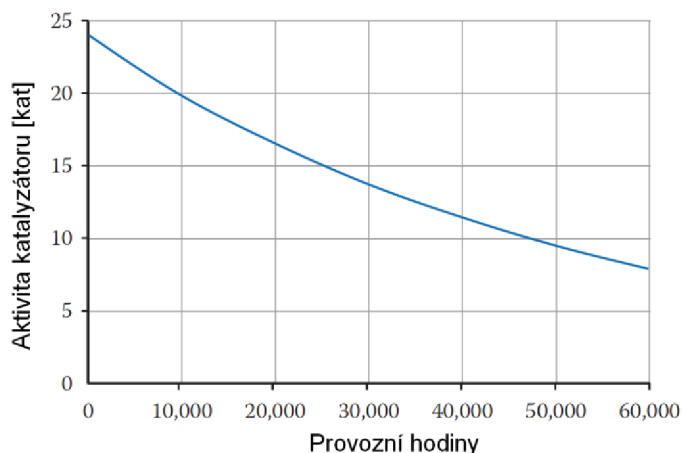


Je-li jako redukční činidlo použita močovina, pak podle [47] probíhají reakce (4.4) a (4.5).



Při spalování paliv s příměsí síry (zejména uhlí) může při SCR dojít k nežádoucím vedlejším reakcím, např. reakcí amoniaku s oxidem sirovým vznikají síran amonný a hydrogensíran amonný, které se usazují v částech spalovacího zařízení a způsobují korozi kovových částí [5].

Nevýhodou této metody je omezená životnost katalyzátoru, neboť s počtem provozních hodin klesá jeho aktivita a po určité době provozu je nutná výměna katalyzátoru, typicky se jedná o 3 až 7 let při spalování uhlí, pro plynná a kapalná paliva 8 až 12 let. Provozování v chemicky agresivních podmínkách však může tuto dobu výrazně zkrátit [47]. Ilustrační časová závislost aktivity katalyzátoru je znázorněna na Obr. 25.



Obr. 25: Závislost aktivity katalyzátoru na počtu provozních hodin, upraveno podle [32]

Při použití metody SCR existuje riziko tzv. otravy katalyzátoru, kdy dojde k výraznému snížení aktivity katalyzátoru pomocí látek označovaných jako katalytické jedy. Jedná se zejména o sloučeniny síry, což je třeba brát v úvahu při spalování paliv s vyšším obsahem síry. Touto problematikou se mimo jiné zabývali Xu a kol. [56], kteří porovnávali dva různé katalytické materiály z hlediska náchylnosti na otravu. Obnovení původní katalytické aktivity je možné pomocí regenerace, např. vystavením katalyzátoru vysoké teplotě nebo omýváním vodou. Možnostem regenerace otráveného katalyzátoru se věnuje např. Shi a kol. [57].

Výhody selektivní katalytické redukce je možno shrnout následovně:

- Velmi efektivní metoda snížení NO_x
- Nízké provozní teploty

Negativa použití SCR jsou:

- Časově omezená životnost katalyzátoru
- Vysoká cena katalyzátoru
- Možnost „otravy“ katalyzátoru

4.2.2 Selektivní nekatalytická redukce

Druhou sekundární metodou pro snížení emisí NO_x je selektivní nekatalytická redukce, anglicky *selective non-catalytic reduction* (SNCR). Jako redukční činidlo je opět možno využít amoniak nebo močovinu, použití močoviny nicméně způsobuje výrazně vyšší emise N_2O , zvláště pokud je vstříknuta do oblasti s nižší než operační teplotou [47]. Případný únik nezreagované močoviny však není z ekologického hlediska tak nebezpečný jako v případě amoniaku. Vzhledem k nepřítomnosti katalyzátoru probíhá redukce při vyšších teplotách než u SCR, optimální provozní teplota leží v intervalu 850 až 1050 °C pro amoniak, respektive 1000 až 1150 °C pro močovinu [5]. Důležitou podmínku pro správnou funkci SNCR je tedy nalezení vhodného místa pro vstříknutí amoniaku. Také je třeba řídit množství vstříkovaného NH_3 v závislosti na teplotě spalin a rychlosti jejich proudění tak, aby nedocházelo k úniku přebytečného nezreagovaného čpavku. Dalším faktorem je reakční doba redukčního činidla se spalinami, obvykle v řádu stovek milisekund. Její prodloužení přináší vyšší účinnost redukce NO_x a rozšíření teplotního okna pro optimální chod [32].

Hlavní redukční reakcí je (4.6), při teplotách nad 1000 °C se dominantní reakcí stává nežádoucí oxidace (4.7), způsobující ztráty amoniaku a nárůst emisí NO_x [47].

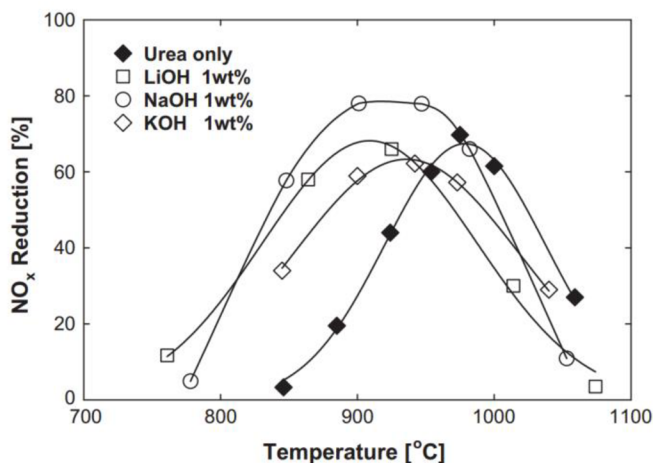


Literatura [12] uvádí možnost redukce NO_x průměrně o 40 %, podle [32] lze dokonalým smísením spalin s amoniakem, resp. močovinou dosáhnout snížení emisí oxidů dusíku o více než polovinu.

Účinnost této metody lze zvýšit použitím různých aditiv. Ayoub a kol. [58] postupně do močoviny jako redukčního činidla přidávali alkoholy (methanol, ethanol, propanol), hydroxidy alkalických kovů (sodný, draselný, lithný) ve formě vodných roztoků a dále různé surfaktanty¹⁶. Vlivem hydroxidů došlo k rozšíření teplotního okna a k jeho posunutí směrem k nižším teplotám. Dále byla zaznamenána vyšší maximální redukce NO_x , nejvíce při použití jednoprocenního vodného roztoku NaOH (odstranění 80 % NO_x oproti 70 % při použití samotné močoviny), viz Obr. 26. U alkoholů rovněž došlo k rozšíření a mírnému posunutí

¹⁶ Surfaktanty jsou látky snižující povrchové napětí.

teplotního okna doleva, ovšem míra snížení NO_x zůstala prakticky stejná jako pro samotnou močovinu. Použitím aniontových surfaktantů společně s NaOH se povedlo zvýšit maximální redukci NO_x až na 85 %. Bylo tedy ověřeno, že hydroxylová skupina OH má pozitivní vliv na velikost a polohu teplotního okna metody SNCR, v některých případech i na účinnost redukce oxidů dusíku.



Obr. 26: Účinnosti redukce NO_x při SNCR v závislosti na teplotě pro přísady hydroxidů alkalických kovů v porovnání se samotnou močovinou [58]

Selektivní nekatalytická redukce přináší tyto výhody:

- Nižší vstupní náklady než u SCR
- Menší prostorová náročnost oproti SCR z důvodu absence katalyzátoru

Naopak nevýhodami použití SNCR jsou:

- Vyšší emise nezreagovaného NH_3 oproti katalytické redukci
- Metoda vhodná spíše pro menší objemy spalin
- Vysoká citlivost na změnu teploty v místě vstřiku redukčního činidla

5 Simulační výpočet

5.1 Zadání

Cílem simulačního výpočtu bylo vyhodnotit vliv teploty spalovacího vzduchu a recirkulačního poměru na složení spalin a jejich teoretickou a adiabatickou teplotu při použití vnější recirkulace spalin. Teoretická teplota znamená, že spalování probíhá za adiabatických podmínek, přičemž poměr paliva a kyslíku je stechiometrický. V případě adiabatické teploty je opět uvažováno adiabatické spalování, avšak za přebytku kyslíku, tj. množství kyslíku ve spalinách je nenulové.

Při simulaci byl jako palivo použit chemicky čistý methan (spalování methanu viz rov. (5.1)), spalovací vzduch byl tvořen směsí obsahující 21 % obj. kyslíku a 79 % obj. dusíku. Vznik oxidů dusíku nebyl při spalování uvažován, neboť v opačném případě by bylo třeba do simulace zahrnout i reakční kinetiku. Část tepla spalin sloužila k ohřevu vody o počáteční teplotě 20 °C a tlaku 300 kPa na páru téhož tlaku přehřátou o 10 °C oproti syté páře. Průtok vody byl zvolen 0,3 l/s. Tímto bylo dosaženo ochlazení spalin před opětovným vstupem do spalovací komory, které nastává při reálném spalování.



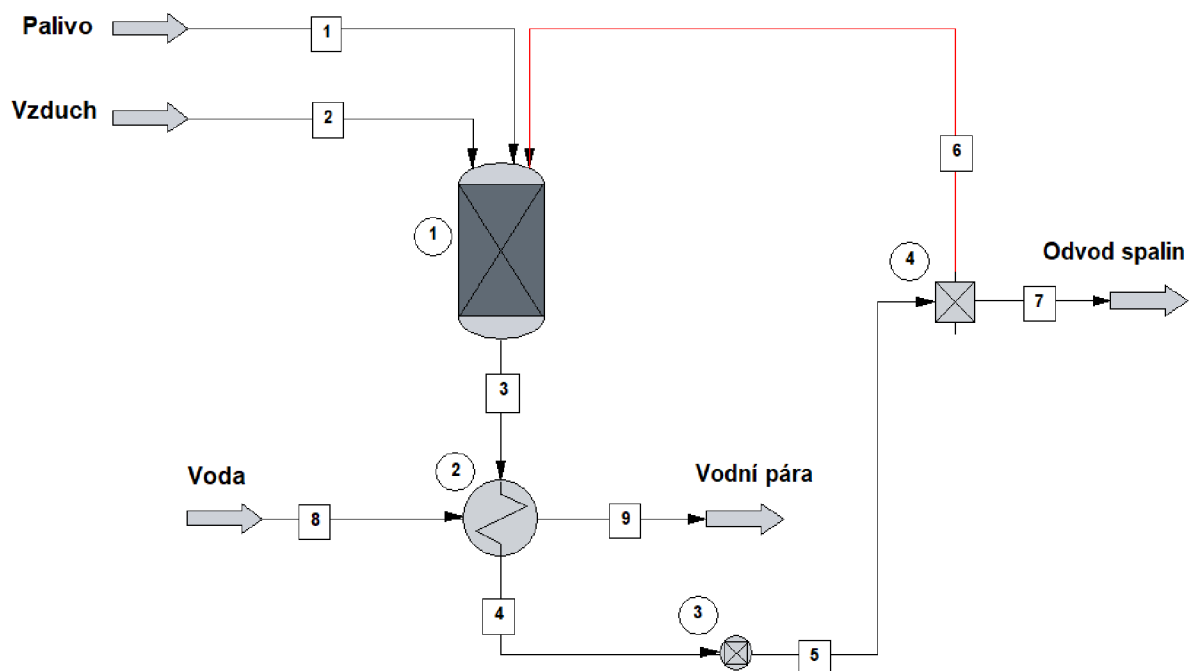
Vstupní data byla zvolena následovně:

- vstupní objemový tok methanu $100 \text{ mN}^3/\text{h}$, odpovídající výkonu hořáku cca 1 MW
- přetlak přiváděného methanu 50 kPa oproti atmosférickému tlaku, teplota $20 \text{ }^\circ\text{C}$
- teplota přiváděného spalovacího vzduchu v rozmezí 20 až $500 \text{ }^\circ\text{C}$
- přetlak přiváděného spalovacího vzduchu 200 Pa oproti atmosférickému tlaku
- recirkulované množství spalin 0 až 50 %
- koncentrace kyslíku ve spalinách 3 % obj. pro určení adiabatické teploty

5.2 Provedení simulace

Simulace byla provedena pomocí software ChemCAD. Pro výpočty entalpie a fázové rovnováhy byl použit model SRK (Soave-Redlich-Kwong). Dále byly zanedbány tlakové a teplotní ztráty v potrubí a ve spalovací komoře. Reaktor, ve kterém probíhalo spalování, byl tedy nastaven jako adiabatický.

Spalovací obvod byl sestaven podle schématu uvedeného na Obr. 27. Methan byl spalován v reaktoru (1), výměna tepla mezi spalinami a ohřívanou vodou probíhala ve výměníku (2). Objemový tok spalovacího vzduchu byl řízen pomocí jednotky „Controller“ (3) tak, aby bylo dosaženo požadovaného obsahu kyslíku ve spalinách. Množství recirkulovaných spalin bylo řízeno rozdělovačem (4).



Obr. 27: Schéma zapojení spalovacího obvodu

Při simulaci byla zjišťována teplota a chemické složení spalin v místě mezi reaktorem (1) a výměníkem (2). Teplota přiváděného spalovacího vzduchu byla postupně zvyšována z 20 na $500 \text{ }^\circ\text{C}$ s krokem $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Množství recirkulovaných spalin bylo pro každou teplotu spalovacího vzduchu měněno z 0 na 50 % s velikostí kroku 10 %. Uvedená simulace byla nejprve provedena pro požadovaný obsah kyslíku ve spalinách 3 % obj., posléze pro nulový obsah kyslíku ve spalinách odpovídající stechiometrickému spalování.

5.3 Výsledky

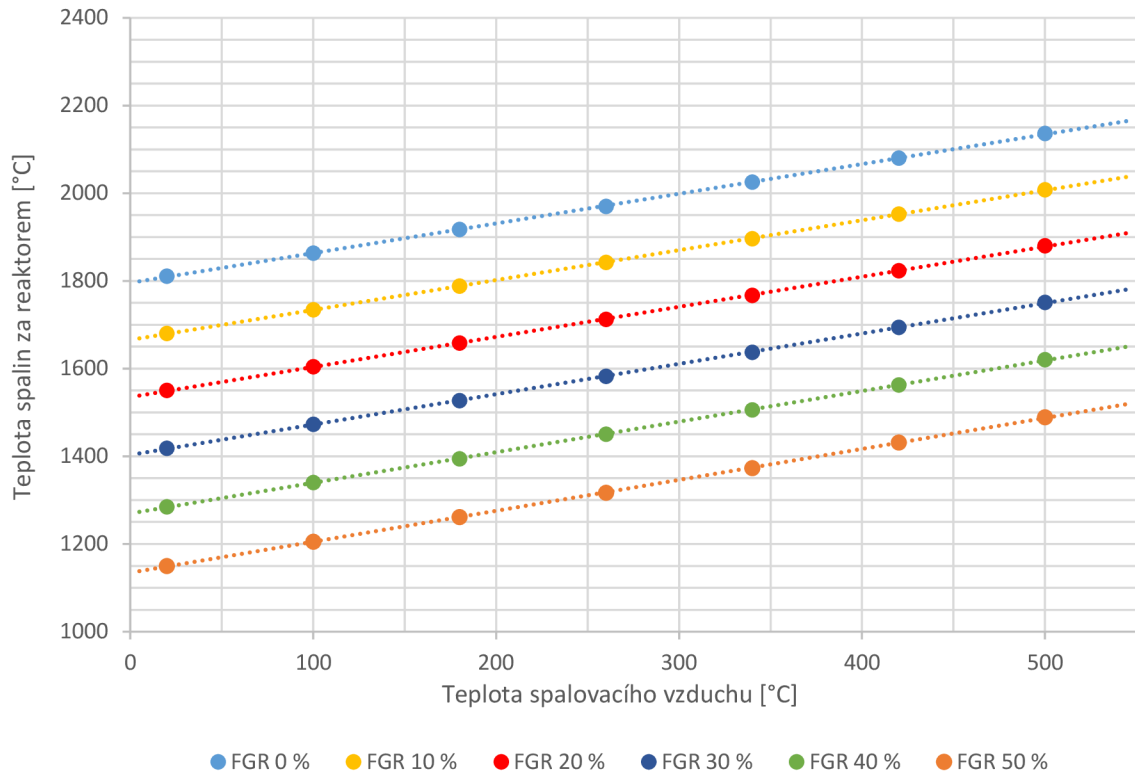
Množství přiváděného spalovacího vzduchu bylo jednotkou „Controller“ určeno následovně: 1128 m_N³/h pro určení adiabatické teploty spalin, resp. 952 m_N³/h pro určení teoretické teploty. Získané závislosti adiabatické teploty spalin na teplotě spalovacího vzduchu při různých poměrech recirkulace jsou graficky znázorněny na Obr. 28. Tytéž závislosti teoretické teploty jsou pak znázorněny na Obr. 29. Je tedy zřejmé, že teplota spalin roste lineárně se zvyšující se teplotou spalovacího vzduchu, což odpovídá logickým očekáváním. Přímky získané při různých poměrech recirkulace jsou vzájemně rovnoběžné.

Teplota spalin klesá s rostoucím množstvím recirkulovaných spalin, neboť se zvyšuje množství ochlazených spalin přiváděných do reaktoru. Recirkulování 10 % spalin přibližně odpovídá snížení teploty spalin oproti stavu bez recirkulace o 145 °C při přebytku vzduchu, resp. o 130 °C při stechiometrickém množství vzduchu a paliva. Rozdíl mezi adiabatickou a teoretickou teplotou se s rostoucím poměrem recirkulace snižuje: při 0 % FGR činí tento rozdíl cca 225 °C, kdežto při 50 % FGR byla hodnota tohoto rozdílu již pouze 145 °C. Simulací bylo potvrzeno, že nejvyšší teploty je dosaženo při stechiometrickém spalování, při zvyšování přebytku vzduchu teplota spalin klesá.

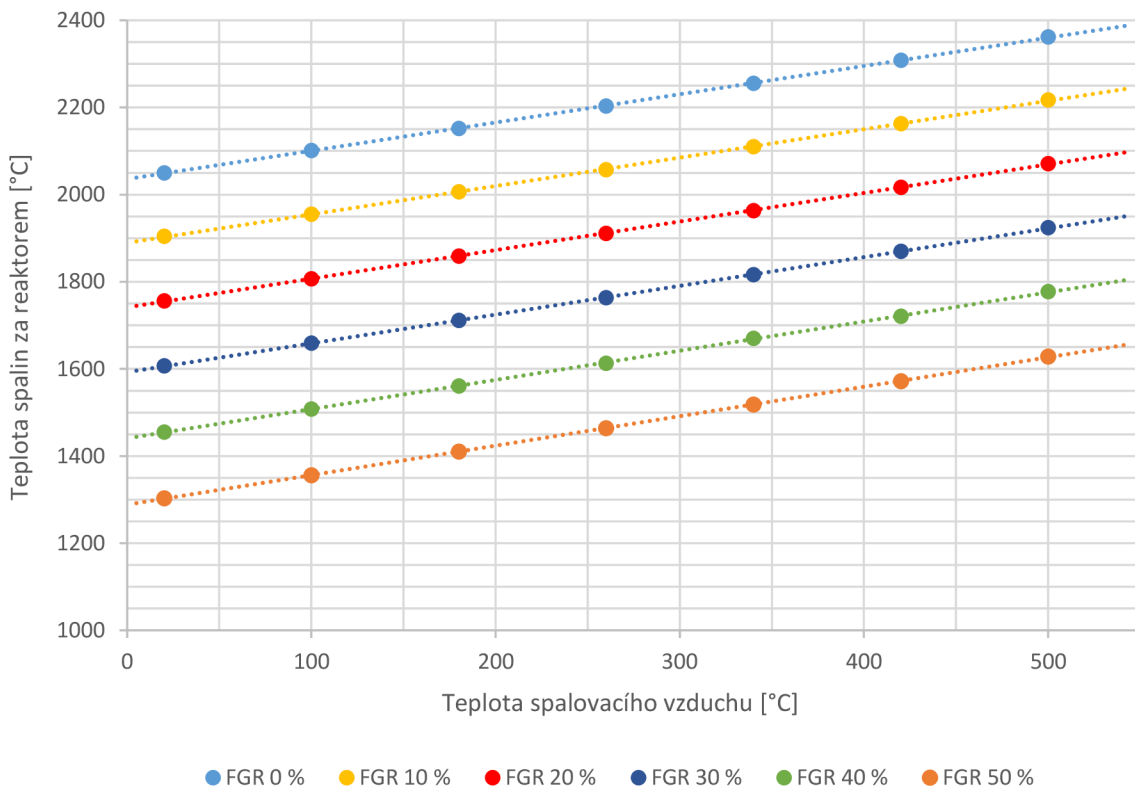
Dále bylo zjištěno, že množství recirkulovaných spalin ani teplota spalovacího vzduchu nemají v této simulaci vliv na chemické složení spalin. Je to způsobeno tím, že voda, dusík a oxid uhličitý obsažené ve spalinách nejsou vstupními látkami jediné reakce (5.1) probíhající v reaktoru. V případě spalování s přebytkem vzduchu nemůže přebytečný kyslík dodávaný recirkulovanými spalinami reagovat s methanem, neboť veškerý methan již zreagoval s kyslíkem obsaženým ve spalovacím vzduchu. Recirkulované spaliny tedy projdou reaktorem, aniž by došlo ke změně chemického složení spalin na výstupu. Jediným faktorem, který měl vliv na chemické složení spalin, bylo množství dodávaného spalovacího vzduchu. Chemické složení spalin při stechiometrickém spalování a při spalování s přebytkem vzduchu je uvedeno v Tab. 14. Při reálném spalování by však klesající teplota spalin vedla k redukcí termických NO_x, jejichž vznik při simulaci nebyl uvažován.

Tab. 14: Chemické složení spalin při spalování s přebytkem vzduchu a při stechiometrickém spalování

Složka	Obj. %	
	Spalování s přebytkem vzduchu	Stechiometrické spalování
CH ₄	0,0	0,0
O ₂	3,0	0,0
CO ₂	8,1	9,5
N ₂	72,6	71,5
H ₂ O	16,3	19,0



Obr. 28: Závislosti adiabatické teploty spalin na teplotě spalovacího vzduchu



Obr. 29: Závislosti teoretické teploty spalin na teplotě spalovacího vzduchu

6 Závěr

Při průmyslovém spalování dochází ke vzniku mnoha škodlivých emisí, které způsobují znečištění ovzduší a mají tak negativní vliv na životní prostředí. Z oxidů dusíku jsou z hlediska spalování nejvýznamnější oxid dusnatý a oxid dusičitý, jejichž směs se označuje jako NO_x . Vznik NO probíhá třemi různými mechanismy: termickým, palivovým a promptním. Při teplotách nad $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se uplatňuje zejména termický mechanismus objevený Zeldovičem. Rychlá reakce mezi dusíkem, kyslíkem a uhlovodíkovými radikály vede ke vzniku NO pomocí promptního mechanismu popsáno Fenimorem. Při spalování paliv s vyšším obsahem vázaného dusíku nastává vznik NO palivovým mechanismem, jenž popsal de Soete.

Množství emisí znečišťujících látek, které smí být při průmyslovém spalování vypuštěno do atmosféry, je v České republice limitováno mnohými legislativními opatřeními. Zejména se jedná o zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, který rozděluje zdroje znečištění do kategorií podle jejich povahy, a vyhlášku 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečištění, která stanovuje konkrétní hodnoty emisních limitů pro jednotlivé kategorie. Tato opatření vycházejí z legislativy Evropské unie. Dlouhodobé cíle a programy pro snižování emisí zpracovává ve spolupráci s jednotlivými úřady Ministerstvo životního prostředí. Monitorováním úrovně znečištění atmosféry se v ČR zabývá Český hydrometeorologický ústav, množství polutantů vypuštěných z jednotlivých zdrojů je evidováno v Integrovaném registru znečištění.

Pro redukci NO_x existuje široká paleta různých metod, které jsou teoreticky i prakticky zkoumány a následně optimalizovány, aby bylo dosaženo maximálního snížení NO_x při co nejnižších nákladech. Každá z metod má své klady i zápory, některé metody lze použít pro určitý druh paliv. Z důvodu maximálního snížení emisí NO_x se při průmyslovém spalování zpravidla volí kombinace více metod. V úvahu je třeba brát například efektivitu dané metody, vstupní a provozní náklady, náročnost provozu a údržby, případně možnost aplikace nové technologie na již existující zařízení. Některé metody (např. recirkulace, DLN) vedou ke zvýšenému množství jiných polutantů a je tedy třeba nastavit optimální provozní podmínky tak, aby emise všech znečišťujících látek splňovaly dané požadavky a limity.

Metody pro snižování emisí oxidů dusíku lze rozdělit do dvou velkých skupin. Zatímco účelem primárních metod je zamezit vzniku NO_x již při samotném spalování, v případě sekundárních metod je cílem odstranění již vzniklých NO_x ze spalin.

Jednou z nejvíce efektivních a zároveň nejvíce využívaných primárních metod je recirkulace spalin, spočívající v opětovném přivedení spalin do hořáku buď pomocí vnějšího potrubí, anebo ejekčním působením vzduchu ve spalovací komoře. Touto cestou je možné snížit množství vznikajících NO_x až o více než 90 %, nicméně zvyšování recirkulačního poměru vede k nestabilitě hoření.

V simulačním výpočtu bylo ověřeno, že s rostoucí teplotou spalovacího vzduchu lineárně roste teplota spalin. Dalším zjištěním bylo, že s rostoucím recirkulačním poměrem teplota spalin klesá, což má v praxi vliv na omezení tvorby termických oxidů dusíku. Protože však v této simulaci nebyl vznik NO_x uvažován, chemické složení spalin zůstávalo konstantní při proměnném množství recirkulovaných spalin, což je podrobněji vysvětleno v kapitole 5.3. Chemické složení spalin tak záviselo pouze na přebytku spalovacího vzduchu.

Seznam použitých zkratk

CLE	current legislation (současná legislativa)
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
ČR	Česká republika
DLN	dry low NO _x
EU	Evropská unie
FGR, FIGR	flue gas recirculation
FLOX	flameless oxidation
FuGR	furnace gas recirculation
GAINS	Greenhouse Gas – Air Pollution Interactions and Synergies
GE	General Electric
HiTAC	high temperature air combustion
IIASA	International Institute for Applied Systems Analysis
IRZ	Integrovaný registr znečišťování životního prostředí
MFR	maximum feasible reduction (maximální proveditelné snížení)
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
NPSE	Národní program snižování emisí
OFA	overfire air
PM	particulate matter (pevné částice)
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší
SCR	selective catalytic reduction (selektivní katalytická redukce)
SNCR	selective non-catalytic reduction (selektivní nekatalytická redukce)
TOC	total organic carbon (celkový organický uhlík)
TZL	tuhé znečišťující látky
VOC	volatile organic compounds (těkavé organické látky)
WM	with measures (s opatřeními)

Seznam použitých chemických vzorců

CO	oxid uhelnatý
CO ₂	oxid uhličitý
CH•	uhlovodíkový radikál
H•	radikál vodíku
H ₂ O	voda
HCN	kyanovodík
HNO ₂	kyselina dusitá
HNO ₃	kyselina dusičná

MoO ₃	oxid molybdenový
N•	radikál dusíku
N ₂	molekulární dusík
NO	oxid dusnatý
NO ₂	oxid dusičitý
NO ₃ •	nitrátový radikál
NO _x	oxidy dusíku (dusnatý a dusičitý)
N ₂ O	oxid dusný
N ₂ O ₃	oxid dusitý
N ₂ O ₄	dimer oxidu dusičitého
N ₂ O ₅	oxid dusičný
NaOH	hydroxid sodný
(NH ₂) ₂ CO	močovina
NH ₃	amoniak (čpavek)
O•	radikál kyslíku
O ₂	molekulární kyslík
O ₃	ozon
OH•	hydroxylový radikál
SO _x	oxidy síry (siřičitý a sírový)
TiO ₂	oxid titaničitý
V ₂ O ₅	oxid vanadičný
WO ₃	oxid wolframový

Seznam obrázků

Obr. 1: Porovnání podílů jednotlivých zdrojů energie na výrobě elektřiny v České republice a v Čínské lidové republice v roce 2015.....	10
Obr. 2: Vznik oxidů dusíku v závislosti na teplotě.....	12
Obr. 3: Vývoj emisí NO _x ze stacionárních a mobilních zdrojů v ČR za období 2000 až 2014	23
Obr. 4: Podíl jednotlivých kategorií REZZO na celkové hodnotě emisí NO _x v ČR za rok 2014	24
Obr. 5: Pole roční průměrné koncentrace NO _x v ČR za rok 2015	24
Obr. 6: Schématické znázornění hořáku se stupňovitým přívodem paliva.....	25
Obr. 7: Množství emisí NO _x v závislosti na podílu sekundárního paliva při různých tlacích.....	25
Obr. 8: Schématické znázornění hořáku se stupňovitým přívodem vzduchu.....	26
Obr. 9: Množství emisí NO _x v závislosti na podílu sekundárního vzduchu	26
Obr. 10: Množství emisí NO _x a CO v závislosti na podílu sekundárního vzduchu při použití OFA	26
Obr. 11: Porovnání CFD modelů proudění u metody OFA a SOFA.....	27

Obr. 12: Schéma metody „reburning“	27
Obr. 13: Procentuální snížení emisí NO _x při použití různých „reburning“ paliv v závislosti na množství „reburning“ paliva.....	28
Obr. 14: Schématické znázornění vnější recirkulace spalin	29
Obr. 15: Schéma vnitřní recirkulace spalin	29
Obr. 16: Hodnoty klíčových parametrů měřené na výstupu spalin ze zařízení při různých konfiguracích přívodu recirkulovaných spalin do hořáku.....	30
Obr. 17: Množství vznikajících emisí NO v závislosti na poměru dodávaného CO ₂ u zařízení o výkonu 0,03 MW	31
Obr. 18: Množství emisí NO _x v závislosti na recirkulačním poměru	31
Obr. 19: Schéma plynové turbíny se zabudovanou technologií DLN	33
Obr. 20: Schéma plynové turbíny pro teploty nad 1150 °C vybavené technologií DLN	34
Obr. 21: Schématické zobrazení tří různých konfigurací regeneračních hořáků.....	35
Obr. 22: Různá provedení sálavých trubek.....	35
Obr. 23: Schématické znázornění SCR jednotky.....	36
Obr. 24: Účinnost tří různých katalyzátorů na bázi ceru v závislosti na teplotě	37
Obr. 25: Závislost aktivity katalyzátoru na počtu provozních hodin, upraveno podle.....	37
Obr. 26: Účinnosti redukce NO _x při SNCR v závislosti na teplotě pro přísady hydroxidů alkalických kovů v porovnání se samotnou močovinou.....	39
Obr. 27: Schéma zapojení spalovacího obvodu.....	40
Obr. 28: Závislosti adiabatické teploty spalin na teplotě spalovacího vzduchu	42
Obr. 29: Závislosti teoretické teploty spalin na teplotě spalovacího vzduchu.....	42

Seznam tabulek

Tab. 1: Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu, nebo obdobné povolení podle dřívějších právních předpisů, před 7. 1. 2013 a byly uvedeny do provozu nejpozději 7. 1. 2014.....	16
Tab. 2: Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu 7. 1. 2013 a později nebo byly uvedeny do provozu po 7. 1. 2014.....	16
Tab. 3: Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory platné do 31. 12. 2017.....	17
Tab. 4: Specifické emisní limity pro pístové spalovací motory platné od 1. 1. 2018.....	17
Tab. 5: Specifické emisní limity pro kotle a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje platné do 31. 12. 2017	18
Tab. 6: Specifické emisní limity pro kotle a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje platné od 1. 1. 2018	18
Tab. 7: Specifické emisní limity pro plynové turbíny platné do 31. 12. 2017	18
Tab. 8: Specifické emisní limity pro plynové turbíny platné od 1. 1. 2018	18
Tab. 9: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na kapalná nebo plynná paliva od 1. 1. 2014	19
Tab. 10: Požadavky na spalovací stacionární zdroj na kapalná nebo plynná paliva od 1. 1. 2018	19
Tab. 11: Specifické emisní limity NO _x a CO pro spalovny.....	20
Tab. 12: Predikce ročních hodnot emisí NO _x pro ČR podle scénářů NPSE-WM-CLE a NPSE MFR.....	22

Tab. 13: Největší producenti emisí NO _x v ČR za rok 2015.....	22
Tab. 14: Chemické složení spalin při spalování s přebytkem vzduchu a při stechiometrickém spalování	41

Literatura

- [1] Nejvíce lidí odchází z Moravskoslezského kraje, zmizela celá velká obec. In: *iDNES.cz* [online] [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: http://ostrava.idnes.cz/moravskoslezsky-kraj-stehovani-dof-/ostrava-zpravy.aspx?c=A161213_2292400_ostrava-zpravy_jog
- [2] Znečištění ovzduší v Číně je vidět až z vesmíru, denně zabije 4 000 lidí. In: *oEnergetice.cz* [online] [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <http://oenergetice.cz/zahranicni/znecesteni-ovzdusi-v-cine-je-videt-az-z-vesmiru-denne-zabije-4-000-lidi>
- [3] Souhrnné údaje o výrobě elektřiny za leden až prosinec 2015. In: *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online] [cit. 2017-04-17]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/energetika/statistika/elektrina-a-teplo/souhrnne-udaje-o-vyrobe-elektriny-za-leden-az-prosinec-2015--178883>
- [4] 2015 Detailed electricity statistics. In: *China Energy Portal*. [online] [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://chinaenergyportal.org/en/2015-detailed-electricity-statistics>
- [5] MILLER, Bruce G. *Fossil Fuel Emission Control Technologies: Stationary Heat and Power Systems*. Waltham, MA: Elsevier, 2015. 514 s. ISBN 978-01-2801-566-7.
- [6] HOUSECROFT, Catherine E. a A. G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, 1152 s. ISBN 978-80-7080-872-6.
- [7] JIROUŠ, František. *Efektivní spalování paliv*. Praha: Český svaz zaměstnavatelů v energetice, 2013. 133 s. ISBN 978-80-260-5393-4
- [8] Oxid dusný. In: *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2016-11-18]. Dostupné z <http://www.irz.cz/node/76>
- [9] Oxid dusný. In: *Arnika* [online] [cit. 2016-11-18]. Dostupné z: <http://arnika.org/oxid-dusny>
- [10] PINDUR, Aleš. *Oxid dusnatý a jeho úloha v organismu*. Brno: Masarykova univerzita, Fakulta sportovních studií, 2013, 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Iva Hrnčířiková, Ph.D.
- [11] OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONIČNÝ a Michal BRANC. *Ekologické aspekty záměny fosilních paliv za biomasu*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2007, 146 s. ISBN 978-80-248-1595-4.
- [12] BAUKAL, Charles E., Jr. *Industrial Combustion Pollution and Control*. New York: M. Dekker, 2004, 904 s. ISBN 978-8247-4694-5.
- [13] ZELDOVICH, Yakov B. *Acta Physicochem. SSSR*. Vol. 21, s. 557, 1946.

- [14] BAULCH, D. L. et al. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling, Supplement I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. Vol. 23, No. 6, s. 853, 1994.
- [15] FENIMORE, C. P. Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames. In *13th Symp. (International) on Combustion*, s. 373. The Combustion Institute, 1971.
- [16] DE SOETE, G. G. 15th Symp. (International) on Combustion, s. 1093. The Combustion Institute, 1975.
- [17] Oxidy dusíku (NO_x/NO₂). In: *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2016-11-18]. Dostupné z <http://www.irz.cz/node/79>
- [18] VÍDEN, Ivan. *Chemie ovzduší*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 98 s. ISBN 80-7080-571-4.
- [19] Vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415>
- [20] Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201>
- [21] Přejížděné režimy pro spalovací zdroje a jejich dopady na integrované povolování. In: *Ministerstvo životního prostředí* [online] [cit. 2016-11-20]. Dostupné z: <http://www.mzp.cz/www/ippc4.nsf/b8b42dbc0c8637bac125773c0021a91e/b80e2b27177461f1c1257e270043da65?OpenDocument>
- [22] Národní program snižování emisí. In: *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2016-11-22]. Dostupné z: http://www.mzp.cz/cz/narodni_program_s nizovani_emisi
- [23] Vyhledávání úniků a přenosů látek. In: *Integrovaný registr znečištění* [online]. [cit. 2016-11-18]. Dostupné z: <http://portal.cenia.cz/irz/index.jsp?rokUnikyPrenosy=2015>
- [24] REZZO. In: *Enviwiki* [online]. [cit. 2016-11-10] Dostupné z: <https://www.enviwiki.cz/wiki/REZZO>
- [25] Emisní bilance České republiky. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2017-11-14]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/emisnibilance_CZ.html
- [26] Grafická ročenka 2015. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2017-4-15]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/15groc/gr15cz/Obsah_CZ.html
- [27] HAN, Dong-Sik et al. Experimental study of NO_x correlation for fuel staged combustion using lab-scale gas turbine combustor at high pressure. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2014, Vol. 58, s. 62-69. ISSN 0894-1777.

-
- [28] SKALSKA, Kinga et al. Trends in NO_x abatement: a review. *Science of the Total Environment*. 2010, Vol. 408, s. 3976-3989. ISSN 0048-9697.
- [29] BAUKAL, Charles E., Jr. *Industrial burners handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2004, 808 s. ISBN 0-8493-1386-4.
- [30] BALLESTER, Javier et al. Investigation of the characteristics and stability of air-staged flames. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2008, Vol. 32, No. 3, s. 776-790. ISSN 0894-1777.
- [31] Air staging for NO_x control (overfire air and two-stage combustion). In: *IEA Clean Coal Centre* [online]. [cit. 2017-02-15]. Dostupné z: <http://www.iea-coal.org.uk/site/ieacoal/databases/ccts/air-staging-for-nox-control-overfire-air-and-two-stage-combustion>
- [32] BAUKAL, Charles E., Jr. *The John Zink Hamworthy Combustion Handbook*. 2nd ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 2013, 1184 s. ISBN 978-1-4398-3961-4.
- [33] ZHOU, Hao et al. Impact of OFA on combustion and NO_x emissions of a large-scale laboratory furnace fired by a heavy-oil swirl burner. *Applied Thermal Engineering*. 2015, Vol 90, s. 994-1006. ISSN 1359-4311.
- [34] MA, Lun et al. Effect of the separated overfire air location on the combustion optimization and NO_x reduction of a 600 MW_e FW down-fired utility boiler with a novel combustion system. *Applied Energy*. 2016, Vol. 180, s. 104-115. ISSN 0306-2619.
- [35] Over-fire Air Systems. In: *Fuel Tech* [online]. [cit. 2017-02-17]. Dostupné z: <https://www.ftek.com/en-US/products/productssubapc/over-fire>
- [36] Technology of low NO_x and staged air-feeding combustion with adjustable concentration. In: *Hangzhou Zheda Tianyuan Science and Technology Co. Ltd* [online]. [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: <http://www.zdty.com.cn/en/product.aspx?id=3>
- [37] CASACA, J. a M. COSTA. Detailed measurements in a laboratory furnace with reburning. *Fuel*. 2011, Vol. 90, No. 3, s. 1090-1100. ISSN 0016-2361.
- [38] LUAN, Tao et al. Control of NO emission during coal reburning. *Applied Energy*. 2009, Vol. 89, No. 9, s. 1783-1787. ISSN 0306-2619.
- [39] LU, Ping et al. Effects of water vapor and Na/K additives on NO reduction through advanced biomass reburning. *Fuel*. 2016, Vol. 150, s. 60-66. ISSN 0016-2361.
- [40] LI, Jun et al. Effects of Flue Gas Internal Recirculation on NO_x and SO_x Emissions in a Co-Firing Boiler. *International Journal of Clean Coal and Energy*. 2013, Vol. 2, s. 13-21. ISSN 2168-1538.
- [41] LING, Zhongqian et al. Effect of the flue gas recirculation supply location on the heavy oil combustion and NO_x emission characteristics within a pilot furnace fired by a swirl burner. *Energy*. 2015, Vol. 9, s. 110-116. ISSN 0360-5442.

- [42] KIM, Ho Keun et al. NO reduction in 0.03–0.2 MW oxy-fuel combustor using flue gas recirculation technology. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2007, Vol. 31, s. 3377-3384. ISSN 1540-7489.
- [43] YU, Byeonghun et al. Study of NO_x emission characteristics in CH₄/air non-premixed flames with exhaust gas recirculation. *Energy*. 2015, Vol. 91, s. 119-127. ISSN 0360-5442.
- [44] YU, Byeonghun et al. Study of the combustion characteristics of a premixed combustion system with exhaust gas recirculation. *Energy*. 2013, Vol. 61, s. 345-353. ISSN 0360-5442.
- [45] State and Territorial Air Pollution Program Administrators, Association of Local Air Pollution Control Officials: *Controlling Nitrogen Oxides Under the Clean Air Act: A Menu of Options*. [online] [cit. 2017-02-26] Dostupné z: <http://infohouse.p2ric.org/ref/02/01245/01245.pdf>
- [46] SARKAR, Dipak K. *Thermal Power Plant: Design and Operation*. Elsevier, 2015, 1st ed., 612 s. ISBN 978-0-12-801575-9.
- [47] Integrated Pollution Prevention and Control: *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants*. [online] [cit. 2017-02-20] Dostupné z: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/LCP_FinalDraft_06_2016.pdf
- [48] CECCHERINI, Gianni et al. Retrofitability of DLN/DLE systems. In: *General Electric*. [online] [cit. 2017-03-11]. Dostupné z: http://site.ge-energy.com/businesses/ge_oilandgas/en/techinsights/pdf/retrofitability-dln-dle-systems.pdf
- [49] AYED, Haj A. et al. Experimental and numerical investigations of the dry-low-NO_x hydrogen micromix combustion chamber of an industrial gas turbine. *Propulsion and Power Research*. 2015, Vol. 4, No. 3, s. 123-131. ISSN 2212-5401.
- [50] XUE, Rui et al. Effect of steam addition on gas turbine combustor design and performance. *Applied Thermal Engineering*. 2016, Vol. 104, s. 249-257. ISSN 1359-4311.
- [51] RAFIDI Nabil a Włodzimierz BLASIAK. Heat transfer characteristics of HiTAC heating furnace using regenerative burners. *Applied Thermal Engineering*. 2006, Vol. 26, s. 2027-2034. ISSN 1359-4311.
- [52] CHO, Eun-Seong et al. Behavior of a 300 kW_{th} regenerative multi-burner flameless oxidation furnace. *Applied Energy*. 2011, Vol. 88, s. 4952-4959. ISSN 0306-2619.
- [53] WÜNNING, Joachim G. FLOX[®] - Flameless Combustion. In: *WS Wärmeprozessstechnik GmbH* [online] [cit. 2017-03-01]. Dostupné z: http://www.flox.com/documents/03_TP.pdf
- [54] LIU, Xunliang et al. Experimental studies on the heating performance and emission characteristics of a W-shaped regenerative radiant tube burner. *Fuel*. 2014, Vol. 135, s. 262-268. ISSN 0016-2361.

- [55] LIU, Jun et al. Novel Ce-W-Sb mixed oxide catalyst for selective reduction of NO_x with NH₃. *Applied Surface Science*. 2017, Vol. 401, s. 7-16. ISSN 0169-4332.
- [56] XU, Tengfei et al. Comparative study on sulfur poisoning of V₂O₅-Sb₂O₃/TiO₂ and V₂O₅-WO₃/TiO₂ monolithic catalysts for low-temperature NH₃-SCR. *Catalysis Communications*. 2017, Vol. 93, s. 33-36. ISSN 1566-7367.
- [57] SHI, Yun et al. Regeneration of sulfur-poisoned CeO₂ catalyst for NH₃-SCR of NO_x. *Catalysis Communications*. 2016, Vol. 86, s. 67-71. ISSN 1566-7367.
- [58] AYOUB, Muhammad et al. Surfactants as additives for NO_x reduction during SNCR proces with urea solution as reducing agent. *Energy Conversion and Management*. 2011, Vol. 52, s. 3083-3088. ISSN 0196-8904.