



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

SNIŽOVÁNÍ OXIDŮ DUSÍKU Z PROUDU SPALIN NA KATALYZÁTORECH PŘI NESTANDARDNÍCH PODMÍNKÁCH

REDUCTION OF NITROGEN OXIDES FROM THE FLUE GAS STREAM ON CATALYST UNDER
NON-STANDARD CONDITIONS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marek Minář

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. David Jecha, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav procesního inženýrství
Student:	Bc. Marek Minář
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Procesní inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. David Jecha, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

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 diplomové práce:

Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na katalyzátorech při nestandardních podmínkách

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Při spalování uhlí, zemního plynu, kapalných paliv, organických odpadních látek a pohonných hmot pro automobily vzniká vedle vodní páry a oxidu uhličitého (CO₂) i jisté množství dalších znečišťujících látek. Vedle ostatních polutantů vznikají i velmi nebezpečné oxidy dusíku NO a NO₂, které jsou souhrnně označovány jako NO_x.

Již vzniklé oxidy dusíků v procesech spalovacích v energetice nebo technologické např. v chemickém průmyslu je možné odstranit dvěma základními procesy a to selektivní katalytickou redukcí (SCR) nebo selektivní nekatalytickou redukcí (SNCR). Tyto metody jsou na bázi injektáže čpavku, čpavkové vody, močoviny nebo dalších sloučenin, které reagují s NO_x ve spalinách a redukují je na molekulární dusík.

Předmětem zájmu je především selektivní katalytická redukce. Díky přítomnosti katalyzátoru dosahuje tato metoda vyšších stupňů konverze (80 %–90 %) a to při nižších teplotách, které záleží na použitém katalyzátoru. Optimalizace tohoto procesu a správné nastavení provozních podmínek je značně důležité z hlediska účinnosti reakce na různých katalyzátorech.

Cíle diplomové práce:

- 1) Rešerše typů technologií na zneškodňování NO_x
- 2) Vliv provozních podmínek na účinnost redukce NO_x
- 3) Popis experimentální laboratorní filtrační jednotky INTEQ II
- 4) Praktické měření na laboratorní jednotce
- 5) Vyhodnocení naměřených dat
- 6) Zhodnocení výsledků a vyvození závěrů

Seznam doporučené literatury:

- KIELY, Gerard. Environmental Engineering. Boston: McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-116424-3.
- GARDINER, W. C. Gas-Phase Combustion Chemistry. New York: Springer, 2000. ISBN 978-1-4612-7088-1.
- COOPER, C. David a F. C. ALLEY. Air pollution control: A design approach. Waveland, 2011, 4th ed. ISBN 978-1-57766-678-3.
- SCHNELLE, B. Karl, Russel F. DUNN a Mary E. TERNES. Air Pollution Control Technology Handbook. CRC Press, 2017. 2nd ed. ISBN 9781138747661.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21.

V Brně, dne

L. S.

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

ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.

děkan fakulty

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je snižování oxidů dusíku z proudu spalin na katalyzátorech při nestandardních podmínkách. Důraz je kladen na popis vybraných znečišťujících látek ve spalinách (zejména oxidů dusíku), legislativních požadavků na ochranu ovzduší a technologií pro odstraňování oxidů dusíku, hlavně metody selektivní katalytické a nekatalytické redukce. Experimentální část se věnuje snižování oxidů dusíku pomocí selektivní katalytické redukce na poloprovozní jednotce INTEQ II v laboratoři NETME Centre. Předmětem zájmu je stanovení účinnosti redukce NO_x v závislosti na teplotě pro vybrané katalyzátory. Konec praktické části se zabývá porovnáním výsledků měření a jejich vyhodnocením.

Klíčová slova

Oxidy dusíku, NO_x, emisní limity, čištění spalin, katalyzátory, SCR, SNCR.

Abstract

The objective of the presented diploma thesis is reduction of nitrogen oxides from the flue gas stream on catalyst under non-standart conditions. Emphasis is places on the description of selected pollutants in flue gas (especially nitrogen oxides), legislative requirements for air protection and technologies for removal of nitrogen oxides, expecially methods of selective catalytic and non-catalytic reduction. The practical part is devoted to the reduction of nitrogen oxides by selective catalytic reduction on a pilot plant INTEQ II in the laboratory NETME Center. The subject of interest is the determination of the NO_x reduction efficiency depend on the temperature for selected catalyst. The end of the practical part pursues with comparison of measurement results and their evaluation.

Key Words

Nitrogen oxides, NO_x, emmision limits, flue gas cleaning, catalyst, SCR, SNCR.

Bibliografická citace

MINÁŘ, Marek. Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na katalyzátorech při nestandardních podmínkách [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-20]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/134965>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce David Jecha.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci „Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na katalyzátorech při nestandardních podmínkách“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Davida Jechy, Ph.D. a uvedl jsem v seznamu použité literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne: 21. 5. 2021

Podpis:

Poděkování

Děkuji odbornému vedoucímu diplomové práce Ing. Davidu Jechovi, Ph.D. za cenné rady, připomínky, nasměrování při psaní této práce a kvalitní výuku po celou dobu studia na ústavu procesního inženýrství, fakulty strojního inženýrství VUT v Brně.

Obsah

Úvod.....	16
1 Vybrané znečišťující látky ve spalínách.....	17
1.1 Oxidy dusíku.....	17
1.1.1 Oxid dusnatý (NO).....	18
1.1.2 Oxid dusičitý (NO ₂).....	18
1.1.3 Spalování a tvorba oxidů dusíku.....	18
1.1.4 Termické oxidy dusíku.....	19
1.1.5 Palivové oxidy dusíku.....	21
1.1.6 Promptní oxidy dusíku.....	22
1.2 Oxidy síry.....	23
1.3 Amoniak (NH ₃).....	24
2 Legislativní požadavky na ochranu ovzduší.....	25
2.1 Legislativní dokumenty platné pro ČR.....	25
2.1.1 Zákon 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší.....	25
2.1.2 Vyhláška 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší.....	26
2.2 Imisní limity.....	26
2.2.1 Smogové situace.....	26
2.2.2 Imisní limity oxidů dusíku pro ochranu zdraví osob, ekosystému a vegetace	27
2.3 Emisní limity.....	27
2.3.1 Kategorizace zdrojů znečištění.....	28
2.3.2 Obecné emisní limity.....	29
2.3.3 Specifické emisní limity.....	29
2.3.4 Spalování více druhů paliv.....	33

2.4	Budoucí emisní limity	34
3	Vývoj emisí oxidů dusíku v ČR	36
4	Technologie pro odstraňování oxidů dusíku	37
4.1	Primární metody	37
4.1.1	Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu.....	38
4.1.2	Postupný přívod spalovacího vzduchu	39
4.1.3	Postupný přívod paliva.....	39
4.1.4	Recirkulace spalin	39
4.1.5	Nízkoemisní hořáky	40
4.2	Sekundární metody	41
4.2.1	Redukční činidla pro technologie SCR a SNCR.....	41
4.2.2	Selektivní nekatalytická redukce (SNCR).....	43
4.2.3	Vliv provozních podmínek na účinnost SNCR.....	47
4.2.4	Selektivní katalytická redukce (SCR)	53
4.2.5	Vliv provozních podmínek na účinnost SCR.....	63
4.2.6	Hybridní technologie SNCR/SCR.....	66
4.2.7	Srovnání SNCR a SCR.....	67
4.2.8	Ostatní metody	68
5	Experiment	71
5.1	Popis poloprovozní jednotky INTEQ II	72
5.1.1	Software Projecty Control Web	74
5.1.2	Popis procesu SCR na jednotce INTEQ II.....	76
5.1.3	Katalytické lože.....	76
5.1.4	Hmotnostní průtokoměry	77
5.1.5	Analyzátory spalin.....	78
5.1.6	Detektor plynů.....	79

5.2	Výpočet průtoku monolitickým katalyzátorem.....	80
5.3	Výpočet dávkování oxidů dusíku a čpavku	81
5.3.1	Výpočet dávkování NO _x	81
5.3.2	Výpočet dávkování čpavku.....	83
5.3.3	Výsledné hodnoty dávkovaného množství NH ₃ a NO _x	84
5.4	Popis experimentu	84
5.4.1	Katalyzátor BASF	86
5.4.2	Katalyzátor CERAM.....	88
5.5	Výsledky měření	90
5.5.1	Vyhodnocení výsledků měření na katalyzátoru BASF	91
5.5.2	Vyhodnocení výsledků měření na katalyzátoru CERAM.....	94
5.5.3	Srovnání katalyzátorů BASF a CERAM	98
6	Závěr	102
	Seznam použité literatury	104
	Seznam použitých obrázků	118
	Seznam použitých grafů.....	121
	Seznam použitých tabulek	122
	Seznam použitých symbolů	124
	Seznam použitých zkratek	125
	Seznam příloh	127

Úvod

Cílem této diplomové práce je snižování oxidů dusíku z proudu spalin na katalyzátorech při nestandardních podmínkách. Teoretická část popisuje vybrané znečišťující látky ve spalinách a přibližuje možné způsoby tvorby oxidů dusíku, síry a amoniaku. Rozsáhlá část teorie se pak zabývá legislativními požadavky na ochranu ovzduší z hlediska oxidů dusíku, a to zejména legislativními dokumenty platnými pro ČR, platnými imisními a emisními limity a budoucími emisními limity. V závěru teoretické části jsou podrobně rozebrány technologie pro odstraňování oxidů dusíku. Důraz je kladen zejména na primární a sekundární metody. U sekundárních metod je detailně rozebrána hlavně metoda selektivní katalytické a nekatalytické redukce, jejich srovnání, výhody a nevýhody každé z metod. V úplném závěru teoretické části jsou popsány i ostatní technologie pro snižování NO_x .

Praktická část se zaměřuje na snižování oxidů dusíku pomocí selektivní katalytické redukce na poloprovozní jednotce INTEQ II za nestandardních provozních podmínek pro 2 vybrané katalyzátory. V úvodu je popsána jednotka INTEQ II, všechny její důležité části a další přidružená zařízení potřebná k provedení experimentu. Následuje celkový popis experimentu, popis vybraných katalyzátorů a průběhu měření. Závěr praktické části se zabývá výsledky každého měření, jejich vyhodnocením a porovnáním výsledků účinnosti selektivní katalytické redukce pro dané provozní podmínky v závislosti na teplotě. Samotný konec diplomové práce je věnován diskusi výsledků měření, konečnému vyhodnocení experimentu a vyvození závěrů.

1 Vybrané znečišťující látky ve spalinách

Znečištěním ovzduší se rozumí jakékoliv pevné, kapalné nebo plynné látky přítomné v atmosféře v takových koncentracích, které mohou být škodlivé pro lidské bytosti, živé tvory, rostliny či majetek [1].

Při spalování tuhých, kapalných a plyných paliv vzniká určité množství škodlivých znečišťujících látek, které jsou společně se spalinami vypouštěny do ovzduší. Podle současné legislativy o ochraně ovzduší (zákon 201/2012 Sb.) patří mezi základní znečišťující látky oxidy uhlíku, oxidy síry, oxidy dusíku, tuhé znečišťující látky (TZL) a těkavé organické látky (VOC). Další sledovanou znečišťující látkou, která ale zároveň slouží i jako redukční činidlo při redukci oxidů dusíku je amoniak. Z hlediska zaměření této práce se další kapitoly budou zabývat zejména oxidy dusíku, oxidy síry a amoniakem [2], [3].

1.1 Oxidy dusíku

Oxidy dusíku se tvoří zejména v procesech, kde je pro spalování určitého typu paliva zapotřebí vysoké teploty. Nejrozšířenějším oxidem dusíku v atmosféře je oxid dusný (N_2O) zahrnující téměř 97 % všech sloučenin dusíku. Oxid dusný je málo reaktivní, nemá téměř žádný vliv na chemické reakce v ovzduší, ale je zařazen mezi důležité skleníkové plyny, které přispívají ke globálnímu oteplování. Do běžných polutantů znečišťujících životní prostředí však nepatří. Mezi nejběžnější polutanty oxidů dusíku v ovzduší se tak řadí zejména oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO_2), které se řadí mezi sloučeniny kyslíku a dusíku. Tyto dva oxidy se běžně v literatuře a legislativě nahrazují termínem NO_x . Emise NO_x jsou tedy považovány za součet oxidu dusnatého a dusičitého vyjádřené jako ekvivalent oxidu dusičitého. Přesnější vyjádření emisí NO_x uvádí směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2008/50/ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu jako „*součet objemových poměrů oxidu dusnatého a dusičitého vyjádřený v jednotkách hmotnostní koncentrace oxidu dusičitého*“. Oxidy dusíku se významně podílejí nejen na vzniku kyselých dešťů, ale i na vzniku přízemního ozonu. Další dusíkaté sloučeniny vyskytující se v atmosféře jsou amoniak (NH_3), kyselina dusitá (HNO_2) či dusičná (HNO_3) [2], [4], [5], [6], [7], [8].

1.1.1 Oxid dusnatý (NO)

Oxid dusnatý (NO) je bezbarvý, málo reaktivní a nehořlavý plyn s nasládlým zápachem. Ve vnějším prostředí oxiduje na oxid dusičitý (NO₂). V uzavřených systémech bez ultrafialového záření a ozónu je však oxidace velmi pomalá. Oxidace je mnohem pomalejší než doba výměny vzduchu, a proto jsou emise oxidu dusnatého ve vnitřním prostředí zanedbatelné. NO patří ke hlavní znečišťující látce ve stratosféře, protože z důvodu oxidace na NO₂ ve vnějším prostředí ničí stejně jako chlór a freony ozonovou vrstvu, která nás chrání před silnými paprsky ultrafialového záření [2], [6].

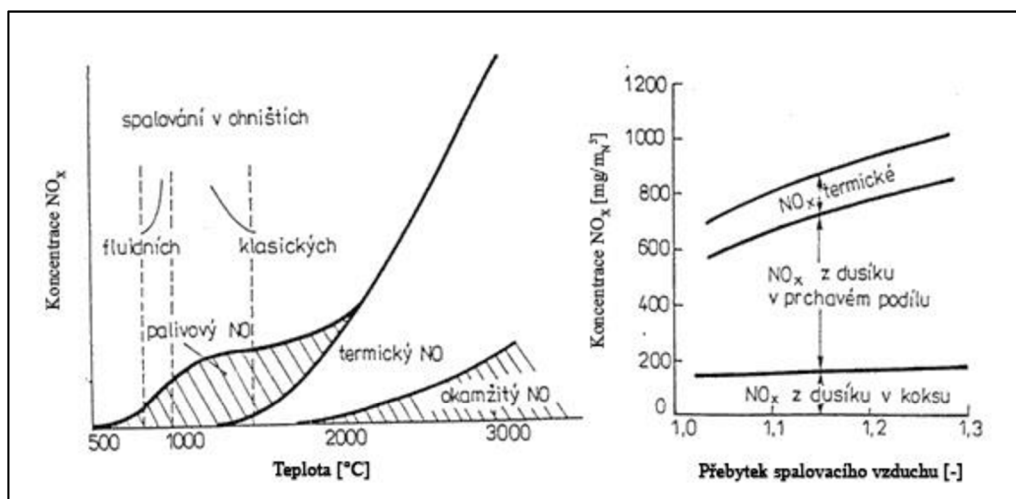
1.1.2 Oxid dusičitý (NO₂)

Oxid dusičitý (NO₂) je silně oxidická látka a při normálních podmínkách má kapalné skupenství s výrazným zápachem. Při teplotě vyšší než 21,1 °C však mění své skupenství na plynnou složku s hnědým až červeným zabarvením. Jeho zabarvení lze pozorovat např. při smogových situacích. Kombinace NO₂, slunečního záření a uhlovodíků tvoří ozón, který působí negativně zejména na vegetaci. Produkce oxidu dusičitého je vysoká hlavně u zdrojů s tlakovým spalováním, např. u spalovacích motorů [2], [6].

1.1.3 Spalování a tvorba oxidů dusíku

Oxidy dusíku (NO_x) vznikají při každém spalování určitého typu paliva za přítomnosti vzduchu, kdy čistý dusík reaguje s kyslíkem a tato kombinace následně vytváří nebezpečné oxidy dusíku neboli NO_x. Oxidy dusíku tak vznikají při spalování třemi odlišnými způsoby. Jedná se o promptní (okamžité), termické a palivové oxidy dusíku [2], [9].

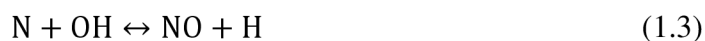
Konstrukce spalovacího zařízení a správný typ hořáku ovlivňuje celkový obsah NO_x ve spalinách. Na tvorbu jednotlivých typů NO_x má dále zásadní vliv teplota spalování a součinitel přebytku spalovacího vzduchu. Závislost tvorby jednotlivých typů NO_x na teplotě a přebytku spalovacího vzduchu je znázorněna na obrázku 1. Majoritní podíl při spalování na celkovém obsahu NO_x zabírá oxid dusnatý (NO) v rozpětí mezi 90–99 %. Při spalování kapalných paliv se obvykle uvádí obsah oxidu dusičitého (NO₂) 1–10 %, při spalování tuhých paliv pak 1–5 % [2], [7], [10].

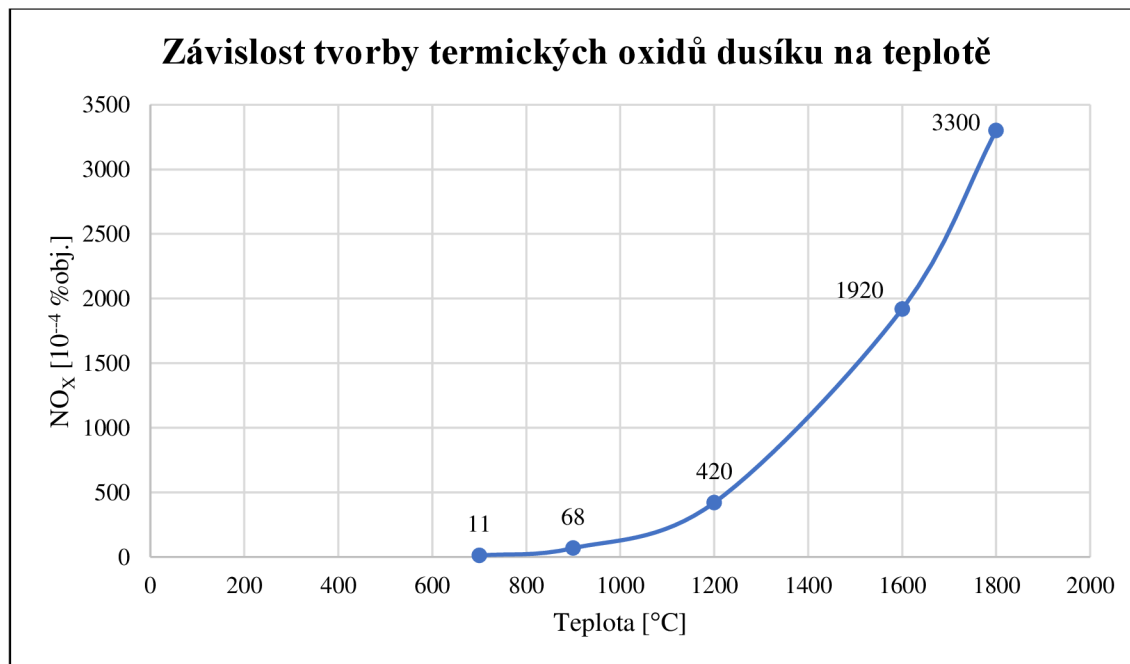


Obrázek 1 – Závislost teploty spalování a součinitele přebytku spalovacího vzduchu na tvorbě jednotlivých typů NO_x při spalování uhlí [2]

1.1.4 Termické oxidy dusíku

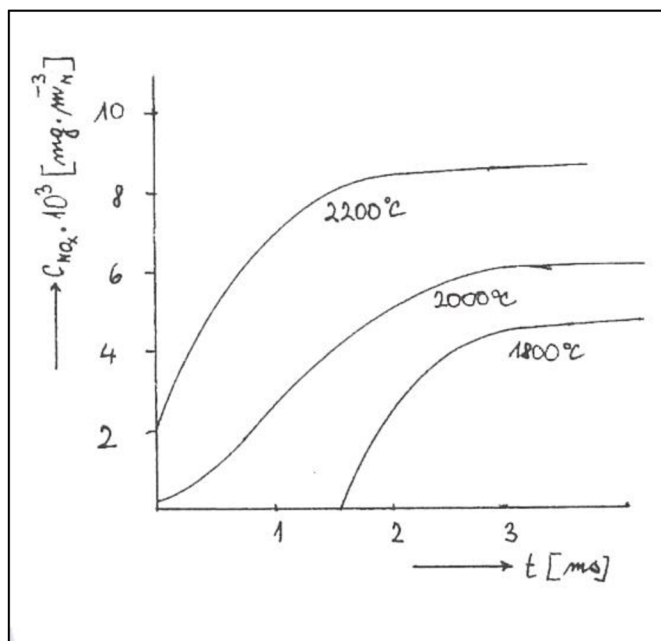
Termické neboli vysokoteplotní oxidy dusíku vznikají při spalování za vysokých teplot (přibližně 1100 °C a výše) oxidací dusíku obsaženém ve spalovacím vzduchu. Vlivem vysoké teploty při spalování je dusík rozštěpen a v kombinaci s atomy kyslíku tak vznikají škodlivé NO_x. Termické oxidy dusíku se ve větší míře začínají tvořit při teplotách nad 1100 °C za oxidačních podmínek. Jejich množství s přibývajícím teplotou roste exponenciálně, jak dokazuje graf 1. Spalování paliv s tvorbou tohoto typu NO_x může probíhat třemi chemickými reakcemi. Tuto soustavu chemických reakcí popsal Zeldovich rovnicemi (1.1, 1.2, 1.3). Chemické reakce popsané rovnicemi (1.1) a (1.2) probíhají za přebytku kyslíku a vytvářejí řetězovou reakci, takže i malé množství kyslíku může způsobit velkou produkci oxidu dusnatého. Díky vyšší aktivační energii oproti ostatním oxidům dusíku jsou tyto chemická reakce velice náchylné na změnu teploty [7], [11], [12].





Graf 1 – Závislost tvorby termických oxidů dusíku na teplotě [7]

U tvorby termických oxidů dusíku se jedná o pomalou chemickou reakci, která vyžaduje určitý čas k dosažení rovnováhy, viz obrázek 2, kde rostoucí část křivky značí kinetickou tvorbu a vodorovná část dosažení rovnováhy. Jak vyplívá z obrázku 1, tak tvorbu termických NO_x lze snížit např. snížením koncentrace kyslíku, snížením teploty spalovacího procesu či kratší dobou setrvání spalin v oblasti vysokých teplot [7], [13].



Obrázek 2 – Tvorba termických oxidů dusíku [7]

1.1.5 Palivové oxidy dusíku

Palivové oxidy dusíku vznikají ve spalovacím procesu oxidací dusíkatých látek obsažených v palivu. Jedná se především o spalování tuhých paliv, v některých případech však jisté procento dusíku obsahují i paliva kapalná. Dusíkaté látky jsou během spalování oxidovány na oxidy dusíku, které odchází s dalšími produkty spalování do atmosféry. Jak je patrné z obrázku 1, tak palivové NO_x se začínají objevovat při velmi nízkých teplotách spalování, a to přibližně při $500\text{ }^\circ\text{C}$. Mohou tvořit 50 až 80 % z celkové produkce NO_x . Sloučeniny dusíku ze skupiny aminů nebo kyanidů se vytváří z původních sloučenin dusíku, které jsou obsaženy v palivu (vazby N–X) [7], [11].

- Aminy – vazby (N–C) a (N–H)
- Kyanidy – vazby ($-\text{C}\equiv\text{N}$)

Sloučeniny dusíku ze skupiny aminů a kyanidů pak následně reagují dvěma způsoby [7]:

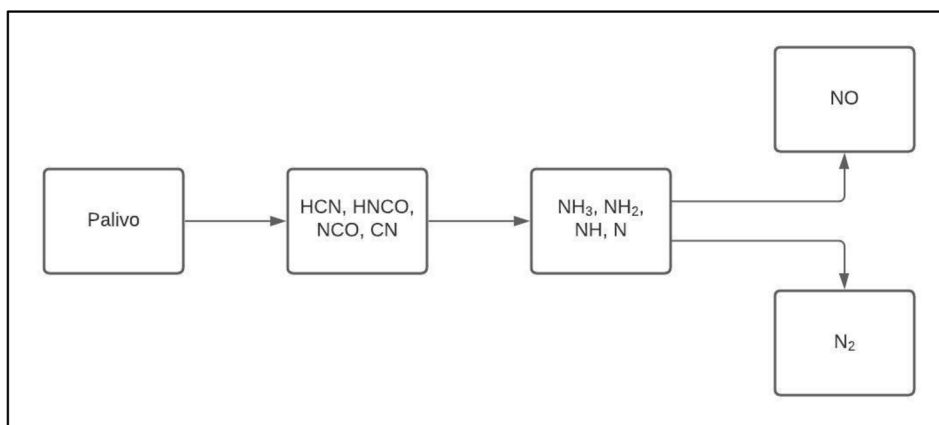
- Reakcí s látkami obsahující O za vzniku NO
- Reakcí s látkami obsahujícími N za vzniku N_2

Dusíkaté látky v palivu se na oxid dusnatý (NO) ve spalinách přemění jen částečně, a proto se zavádí konverzní poměr přeměny, viz rovnice (1.4) [7].

$$v = \frac{\text{Dusík v plivu přeměněný na NO}}{\text{Dusík v palivu organicky vázaný}} < 1 \quad (1.4)$$

S teplotou ohřevu vzrůstá rychlost přeměny dusíkatých látek v palivu na oxid dusnatý. Koncentrace palivových NO_x se zvyšuje s rostoucím obsahem dusíkatých látek v palivu. Závislost však není lineární, ale je silně ovlivněna podmínkami spalování, např. teplotou spalování. Zásadní vliv na tvorbu tohoto typu NO_x má také koncentrace O_2 v blízkosti plamene, kde je pro co nejmenší tvorbu NO_x důležité omezit obsah O_2 v poměru ke stechiometrii paliva [7], [12].

Nejmenší produkce NO, tudíž nejlepšího konverzního poměru se dosahuje u fluidních kotlů stacionárních a cirkulačních, kde se jedná o hodnoty 0,025–0,3. Tvorbu tohoto typu NO_x lze snížit či úplně vyloučit použitím bezdusíkatých paliv obsahujících minimální či žádný podíl dusíku. Jedná se zejména o plynná paliva, např. zemní plyn [7], [11].



Obrázek 3 – Mechanismus přeměny sloučenin dusíku obsažených v palivu na NO [12]

1.1.6 Promptní oxidy dusíku

Promptní oxidy dusíku vznikají díky molekulárnímu dusíku, který je přeměňován radikálovými reakcemi na rozhraní plamene za přítomnosti uhlovodíků. Základem pro tuto přeměnu jsou paliva bohatá právě na uhlovodíky, zejména paliva kapalná. Tento typ NO_x vzniká za velmi vysokých teplot (přibližně $1600\text{ }^\circ\text{C}$ a výše) a jeho podíl na celkovém obsahu ve spalinách bývá obvykle velmi malý. Promptní oxidy dusíku se také nazývají okamžité oxidy dusíku a jejich tvorba je výrazně ovlivněna přítomností kyslíku při hoření [7], [11], [12].

Spalování paliv s tvorbou tohoto typu NO_x probíhá soustavou chemických reakcí popsaných níže. Tuto soustavu chemických reakcí popsal Fenimore rovnicemi (1.5–1.9), přičemž nejdůležitější je reakce CH radikálů s N_2 popsaná rovnicí (1.5) [12].



Samotné CH radikály se tvoří v zónách bohatých na palivo degradací dalších radikálů obsahujících uhlík, to jsou radikály CH_3 , CH_2 a CH. Tato přeměna je zobrazena rovnicemi (1.6–1.9) [12].



Jak je patrné z obrázku 1, tak promptní oxidy dusíku vznikají za mnohem vyšších teplot, než oxidy dusíku palivové a termické [2].

1.2 Oxidy síry

Oxidy síry se tvoří při spalování fosilních paliv, a to zejména při spalování uhlí, topných olejů a dalších paliv obsahujících síru. Právě uhelná ložiska a topné oleje totiž obsahují ve větším rozsahu určitý obsah síry, která je v palivu vázána v organické či anorganické formě. Při spalovacím procesu je síra obsažená v palivu přeměněna na oxidy síry, které znečišťují ovzduší. Mezi nejběžnější polutanty oxidů síry se řadí oxid siřičitý (SO_2) a oxid sírový (SO_3), kde SO_2 je vždy hlavním produktem a SO_3 se tvoří minimálně, a to např. částečnou oxidací SO_2 ve spalinách nebo později oxidací přímo v atmosféře. Tyto dva oxidy se běžně v literatuře a legislativě nahrazují termínem SO_x . Oxid siřičitý je vzhledem ke svému redukčním a kyselým vlastnostem bezbarvý dráždivý plyn, nehořlavý a ve vodě se rozpouští za vzniku kyselého roztoku. Vzniká v průběhu spalovacího procesu, kdy nedochází k navázání síry v palivu na vhodné typy látek a síra následně oxiduje na SO_2 v poměru 1:2 (S: SO_2). Chemická reakce tohoto procesu je popsána rovnicí (1.10). Vedlejším účinkem tvorby SO_2 při spalovacím procesu je růst teploty rosného bodu spalin. Až 76 % celkového obsahu SO_2 v atmosféře lze přičíst zejména spalování fosilních paliv s vysokým obsahem síry, např. elektrárny a teplárny. S ohledem na technologii selektivní katalytické redukce jsou oxidy síry významným katalytickým jedem, který je nutné zohlednit při návrhu technologie redukce NO_x [7], [8], [12], [14], [15], [16], [17], [18], [19].

Jak již bylo zmíněno na začátku této kapitoly, tak oxid sírový vzniká jako vedlejší produkt při spalování či částečnou oxidací SO_2 . Po oxidaci v atmosféře však následně SO_3 po styku se vzdušnou vlhkostí hydratuje a vzniká aerosol kyseliny sírové. Chemická reakce tohoto procesu je popsána rovnicí (1.11). To značí také dobrou rozpustnost této látky ve vodě. V celkovém obsahu oxidů síry zabírá pouze 1–2 %, které se považují za zanedbatelné. V praxi se tak sledují pouze emise oxidu siřičitého. V kouřových plynech před odsířením (čistěním) se většinou dosahuje poměru SO_3/SO_2 mezi 1/40 až 1/80. Oba tyto oxidy jsou však nezbytnými komponenty při průmyslové výrobě kyseliny sírové. Snižování oxidů síry ve spalinách může probíhat mnoha způsoby, nejefektivnější metodou je však odsířování spalin po spalovacím procesu. Procesy odsíření se dělí dle použitého redukčního činidla na průtočné a regenerační, podle fyzikálního a chemického charakteru na procesy absorpční, adsorpční a katalytické [7], [8], [12], [14], [15], [16], [17], [18], [19].



1.3 Amoniak (NH₃)

Amoniak neboli čpavek je za normálních podmínek bezbarvý plyn s výrazným zápachem, patří do součástí koloběhu sloučenin dusíku a je lehčí než vzduch. Amoniak se často používá jako redukční činidlo při sekundárních metodách čištění spalin od oxidů dusíku. Dalším redukčním činidlem je močovina, ze které vzniká rozkladem právě amoniak. Jeho přirozenými vlastnostmi je dráždivost, žíravost a při vyšších koncentracích také toxicita. Hlavním zdrojem emisí amoniaku je rozklad organického materiálu. Tvoří se však i v některých chemicko-technologických procesech (chemický průmysl, tepelné zpracování uhlí, výroba ledu) a při používání hnojiv. Své využití najde jako bělicí a čistící činidlo v průmyslu. Nejčastějším produktem vyráběným z amoniaku je kyselina dusičná (HNO₃), která je důležitou surovinou pro výrobu dusíkatých hnojiv, umělých hmot, výbušnin a farmaceutických výrobků. Z atmosféry je odstraňován neutralizací pomocí kyselých plynných složek vyskytujících se v ovzduší. Syntézou dusíku a vodíku se amoniak vyrábí pro průmyslové použití. Chemická reakce této výroby je znázorněna rovnicí (1.12) [8], [20], [21], [22].



2 Legislativní požadavky na ochranu ovzduší

Česká republika patří mezi členské státy Evropské unie, a proto musí dodržovat určitá pravidla ochrany životního prostředí a implementovat požadavky EU do své legislativy. Předcházet klimatickým změnám se Evropská unie snaží zejména závazkem dosáhnout do roku 2050 klimatické neutrality a snížením emisí o 60 % do roku 2030 ve srovnání s rokem 1990. Tento závazek je však zatím v jednání a čeká se na vyjádření všech členských států EU ohledně tohoto razantního kroku. K tomuto cíli chce Evropský parlament a Rada dojít díky dohodě o evropském klimatickém zákoně. Plán směřování ke klimatické neutralitě je pak popsán v Zelené dohodě pro Evropu, která obsahuje i zmíněný klimatický zákon [23], [24].

Česká republika se při ochraně životního prostředí řídí platnými dokumenty EU a to směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2008/50/ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu a směrnicí 2010/75/EU o průmyslových emisích. Směrnice 2008/50/ES je transponována do českého zákona 201/2012 Sb. Zákon o ochraně ovzduší a směrnice 2010/75/EU je transponována do vyhlášky 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Z hlediska zaměření této práce se následující kapitoly budou věnovat z velké části pouze oxidům dusíku [3], [5], [25], [26].

2.1 Legislativní dokumenty platné pro ČR

2.1.1 Zákon 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší

Zákon 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší zapracovává příslušné předpisy Evropské unie a upravuje celkem 5 bodů uvedených ve druhém odstavci §1 první části zákona. Jedná se např. o kategorizaci zdrojů znečištění, přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší, způsoby jejich posouzení, nástroje k jejich snižování, práva a povinnosti osob a působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší. Analyzuje smogové situace a stanovuje regulační, informativní a varovné prahové hodnoty znečišťujících látek, horní a dolní meze pro posuzování imisních koncentrací a doporučuje postup při nadměrném množství znečišťujících látek v ovzduší v zasažené lokalitě. Součástí zákona je také program na zlepšování kvality ovzduší v ČR, který je uveden v příloze č.5 tohoto zákona [3].

2.1.2 Vyhláška 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší

Vyhláška 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší zapracovává příslušné předpisy Evropské unie a stanovuje celkem 8 bodů uvedených v prvním odstavci §1 první části zákona. Jedná se např. o intervaly, způsoby a podmínky zjišťování úrovně znečišťování měřením a výpočtem, obecné a specifické emisní limity a způsoby jejich stanovení, požadavky na kvalitu paliv a způsoby prokazování jejich plnění, technické podmínky provozu stacionárních zdrojů či jejich uvádění do provozu [26].

2.2 Imisní limity

Imisním limitem se dle zákona 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší rozumí nejvýše přípustná hodnota úrovně znečištění vyjádřená hmotnostní koncentrací znečišťující látky v ovzduší za jednotku času. Imisní limity upravuje směrnice Evropského parlamentu a rady 2008/50/ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu. Česká republika se řídí zákonem 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, kde do tohoto zákona je transponována právě směrnice 2008/50/ES, jak bylo řečeno v kapitole 2. Imisní limity a prahové hodnoty oxidů dusíku jsou vyjadřovány jako NO_x [3].

2.2.1 Smogové situace

Pro stanovení smogových situací se využívají regulační, informativní a varovné prahové hodnoty, které jsou uvedeny v příloze č.6 zákona 201/2012 Sb. Prahové hodnoty jsou měřeny v lokalitách reprezentativních pro úroveň znečištění v oblasti o minimální rozloze 100 km^2 . Pokud hodinová průměrná koncentrace oxidů dusíku překročí hodnoty uvedené v tabulce 1 ve třech po sobě jdoucích hodinách, musí příslušné orgány státní správy veřejnost o této skutečnosti informovat a případně podniknout příslušné kroky ke snížení koncentrace NO_x [3].

Tabulka 1 – Informativní a regulační prahové hodnoty NO_x [3]

Informativní prahová hodnota	Regulační prahová hodnota
$200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$400 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

2.2.2 Imisní limity oxidů dusíku pro ochranu zdraví osob, ekosystému a vegetace

Imisní limity oxidů dusíku pro ochranu zdraví osob jsou uvedeny v tabulce 2 a pro ochranu ekosystémů a vegetace v tabulce 3. Limit hodinového průměru pro ochranu zdraví osob nesmí být překročen více jak 18x ročně. U limitů ročních průměrů v tabulce 2 a 3 však nemůže dojít k překročení stanovených koncentrací [3].

Tabulka 2 – Imisní limity oxidů dusíku pro ochranu zdraví osob dle zákona 201/2012 Sb. [3]

Doba průměrování	Imisní limit
1 hodina	200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
1 kalendářní rok	40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Tabulka 3 – Imisní limit oxidů dusíku pro ochranu ekosystémů a vegetace [3]

Doba průměrování	Imisní limit
1 kalendářní rok	30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

2.3 Emisní limity

Emisním limitem se dle zákona 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší rozumí „nejvýše přípustné množství znečišťující látky nebo skupiny znečišťujících látek vnášené do ovzduší ze stacionárního zdroje“. Maximální množství emisí stanovuje směrnice Evropského parlamentu a rady 2010/75/EU o průmyslových emisích. Česká republika se řídí vyhláškou 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, kde do této vyhlášky je transponována směrnice 2010/75/EU, jak bylo řečeno v kapitole 2. Emisní limity oxidů dusíku jsou vyjadřovány jako NO_x . Emisní limity se dle zákona 201/2012 Sb. dělí na dvě základní skupiny, a to na emisní limity obecné a specifické [3], [26].

- Obecné emisní limity jsou stanoveny pro jednotlivé znečišťující látky nebo jejich skupiny a jsou uvedeny v příloze č.9 vyhlášky 415/2012 Sb. [3], [26].
- Specifické emisní limity jsou stanoveny pro jednotlivé typy stacionárních zdrojů vyhláškou 415/2012 Sb. Pokud nemá stacionární zdroj pro určitou znečišťující látku stanoven specifický emisní limit, pak limit stanovuje krajský úřad v povolení provozu pro jednotlivý stacionární zdroj, kde stanoví rovněž způsob, podmínky a intervaly měření emisí znečišťující látky [3], [26].

2.3.1 Kategorizace zdrojů znečištění

Dle zákona 201/2012 Sb. jsou zdroje znečištění rozděleny do několika kategorií dle průmyslového odvětví a jmenovitého tepelného příkonu, kde každý stacionární zdroj má svůj vlastní identický kód. Jmenovitým tepelným příkonem se dle zákona 201/2012 Sb. rozumí součet projektovaných příkonů stejné kategorie stacionárních zdrojů v jedné provozovně a jeho specifika jsou uvedeny v §4, odstavec 7 a 8 tohoto zákona. Rozdělení do kategorií dle průmyslového odvětví uvádí tabulka 4, kde detailní kategorizace zdrojů znečištění je uvedena v příloze č.2 zákona 201/2012 Sb. [3].

Tabulka 4 – Kategorizace zdrojů znečištění dle průmyslového odvětví [3]

Průmyslové odvětví	Identický kód
Energetika – spalování paliv	1.1–1.4
Tepelné zpracování odpadu, nakládání s odpady a odpadními vodami	2.1–2.7
Energetika – ostatní	3.1–3.7
Výroba a zpracování kovu a plastu	4.1–4.17
Zpracování nerostných surovin	5.1–5.14
Chemický průmysl	6.1–6.25
Potravinářský, dřevozpracující a ostatní průmysl	7.1–7.17
Chovy hospodářských zvířat	8
Použití organických rozpouštědel	9.1–9.24
Nakládání s benzínem	10.1, 10.2
Ostatní zdroje	11.1–11.9

Z důvodu zaměření této práce na snižování oxidů dusíku z proudu spalin při nestandardních podmínkách, jsou v tabulce 5 uvedeny stacionární zdroje dle jmenovitého tepelného příkonu pro průmyslové odvětví Energetika - spalování paliv [3].

Tabulka 5 – Typy stacionárních zdrojů dle jmenovitého příkonu pro spalování paliv [3]

Kód	Energetika – spalování paliv
1.1	Spalování paliv v kotlích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 MW do 5 MW včetně
1.1	Spalování paliv v kotlích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW
1.2	Spalování paliv v pístových spalovacích motorech o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 MW do 5 MW včetně
1.2	Spalování paliv v pístových spalovacích motorech o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW
1.3	Spalování paliv v plynových turbínách o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 MW do 5 MW včetně
1.3	Spalování paliv v plynových turbínách o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW
1.4	Spalování paliv ve spalovacích stacionárních zdrojích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 do 5 MW včetně, které nejsou uvedeny pod jiným kódem
1.4	Spalování paliv ve spalovacích stacionárních zdrojích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW, které nejsou uvedeny pod jiným kódem

2.3.2 Obecné emisní limity

Obecné emisní limity pro koncentrace znečišťujících látek se stanovují za normálních stavových podmínek¹, ve vlhkém proudu spalin. Obecný emisní limit pro oxidy dusíku je při průtoku větším než 10 kg/h stanoven na koncentraci 500 mg/m³. Pro další znečišťující látky jsou maximální koncentrace uvedeny v příloze č.9 zákona 415/2012 Sb., jak bylo řečeno v kapitole 2.3 [26].

2.3.3 Specifické emisní limity

Informace ohledně obecných ustanovení spalování paliv, specifických emisních limitů, technických podmínek stacionární jednotky při uvedení do provozu a způsobu stanovení

¹ Tlak 101,325 kPa, teplota 273,15 K (0 °C).

počtu provozních hodin jsou uvedeny ve třetí části vyhlášky 415/2012 Sb. Maximální koncentrace jednotlivých typů znečišťujících látek pro stacionární zdroje dle jmenovitého tepelného příkonu a data uvedení do provozu jsou pak vypsány v jednotlivých přílohách tohoto zákona. Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje jsou vztaheny k celkovému tepelnému příkonu, na normální stavové podmínky, suchý plyn a referenčnímu obsahu kyslíku v odpadním plynu, který se ale může lišit dle typu paliva, jmenovitého tepelného příkonu, typu stacionárního zdroje a data uvedení do provozu. Vše je však podrobně uvedeno ve vyhlášce 415/2012 Sb. [26].

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším dle data uvedení do provozu nebo data podání kompletní žádosti o první povolení provozu jsou uvedeny v tabulce 6 a 7. Časový úsek mezi podáním kompletní žádosti o první povolení provozu a uvedením do provozu bývá zpravidla 1 kalendářní rok [26].

Tabulka 6 – Specifické emisní limity NO_x [mg/m_N^3] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším uvedených do provozu před 7. 1. 2014, $O_{2\text{ ref}}=6\%$ pevná paliva, $O_{2\text{ ref}}=3\%$ kapalná a plynná paliva [26]

	50–100 MW	100–300 MW	>300 MW
Pevné palivo obecně	300 ^{2,3}	200 ^{2,3}	200 ^{2,3}
Biomasa	300 ^{2,3}	250 ²	200 ²
Rašelina	300 ^{2,3}	250 ²	200 ²
Kapalné palivo obecně	450 ^{2,3,4}	200 ^{2,3,4}	150 ^{2,3,4}
Zkapalněný plyn	200 ^{4,5}	200 ⁴	200 ⁴
Plynné palivo obecně	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}
Zemní plyn	100 ⁴	100 ⁴	100 ⁴
Koksárenský plyn	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}
Vysokopecní plyn	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}
Plyn z rafinérských zbytků	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}	200 ^{4,5}

² Zdroje nad 500 MW (kapalná paliva) při uvedení do provozu před 27. 11. 2003, hodnota 400 mg/m_N^3 . Zdroje nad 500 MW (pevná paliva) při uvedení do provozu před 1. 7. 1987, hodnota 450 mg/m_N^3 . Zdroje do 500 MW (kapalná a pevná paliva) při uvedení do provozu před 27. 11. 2003, hodnota 450 mg/m_N^3 .

³ Zdroje do 100 MW při spalování práškového uhlí, hodnota 450 mg/m_N^3 .

⁴ Rozdílné hodnoty pro plynové turbíny s kombinovaným cyklem. Hodnoty uvedeny v příloze 1, I. část, vysvětlivka 5.

⁵ Spalovací stacionární zdroje do 500 MW s výjimkou spalovacích turbín využívající jiné palivo než zemní plyn uvedené do provozu před 27. 11. 2003 hodnota, 300 mg/m_N^3 .

Tabulka 7 – Specifické emisní limity NO_x [mg/m_N^3] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším uvedených do provozu po 7. 1. 2014, $O_{2,ref}=6\%$ pevná paliva, $O_{2,ref}=3\%$ kapalná a plynná paliva [26]

	50–100 MW	100–300 MW	>300 MW
Pevné palivo obecně	300/400 ⁶	200	150/200 ⁶
Biomasa	250	200	150
Rašelina	250	200	150
Kapalné palivo obecně	300/50 ⁷	150/50 ⁷	100/50 ⁷
Zkapalněný plyn	300	150	150
Plynné palivo obecně	100/50 ⁸ /75 ⁹	100/50 ⁸ /75 ⁹	100/50 ⁸ /75 ⁹
Zemní plyn	100/50 ⁸ /75 ⁹	100/50 ⁸ /75 ⁹	100/50 ⁸ /75 ⁹
Koksárenský plyn	100	100	100
Vysokopecní plyn	100	100	100
Plyn z rafinérských zbytků	100	100	100

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje s výjimkou pístových spalovacích motorů a plynových turbín o jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW dle data uvedení do provozu jsou uvedeny v tabulce 8 a 9. Specifické emisní limity uvedené v těchto tabulkách však platí pouze do 31. 12. 2024. Od tohoto data dojde ke změně maximálních koncentrací u některých znečišťujících látek vypouštěných do ovzduší [26].

Tabulka 8 – Specifické emisní limity NO_x [mg/m_N^3] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW uvedených do provozu před 20. 12. 2018, $O_{2,ref}=6\%$ pevná paliva, $O_{2,ref}=3\%$ kapalná a plynná paliva [26]

	0,3–1 MW	1–5 MW	5–50 MW
Pevné palivo obecně	600	500	500
Kapalné palivo obecně	200	200/450 ¹⁰	200/450 ¹⁰
Plynné palivo a zkapalněný plyn	100 ¹¹	100 ¹¹	100 ¹¹

⁶ Spalování práškového hnědého uhlí.

⁷ Pro plynové turbíny včetně turbín s kombinovaným cyklem.

⁸ Pro plynové turbíny s jednoduchým cyklem a účinností vyšší než 35 %.

⁹ Pro pístové spalovací motory.

¹⁰ Hodnota 450 mg/m_N^3 se vztahuje na spalování těžkého topného oleje a jemu podobných kapalných paliv.

¹¹ Pokud je prokázáno, že z technických důvodů použitím nízkoemisních hořáků nelze této hodnoty dosáhnout, hodnota 200 mg/m_N^3 .

Tabulka 9 – Specifické emisní limity NO_x [mg/m_N^3] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW uvedených do provozu 20. 12. 2018 a později, $O_{2\text{ ref}}=6\%$ pevná paliva, $O_{2\text{ ref}}=3\%$ kapalná a plynná paliva [26]

	0,3–1 MW	1–5 MW	5–50 MW
Pevné palivo mimo biomasu	600	500	300
Biomasa	600	333	200
Kapalné palivo mimo plynový olej	200	200	200
Plynový olej	200	200	200
Plynné palivo mimo zemní plyn	100 ¹²	100 ¹²	100 ¹²
Zemní plyn	100 ¹²	100	100

Specifické emisní limity pro spalování odpadu se dle vyhlášky 415/2012 Sb. rozdělují na spalovny odpadu a stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad společně s palivem, které se spaluje. Jedná se výhradně o cementářské pece. Specifické emisní limity NO_x pro spalovny odpadu jsou 200 mg/m_N^3 pro stacionární zdroje o celkové jmenovité kapacitě nižší než 6 t/h a 400 mg/m_N^3 pro stacionární zdroje o celkové jmenovité kapacitě vyšší než 6 t/h [26].

Tabulka 10 – Specifické emisní limity NO_x [mg/m_N^3] pro stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad společně s palivem, které se spaluje uvedené do provozu před 7. 1. 2014 a po 7. 1. 2014, $O_{2\text{ ref}}=6\%$ pevná paliva, $O_{2\text{ ref}}=3\%$ kapalná a plynná paliva [26]

	50–100 MW	100–300 MW	>300 MW
	před/po	před/po	před/po
Pevné palivo obecně	300 ¹³ /300	200/200	200/150 ¹⁴
Rašelina	400/250	200/200	200/150
Biomasa	300/250	250/200	200/150
Kapalné palivo	400/300	200/150	150/100

¹² Pokud je prokázáno, že z technických důvodů použitím nízkoemisních hořáků nelze této hodnoty dosáhnout, hodnota 200 mg/m_N^3 .

¹³ Pro cirkulační nebo tlakové spalování ve fluidním loži hodnota 400 mg/m_N^3 .

¹⁴ Pro spalování práškového hnědého uhlí hodnota 200 mg/m_N^3 .

2.3.4 Spalování více druhů paliv

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje uvedené v kapitole 2.3.3 platí pouze při spalování jednoho druhu paliva. Pro spalování více druhů paliv tak existují postupy, podle kterých se stanoví hodnota specifického emisního limitu odpovídající jednotlivému palivu a znečišťující látce v závislosti na celkovém jmenovitém tepelném příkonu. Obecně platí pro spalování dvou a více druhů paliv současně následující postup [26]:

- a) Přirazení hodnoty specifického emisního limitu každému palivu a znečišťující látce v závislosti na celkovém jmenovitém tepelném příkonu stacionárního zdroje¹⁵
- b) Určení vážených hodnot specifických emisních limitů¹⁶
- c) Sečtení vážených hodnot specifických emisních limitů pro jednotlivá paliva
- d) Výsledná hodnota specifického emisního limitu

Existuje však řada výjimek, např. při spalování zbytků z destilace a zpracování ropy samostatně nebo s jinými druhy paliv. Tyto postupy jsou pak uvedeny v příloze č. 2, III. části vyhlášky 415/2012 Sb. [26].

¹⁵ Dle přílohy č.2, II. části vyhlášky 415/2012 Sb.

¹⁶Jednotlivé hodnoty specifických emisních limitů se vynásobí výhřevností každého paliva a tento součin se vydělí součtem výhřevností všech paliv.

2.4 Budoucí emisní limity

Jak bylo řečeno v kapitole 2, Evropská unie se snaží do roku 2050 dosáhnout klimatické neutrality a snížit emise o 60 % do roku 2030 v porovnání s rokem 1990. K tomu by mělo dopomoci postupné snižování maximálních koncentrací znečišťujících látek vypouštěných do ovzduší stanovováním přísnějších emisních limitů od určitého roku, tzv. budoucí emisní limity. Budoucí emisní limity vychází z prováděcího rozhodnutí komise EU 2017/1442. Na základě tohoto prováděcího rozhodnutí se stanoví pro velká spalovací zařízení nové emisní limity (BAT–AEL–LCP¹⁷) dle závěrů o nejlepších dostupných technikách (BAT¹⁸) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU. Smyslem BAT je předejít vzniku emisí nebo je omezit a chránit tak životní prostředí od nepříznivých vlivů spojených se znečištěním ovzduší. Obecně se závěry o BAT nevztahují na spalovací stacionární zdroje s tepelným příkonem nižším než 15 MW. Nové emisní limity oxidů dusíku (BAT–AEL–LCP) jsou v prováděcím rozhodnutí komise EU 2017/1442 uvedeny v určitém rozpětí. Dle tabulky 11 až 14 v závislosti na spalovaném palivu se následně do vyhlášky platné pro ČR vybere konkrétní hodnota z tohoto rozpětí pro daný spalovací stacionární zdroj a uvedou se potřebné informace [27], [28], [29].

Tabulka 11 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO_x při spalování černého a hnědého uhlí, O_{2 ref}=6 % [27]

Černé a hnědé uhlí				
Tepelný příkon [MW]	Roční průměr [mg/m ³]		Denní průměr [mg/m ³]	
	Nové zařízení	Stávající zařízení ¹⁹	Nové zařízení	Stávající zařízení ²⁰
< 100	100–150	100–270	155–200	165–330
100–300	50–100	100–180	80–130	155–210
≥ 300 ²¹	50–85	85–150	80–125	140–165
≥ 300 ²²	68–85	65–150	80–125	85–165

¹⁷ Best Available Techniques–Associated Emission Levels–Large Combustion Plants.

¹⁸ Best Available Techniques, tj. nejlepší dostupné techniky dle EU zaváděné do mezinárodních dokumentů zabývajících se problematikou ochrany životního prostředí.

¹⁹ Neplatí pro zařízení provozovaná méně než 1500 hodin ročně.

²⁰ Pro zařízení provozovaná méně než 500 hodin ročně jsou uvedené hodnoty orientační.

²¹ Pro kotle se spalováním ve fluidním loži spalující černé a/nebo hnědé uhlí a kotel s práškovým spalováním hnědého uhlí.

²² Pro kotle s práškovým spalováním černého uhlí.

Tabulka 12 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO_x při spalování tuhé biomasy a rašeliny, $O_{2,ref}=6\%$ [27]

Tuhá biomasa a rašelina				
Tepelný příkon [MW]	Roční průměr [mg/m_N^3]		Denní průměr [mg/m_N^3]	
	Nové zařízení	Stávající zařízení ²³	Nové zařízení	Stávající zařízení ²⁴
50–100	70–150	70–225	120–200	120–275
100–300	50–140	50–180	100–200	100–220
≥ 300	40–140	40–150	65–150	95–165

Tabulka 13 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO_x při spalování těžkého topného a plynového oleje, $O_{2,ref}=3\%$ [27]

Těžký topný a plynový olej				
Tepelný příkon [MW]	Roční průměr [mg/m_N^3]		Denní průměr [mg/m_N^3]	
	Nové zařízení	Stávající zařízení ²³	Nové zařízení	Stávající zařízení ²⁴
< 100	75–200	150–270	100–215	210–330
≥ 100	45–75	45–100	85–100	85–110

Tabulka 14 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO_x při spalování zemního plynu, $O_{2,ref}=3\%$ [27]

Zemní plyn				
Tepelný příkon [MW]	Roční průměr [mg/m_N^3]		Denní průměr [mg/m_N^3]	
	Nové zařízení	Stávající zařízení ²³	Nové zařízení	Stávající zařízení ²⁴
-	10 – 60	50–100	30–85	85–110

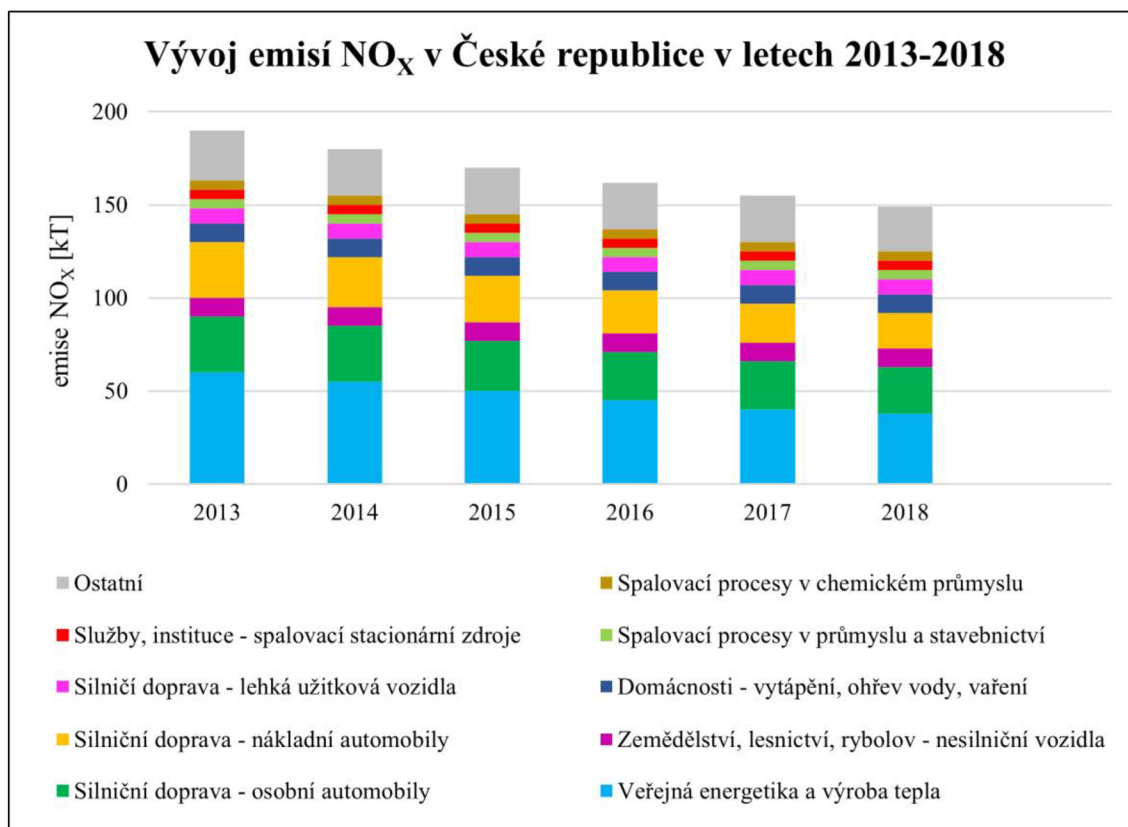
Úroveň emisí související s BAT-AEL-LCP pro emise amoniaku vypouštěných do ovzduší při čištění oxidů dusíku za použití selektivní katalytické a nekatalytické redukce je 3 až 10 mg/m_N^3 vyjádřená jako roční průměr nebo průměr za interval odběru vzorků. Pro spalovny odpadů je to pak rozmezí 2 až 10 mg/m_N^3 a pro zařízení spalující biomasu provozovaných při různých zatíženích je horní hranice posunuta na 15 mg/m_N^3 [27].

²³ Neplatí pro zařízení provozovaná méně než 1500 hodin ročně.

²⁴ Pro zařízení provozovaná méně než 500 hodin ročně jsou uvedené hodnoty orientační.

3 Vývoj emisí oxidů dusíku v ČR

V grafu 2 lze vidět vývoj emisí oxidů dusíku v České republice od roku 2013 do roku 2018. Největší množství emisí NO_x pochází z dopravy²⁵. Na celorepublikových emisích se doprava podílela 41,3 %. Druhým největším tvůrcem NO_x je v ČR je pak veřejná energetika a výroba tepla (24,4 %). Pokles emisí mezi roky 2013–2018 lze přisuzovat zejména zavedením přísnějších emisních limitů pro veřejnou energetiku a výrobu tepla či používání modernějších technologií ve spalovacích motorech pro silniční i nesilniční vozidla [30].



Graf 2 – Vývoj emisí NO_x v České republice mezi roky 2013 až 2018 [30]

²⁵ Do skupiny doprava patří lehká užitková vozidla, nákladní automobily, osobní automobily a nesilniční vozidla ze zemědělství, rybolovu a lesnictví.

4 Technologie pro odstraňování oxidů dusíku

Minimalizaci emisí oxidů dusíku lze provést metodou primární nebo sekundární. Primární metody snižují či zabraňují vzniku emisí NO_x pomocí optimalizace a řízení spalovacího procesu, kdežto metody sekundární se zabývají odstraněním (čištěním) již vzniklých NO_x ze spalin po procesu spalování [13], [31].

4.1 Primární metody

Jak již bylo řečeno v kapitole 4, tak primární metody jsou zaměřeny přímo na spalovací proces a na ovlivnění fyzikálních podmínek tak, aby se co nejvíce zabránilo tvorbě NO_x. Pro uplatnění některé z primárních metod je důležitým předpokladem znát celý proces vzniku oxidů dusíku, aby bylo možné minimalizovat jejich tvorbu, či zcela zabránit jejich vzniku. V praxi se většinou nepoužívá jedna metoda samostatně, ale kombinují se vhodné metody tak, aby se dosáhlo co nejvyšší redukce NO_x. Při efektivních úpravách spalovacího zařízení lze za relativně nízkých investičních nákladů dosáhnout snížení emisí NO_x o 30 až 70 %. Největší uplatnění najdou primární metody při spalování a tvorbě oxidů dusíku, kde lze jejich obsah ve spalinách efektivně minimalizovat na základě znalosti mechanismu jejich vzniku. Dle závěrů o nejlepších dostupných technikách (BAT) patří mezi primární metody pro redukci NO_x tyto metody²⁶ [13], [25], [31], [32]:

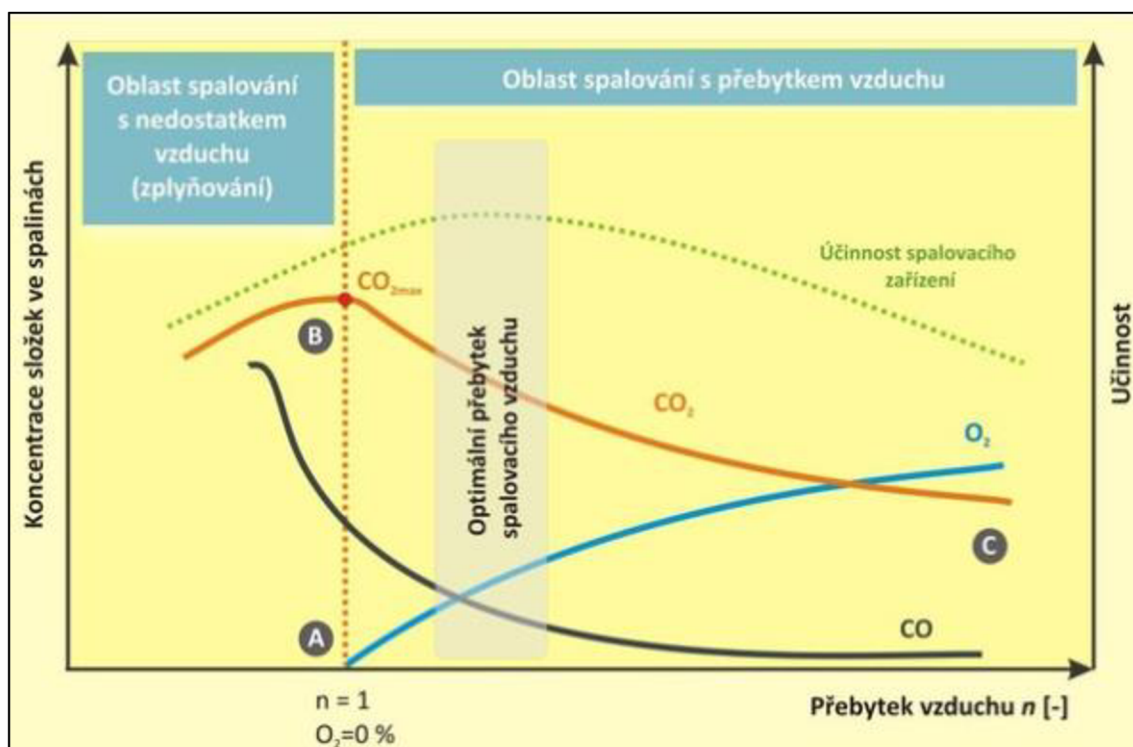
- Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu
- Postupný přívod spalovacího vzduchu
- Nízkoemisní hořáky
- Recirkulace spalin
- Výběr paliva (paliva s nízkým obsahem dusíku)
- Postupný přívod paliva
- Snížení teploty spalovacího procesu

V následujících kapitolách budou popsány pouze vybrané primární metody.

²⁶ Vybrány nejpoužívanější metody. Další metody lze nalézt v Prováděcím rozhodnutí komise EU 2017/1442 v bodu 8.3 Techniky ke snížení emisí NO_x nebo CO do ovzduší.

4.1.1 Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu

Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu patří mezi základní a nejjednodušší primární metodu, kterou lze snížit emise NO_x zejména u kotlů. Smyslem této metody je seřízení spalování a snížení přebytku spalovacího vzduchu (α) na nejnižší možnou úroveň. Přebytek spalovacího vzduchu je ale důležitý pro dokonalost spalování a minimální tvorbu CO. Se zvyšujícím se přebytkem spalovacího vzduchu klesá teplota v ohništi, kvalita spalování a účinnost kotle, dále dochází k nárůstu množství spalin vypouštěných do ovzduší. Proto je důležité najít optimální přebytek vzduchu, při kterém bude na daném zařízení dosaženo optimální hodnoty kvality spalování, účinnosti a poměru mezi tvorbou NO_x a CO, viz obrázek 4. Obecně lze říct, že každé spalovací zařízení má svůj optimální přebytek spalovacího vzduchu. Jeho snížení však může vést ke struskování ohniště, zanášení teplosměnných ploch a korozi spalovacího zařízení jako důsledek neúplného spálení paliva. Tyto skutečnosti je nutné brát v potaz a snížení přebytku spalovacího vzduchu na přijatelnou úroveň vyzkoušet v reálném provozu. Pro každý typ spalovacího zařízení však existují doporučené hodnoty přebytku spalovacího vzduchu, dle kterých se lze orientovat [7], [13], [33].



Obrázek 4 – Vliv přebytku spalovacího vzduchu na účinnost redukce NO_x a kvalitu spalování [33]

4.1.2 Postupný přívod spalovacího vzduchu

Této metodě se taktéž říká nestechiometrické nebo postupné spalování a spočívá v regulaci přívodu spalovacího vzduchu do ohniště. Potřebné množství vzduchu ke spalování je rozděleno do dvou proudů, a to na vzduch primární a sekundární. Někdy se však pracuje i se vzduchem terciárním. Primární vzduch je míchán s palivem a díky nízkému obsahu kyslíku v tomto proudu dochází k podstechiometrickému spalování ($\alpha < 1$). V ohništi tak vznikne prostředí s nedostatkem kyslíku a nízkou teplotou, tím pádem se omezí tvorba nejen termických, ale i palivových NO_x . Sekundární vzduch následně slouží pro dohořívání paliva za vyššího přebytku spalovacího vzduchu ($\alpha > 1$) kvůli dokonalosti spalování. Následně tak vznikají 2 zóny spalování, a to zóna oxidační a redukční. Tato metoda může snížit emise oxidů dusíku o 30 až 70 % a lze ji realizovat pomocí mnoha technologií. Mezi nejpoužívanější se pak řadí technologie BOOS²⁷, BBF²⁸ či OFA²⁹ [7], [34], [35], [36].

4.1.3 Postupný přívod paliva

Technologie postupného přívodu paliva funguje na podobném principu jako postupný přívod vzduchu, s tím rozdílem, že do dvou proudů je rozděleno namísto vzduchu právě palivo. Dalším možným řešením může být vytvoření několika zón spalování ve spalovací komoře, do kterých se různými úrovněmi přivede palivo a vzduch [27], [34].

4.1.4 Recirkulace spalin

Technologie FGR³⁰ funguje na principu recirkulace části spalin zpět do spalovací komory, kde dochází ke zředění spalovacího vzduchu, snížení koncentrace kyslíku a maximální teploty plamene, a tím tak z velké části zamezení tvorby NO_x . Během spalování také recirkulované spaliny absorbují část tepla, čímž snižují maximální teploty spalování. Množství takto recirkulovaných spalin by ale nemělo překročit 10 %. Tato technologie je vysoce účinná pouze u určitých typů kotlů a paliv, kde je třeba vysokých teplot spalování, např. černé uhlí, kapalná paliva či zemní plyn. Tato metoda může snížit emise oxidů dusíku o 40 až 70 % [7], [37].

²⁷ Burners Out Of Service, technologie zvaná také jako „hořáky mimo provoz“.

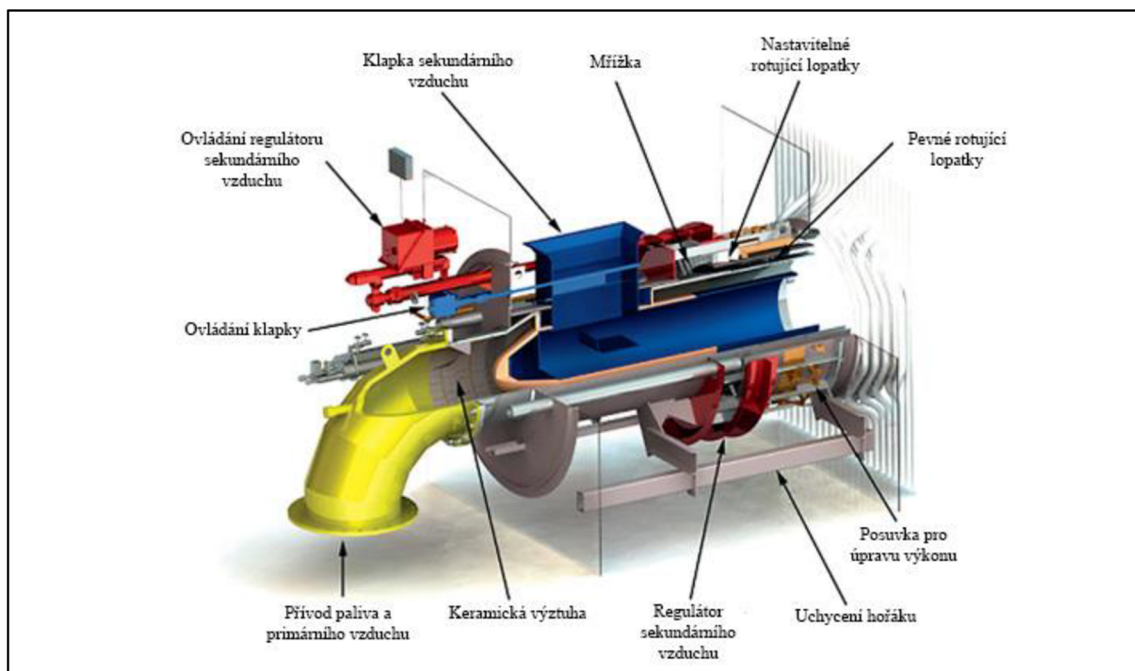
²⁸ Baised Burner Firing, technologie zvaná také jako „nestechiometrického spalování“.

²⁹ Over Fire Air, zavedení vzduchových trysek nad hořáky.

³⁰ Flue Gas Recirculation.

4.1.5 Nízkoemisní hořáky

LNB³¹ a ULNB³² jsou nízkoemisní hořáky vyznačující se mimořádně nízkými emisemi. Oba typy hořáků jsou konstruovány tak, aby zdokonalovaly spalování a zvýšily přenos tepla z plamene. Nízkoemisní hořáky lze dle principu fungování klasifikovat na hořáky typu s postupným přívodem spalovacího vzduchu a hořáky s postupným přívodem paliva. Princip postupného přívodu vzduchu a paliva byl vysvětlen v předchozích kapitolách. Nízkoemisní hořáky se také často kombinují s technologií vzduchových trysek, např. s OFA. U typu ULNB je pro zaručení ještě nižších emisí NO_x implementována také recirkulace spalín [7], [27], [35].



Obrázek 5 – Nízkoemisní hořák s označením AireJet Low NO_x Burner od firmy Babcock&Wilcox [38]

³¹ Low Nox Burner.

³² Ultra Low Nox Burners.

4.2 Sekundární metody

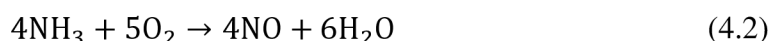
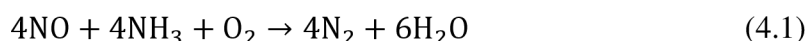
Jak již bylo zmíněno v kapitole 4, tak sekundární metody se zaměřují na redukci již vzniklých oxidů dusíku po spalovacím procesu. K tomu se užívá různých metod, nejčastěji se odstraňují pomocí chemické reakce NO_x s vhodným redukčním činidlem. Sekundární opatření jsou z velké části založeny na metodách selektivní katalytické (SCR³³) a nekatalytické redukce (SNCR³⁴). Tyto metody jsou blíže popsány v kapitole 4.2.2 a 4.2.4 [13], [39].

4.2.1 Redukční činidla pro technologie SCR a SNCR

Redukčních činidel pro tyto technologie existuje celá řada. Nejčastěji se však lze setkat s amoniakem, čpavkovou vodou, močovinou či kyselinou kyanurovou. Redukční činidla bývají zaváděna do procesu v plynné nebo kapalně fázi. Při zavádění činidla ve formě kapaliny je však důležité pečlivě sledovat velikost kapek z důvodu rychlosti odpařování. Příliš velké kapky mohou následně negativně ovlivnit celý proces redukce NO_x ze spalin. Oblast teplot vhodná pro použití určitého typu redukčního činidla v závislosti na použité technologii SCR či SNCR se nazývá teplotní okno. Do redukčních činidel bývají často přidávány další látky (aditiva) z důvodu ovlivnění reakčního potenciálu či ochrany spalovacího zařízení, např. vůči korozi nebo zanášení [7], [40].

Amoniak (NH_3) a čpavková voda (NH_4OH)

Jedním ze základních redukčních činidel je amoniak v plynné fázi či čpavková voda ve fázi kapalně. K vysoké účinnosti procesu je zapotřebí dosažení optimální teploty v teplotním okně. Při nízké teplotě nedokáže vhodně amoniak reagovat s NO_x . Takto nezreagovaný amoniak je označován jako tzv. čpavkový skluz. Naopak při vysoké teplotě nad 1038 °C amoniak oxiduje a dochází tím ještě k vyšší tvorbě NO_x , jak dokazuje rovnice (4.2). Amoniak má například oproti močovině kratší reakční dobu s vytvořenými NO_x . Při použití tohoto typu redukčního činidla probíhá chemická reakce popsána rovnicí (4.1) [7], [41], [42].



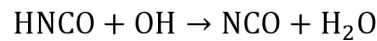
³³ Selective Catalytic Reduction.

³⁴ Selective Non Catalytic Reduction.

Kyselina kyanurová (HOCN)₃

Mezi méně běžné redukční činidlo se řadí kyselina kyanurová, která se po přidání do procesu redukce NO_x postupně rozloží na kyselinu isokyanitou (HNCO) dle rovnice (4.3), čímž se NO_x redukuje na N₂, H₂O a CO₂, jak dokazují chemické reakce popsané rovnicemi (4.4 až 4.8). Při použití tohoto typu redukčního činidla se lze setkat také s obchodním názvem RapreNO_x (Rapid Reduction of Nitrogen Oxides), v překladu „rychlá redukce oxidů dusíku“ [12], [43], [44].



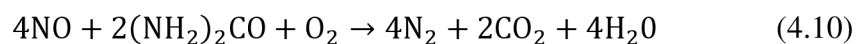
$$\downarrow$$


$$\downarrow$$


$$\downarrow$$

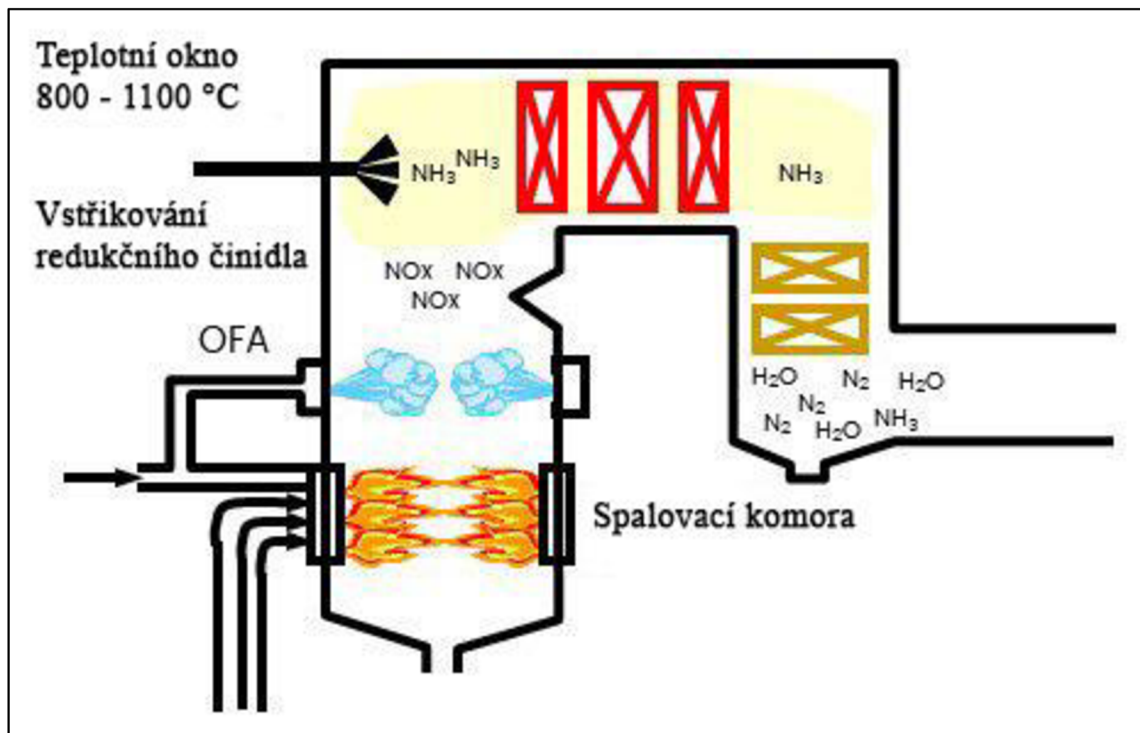

$$\downarrow$$
**Močovina ((NH₂)₂CO)**

Močovina patří mezi nepoužívanější redukční činidlo pro technologie SCR a SNCR. Močovina je neškodná chemikálie, která je díky své větší bezpečnosti a lepší manipulaci vhodnějším redukčním činidlem, než např. amoniak v plynné či kapalně formě. Teploty nad 30 °C však startují rozklad močoviny na amoniak, jak dokazuje rovnice (4.9). Chemická reakce při použití tohoto typu redukčního činidla pak probíhá dle rovnice (4.10) [7], [12], [41].



4.2.2 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

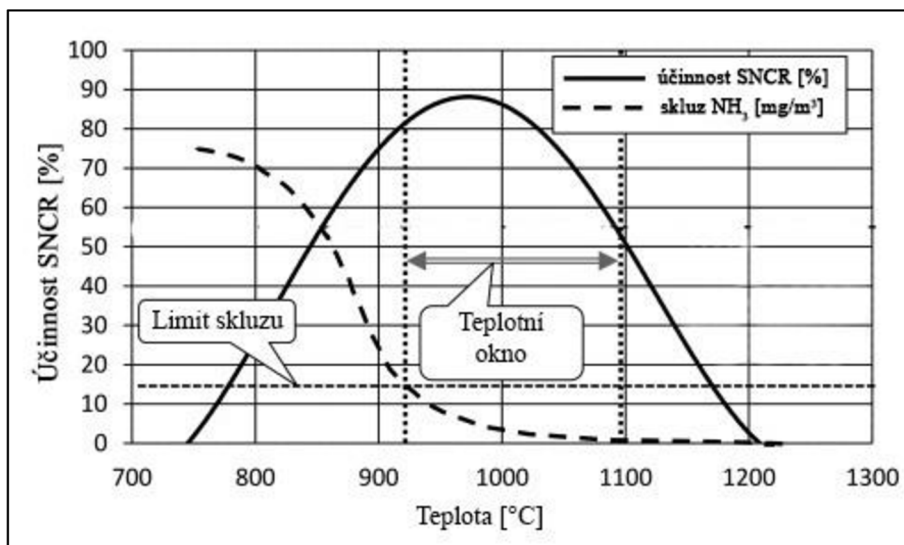
Selektivní nekatalytická redukce funguje na principu vstřikování redukčního činidla do proudu spalin, kde následně činidlo reaguje s NO_x za vzniku N_2 a vodní páry. Díky své jednoduchosti a nízkým pořizovacím a provozním nákladům je tato technologie použitelná u většiny stacionárních spalovacích zdrojů na pevná, kapalná i plynná paliva, avšak největší využití najde u zdrojů s vysokým výkonem. Chemická reakce činidla s oxidy dusíku u této metody však dobře probíhá pouze za vysokých teplot a dostatečné době kontaktu činidla s NO_x . Teplotní okno tak obvykle bývá v rozmezí 800 až 1100 °C. Tyto parametry jsou důležité pro příznivost reakce a účinnost celé technologie. Problémem však může být vyšší přebytek NH_3 odcházející společně s popílkem, který je následně velmi obtížné využít. Schéma průběhu selektivní nekatalytické redukce při použití amoniaku lze vidět na obrázku 6 [7], [32], [41], [45], [46].



Obrázek 6 – Schéma průběhu selektivní nekatalytické redukce při použití amoniaku [45]

Nejčastěji používanými redukčními činidly u této technologie je amoniak v plynné či kapalně formě a močovina. Někdy se taktéž lze setkat s obchodními názvy Thermal DeNO_x při použití amoniaku a NoxOUT při použití močoviny. Technologie SNCR nevyžaduje žádný katalyzátor a její pomocí lze běžně dosáhnout snížení NO_x ve spalinách o 30 až 60 %. Při kombinaci s primárními metodami, např. nízkoemisními

hořáky, OFA, či FGR může být účinnost odstranění NO_x ještě efektivnější. Nevýhodou SNCR je ale tendence produkovat oxid dusný. Závislost teploty spalin na účinnosti odstranění NO_x ukazuje obrázek 7 [42], [47], [48].



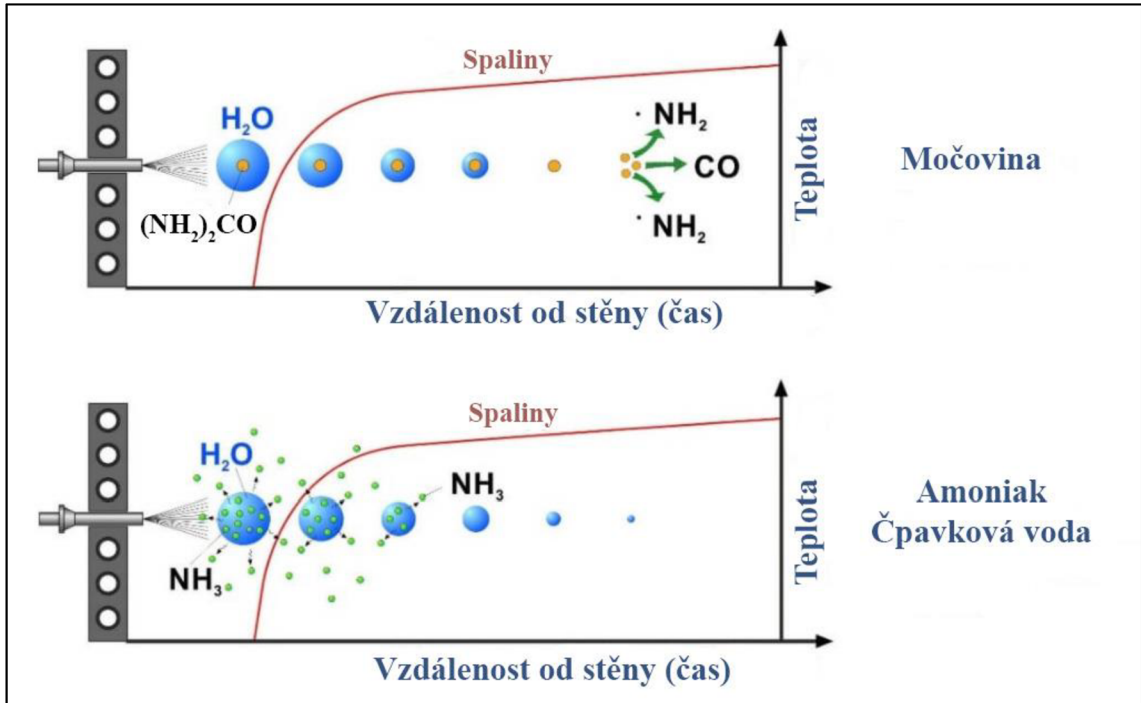
Obrázek 7 – Závislost účinnosti SNCR na teplotě spalin [49]

Obecně lze účinnost celé technologie SNCR stanovit dle rovnice (4.11), kde S_1 značí koncentraci NO_x ve spalinách na vstupu do technologie SNCR a S_2 koncentraci NO_x ve spalinách na výstupu ze SNCR, tj. koncentraci v „čistých“ spalinách. Stejným způsobem se určuje účinnost i u ostatních metod redukce oxidů dusíku [50].

$$\eta_{\text{SNCR}} = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \cdot 100 [\%] \quad (4.11)$$

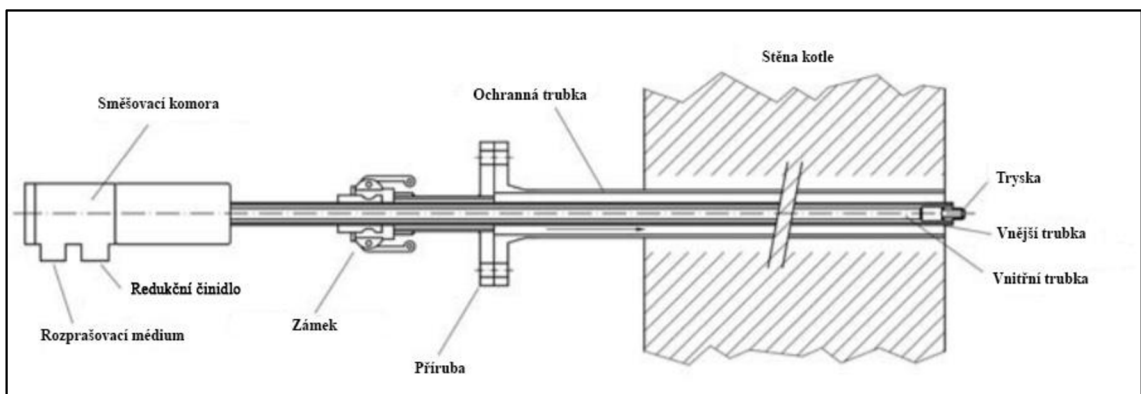
Největším problémem účinnosti SNCR je vhodná volba místa nástřiku redukčního činidla. Vhodné místo pro nástřik většinou bývá v těsné blízkosti spalovací komory, kde se dosahuje požadovaných teplot v rozmezí teplotního okna. Redukční činidlo je do spalovací komory přivedeno v kombinaci s tlakovým vzduchem, vodou nebo párou. Při aplikaci primárních metod se lze setkat také s kombinací recirkulovaných spalin. Kombinace redukčního činidla s vodou je výhodná, pokud teplota spalin není konstantní po celém průřezu spalovací komory. Činidlo je proto nutné dopravit do nejteplejšího místa, tj. do místa s nejvyšší koncentrací NO_x . Při použití močoviny se vodná složka odpaří jako první v chladnějším místě poblíž stěn spalovací komory a aktivní složka redukčního činidla následně doputuje na určené teplejší místo, viz obrázek 8. Naopak amoniak se začíná odpařovat ihned po opuštění trysky v chladnějším místě spalovací

komory a zvyšuje se tak riziko čpavkového skluzu, viz obrázek 8. Při tomto procesu je třeba zajistit více energie pro optimální hloubku průniku až do místa s nejvyšší koncentrací NO_x [7], [50], [51].



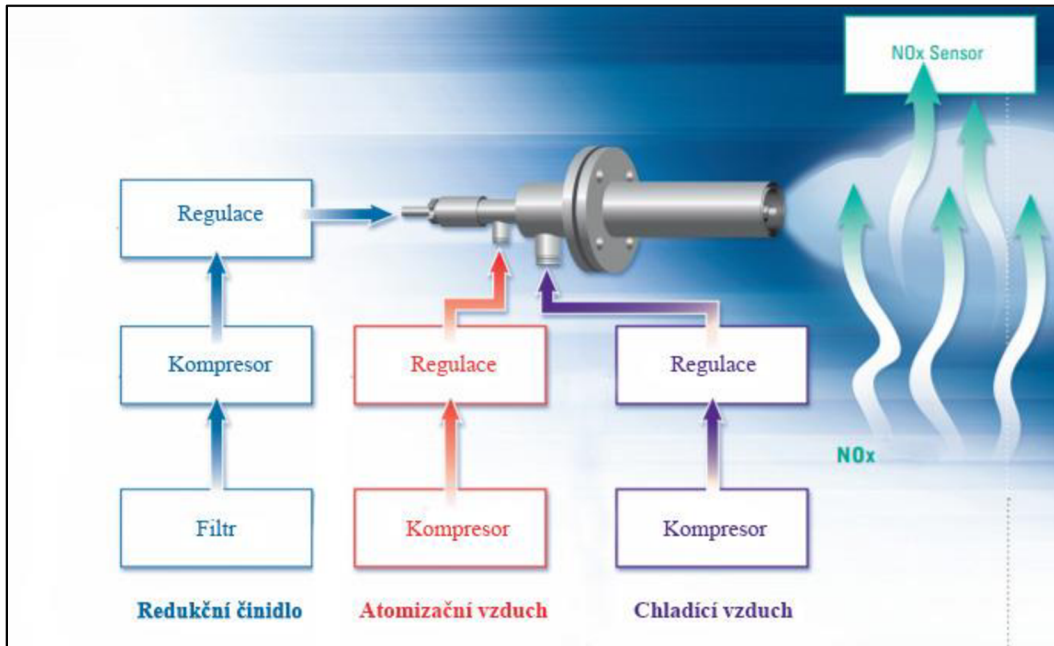
Obrázek 8 – Porovnání kombinace vstřikování vody s močovinou a amoniakem při SNCR [51]

Základním typem distribuce redukčního činidla do spalovací komory a jeho rozstříku do proudu spalin je použití vstřikovacího kopí, viz obrázek 9. Vstřikovací kopí má mnoho podob a modifikací, které mohou pozitivně či negativně ovlivnit účinnost celé technologie SNCR [48].



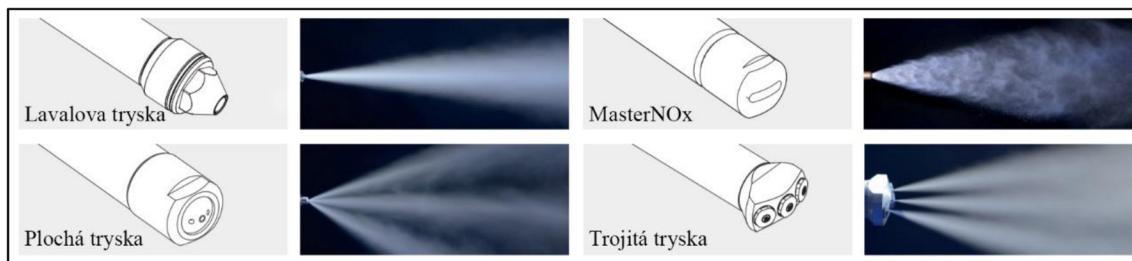
Obrázek 9 – Vstřikovací kopí [52]

Běžně se lze setkat s dvoumediovým vstřikovacím kopím, kde se jako jedna z možností používá kombinace redukčního činidla s atomizačním vzduchem, viz obrázek 10. Redukční činidlo proudí do směšovací komory, kde dochází k mísení s atomizačním vzduchem. Následně je směs vedena na hrot trysky, kde je postupně rozptýlena do spalovací komory a dochází tak k žádané reakci s NO_x [52], [53].



Obrázek 10 – Schéma dvoumediového vstřikovacího kopí od firmy Spraying System Co. [53]

Každé vstřikovacích kopí může disponovat různým typem trysky. Tryska je základním prvkem technologie SNCR a ovlivňuje průběh chemických reakcí ve spalovací komoře. Mezi běžně používané typy trysek v praxi patří např. tryska Lavalova, plochá, MasterNO_x, jednoduchá či trojitá. Tyto typy trysek vyrábí např. firma Lechler³⁵, viz obrázek 11 [54].



Obrázek 11 – Typy trysek pro vstřikovací kopí od firmy Lechler [54]

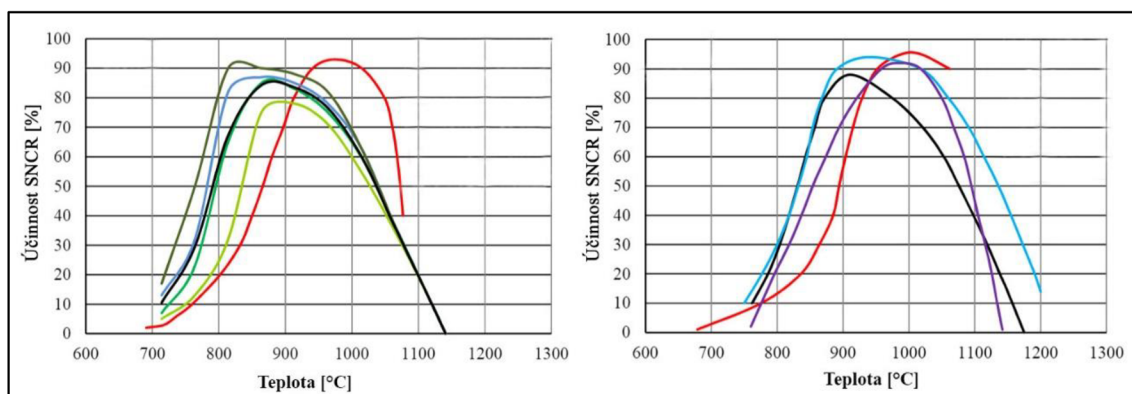
³⁵www.lechler.com

4.2.3 Vliv provozních podmínek na účinnost SNCR

Na účinnost selektivní nekatalytické redukce má vliv celá řada parametrů, které je pro optimální účinnost této technologie třeba dodržet. Mezi běžně sledované provozní podmínky a parametry lze zařadit teplotu, obsah kyslíku ve spalínách, aditiva přidávaná do redukčního činidla, stechiometrický poměr redukčního činidla a NO_x či přítomnost síry.

Vliv teploty (rozsah teplotního okna)

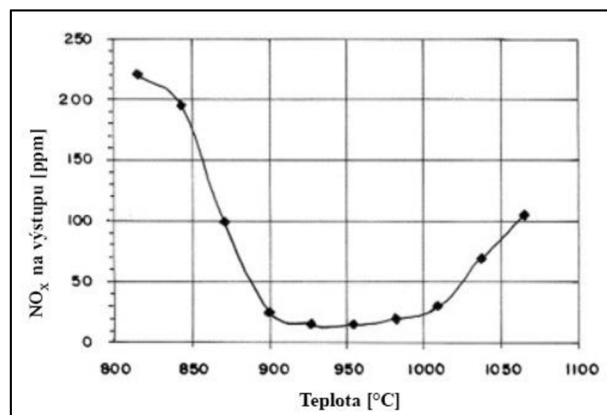
Jak již bylo řečeno v předchozích odstavcích, tak největším problémem účinnosti SNCR je nalezení vhodného místa nástřiku redukčního činidla, které se pojí s rozsahem teplotního okna a dosažením optimální teploty reakce. Pokud se místo nachází nad rozsahem teplotního okna, dochází k oxidaci amoniaku, což zvyšuje koncentraci NO_x ve spalínách. Při teplotách pod oblastí teplotního okna pak nedochází k požadované chemické reakci a objevuje se čpavkový skluz. Rozsah teplotního okna se může mírně lišit v závislosti na typu použitého redukčního činidla či odlišném složení spalin. Na obrázku 12 lze vidět matematické modely závislosti účinnosti SNCR na teplotě při použití močoviny a amoniaku. Tyto teoretické modely poukazují pouze na odlišnost při použití rozdílných typů redukčních činidel. Křivky v daném modelu značí odlišné metody výpočtu při použití daného redukčního činidla [46], [49], [50].



Obrázek 12 – Závislost účinnosti SNCR na teplotě při použití močoviny (vlevo) a amoniaku (vpravo) [50]

Je zřejmé, že na základě těchto teoretických modelů je rozsah teplotního okna SNCR vyšší při použití močoviny. V případě močoviny je maximální hodnota účinnosti okolo 88 % při teplotě přibližně 970 °C, zatímco pro amoniak je to 84 % při teplotě přibližně 950 °C. Takto vysokých hodnot účinnosti však v praxi nelze dosáhnout. Běžně udávaná

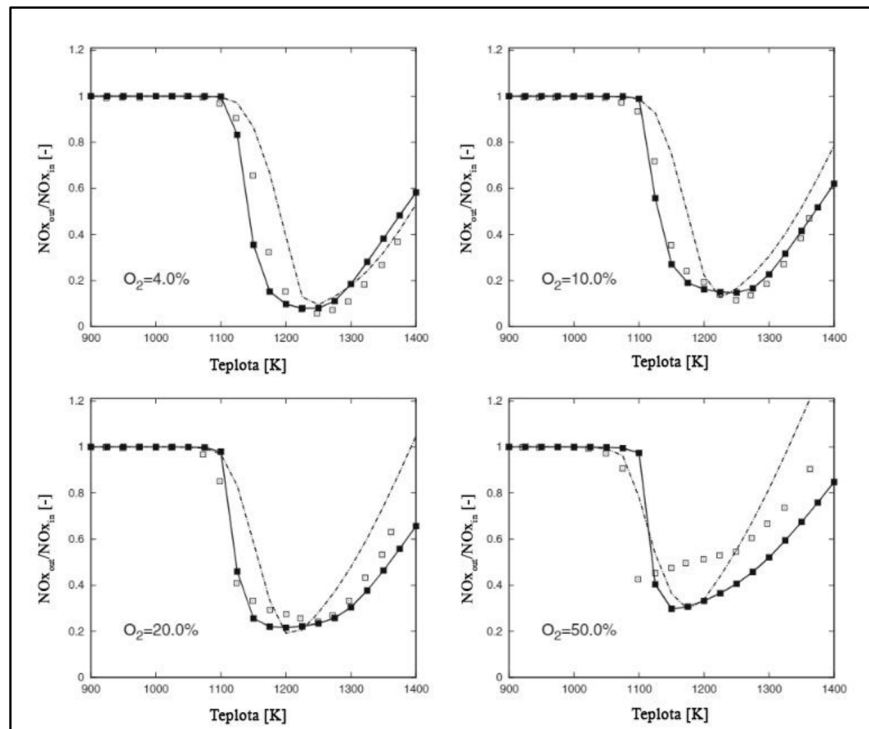
horní hranice účinnosti této technologie je okolo 60 %. Na obrázku 13 je následně vidět závislost koncentrace NO_x na teplotě při použití amoniaku a molárním poměru $(\text{NH}_3/\text{NO}_x) = 1,5$. Tato data však pochází z jiného zdroje [46], [50].



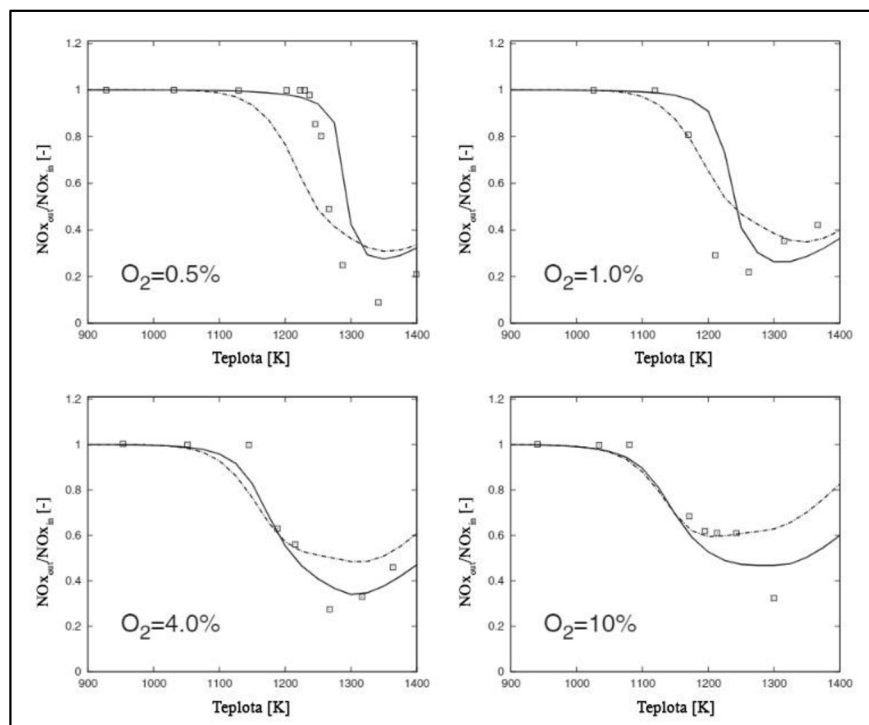
Obrázek 13 – Teplotní okno SNCR při použití amoniaku a molárním poměru $\text{NH}_3/\text{NO}_x=1,5$ [46]

Obsah kyslíku ve spalínách

Spaliny obsahují určitý přebytek spalovacího vzduchu, tj. přebytek kyslíku, který následně při aplikaci SNCR může ovlivnit účinnost redukce NO_x . Ne ale do takové míry, jako např. nalezení vhodné teploty v rozsahu teplotního okna. Přítomnost kyslíku je však pro celý proces SNCR žádoucí. Za nepřítomnosti kyslíku by chemické reakce ve spalovací komoře probíhaly sníženou rychlostí a mohlo by docházet k ovlivňování účinnosti celé technologie. Pro celý proces je tedy důležité najít optimální hodnotu obsahu kyslíku, při které nedochází k výraznému ovlivňování účinnosti redukce NO_x . Matematické modely závislosti teploty na poměru NO_x na výstupu a vstupu při rozdílném obsahu kyslíku ve spalínách při použití amoniaku ukazuje obrázek 14 a při použití močoviny obrázek 15 [46], [55], [56].



Obrázek 14 – Závislost teploty na poměru $NO_{x_{out}}/NO_{x_{in}}$ při rozdílném obsahu kyslíku ve spalínách při použití amoniaku [56]. Koncentrace NO_x na vstupu 500 ppm a NH_3 1000 ppm. Čtverce: Kasyua et al. [57], čárkovaná čára: Rota et al. [58], plně čtverce a čára: Klippenstein et al. [59]



Obrázek 15 – Závislost teploty na poměru $NO_{x_{out}}/NO_{x_{in}}$ při rozdílném obsahu kyslíku ve spalínách při použití močoviny [56]. Koncentrace NO_x na vstupu 300 ppm a $(NH_2)_2CO$ 150 ppm. Čtverce: Alzueta et al. [60], čárkovaná čára: Rota et al. [58], čára: Klippenstein et al. [59]

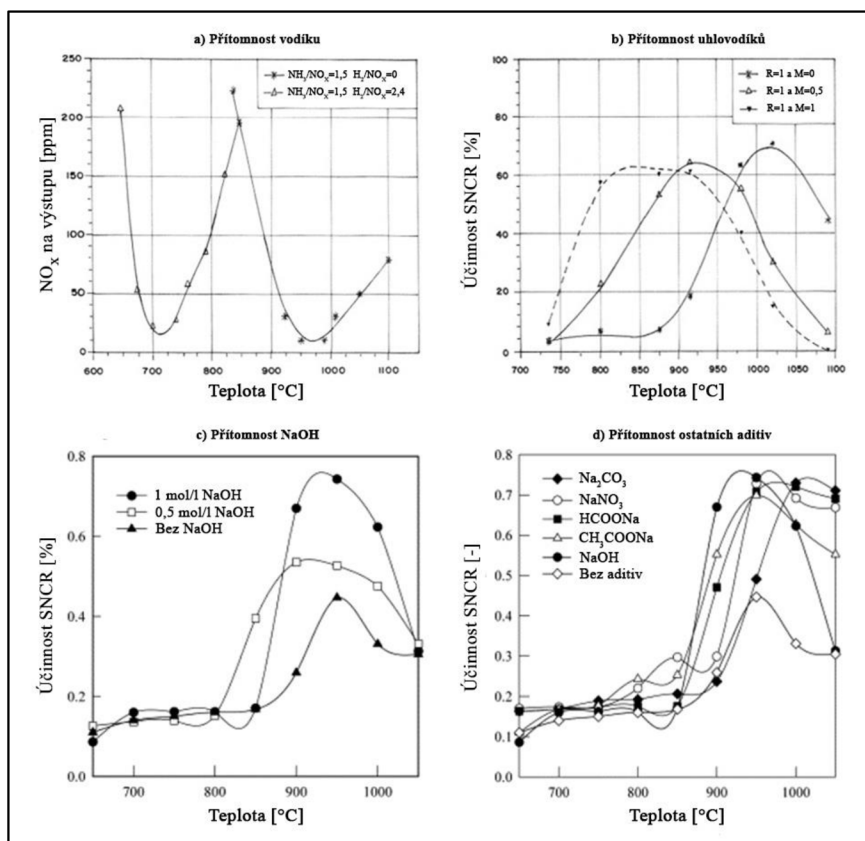
Vliv aditiv

Do téměř každého redukčního činidla jsou přidávány různé typy aditiv, které mají za úkol podpořit reakční potenciál probíhajících reakcí či ochránit spalovací zařízení, např. vůči korozi či zanášení. Tato aditiva mohou ovlivnit účinnost celé technologie SNCR. Mezi běžně používaná aditiva se řadí např. vodík, hydroxid sodný, uhličitan sodný, uhlovodíky, síra či dusičnan sodný. Obecně lze říct, že přidání aditiv pozitivně působí na účinnost redukce NO_x [46], [61].

Přidání vodíku do redukčního činidla má pozitivní vliv na teplotní okno, kdy dochází k jeho posunu k nižším teplotám. Nadměrné množství vodíku však může vést k oxidaci amoniaku a tvorbě NO. Proto by poměr H_2/NH_3 neměl překročit hodnotu 3. Závislost teploty na zbytkových NO_x při přidání vodíku do procesu ukazuje obrázek 16 a [46].

Uhlovodíky (např. CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_4H_{10}) mohou snížit maximální hodnotu teplotního okna až o 200 °C při mírném snížení účinnosti SNCR, jak dokazuje obrázek 16 b, kde $R=\text{NH}_3/\text{NO}_x$ a $M=\text{CH}_4/\text{NO}_x$. Při přidání uhlovodíkových aditiv také dochází k částečnému potlačení čpavkového skluzu [46].

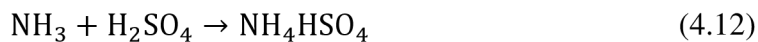
Kombinací hydroxidu sodného a močoviny se maximální účinnosti dosahuje okolo 950 °C, jak ukazuje obrázek 16 c. Při dalším zvyšování teploty už ale nedochází k nárůstu účinnosti a lze pozorovat spíše klesající tendenci. Teplotní okno se v tomto případě neposunuje k nižším hodnotám, jako např. u vodíku. Účinnost redukce NO_x při použití močoviny a přidání NaOH a Na_2CO_3 je vyšší než u ostatních aditiv, např. NaNO_3 , HCOONa a CH_3COONa . Důkazem je obrázek 16 d [61].



Obrázek 16 – Vliv přidání různých aditiv na účinnost SNCR a zbytkové NO_x [46], [61]

Vliv síry

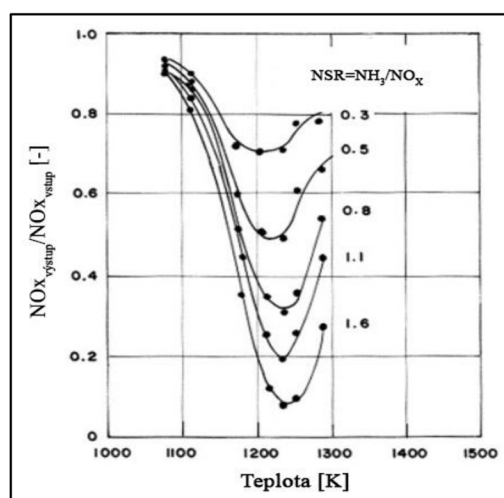
Přítomnost síry ve spalinách je problémem spíše při nízkých teplotách (300–400 °C), kdy SO₃ reaguje s vodou a vytváří se tak mlha kyseliny sírové. Pokud teplota klesne ještě níže (přibližně pod 315 °C), zbytkový amoniak přítomný ve spalinách po procesu SNCR začíná reagovat s kyselinou sírovou za vzniku hydrogensíranu amonného (NH₄HSO₄), viz rovnice (4.12). Hydrogensíran amonný je extrémně lepkavá a silně korozivní látka, která může poškozovat spalovací zařízení (např. koroze, zanášení a ucpávání). Tomuto negativnímu jevu se však dá zamezit zvýšením poměru NH₃/SO₃ [46].



Stechiometrický poměr NH_3/NO_x

Stechiometrický poměr amoniaku a NO_x ve spalínách vstupujících do technologie SNCR patří k důležitým parametrům, které ovlivňují účinnost celé technologie. Pro tuto skutečnost se zavádí značení NSR³⁶ a vypočítá se dle rovnice (4.13). Se zvyšujícím se NSR dochází ke zvyšování účinnosti SNCR, ale taktéž k navyšování čpavkového skluzu. Zvyšování stechiometrického poměru má však své meze. Dle modelu na obrázku 17 je mez stanovena přibližně na hodnotu $\text{NSR}=1,6$, kdy při dalším zvyšování poměru může docházet k poklesu účinnosti a růstu čpavkového skluzu [46], [62].

$$\text{NSR} = \frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x} [-] \quad (4.13)$$

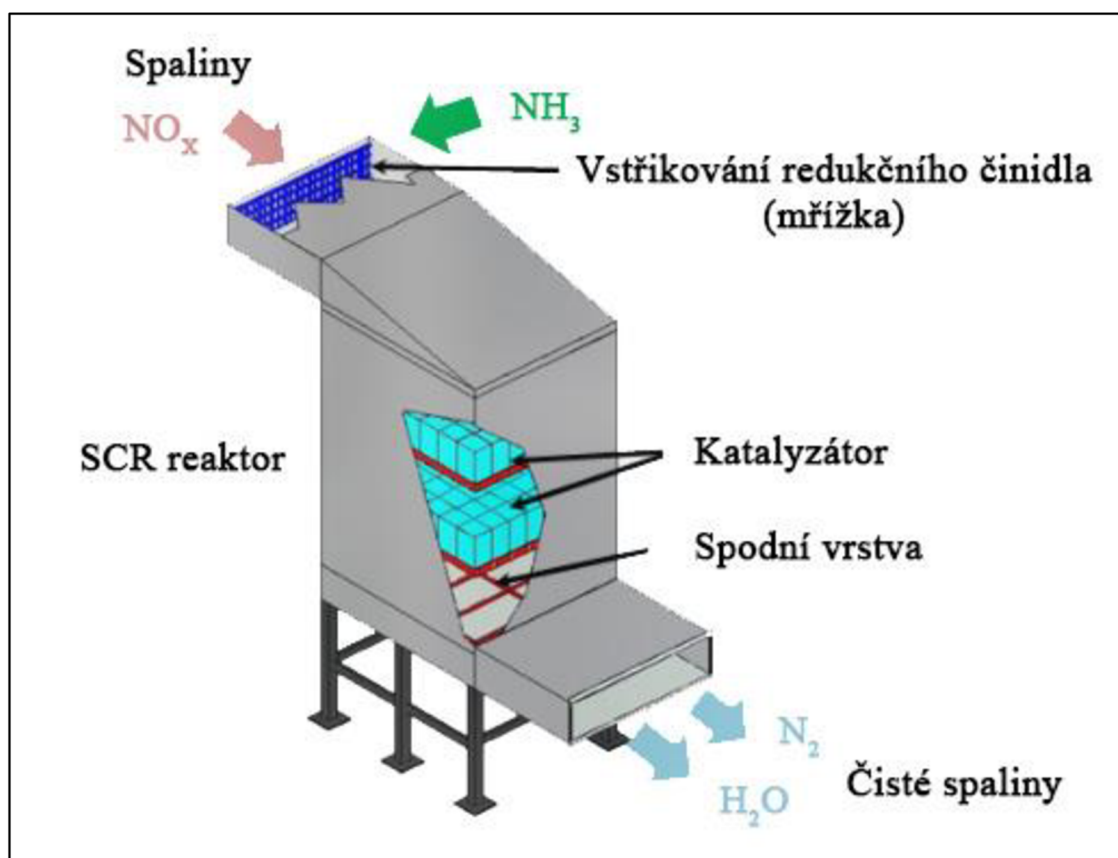


Obrázek 17 – Závislost teploty na $\text{NO}_{x\text{vystup}}/\text{NO}_{x\text{vstup}}$ při různých NSR ($\text{O}_2=4\%$, $\text{NO}_{x\text{vstup}}=300\text{ ppm}$) [46]

³⁶ NSR=Normalized Stoichiometric Ratio (Normalizovaný stechiometrický poměr).

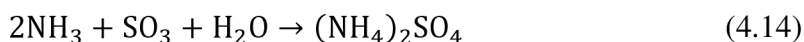
4.2.4 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Selektivní katalytická redukce funguje na principu vstřikování redukčního činidla do proudu spalin, kde následně v reaktoru za pomoci katalyzátoru činidlo reaguje s NO_x za vzniku N_2 a vodní páry. Redukční činidlo je vstřikováno vstřikovací mřížkou připevněnou do spalinovodu před vstupem do katalyzátoru. Celá tato technologie je však založena na stejných chemických reakcích jako metoda SNCR. Běžně se využívá např. u kotlů na tuhá paliva či dieselových motorů (auta, lodě). Chemická reakce NO_x s činidlem probíhá u této metody za mnohem nižších teplot než u SNCR. Teplotní okno obvykle bývá v rozmezí 150–600 °C, avšak je silně závislé na typu a materiálu použitého katalyzátoru. To samé platí i pro celý průběh SCR. Selektivní katalytická redukce je běžně používanou technologií pro odstraňování NO_x ze spalin díky své vysoké účinnosti, která může dosahovat až 90 %. Katalyzátory však mají omezenou životnost, a proto tato technologie disponuje vyššími pořizovacími a provozními náklady než selektivní nekatalytická redukce. Schéma selektivní katalytické redukce při použití amoniaku lze vidět na obrázku 18 [7], [42], [49], [63], [64].



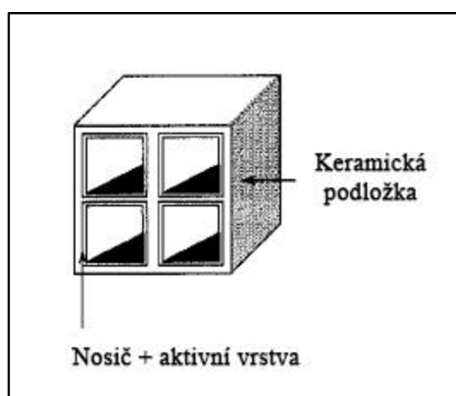
Obrázek 18 – Schéma průběhu selektivní katalytické redukce při použití amoniaku [65]

Reaktory bývají ve většině případů situovány do vertikální polohy z důvodu možného usazování prachu na povrchu katalyzátoru např. při spalování uhlí. Spaliny tak vstupují do reaktoru v jeho horní části a proudí směrem dolů, to zajistí neusazování prachových částic na povrch katalyzátoru. Nejčastěji používanými redukčními činidly u této technologie jsou čpavková voda, amoniak a močovina v plynné či kapalné formě. Nevýhodou této metody je však vedlejší reakce síry, kde oxid siřičitý při průchodu katalyzátorem oxiduje na oxid sírový, viz rovnice (4.13). Mohou vznikat i další nežádoucí produkty, např. síran amonný či hydrogensíran amonný, viz rovnice (4.14, 4.15). Tyto látky mají negativní dopad jak na reaktor, tak i na samotný katalyzátor a mohou způsobovat zanášení či korozi [7], [35], [64].



Konstrukce a provedení katalyzátorů

Katalyzátory používané pro SCR mohou mít různé geometrické tvary a provedení. Dle provedení a geometrického tvaru je lze rozdělit na katalyzátory blokové s vylisovanými otvory³⁷ (čtvercové, trojúhelníkové, plástvové), deskové, vlnité a peletizované. Další skupinou pak jsou látkové či keramické filtry. Katalyzátory jsou tvořeny nosičem a aktivními komponenty, které se nanášejí na různé typy podložek, viz obrázek 19 [7], [35], [66], [67].



Obrázek 19 – Ukázka katalyzátoru s blokovou keramickou podložkou [68]

³⁷ Nazývané také voštinové, honeycomb či monolitické.

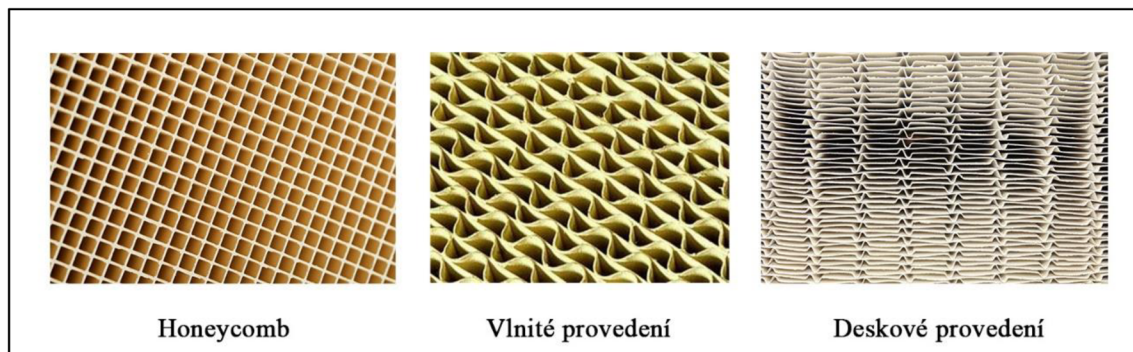
Důležitými faktory u konstrukce a jejich provedení je vysoký měrný povrch, hmotnost či mezerovitost. Pro daný typ katalyzátoru jsou pak důležitými prvky např. vhodně zvolený objem, optimální prostorová rychlost³⁸ a dostatečné zdržení spalin v aktivním prostoru katalyzátoru z důvodu vysoké účinnosti redukce. Čím větší je prostorová rychlost, tím menší objem katalyzátoru je zapotřebí. Prostorová rychlost má však svá úskalí v závislosti na požadovaném snížení NO_x, průtoku spalin, čpavkovém skluzu, složení spalin či žádané životnosti katalyzátoru. Na celé délce katalyzátoru by se taktéž mělo nacházet turbulentní proudění. Katalyzátory se rozdělují do jednotlivých pater z důvodu rovnoměrnosti proudění, hmotnosti vůči jeho deformaci či vzniku zkratových proudů. Katalyzátory by měly být dále uzpůsobeny pro snadnou montáž a údržbu, proto jsou nejčastěji používány katalyzátory blokové a deskové. Základní požadavky na katalyzátory jsou: [7], [35], [66], [67].

- Vysoká aktivita při nízké provozní teplotě a širokém rozsahu teplot
- Vysoká selektivita s nízkým stupněm přeměny SO₂ na SO₃
- Chemická odolnost vůči SO₂, halogenovodíkům, alkalickým a těžkým kovům
- Tepelná odolnost např. vůči náhlým změnám teplot
- Mechanická odolnost např. vůči otěruvzdornosti (abrazi)
- Nízká tlaková ztráta
- Dlouhá životnost
- Nízká pořizovací cena
- Využitelnost jako druhotné suroviny po skončení životnosti

Při blokovém (honeycomb), vlnitém a deskovém provedení se jedná o keramické či kovové podložky, na kterých je nanesen samotný katalyzátor (nosič + aktivní vrstva). V případě blokového provedení se většinou jedná o keramickou podložku, při deskovém pak o kovové či keramické pláty, které jsou umístěny v katalytickém loži. Podložky musí být odolné vůči korozi v případě chlazení spalin a možné tvorby H₂SO₄. Hlavním geometrickým parametrem je zde rozteč kanálků nebo desek, která se liší dle obsahu TZL ve spalinách. Katalyzátory s menší roztečí kanálků dokáží obecně zachytit větší množství

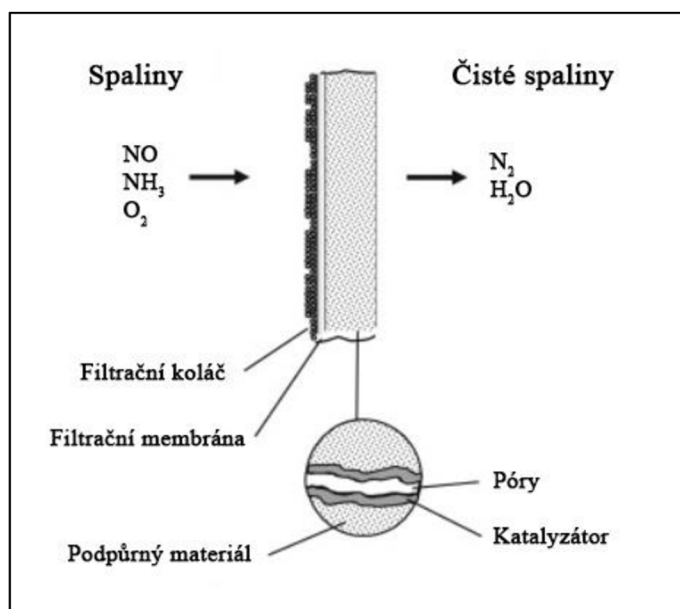
³⁸ Značení v_{spalin} .

NO_x , ale jsou mnohem náchylnější na zanášení. Deskový katalyzátor je naopak méně náchylný k zanášení a má nižší tlakovou ztrátu, snadněji však podléhá abrazi [7], [35].



Obrázek 20 – Typy provedení katalyzátorů [69], [70]

Dále se lze setkat s látkovými či keramickými filtry. Jejich hlavní výhodou je možnost integrovat několik metod čištění spalin do jedné technologické jednotky, např. odstranění prachových částic a současně i NO_x . Technologie je založena na mechanické filtraci, kdy je na vnitřní povrch filtru nanesen katalyzátor. Jemná filtrační membrána na vnější straně filtru pak zachycuje prachové částice a chrání katalyzátor před zanášením, viz obrázek 21. TZL usazené na povrchu filtru se průběžně odstraňují čištěním, např. stlačeným vzduchem [71], [72].



Obrázek 21 – Ukázka látkového/keramického filtru [72]

Poslední možností je katalytické sypané lože, kde se jako katalyzátor používá peletizované aktivní uhlí či jiná forma výplně, např. Raschigovy kroužky nebo Berlova sedla. Účelem výplně je dosažení velkého mezifázového povrchu a turbulentního proudění za co nejnižší tlakové ztráty. Vrstva výplně je uložena na roštu uvnitř reaktoru, který má obvykle kruhový, čtvercový či obdelníkový průřez. Katalytické sypané lože se využívá především v chemickém průmyslu [73].

Materiály katalyzátorů

Jak již bylo řečeno v předchozích odstavcích, tak materiál katalyzátoru ovlivňuje teplotní okno a průběh SCR. Provozované typy katalyzátorů jsou vyráběny z aktivního uhlí, oxidů nejrůznějších kovů, drahých kovů či zeolitu. Jako podpůrný materiál lze často vidat WO_3 či MoO_3 z důvodu vyšší odolnosti proti SO_2 a katalytickým jedům [7], [66].

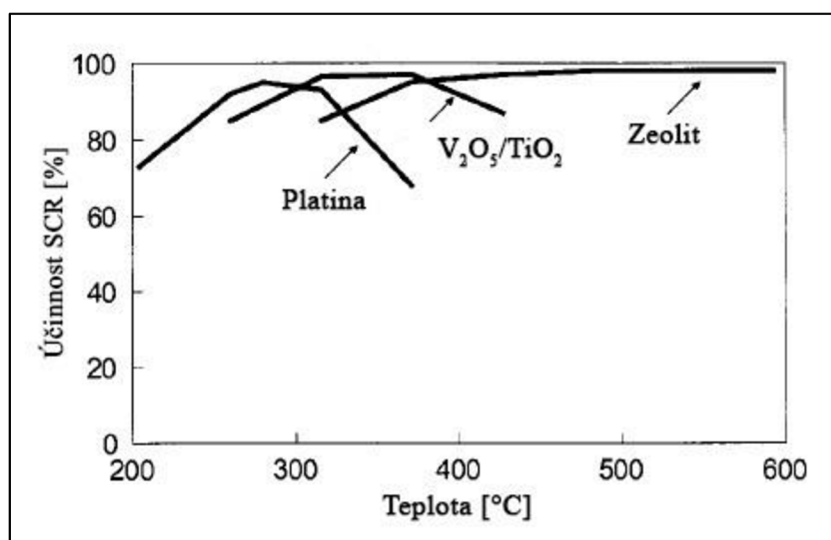
Mechanismus reakcí na katalyzátorech z aktivního uhlí je odlišný od katalyzátorů na bázi kovů či zeolitu. U aktivního uhlí spočívá v současné adsorpci NH_3 a NO_x , v dalších dvou případech však dochází k difúzi NO k adsorbovanému NH_3 [7].

Jako nosič katalyzátorů se nejvíce používá TiO_2 (oxid titaničitý), dále se lze setkat např. s Al_2O_3 , Fe_2O_3 či SiO_2 , zeolity či aktivním uhlím. Jak nosič, tak i aktivní komponenty musí vykazovat vysokou míru mechanické i tepelné odolnosti. Oxid titaničitý je nepoužívanějším nosičem z důvodu odolnosti proti oxidu siřičitému a také díky své vysoké aktivitě. Obecně je tento typ katalyzátoru málo citlivý na přítomnost síry. Nosiče tvoří přibližně 90 % celkového složení katalyzátoru, aktivní komponenty pak přibližně 1 až 10 %. Nejrozšířenější aktivní komponentou je oxid vanadičný (V_2O_5) podporující oxidaci SO_2 a schopný odolávat katalytickým jedům. Dalšími aktivními komponenty mohou být oxidy na bázi Mo, Fe, Cr, Cu, Co a Mn [7], [74], [68].

Aktivní uhlí (polokoks) je porézní uhlíkatý materiál běžně dostupný ve formě prášku či granulí vyrobený z černého uhlí s nízkým obsahem popela. Disponuje velkým vnitřním povrchem a vysokou adsorpční kapacitou. Vzhledem ke své teplotní nestabilitě a snadné zápalnosti je však aktivní uhlí využitelné pouze při nízkých teplotách přibližně do 200 °C. Použité uhlí se dá snadno reaktivovat chemickou či fyzikální aktivací, např. vodní párou, tlakovým vzduchem či energeticky využít jako palivo [7], [75], [76].

Další skupinou jsou katalyzátory vyráběny z drahých kovů. Používané materiály v této skupině jsou na bázi platiny, stříbra, palladia, iridia či rhodia. Nejpoužívanějším materiálem je však platina s vysokou aktivitou v kombinaci s nosiči z Al_2O_3 či TiO_2 . Tento typ katalyzátoru má výbornou selektivitu a je vhodný pro nízkoteplotní použití [66], [68].

Zeolity ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) jsou krystalické anorganické mikroporézní materiály na bázi hlinito-křemičitanů, nazývané též aluminosilikáty. Vyznačují se vyvinutými póry, velkým vnitřním povrchem a jejich vlastnosti lze měnit teplotou či chemickým složením (poměrem $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$). Zeolity jsou tepelně stabilní materiály s vysokou adsorpční kapacitou nezávadné pro životní prostředí. Katalyzátor na bázi zeolitů dokáže zachytit velké množství amoniaku, čímž se dá zabránit úniku při jeho předávkování. Po vyčerpání své katalytické aktivity se dá vhodně využít při výrobě keramických materiálů. Tento typ katalyzátoru je vhodný zejména pro vysokoteplotní použití a je stabilní v širším teplotním rozsahu, než např. katalyzátory na bázi drahých kovů [7], [63], [77].



Obrázek 22 – Teplotní okno pro vybrané materiály katalyzátorů SCR [68]

Životnost katalyzátorů

Každý katalyzátor má omezenou životnost, která závisí na druhu spalovaného paliva a charakteru provozu. Příčinou ztráty aktivity může být otrava katalytickými jedy, usazování prachu a jiných sloučenin, eroze katalyzátoru, spékání aktivní vrstvy či tepelná degradace z důvodu prudkých teplotních změn. Zhoršení aktivity katalyzátoru negativně působí na účinnost SCR. Použitý katalyzátor lze v určitých případech reaktivovat

a recyklovat. Nejběžněji probíhá čištění pomocí vodní páry, tlakového vzduchu či akustického čiště. Katalyzátory však stárnou, i když nejsou používány (např. při skladování), a proto není vhodné je vyrábět do zásoby [7], [35].

Při otravě katalytickými jedy nastává zhoršení aktivity katalyzátoru z důvodu kontaminace aktivních míst v mikropórech, čímž dojde k vytvoření neaktivní struktury. Velká část katalyzátorů je již dnes odolná vůči některým typům katalytických jedů, např. sloučeninám síry a halogenovým uhlovodíkům. Problémem však mohou být katalytické jedy na bázi Pb, Zn, Hg, As, P, Sn či oxidů železa. Nejběžnější příčinou otravy katalyzátoru je přítomnost arsenu obsaženého v uhlí, který způsobí takovou kontaminaci, kterou již nelze efektivně odstranit. Proto ve většině případů nastává při otravě katalyzátoru jeho nevratné poškození [7], [35], [78], [79].

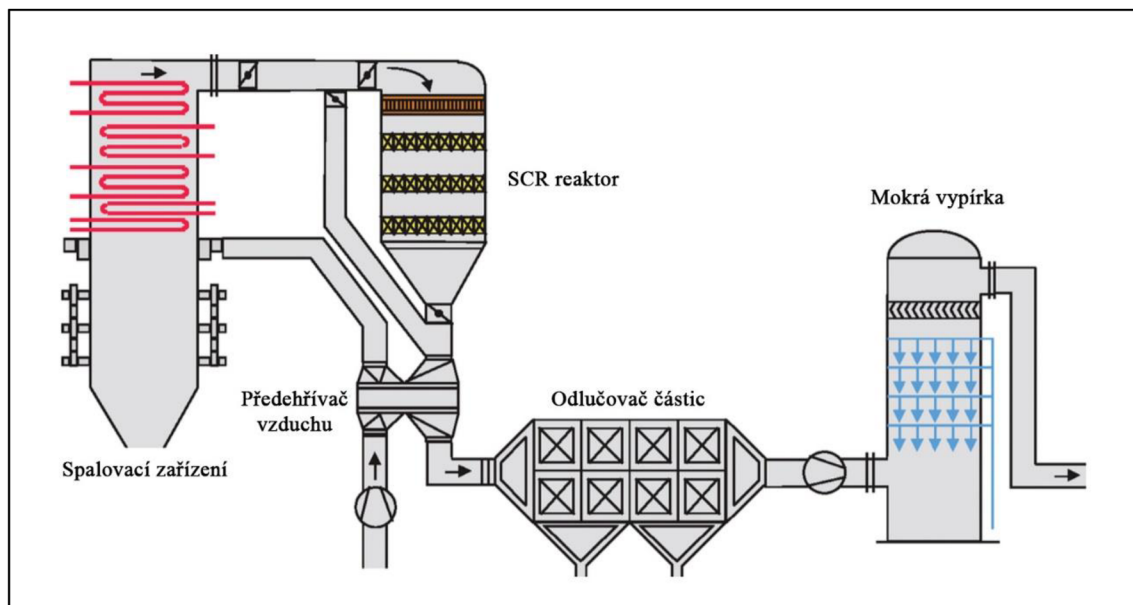
Na katalyzátory mohou dále negativně působit i tuhé znečišťující látky přítomné ve spalinách. Způsobují blokaci pórů katalyzátoru či zanášejí přítomné kanálky a znemožňují tak jeho aktivitu. Na přítomnost tuhých znečišťujících látek je více náchylný blokový typ katalyzátoru. Blokování póru a kanálků katalyzátoru je závislé na jeho geometrii (např. průřezu kanálků), uspořádání, obsahu TZL ve spalinách a velikosti částic. Menší částice TZL se snadněji usazují na povrchu katalyzátoru či v kanálcích a čištění je tak třeba provádět v kratších intervalech. Z tohoto důvodu se před katalyzátory přidávají usměrňovače toku. Větší částice a vysoký obsah TZL může mít naopak čistící efekt a pozitivně tak působit na aktivitu katalyzátoru. Na tento efekt se ale musí brát zřetel např. při uspořádání High Dust, kde hrozí ztráta aktivní vrstvy katalyzátoru z důvodu otěru prachových částic o samotný katalyzátor [7], [80].



Obrázek 23 – Ukázka katalyzátoru na konci jeho životního cyklu

High Dust – Vysokoprašné uspořádání

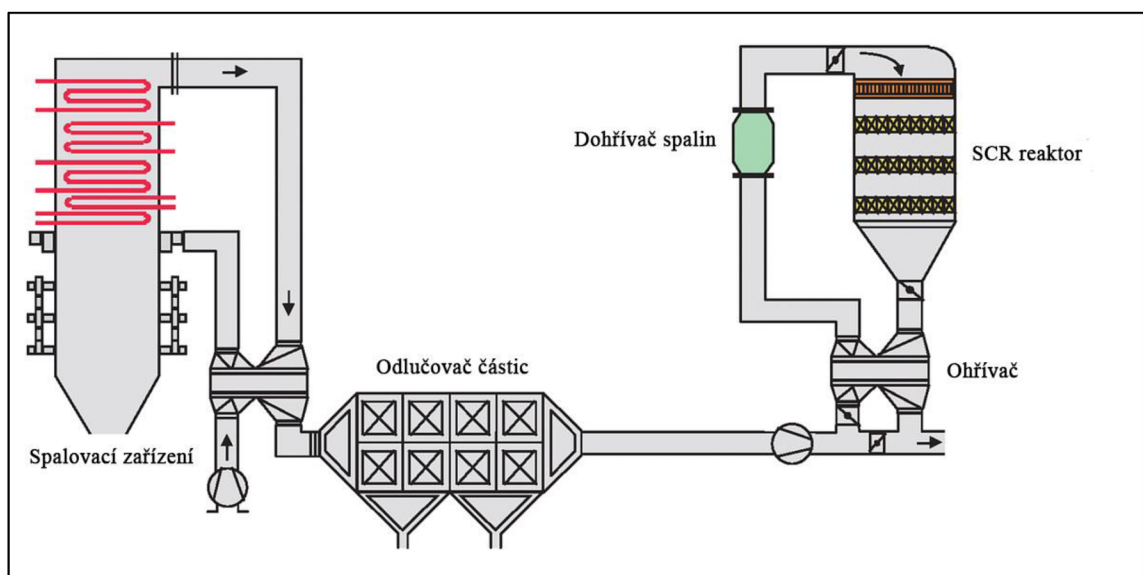
Při vysokoprašném uspořádání neboli High Dust systému je katalyzátor umístěn ihned za spalovacím zařízením mezi ekonomizérem a předehřivačem vzduchu. Odlučovač částic a mokrá vypírka je umístěna až za SCR, odtud je odvozen název vysokoprašné uspořádání, viz obrázek 24. Z důvodu umístění katalyzátoru blízko spalovacího zařízení je ale katalyzátor vystaven zvýšené mechanické i chemické zátěži, která vede k deaktivaci katalyzátoru. Jedná se např. o zvýšený obsah TZL ve spalinách a přítomnost katalytických jedů. Proto musí mít katalyzátor větší rozteče kanádků, aby se zabránilo zanášení a zvyšování tlakové ztráty. I tak je ale katalyzátor náročnější na údržbu (čištění) při nahromadění TZL na jeho povrchu. Z důvodu náročnější údržby a častějších výměn katalyzátoru se zde nejčastěji používají „levnější“ materiály na bázi zeolitu. Často instalovaným prvkem při tomto uspořádání je obtok ekonomizéru (tzv. bypass) k zajištění správné teploty spalin při sníženém výkonu spalovacího zařízení. To patří k hlavní výhodě High Dust systému, a proto se jedná se o neekonomičtější uspořádání SCR [35], [68], [80], [81], [82], [83].



Obrázek 24 – Vysokoprašné uspořádání SCR (High Dust) [81]

Low Dust – Nízkoprašné uspořádání

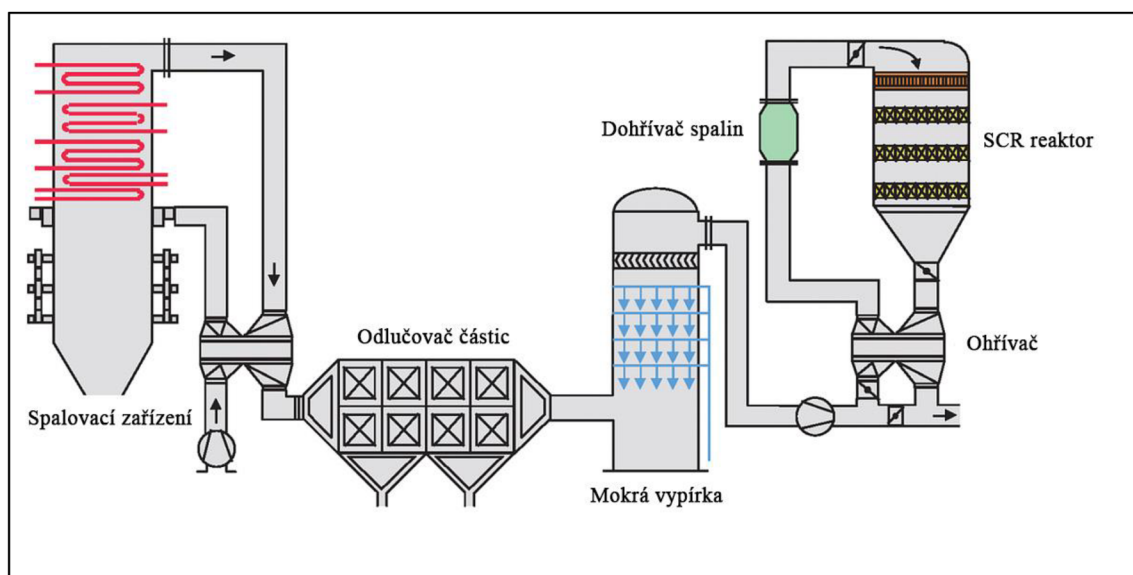
Při nízkoprašném uspořádání neboli Low Dust systému je katalyzátor umístěn těsně za odlučovačem částic. Mokrý vypírka se pak nachází až za reaktorem SCR. Hlavní výhodou je snížení mechanického namáhání katalyzátoru a jeho delší životnost. Při této konfiguraci je velká část TZL odstraněna v odlučovači částic, takže pravděpodobnost blokáce pórů a zanášení kanálků katalyzátoru je zde minimální. To umožňuje snížit rozteč kanálků katalyzátoru a optimalizovat tak prostorovou rychlost. Stále se však ve spalinách objevují katalytické jedy, např. SO_x , které mohou na katalyzátoru reagovat za vzniku hydrogensíranu amonného. Může být také využito např. stávajícího elektrostatického odlučovače, před který je dávkována část sorbentu na odsíření, jako je to např. u spalovny komunálního odpadu v Praze. U Low Dust systému se často nevyžaduje přehřev spalin k dosažení požadovaného teplotního rozsahu (teplota spalin na výstupu z odlučovače částic bývá většinou dostatečná). Nejčastěji se u tohoto uspořádání používají katalyzátory na bázi vanadu, které jsou odolnější vůči katalytickým jedům. Do tohoto systému je však třeba instalovat vysokoteplotní odlučovače částic, např. zmíněný elektrostatický odlučovač (ESP) [35], [68], [80], [82], [83].



Obrázek 25 – Nízkoprašné uspořádání SCR (Low Dust) [81]

Tail End – Bezprašné uspořádání

Při bezprašném uspořádání neboli Tail End systému je katalyzátor umístěn až za mokrou vypírku, těsně před komínem. Reaktor SCR se tedy nachází až na konci celého procesu čištění, kdy většina složek spalin škodlivých pro katalyzátory je již odstraněna a zbývají tak pouze NO_x . Pravděpodobnost zanášení kanálek či otravy katalytickými jedy je tedy minimální. Hlavní výhodou Tail End systému je snížení mechanického i chemického namáhání katalyzátoru. To má pozitivní vliv na jeho životnost a aktivitu. Proto se zde nejčastěji používají katalyzátory na bázi platiny či vanadu. Tato konfigurace je však obvykle ekonomicky méně výhodná např. oproti Low Dust systému v důsledku požadavků na ohřev spalin (většinou zemním plynem nebo párou) po procesu odsíření v mokré vypírce. K tomu lze využít rekuperační výměníky tepla. Tail End systém je obecně méně složitější na instalaci a provoz než předchozí dvě uspořádání. Vše je ale vyváženo vyššími pořizovacími a provozními náklady (ohřev spalin, rekuperace tepla). Toto uspořádání může být instalováno na jednotky spalující širokou škálu paliv, např. tuhá paliva, biomasa, odpad či kaly z čistíren odpadních vod [35], [68], [80], [82], [83].



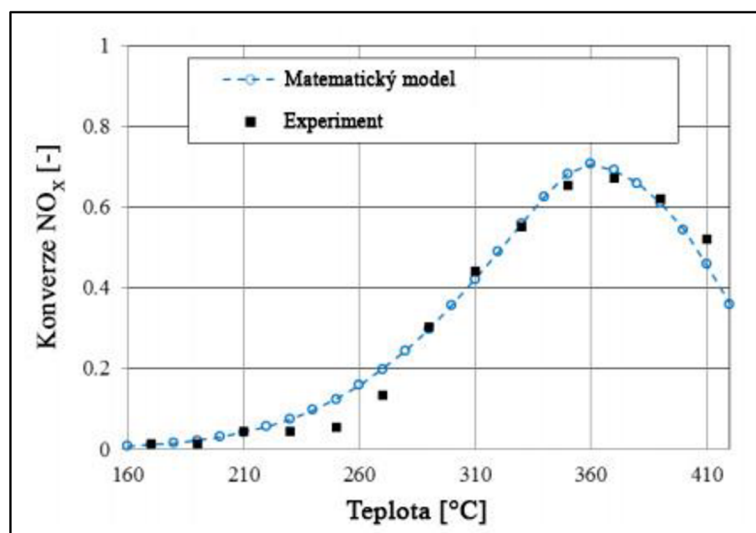
Obrázek 26 – Bezprašné uspořádání SCR (Tail End) [81]

4.2.5 Vliv provozních podmínek na účinnost SCR

Na účinnost selektivní katalytické redukce má vliv celá řada parametrů, které je pro optimální účinnost této technologie třeba dodržet. Mezi běžně sledované provozní podmínky a parametry lze zařadit teplotu, dobu zdržení a prostorovou rychlost spalin, stupeň promísení, stechiometrický poměr NH_3/NO_x , koncentraci NO_x na vstupu do katalyzátoru [82].

Vliv teploty (rozsah teplotního okna)

Stejně jako u SNCR, tak i u selektivní katalytické redukce má teplota velký vliv na její účinnost. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, tak optimální účinnosti se dá dosáhnout jen v určitém teplotním rozmezí, které je však závislé na typu použitého katalyzátoru a složení spalin. Při teplotách nad rozsahem teplotního okna dochází k oxidaci amoniaku a větší tvorbě NO_x stejně jako u SNCR. Z důvodu vysoké teploty dále může dojít ke spékání aktivní vrstvy katalyzátoru a jeho následné deaktivace. Při teplotách pod rozsahem teplotního okna je situace obdobná jako u SNCR, nedochází k požadované chemické reakci a zvyšuje se čpavkový skluz. Obecně lze však říct, že s rostoucí teplotou se účinnost redukce NO_x zvyšuje až do určitého teplotního maxima, jak dokazuje obrázek 27. Po překročení této hodnoty má následně účinnost SCR sestupnou tendenci [82], [84].



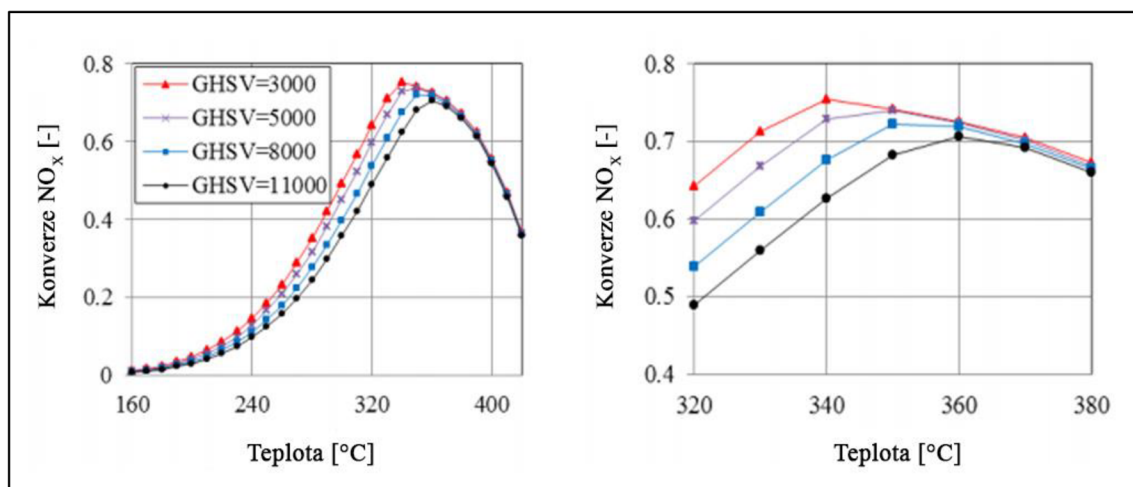
Obrázek 27 – Závislost konverze NO_x na teplotě při použití amoniaku, $\text{NSR}=1$, $\text{O}_2=7,6\%$, $\text{NO}_x=\text{NH}_3=350\text{ ppm}$, $v_s=0,047\text{-}0,073\text{ m/s}$, materiál $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [84]

Doba zdržení a prostorová rychlost spalin

Doba zdržení je čas, po který jsou spaliny spolu s redukčním činidlem přítomny na katalyzátoru, tj. doba průchodu spalin a redukčního činidla katalyzátorem. Delší čas průchodu katalyzátorem obecně vede k vyšší účinnosti odstranění NO_x . Dobu zdržení však do jisté míry ovlivňuje i teplota, a proto je třeba vždy najít optimální dobu zdržení. Čím více se teplota blíží teplotnímu maximu (maximální účinnosti SCR), tím více se zkracuje doba průchodu spalin a redukčního činidla katalyzátorem. Zároveň také dochází k růstu prostorové rychlosti, což má negativní dopad na účinnost SCR. Prostorová rychlost se často vyjadřuje jako GHSV³⁹, viz rovnice (4.16) [82], [84].

$$\text{GHSV} = \frac{\text{průtok spalin } [\text{m}^3/\text{h}]}{\text{objem katalyzátoru } [\text{m}^3]} [\text{h}^{-1}] \quad (4.16)$$

Prostorovou rychlost a GHSV lze snížit např. zvýšením objemu katalyzátoru, což má ale za následek zvětšení celého reaktoru a také vyšší pořizovací a provozní náklady. Další možností je snížení průtoku spalin, to by ale mohlo vést k nedosažení turbulentního proudění a snížení účinnosti celé technologie SCR. Závislost konverze NO_x na teplotě při různých hodnotách GHSV lze vidět na obrázku 28 [84], [85].



Obrázek 28 – Závislost konverze NO_x na teplotě při různých hodnotách GHSV a použití amoniaku, $\text{NSR}=1$, $\text{O}_2=7,6\%$, $\text{NO}_x=\text{NH}_3=350\text{ ppm}$, materiál $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [84]

Stupeň promísení

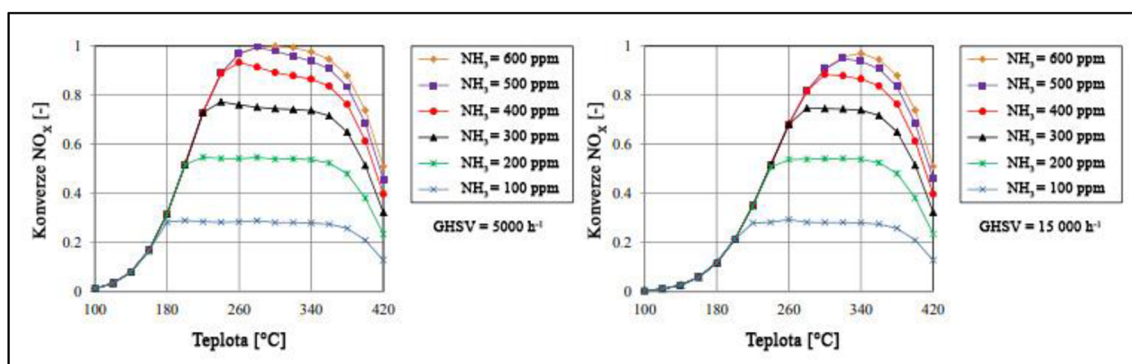
Redukční činidlo musí být smícháno a rozptýleno ve spalinách tak, aby byla zajištěná dostatečná doba kontaktu činidla s NO_x . Stejně jako u SNCR, tak i tady je redukční

³⁹ Gas Hour Space Velocity.

čínidlo do reaktoru přiváděno v kombinaci s tlakovým vzduchem, vodou či párou. Samotný rozstřík čínidla pak probíhá pomocí trysek umístěných ve vstříkovací mřížce. Před vstupem do reaktoru následně dochází ke směšování spalin a redukčního čínidla. Pokud by bylo promísení nedostatečné, nedosáhlo by se požadované účinnosti SCR. Dostatečný stupeň promísení je také důležitým parametrem pro minimalizaci čpavkového skluzu. Pro lepší stupeň promísení jsou před reaktor instalovány statické směšovače, které mají za úkol turbulizovat proudění a rovnoměrně smísit redukční čínidlo. Stupeň promísení lze také zlepšit např. úpravou konstrukce trysek (úhel a směr rozstříku čínidla) či zvýšením počtu trysek nebo vstříkovacích zón [82], [84].

Stechiometrický poměr NH_3/NO_x

Stechiometrický poměr amoniaku a NO_x ve spalinách vstupujících do reaktoru patří k důležitým parametrům, které ovlivňují účinnost celé technologie, stejně jako u SNCR. Jak lze ale vidět na obrázku 29, tak se zvyšujícím se NSR dochází ke zvyšování účinnosti SCR, ale taktéž k navyšování čpavkového skluzu, který podléhá emisním limitům. U většiny technologií SCR se jako optimální jeví $\text{NSR}=1,05$ vzhledem k nákladům na spotřebované množství redukčního čínidla a účinnosti odstranění NO_x . Optimální NSR však závisí na mnoha dalších parametrech, např. vlivu teploty či GHSV [82], [84].



Obrázek 29 – Závislost vstupní koncentrace NH_3 na teplotě pro $\text{GHSV } 5000 \text{ h}^{-1}$ a 15000 h^{-1} při vstupní koncentraci $\text{NO}_x=350 \text{ ppm}$, materiál $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [84]

Vstupní koncentrace NO_x

Vstupní koncentrace NO_x do značné míry ovlivňuje rychlost reakce. Vyšší koncentrace NO_x obecně znamenají i vyšší reakční rychlosti, takže i lepší účinnost SCR. Při nízké vstupní koncentraci NO_x (přibližně do 150 ppm) se redukční čínidlo jeví jako méně efektivní. To má za následek nižší účinnost redukce z důvodu pomalejší reakční rychlosti.

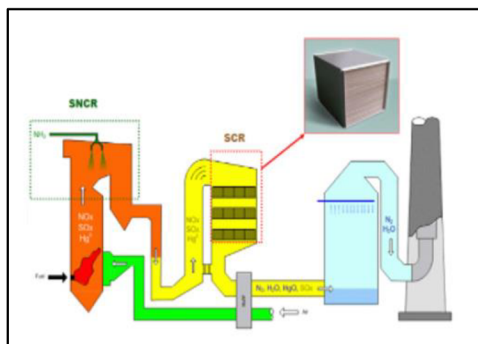
Pro zajištění lepší účinnosti redukce při vyšších vstupních koncentracích NO_x je třeba brát v úvahu i požadavek na větší objem katalyzátoru [82].

Další provozní podmínky ovlivňující účinnost SCR

Dalšími sledovanými provozními parametry mohou být např. tlaková ztráta, rozteč kanálků katalyzátoru, jeho objem či průměr stěny. Rozteč kanálků již byla rozebírána v předchozích kapitolách. Obecně tedy platí, že větší rozteč kanálků je vhodná do více prašného prostředí, např. spalování fosilních paliv. Menší rozteč kanálků je pak vhodná do méně prašného prostředí při aplikaci Low Dust či Tail End systému. Vyšší tlaková ztráta do jisté míry ovlivňuje účinnost SCR a většinou vzniká při zanášení kanálků katalyzátoru různými částicemi. Z tohoto důvodu se před katalyzátor instalují usměrňovače toku či ventilátory, jak již bylo zmíněno v předchozích odstavcích [82], [84], [86].

4.2.6 Hybridní technologie SNCR/SCR

Kombinace neselektivní a selektivní katalytické redukce, tzv. hybridní využívá oba typy technologií dohromady. Tato kombinace snižuje provozní náklady samotné SCR a zároveň zvyšuje účinnost redukce SNCR. Teplotní okno SNCR je posunuto k nižším hodnotám, což snižuje účinnost redukce a zvyšuje čpavkový skluz. Spaliny jako první vstupují do SNCR, kde NO_x reagují s amoniakem. Zbytkový amoniak a nezreagované NO_x jsou následně vedeny do reaktoru SCR, kde se jejich množství ve spalínách dále redukuje. K tomu je třeba mnohem menší objem katalyzátoru než u klasické selektivní katalytické redukce. Hybridní systém SNCR/SCR může být ideálním řešením v aplikacích, kde je potřeba vysoké redukce NO_x , lze dosáhnout účinnosti až 95 % [35], [87], [88].



Obrázek 30 – Hybridní technologie SNCR/SCR [89]

4.2.7 Srovnání SNCR a SCR

Selektivní nekatalytická i katalytická redukce používá jako redukční činidlo převážně močovinu a amoniak v plynné či kapalné formě. Teplotní okna jsou zde však značně rozdílná, kdy SCR pracuje za mnohem nižších teplot z důvodu přítomnosti katalyzátoru. SNCR je více náchylná na teplotu, kdy optimální teplota má zásadní význam pro správný průběh chemických reakcí. Z hlediska účinnosti se dosahuje vyšších hodnot u SCR díky katalyzátoru umístěném v reaktoru. Tato technologie však není vhodná pro malé koncentrace vstupujících NO_x do systému (přibližně do 150 ppm). Selektivní katalytická redukce má velké prostorové nároky, např. z důvodu umístění reaktoru a rekuperačních výměníků tepla. SNCR vyžaduje prostor pouze okolo spalovací komory pro správné umístění vstřikovacích kopí. Obecně SCR disponuje vyššími pořizovacími a provozními náklady, hlavně na údržbu katalyzátoru. Vše však vyvažuje téměř dvojnásobně lepší účinnost redukce NO_x [63], [75].

Tabulka 15 – Porovnání SNCR a SCR [63], [75]

SNCR	SCR
Teplotní okno 800–1100 °C	Teplotní okno 150–600 °C
Účinnost redukce NO_x 30–60 %	Účinnost redukce NO_x 50–90 %
Vyšší množství redukčního činidla	Nižší množství redukčního činidla
Malá prostorová náročnost	Velká prostorová náročnost
Nižší náchylnost k poruchám	Vyšší náchylnost k poruchám z důvodu použití katalyzátoru
Nízké investiční náklady	Vysoké investiční náklady
Nízké provozní náklady	Vysoké provozní náklady (údržba)
Vyšší čpavkový skluz a obtížné využití popílku	Nízký čpavkový skluz

4.2.8 Ostatní metody

WSA-SNO_x, DeSONO_x

Metoda WSA-SNOX⁴⁰ využívá postupně dva katalyzátory k odstranění NO_x a následnému odsíření. Pomocí tkaninového filtru nejprve dochází k odprášení spalin a následnému ohřátí ve výměníku tepla přibližně na 380 °C. Po přidání amoniaku do spalin následně směs putuje do reaktoru SCR, kde na katalyzátoru (V₂O₅/TiO₂) probíhá redukce oxidů dusíku. Po opuštění prvního reaktoru jsou spaliny přehřáté na teplotu přibližně 420 °C a postupují do druhého reaktoru, kde na katalyzátoru (V₂O₅/Al₂O₃) oxiduje SO₂ na SO₃. Poté prochází spaliny výměníkem tepla z důvodu úpravy teploty a následně proudí do kondenzátoru, kde se ochladí a dojde k vyloučení kyseliny sírové, kterou lze dále využít. Účinnost odsíření i redukce NO_x je zde vysoká, dosahuje až 95 % [7], [80].

Metoda DeSONOX⁴¹ je velmi podobná té předcházející. Namísto dvou reaktorů je však redukce NO_x i odsíření situováno do jednoho samotného reaktoru. Z důvodu vyšších teplot je proces SCR prováděn na zeolitovém katalyzátoru [7].

NO_xSO

U technologie NO_xSO⁴¹ je pro redukci NO_x a odsíření spalin použita pevná katalytická výplň uložena ve fluidním loži. Katalytická tělíska jsou nejčastěji na bázi oxidu hlinitého impregnována uhlíčanem sodným. Spaliny proudí do fluidního lože, kde dochází k adsorpci oxidů dusíku a oxidů síry na katalytickou výplň. V dalším kroku jsou spaliny odprášené a jako čisté vypuštěny do ovzduší. Katalytická výplň je následně sérií procesů regenerována párou, kdy dochází k oddělení SO₂ a NO_x. Odplyn obsahující NO_x je veden zpět do hořáků a odplyn s obsahem SO₂ je použit pro výrobu elementární síry [90], [91].

Redukce pomocí aktivního uhlí

U této technologie⁴² se jedná o kombinovaný proces odsíření spalin (adsorpce) pomocí aktivního uhlí (AU) s následnou redukcí NO_x díky SCR za použití amoniaku. Vše funguje na principu křížového toku spalin a aktivního uhlí v jednom reaktoru.

⁴⁰ Wet Sulphuric Acid. Někdy též nazývaná Haldar Topsoe dle firmy, která tuto technologii vyvinula.

⁴¹ Obchodní název technologie.

⁴² Nazývaná též Bergbau-Forschung-Uhde dle firem, které tuto technologii vyvinuly.

Spaliny proudí kolmo na aktivní uhlí, které se sune z horní části reaktoru směrem dolů. Spaliny pak vstupují do reaktoru v jeho dolní části, kde probíhá proces odsíření. Poté jsou po přidání amoniaku převedeny do horní části reaktoru, kde probíhá redukce NO_x . Použité aktivní uhlí je následně promýváno a reaguje s vodou za vzniku kyseliny sírové. Aktivní uhlí je nadále tříděno na podsítné a nadsítné frakce, kdy podsítný podíl je určen ke spalování a nadsítný k následné regeneraci a opětovnému použití [7], [78], [92].

SCONO_x

Metoda SCONO_x⁴¹ je patentovaná technologie tzv. katalytické absorpce. Technologie využívá jednoho katalyzátoru, kdy CO a NO katalyticky oxiduje na CO₂ a NO₂. Oxid dusičitý je následně absorbován katalyzátorem na bázi uhličitanu draselného. Katalyzátor je rozdělen do 5–15 sekcí, z důvodu souběžného čištění spalin a regenerace katalyzátoru vodíkem a CO₂. Regenerace musí probíhat bez přítomnosti kyslíku a spalin, proto je každá sekce obklopena žaluziemi z důvodu jejího uzavření. Díky extrémně složité konstrukci reaktoru tato technologie není příliš obvyklá [42], [49].

SNRB

Technologie SNRB⁴³ je pokročilý proces čištění spalin od oxidů síry, dusíku a tuhých znečišťujících látek. Tento proces využívá vysokoteplotní katalytický filtr pro redukci SO_x vstříkovaním redukčního činidla (hydratované vápno nebo hydrogen uhličitan sodný) a selektivní katalytickou redukcí pro odstraňování NO_x injektáží amoniaku. Tuhé znečišťující látky se zachytávají na vnější straně filtru, ještě před vstupem do katalyzátoru. Hlavní výhodou této metody je integrace tří technologií čištění spalin do jedné komponenty. Účinnost odsíření i redukce NO_x dosahují až 90 % [63], [93].

Mokrý vypírka

Technologie mokré vypírky je konkurenceschopná metoda pro současné odstraňování SO_x a NO_x pomocí vodných roztoků ze spalin. Skládá se z probublávacího reaktoru, systému regulace pH a absorbéru. Obecně je NO₂ dobře rozpustný ve vodných roztocích, to se ovšem nedá říct o NO, který se tvoří při spalování. Ten však může oxidovat na NO₂ pomocí aditiv přidaných do vodného roztoku a úpravy pH. NO₂ lze následnou absorpcí

⁴³ SO_x-NO_x-RO_x-BO_x, patentováno firmou Babcock&Wilcox (USA).

v alkalickém roztoku pohodlně odstranit. Účinnost odsíření a redukce NO_x je u této metody poměrně vysoká, lze dosáhnout až 96 % [63], [94].

Nízkoteplotní oxidace

Technologie nízkoteplotní oxidace využívá jako redukční činidlo ozon, kdy za nízkých teplot (přibližně 150 °C) oxiduje NO na vysoce rozpustný N_2O_5 . Při následném odsíření spalin v mokré vypírce reaguje N_2O_5 s vodou za vzniku kyseliny dusičné (HNO_3). Hlavní výhodou této technologie je i současná redukce rtuti a vysoká míra redukce NO_x (až 95 %). Nevýhodou však může být přítomnost kyseliny dusičné ve vypouštěné odpadní vodě [42], [49].

Redukce pomocí netermální plazmy

Při této technologii jsou spaliny ionizovány netermální plazmou (NTP⁴⁴), která může být generována celou řadou generátorů. Nejčastěji však pomocí elektrických výbojů koróny, vysokofrekvenčních výbojů či elektronových paprsků. Záměrem této metody je přenášet vstupní elektrickou energii pouze na elektrony a nevynakládat ji na ohřev celého proudu spalin. Tyto elektrony následně reagují s molekulami NO a rozkládají je na N_2O_5 . Při následném odsíření spalin v mokré vypírce reaguje stejně jako u předchozí metody N_2O_5 s vodou za vzniku kyseliny dusičné. Účinnost odsíření dosahuje až 95 %, redukce NO_x pak maximálně 90 % [42], [95].

⁴⁴ Non Thermal Plasma.

5 Experiment

Cílem experimentu bylo stanovit účinnosti selektivní katalytické redukce na poloprovodní jednotce INTEQ II pro monolitické katalyzátory (honeycomb) s mírně odlišným materiálovým složením za nestandardních provozních podmínek. Provozní podmínky a jejich referenční hodnoty byly zvoleny následovně:

- Průtok spalin ($21 \text{ m}_N^3/\text{h}$)
- Stechiometrický poměr NH_3/NO_x ($\text{NSR}=1$)
- Koncentrace NO_x ve spalinách ($400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$)

U průtoku spalin byla referenční hodnota stanovena výpočtem, viz kapitola 5.2. Experiment probíhal na katalyzátorech od výrobce BASF a CERAM. Na katalyzátoru BASF proběhlo celkem 7 různých měření. Na katalyzátoru CERAM bylo bohužel provedeno pouze 6 měření z důvodu nedostatečného množství NO v tlakové lahvi. Proto u katalyzátoru CERAM nedošlo ke stanovení účinnosti SCR při hodnotě $\text{NSR}=0,75$.

Tabulka 16 – Jednotlivá měření na katalyzátorech BASF a CERAM

	Průtok [m_N^3/h]	Stech. poměr [-]	Koncentrace NO_x [mg/m_N^3]
BASF + CERAM			
1.měření	21	1	400
2.měření	21	1	200
3.měření	21	1	600
4.měření	26,25	1	400
5.měření	15,75	1	400
6.měření	21	0,9	400
7.měření	21	0,75	400

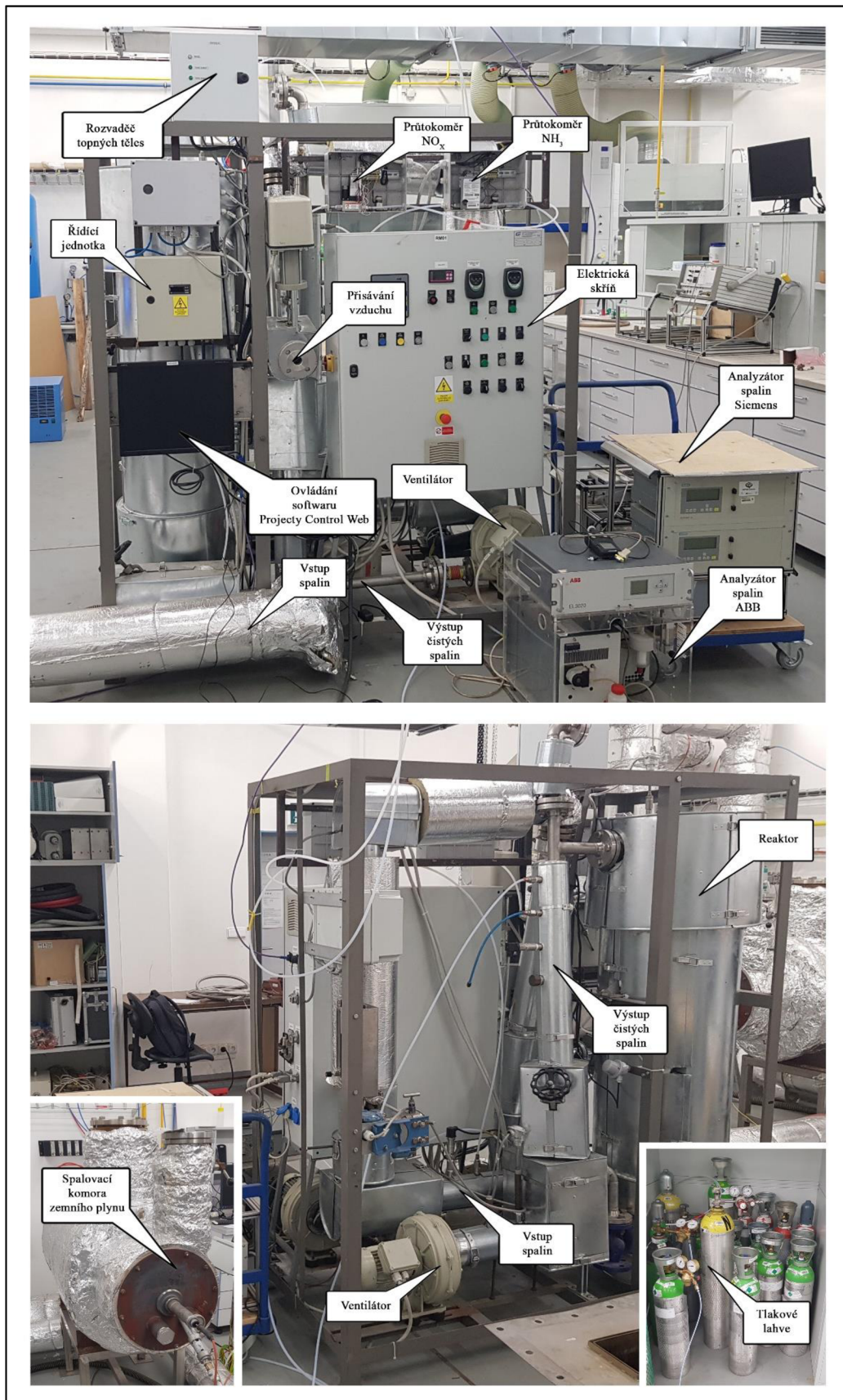
Výstupem každého měření byla křivka účinnosti SCR v závislosti na teplotě. Tyto křivky byly následně porovnány a vyvozeny z nich závěry celého experimentu.

5.1 Popis poloprovozní jednotky INTEQ II

Celý experiment probíhal na poloprovozní jednotce INTEQ II, která je navržena pro ověřování účinnosti selektivní katalytické redukce (SCR) za použití různých katalytických materiálů. Jedná se o víceúčelové plně automatizované zařízení, u kterého lze snadno měnit vstupní parametry pomocí softwaru Projecty Control Web a vkládat různé typy katalyzátorů do reaktoru. Jednotka umožňuje snadnou montáž/demontáž a lze ji pohodlně přesouvat do míst, ve kterých se provádí měření. Je vyrobena z nerezové oceli, a tak je vhodná i do agresivního prostředí. Zařízení je spojeno se spalovací komorou na zemní plyn, s tlakovými lahvemi a s analyzátory spalin ABB EL 3020 a Siemens ultramat 23. Z důvodu spalování zemního plynu, který obsahuje zanedbatelné množství dusíku jsou z jedné tlakové lahve dávkovány NO_x . Z druhé lahve se pak přivádí redukční činidlo (čpavek). Dále je zařízení vybaveno topnými tělesy umístěnými před vstupem do reaktoru a na plášti reaktoru pro urychlení ohřevu spalin. Celá jednotka je izolována silnou vrstvou izolace, která snižuje množství odvedených tepelných ztrát do okolí. Na konci celého zařízení jsou umístěny 2 ventilátory pro vytvoření požadovaného průtoku spalin jednotkou. Jednotka INTEQ II je složena z různých částí a komponent, které jsou uvedeny na obrázku 31 [96].

Tabulka 17 – Technické parametry poloprovozní jednotky INTEQ II [96]

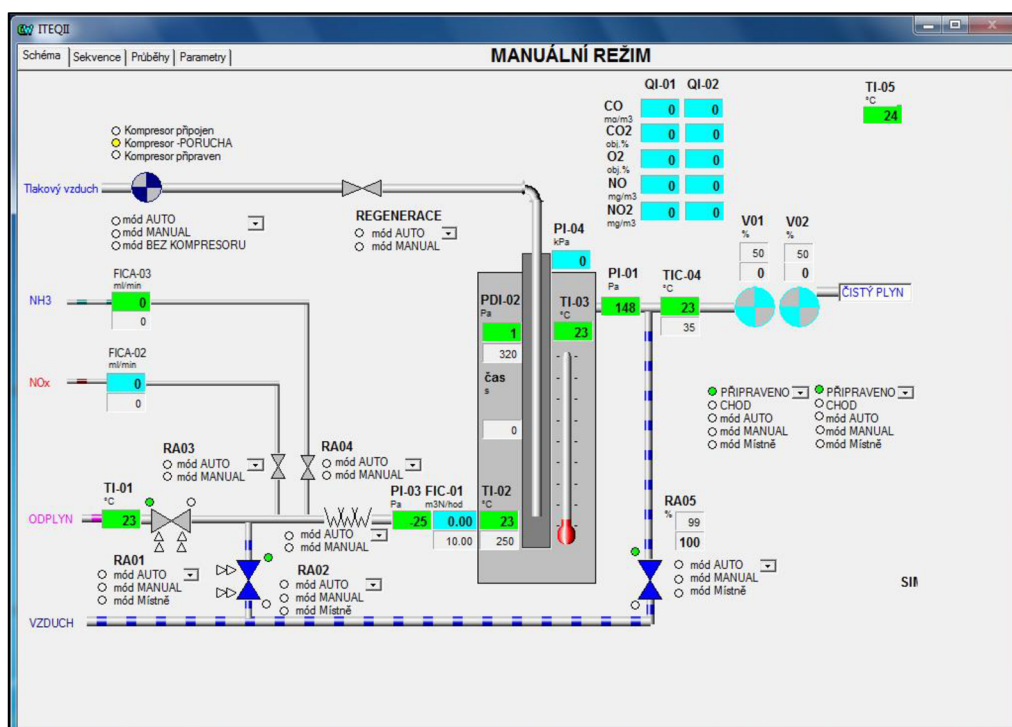
Technické parametry jednotky	
Rozměry rámu (šířka/délka/výška)	1800x880x2000 mm
Maximální teplota testování	360 °C
Maximální podtlak (při průtoku 3,1 m ³ /h)	9,8 kPa
Minimální měřitelný průtok pro dávkování NH ₃ a NO	0,01 l _N /min



Obrázek 31 – Popis poloproduční jednotky INTEQ II

5.1.1 Software Projecty Control Web

Projecty Control Web je software pro vizualizaci a řízení technologických procesů vyvinutý firmou Moravské přístroje a.s. přímo na míru pro jednotku INTEQ II. Tato aplikace umožňuje řízení celé jednotky v reálném čase, aplikaci měření a regulaci, snímání a analýzu signálů či archivaci a zpracování dat. Jednotka je vybavena celou řadou snímačů teplot (termočlánků) či tlaku, ventilů, průtokoměrů a ventilátorů, které jsou důležité pro řízení a chod jednotky. Tyto komponenty jsou v aplikaci popsány na základě technologického schématu potrubí a přístrojů (P&ID⁴⁵) [97].



Obrázek 32 – Popis softwaru Projecty Control Web

Snímače teploty neboli termočlánky umožňují sledovat teplotu spalin, okolního prostředí a topného tělesa na plášti reaktoru. Díky snímačům teploty lze sledovat přesnou teplotu spalin v průběhu SCR.

- TI-01, teplota spalin na vstupu do jednotky
- TI-02, teplota spalin na vstupu do reaktoru
- TI-03, teplota spalin na výstupu z reaktoru
- TIC-04, teplota spalin na výstupu z jednotky

⁴⁵ Piping and Instrumentation Diagram.

- TI-05, teplota okolního prostředí
- TI-201, teplota topného tělesa na plášti reaktoru

Většina ventilů zavedených do potrubních tras umožňuje pouze otevření či zavření průtoku procesního média. Ventil nasátí okolního vzduchu lze ale otevřít do požadované polohy a regulovat tím průtok přisávaného vzduchu.

- RA01, ventil spalin na vstupu do jednotky (otevřeno/zavřeno)
- RA02, ventil nasátí okolního vzduchu
- RA03, ventil oxidů dusíku (otevřeno/zavřeno)
- RA04, ventil čpavku (otevřeno/zavřeno)
- RA05, ventil přisávání vzduchu před ventilátory (kvůli dodržení max. teploty ve ventilátorech)

Tlak spalin, vestavby či tlakového vzduchu může ovlivňovat průtok spalin, a proto je měření tlaku nedílnou součástí jednotky.

- PI-01, tlak spalin na výstupu z jednotky
- PDI-02, diferenční měření tlaku vestavby (monolit) reaktoru
- PI-03, tlak spalin na vstupu do jednotky
- PI-04, tlak tlakového vzduchu pro regeneraci katalyzátoru

Jednotka obsahuje celkem 2 hmotnostní průtokoměry pro dávkování NH_3 a NO_x . Objemovým průtokoměrem umístěným před vstupem do jednotky lze pak regulovat množství přivedených spalin.

- FIC-01, průtok spalin na vstupu do reaktoru
- FIC-02, průtok oxidů dusíku (dávkování NO_x)
- FIC-03, průtok čpavku (dávkování NH_3)

Ventilátory umístěné na výstupu z jednotky slouží zejména pro ochlazení čistých spalin, ale i pro vytvoření požadovaného průtoku spalin jednotkou. Maximální teplota spalin při průchodu ventilátory je $130\text{ }^\circ\text{C}$.

- V01, V02, ventilátory na výstupu z jednotky pro ochlazení čistých spalin

5.1.2 Popis procesu SCR na jednotce INTEQ II

Spaliny jsou přiváděny potrubím ze spalovací komory na začátek jednotky přes ventil RA01. Následuje možnost přísátí okolního vzduchu přes ventil RA02, který je za normálního provozu uzavřen. Pomocí průtokoměru FIC-02 je do potrubí dávkováno požadované množství NO_x z tlakové lahve. Na potrubní trase mezi RA02 a měřením průtoku dochází pomocí průtokoměru FIC-01 k regulaci průtoku spalin a díky topným tělesům také k jejich ohřevu. Do potrubí před reaktorem je pro měření připojen analyzátor ABB EL 3020. Těsně před vstupem do reaktoru je přes průtokoměr FIC-03 do potrubí dávkováno požadované množství NH_3 z tlakové lahve. Následně spaliny proudí do reaktoru, kde na katalyzátoru dochází k selektivní katalytické redukci. Po tomto procesu dochází k měření pomocí analyzátoru Siemens ultramat 23, který je připojen do výstupního potrubí přímo za reaktorem. Následně dochází k přísávání vzduchu a spaliny jsou výstupním potrubím odvedeny a ochlazeny pomocí ventilátorů V01 a V02. Čisté spaliny pak odcházejí do společného spalinovodu s další jednotkou a jsou vypuštěny do ovzduší.

5.1.3 Katalytické lože

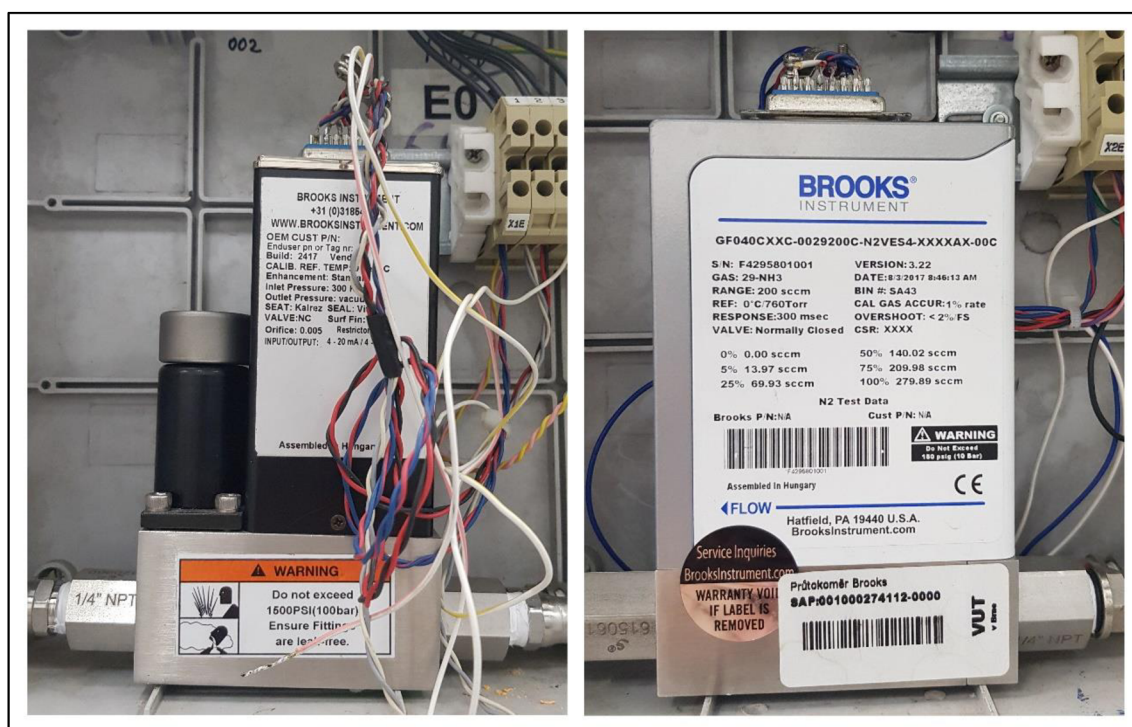
Katalyzátory byly uloženy v katalytickém loži vyrobeném z nerezové oceli. Uchycení katalyzátoru v loži proběhlo vždy čtyřmi šrouby a následným utěsněním po obvodu pomocí silikonu, který zabraňoval obtoku spalin mimo katalyzátor.



Obrázek 33 – Katalytické lože

5.1.4 Hmotnostní průtokoměry

Pro regulaci průtoku oxidů dusíků a čpavku jsou na jednotce instalovány hmotnostní průtokoměry od firmy Brooks. Pro dávkování NO_x se jedná o model SLA 5850, pro dávkování NH₃ pak o model GF 40. Průtokoměry jsou spojeny s poloprovozní jednotkou a tlakovými lahvemi (regulačním ventilem) pomocí hadiček a jejich regulace probíhá v softwaru Projecty Control Web. Parametry průtokoměrů jsou uvedeny v tabulce 18.



Obrázek 34 – Hmotnostní průtokoměry od firmy Brooks, model SLA 5850 (vlevo), model GF 40 (vpravo)

Tabulka 18 – Parametry hmotnostních průtokoměrů použitých při experimentu [98], [99]

	SLA 5850	GF 40
Průtok	0,003–50 l/min	0,003–50 l/min
Doba odezvy	<1 vteřina	<1 vteřina
Přesnost	±0,18 až 0,9 % z rozsahu	±0,35 až 1 % z rozsahu
Tlakový rozsah max.	310 bar	10 bar

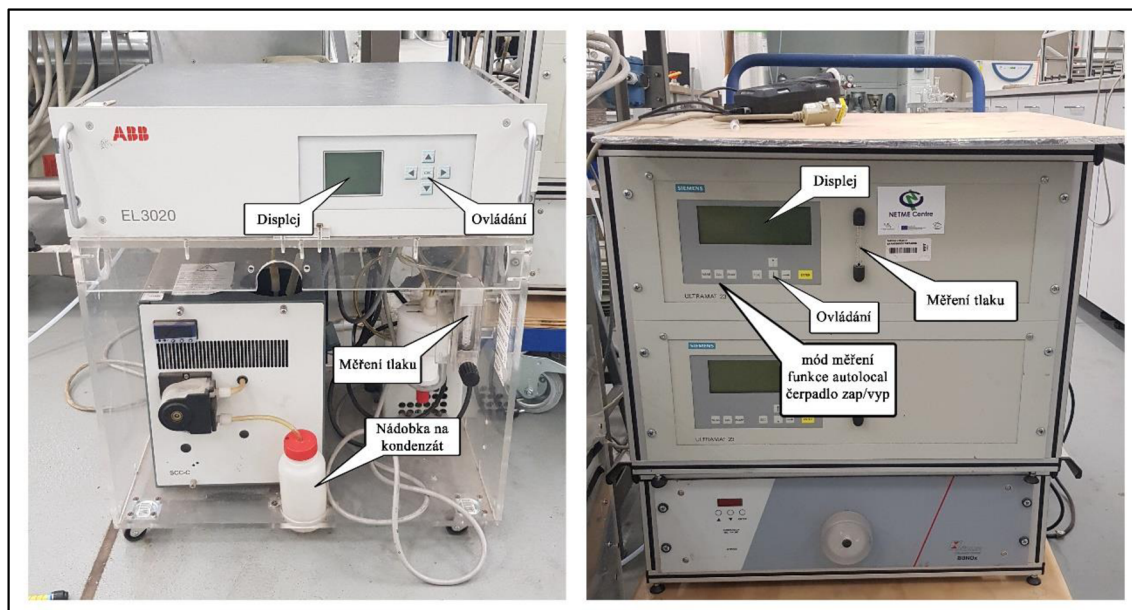
Správné dávkování hmotnostních průtokoměrů bylo ještě před samotným měřením ověřeno pomocí rotametrů od firmy Omega. Konkrétně se jednalo o modely FL-3941G a FL-3861ST. Maximální průtok pro každý rotametry byl v datasheetu uveden pro vodu a vzduch. Muselo dojít k přepočtu maximálního průtoku na média používaná při měření, tj. oxidy dusíku a čpavek. Rotametry byly umístěny těsně před hmotnostní průtokoměry a srovnávalo se dávkované množství NH_3 a NO_x v softwaru Projecty Control Web a odečtené hodnoty z rotametrů. Výsledkem byla jen minimální odchylka v řádech jednotek %.



Obrázek 35 – Rotametry použité pro kontrolu dávkovaného množství NH_3 a NO_x

5.1.5 Analyzátořy spalin

Při měření byly použity 2 analyzátořy spalin, a to ABB EL 3020 před vstupem spalin do reaktoru a Siemens ultramat 23 na výstupu z reaktoru po procesu selektivní katalytické redukce. Oba analyzátořy jsou vybaveny konvertorem NO_2 na NO z důvodu citlivosti NO na infračervené záření. Následná koncentrace oxidu dusnatého je pak analyzátořy stanovena pomocí spektroskopické metody založené na absorpci infračerveného záření. Před začátkem samotného experimentu se oba analyzátořy musely pro správnost měření podrobit kalibraci pomocí kalibračního plynu. Kalibrační plyn byl umístěn v tlakové lahvi s regulačním ventilem a s každým analyzátořem spojen hadičkou.



Obrázek 36 – Analyzátořy spalin ABB EL 3020 (vlevo) a Siemens ultramat 23 (vpravo)

5.1.6 Detektor plynů

Nedílnou součástí poloprovozní jednotky INTEQ II je i detektor plynů Watchgas Poli, tzv. „čičačka“. Tento detektor dokáže monitorovat koncentrace kyslíku, hořlavin, toxických látek, oxidu uhličitého a těkavých organických látek v okolním prostředí. Tento detektor byl použit pro kontrolu těsnosti spojů a hadiček, aby nedocházelo k úniku škodlivých látek. Zejména mezi tlakovými lahvemi a průtokoměry, sondami a analyzátořmi. Dále bylo kontrolováno spojení hořáku s přívodem zemního plynu [100].



Obrázek 37 – Detektor plynů Watchgas Poli

5.2 Výpočet průtoku monolitickým katalyzátorem

Před zahájením samotného experimentu bylo třeba provést výpočet průtoku spalin monolitickým katalyzátorem pro jeho správnou funkčnost. Nejprve byl vypočten objem katalyzátoru z daných rozměrů, viz rovnice (5.1). Výpočet průtoku byl proveden na základě hodnot GHSV, viz rovnice (5.2). Hodnota GHSV byla zvolena na základě poptávky katalyzátorů jako průměrná, aby mohly být katalyzátory porovnány za stejných podmínek. Na základě průtoku a průřezu katalyzátoru byla dále stanovena hodnota prostorové rychlosti spalin, viz rovnice (5.3).

Tabulka 19 – Vstupní hodnoty pro výpočet objemu katalyzátoru, průtoku a prostorové rychlosti spalin

	CERAM	BASF	Jednotka
GHSV	6222,3	6222,3	[h ⁻¹]
Výška katalyzátoru (a)	0,15	0,15	[m]
Šířka katalyzátoru (b)	0,15	0,15	[m]
Hloubka katalyzátoru (c)	0,15	0,15	[m]

Objem katalyzátoru

$$V_{\text{katalyzátoru}} = a \cdot b \cdot c \text{ [m}^3\text{]} \quad (5.1)$$

$$V_{\text{katalyzátoru}} = 0,15 \cdot 0,15 \cdot 0,15 = 0,003375 \text{ m}^3$$

Průtok

$$\dot{V}_{\text{spalin}} = \text{GHSV} \cdot V_{\text{katalyzátoru}} \left[\frac{\text{m}_N^3}{\text{h}} \right] \quad (5.2)$$

$$\dot{V}_{\text{spalin}} = 6222,3 \cdot 0,003375 = 21 \frac{\text{m}_N^3}{\text{h}}$$

Prostorová rychlost

$$v_{\text{spalin}} = \frac{\dot{V}_{\text{spalin}}}{S_{\text{katalyzátoru}}} \left[\frac{\text{m}}{\text{h}} \right] \quad (5.3)$$

$S_{\text{katalyzátoru}}$... průřez katalyzátoru [m²]

$$v_{\text{spalin}} = \frac{21}{0,15 \cdot 0,15} = 993,35 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 0,26 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

5.3 Výpočet dávkování oxidů dusíku a čpavku

Množství čpavku přiváděného do procesu SCR je stanoveno na základě průtoku spalin, stechiometrického poměru NH_3/NO_x a koncentrace NO_x ve spalinách. Pro každé měření tak musel být proveden nový výpočet dávkování čpavku. Je třeba ale provést také výpočet dávkování NO_x , z důvodu dosažení požadované koncentrace oxidů dusíku ve spalinách. Důležitými vstupními parametry pro výpočet správného dávkování čpavku a NO_x je normální molární objem a také molární hmotnosti (O, H, N), ze kterých vypočteme molární hmotnosti látek účastnících se reakce SCR, viz tabulka 20.

Tabulka 20 – Molární objemy O, H, N a normální molární objem

	O	H	N	Jednotka
Molární hmotnost (M_w)	15,9994	1,0079	14,00674	[kg/kmol]
Normální molární objem (V_m)	22,414			[m ³ /kmol]

Molární hmotnost NH_3

$$M_{W(\text{NH}_3)} = M_{W(\text{N})} + 3 \cdot M_{W(\text{H})} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] \quad (5.4)$$

$$M_{W(\text{NH}_3)} = 14,00674 + 3 \cdot 1,0079 = 17,03 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

Molární hmotnost NO

$$M_{W(\text{NO})} = M_{W(\text{N})} + M_{W(\text{O})} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] \quad (5.5)$$

$$M_{W(\text{NO})} = 14,00674 + 15,9994 = 30,006 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

Molární hmotnost NO_2

$$M_{W(\text{NO}_2)} = M_{W(\text{N})} + 2 \cdot M_{W(\text{O})} \left[\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] \quad (5.6)$$

$$M_{W(\text{NO}_2)} = 14,00674 + 2 \cdot 15,9994 = 46,006 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$$

5.3.1 Výpočet dávkování NO_x

Důležitým základem při výpočtu dávkovaného množství NO_x je přepočtení koncentrace NO z tlakové lahve na ekvivalentní složku NO_2 jak požaduje legislativa,

viz rovnice (5.7). Proto je uvažovaná koncentrace uváděna ve stejných jednotkách, jako emisní limit, např. zvolená hodnota koncentrace NO_x 400 mg/m_N^3 . Tuto veličinu je ale nutno pro řídicí systém převést na jednotku hmotnostního průtokoměru, tj. $[\text{ml}_N/\text{min}]$ a dávkovaný plyn NO .

$$c_{\text{NO}_x} = \frac{c_{\text{NO}_x, \text{zvolená}}}{M_{W(\text{NO})}} \cdot M_{W(\text{NO}_2)} \left[\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3} \right] \quad (5.7)$$

$c_{\text{NO}_x, \text{zvolená}}$... zvolená koncentrace NO_x ve spalinách $\left[\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3} \right]$

Rovnicemi (5.8 až 5.13) byl následně vypočten průtok NO_x , tj. množství NO přivedeného z tlakové lahve do procesu SCR.

Přepoččet koncentrace NO_x

$$c_{\text{NO}_x(\text{ppm})} = \frac{c_{\text{NO}_x}}{\frac{M_{W(\text{NO})}}{V_m}} \text{ [ppm]} \quad (5.8)$$

Molární koncentrace NO_x

$$c_{\text{NO}_x(\text{mol})} = \frac{c_{\text{NO}_x}}{10^6} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}_N^3} \right] \quad (5.9)$$

Molární tok NO_x

$$\dot{n}_{\text{NO}_x} = c_{\text{NO}_x(\text{mol})} \cdot \dot{V}_{\text{spalin}} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right] \quad (5.10)$$

Hmotnostní průtok NO_x

$$\dot{m}_{\text{NO}_x} = \dot{n}_{\text{NO}_x} \cdot M_{W(\text{NO})} \left[\frac{\text{kg}}{\text{h}} \right] \quad (5.11)$$

Objemový průtok NO_x

$$\dot{V}_{\text{NO}_x} = \dot{n}_{\text{NO}_x} \cdot V_m \left[\frac{\text{m}_N^3}{\text{h}} \right] \quad (5.12)$$

Přepoččet objemového průtoku NO_x

$$\dot{V}_{\text{NO}_x(\text{ml})} = \dot{V}_{\text{NO}_x} \cdot \frac{10^6}{60} \left[\frac{\text{ml}_N}{\text{min}} \right] \quad (5.13)$$

5.3.2 Výpočet dávkování čpavku

Množství přiváděného čpavku je úzce spojeno s molární koncentrací NO_x , která vstupuje do výpočtu dávkování čpavku. Vycházelo se z poznatku, že k odstranění 1 mol NO je třeba 1 mol NH_3 . Důležitou roli při výpočtu hraje také hodnota NSR. Stejně, jako u výpočtu dávkování NO_x , i tady je třeba výslednou veličinu pro řídicí systém mít v jednotkách hmotnostního průtokoměru, tj. $[\text{ml}_N/\text{min}]$.

Molární koncentrace NH_3

$$c_{\text{NH}_3(\text{mol})} = \text{NSR} \cdot c_{\text{NO}_x(\text{mol})} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{m}_N^3} \right] \quad (5.14)$$

Molární tok NH_3

$$\dot{n}_{\text{NH}_3} = c_{\text{NH}_3(\text{mol})} \cdot \dot{V}_{\text{spalin}} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right] \quad (5.15)$$

Objemový průtok NH_3

$$\dot{V}_{\text{NH}_3} = \dot{n}_{\text{NH}_3} \cdot V_m \left[\frac{\text{m}_N^3}{\text{h}} \right] \quad (5.16)$$

Přepočet objemového průtoků NH_3

$$\dot{V}_{\text{NH}_3(\text{ml})} = \dot{V}_{\text{NH}_3} \cdot \frac{10^6}{60} \left[\frac{\text{ml}_N}{\text{min}} \right] \quad (5.17)$$

5.3.3 Výsledné hodnoty dávkovaného množství NH_3 a NO_x

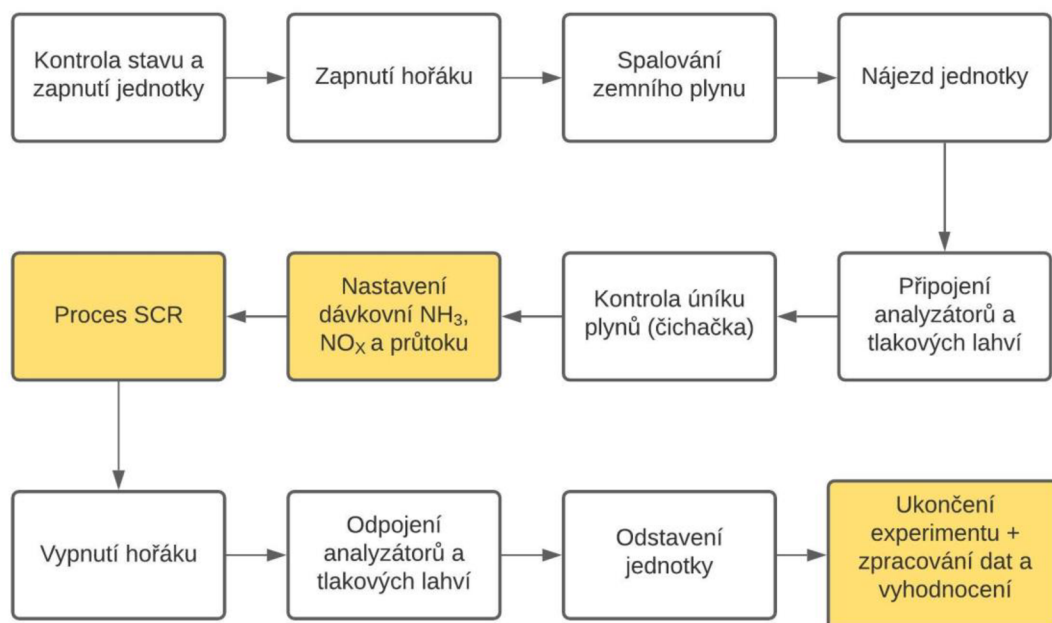
V tabulce 21 jsou uvedeny výsledné hodnoty množství čpavku a NO_x přivedených do procesu SCR pro každé měření. Hodnoty ve druhém sloupci jsou řazeny následovně: průtok spalin [$\text{m}_\text{N}^3/\text{h}$], stechiometrický poměr NH_3/NO_x [-] a koncentrace NO_x [$\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$].

Tabulka 21 – Výsledné hodnoty dávkování NO_x a NH_3 pro jednotlivá měření (různé provozní podmínky)

	Provozní podmínky	Množství NO_x	Množství NH_3
1.měření	21/1/400	68 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$	68 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$
2.měření	21/1/200	34 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$	34 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$
3. měření	21/1/600	102 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$	102 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$
4. měření	26,25/1/400	85 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$	85 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$
5. měření	15,75/1/400	51 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$	51 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$
6. měření	21/09/400	68 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$	61 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$
7. měření	21/0,75/400	68 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$	51 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$

5.4 Popis experimentu

Ještě před samotným začátkem experimentu bylo třeba stanovit referenční hodnoty sledovaných provozních podmínek (viz kapitola 5), vypočítat průtok spalin monolitickým katalyzátorem a dávkování NH_3 a NO_x pro každé měření. Tyto výpočty byly provedeny v kapitole 5.3. Následně mohlo dojít k uložení katalyzátoru do katalytického lože, vložení lože do reaktoru a začátku samotného experimentu. Základní popis experimentu, tj. každého měření na poloprovozní jednotce INTEQ II je uveden na obrázku 38. Podrobnější popis jeho průběhu pak v následujícím odstavci.



Obrázek 38 – Popis experimentu

Před začátkem každého měření se provedla kontrola stavu poloprovozní jednotky INTEQ II, která předcházela jejímu zapnutí. Dále mohlo dojít k vytvoření podtlaku ve spalovací komoře díky ejektoru a pomocí autonomní jednotky zapalování a hlídání plamene byl zapálen hořák zemního plynu, kdy začalo docházet k vytváření spalín. Dalším krokem byl nájezd celé jednotky, zapnutí a kalibrace analyzátorů ABB EL 3012 a Siemens ultramat 23. Pomocí regulačních ventilů na tlakových lahvích se otevřel přívod čpavku a NO_x . Nezbytným krokem musela být kontrola úniku plynů pomocí detektoru Watchgas Poli v oblasti průtokoměrů, hořáku a tlakových lahví. V počítači se následně nastavilo ukládání dat z jednotky a obou analyzátorů. Jakmile byla dosažena požadovaná teplota spalín (cca 150 °C) mohlo dojít k nastavení žádaných provozních parametrů v softwaru Projecty Control Web, tj. průtok plynu a dávkování NH_3 , NO_x . Po tomto kroku již nastal proces selektivní katalytické redukce. Po dosažení konečné teploty (cca 250 °C) a ukončení procesu SCR došlo k vypnutí hořáku, zastavení přísunu zemního plynu a uzavření regulačních ventilů na tlakových lahvích. V posledním kroku byla jednotka odstavena a ochlazena, pak teprve mohlo dojít k jejímu vypnutí a ukončení experimentu. V závěrečné fázi byla zpracována data a daný experiment mohl být vyhodnocen.

5.4.1 Katalyzátor BASF

Jako první byl testován katalyzátor od výrobce BASF (obrázek 39). Na tomto katalyzátoru proběhlo celkem 7 měření, jak již bylo řečeno na začátku kapitoly 5. Jedná se o monolitický katalyzátor s keramickou podložkou. Technické parametry z datasheetu poskytnutého vedoucím diplomové práce jsou uvedeny v tabulce 23, přibližné materiálové složení katalyzátoru pak v tabulce 22.



Obrázek 39 – Katalyzátor BASF O4-85

Tabulka 22 – Přibližné materiálové složení katalyzátoru BASF O4-85

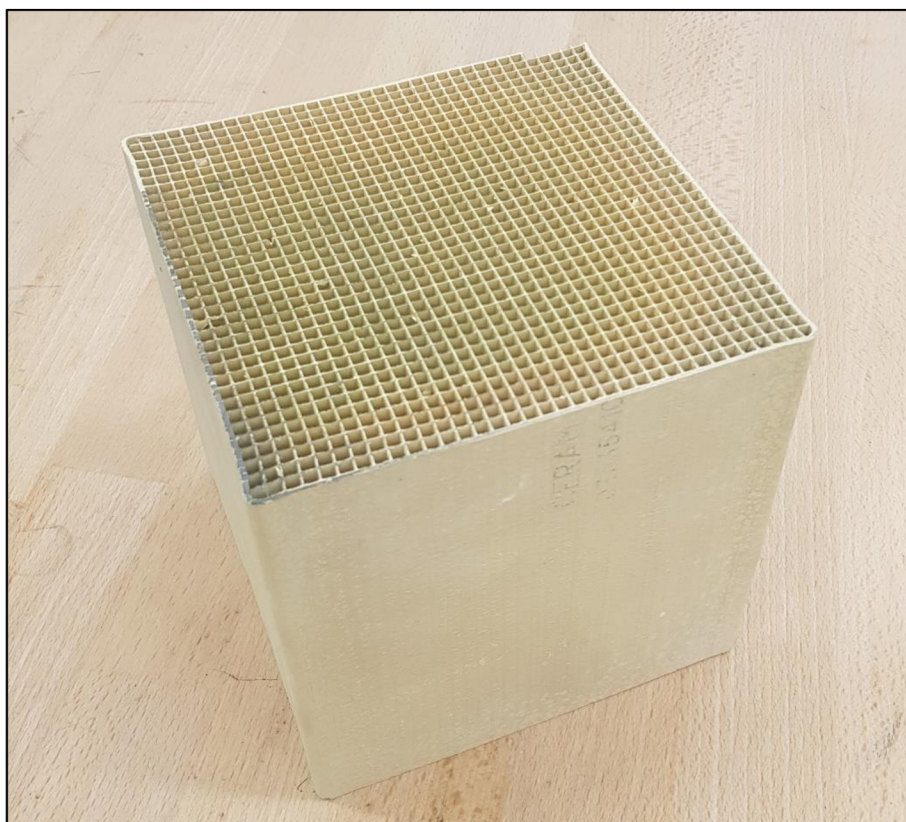
	Látka	[hm %]
Nosič + ostatní materiály	TiO ₂	74
	WO ₃	9
Aktivní složka	V ₂ O ₅	0 ~ 3
Vlákna	Al ₂ O ₃ a další	14

Tabulka 23 – Technické parametry katalyzátoru BASF O4-85

	Jednotka	
Výrobce	BASF	-
Rozměry	15x15x15	[cm]
Počet kanálků	35x35	[-]
Počet kanálků	1225	[ks/monolit]
Aktivní složka	V ₂ O ₅	[-]
Průměr kanálků	3,68	[mm]
Tloušťka stěny	0,54	[mm]
Otevřený prostor	73,6	[%]
Hmotnost	1618	[g]
GHSV	6222,3	[h ⁻¹]
Objem	0,003375	[m ³]

5.4.2 Katalyzátor CERAM

Druhým testovaným katalyzátorem byl katalyzátor od výrobce CERAM (obrázek 40). Na tomto katalyzátoru proběhlo celkem 6 měření z důvodu nedostatku NO v tlakové lahvi, jak již bylo zmíněno v kapitole 5. Jedná se o monolitický katalyzátor s keramickou podložkou. Technické parametry z datasheetu poskytnutého vedoucím diplomové práce jsou uvedeny v tabulce 25, přibližné materiálové složení katalyzátoru pak v tabulce 24.



Obrázek 40 – Katalyzátor CERAM

Tabulka 24 – Přibližné materiálové složení katalyzátoru CERAM

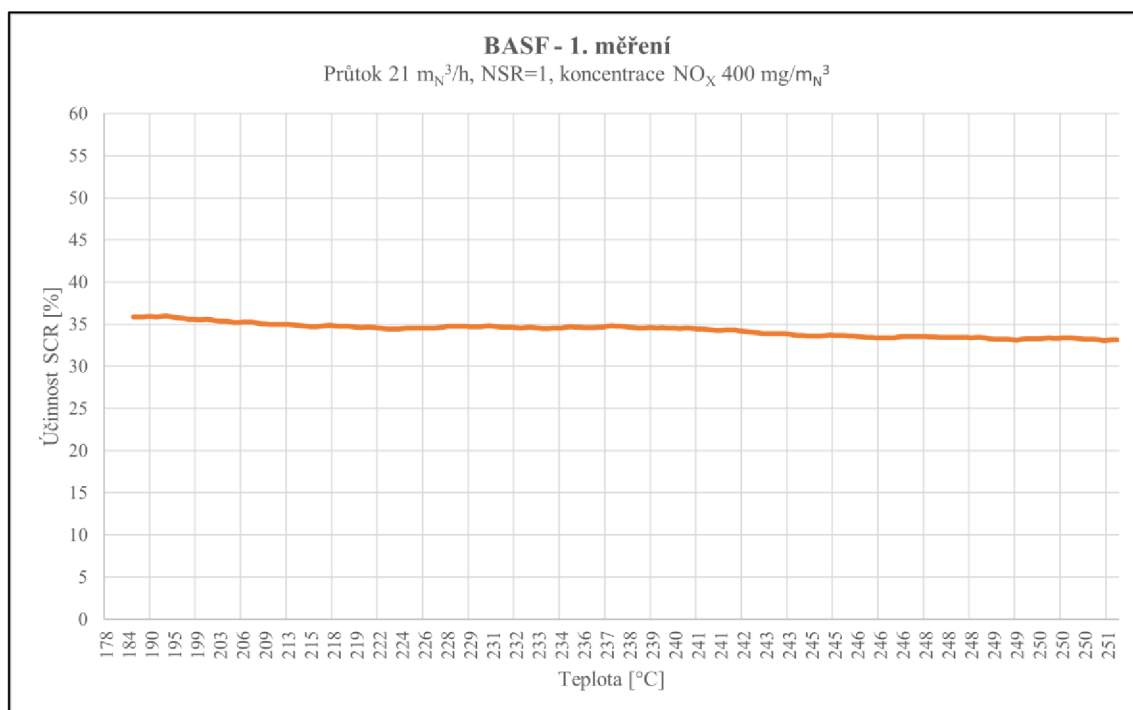
	Látka	[hm %]
Nosič + ostatní materiály	TiO ₂	78
	WO ₃	10
	SO ₃	0,5 ~ 1
Aktivní složka	V ₂ O ₅	0 ~ 3
Vlákna	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ a další	8

Tabulka 25 – Technické parametry katalyzátoru CERAM

		Jednotka
Výrobce	CERAM	-
Rozměry	15x15x15	[cm]
Počet kanálků	35x35	[-]
Počet kanálků	1225	[ks/monolit]
Aktivní složka	V ₂ O ₅	[-]
Průměr kanálků	3,7	[mm]
Tloušťka stěny	0,6	[mm]
Otevřený prostor	74,1	[%]
Hmotnost	1323	[g]
GHSV	6222,3	[h ⁻¹]
Objem	0,003375	[m ³]

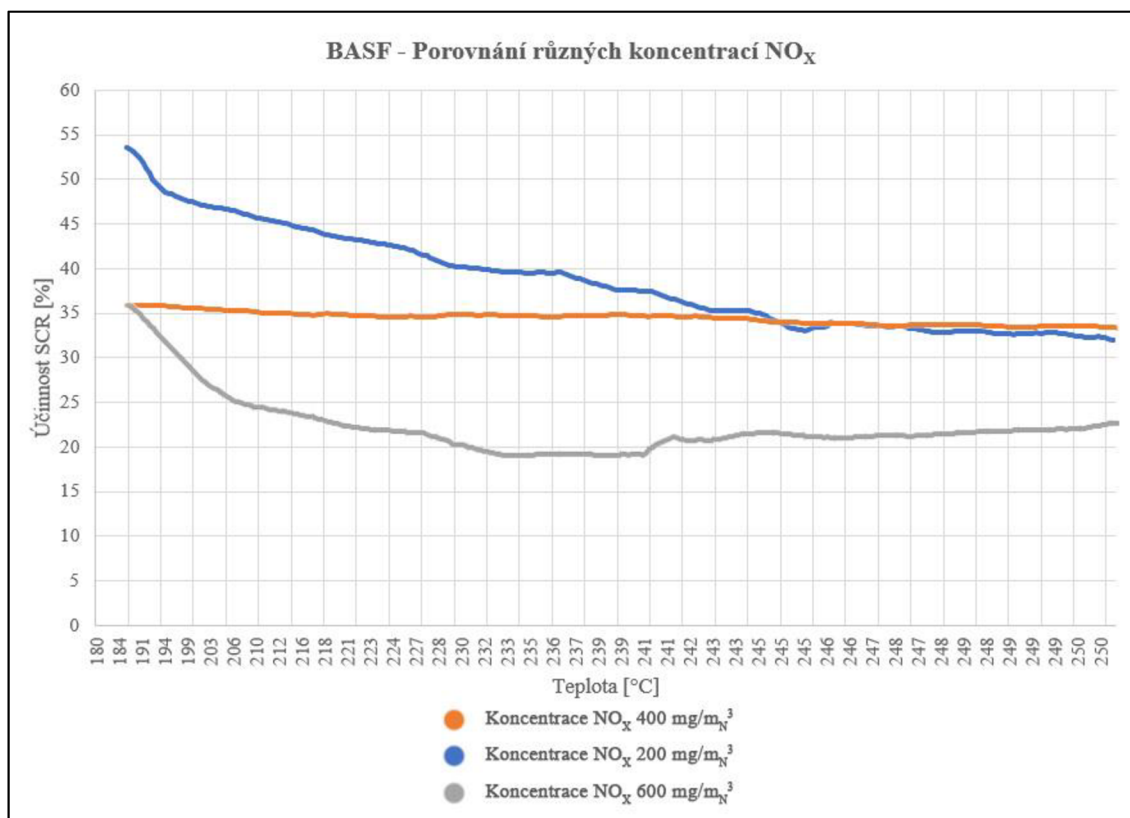
5.5 Výsledky měření

Data byla zpracována v programu MS excel a vložena do grafu účinnosti SCR v závislosti na teplotě. Výsledná křivka byla následně proložena spojnicí trendu klouzavého průměru hodnot z důvodu zaznamenávání dat po 1 vteřině. V dalším kroku byla jednotlivá měření porovnána. Došlo ke srovnání výsledků různého průtoku spalin, NSR a různé koncentrace NO_x pro každý katalyzátor zvlášť. Jako poslední byly porovnány katalyzátory BASF a CERAM vůči sobě při stejných provozních podmínkách. V grafu 3 je vidět ukázka výsledků měření na katalyzátoru BASF pro vybrané provozní podmínky. Kompletní výsledky měření pro katalyzátory BASF a CERAM pro různě stanovené provozní podmínky jsou uvedeny v příloze 1 a 2 této práce. Při vyhodnocení výsledků je třeba brát v potaz také nepřesnost měření analyzátorů spalin ABB EL 3020 a Siemens ultramat 23, které mohly zapříčinit malé rozdíly v účinnosti SCR mezi jednotlivými měřeními, přibližně do 5 %.



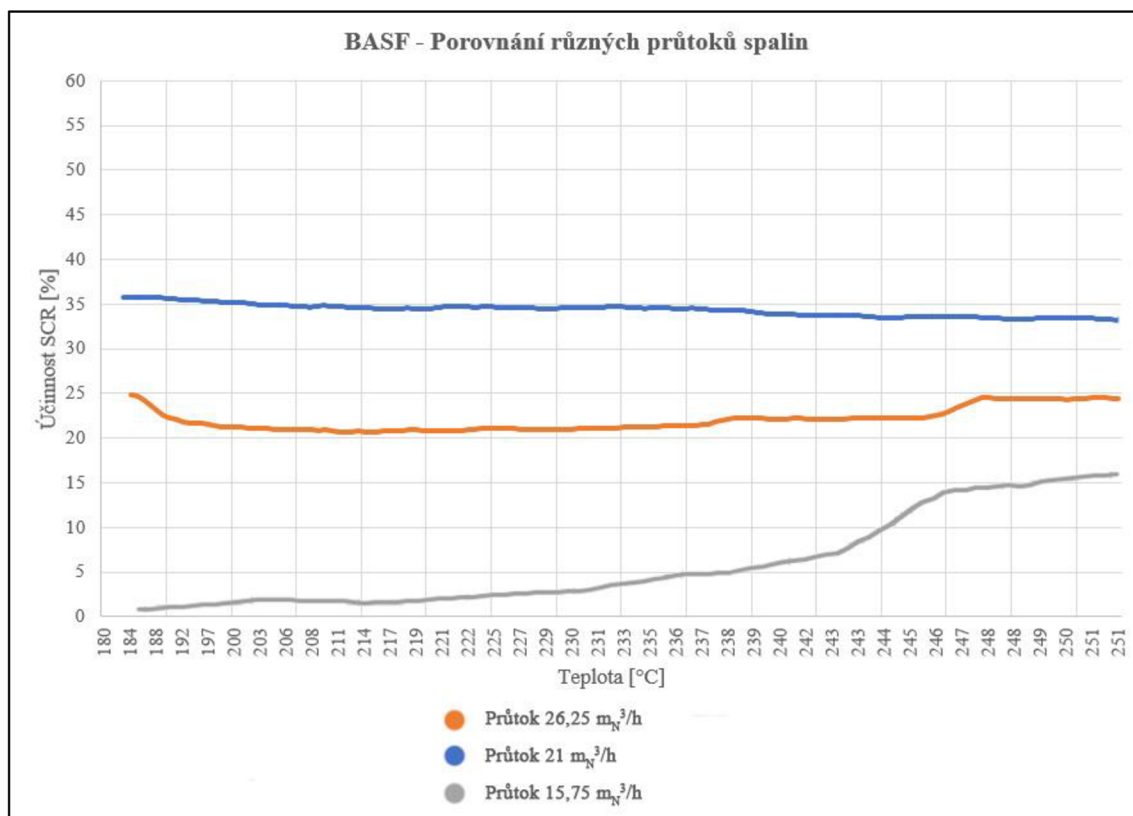
Graf 3 – Ukázka výsledku 1.měření na katalyzátoru BASF

5.5.1 Vyhodnocení výsledků měření na katalyzátoru BASF



Graf 4 – Porovnání různých koncentrací NO_x pro katalyzátor BASF, průtok 21 m³/h, NSR=1

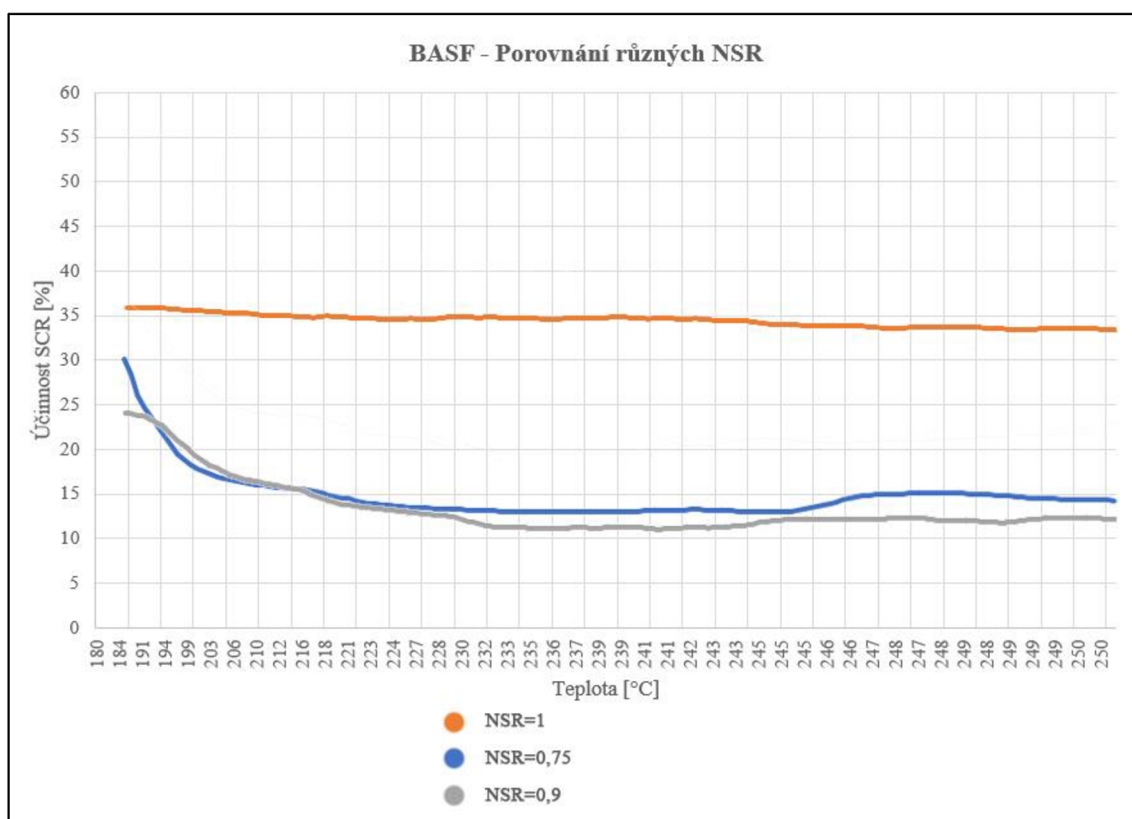
V grafu 4 lze vidět srovnání výsledků měření na katalyzátoru BASF pro 3 různé koncentrace NO_x ve spalinách. U koncentrace NO_x 400 mg/m_N³ lze pozorovat celkem konstantní průběh účinnosti okolo 35 %, kdy zvyšující se teplota měla jen zanedbatelný vliv na účinnost SCR. Zajímavé výsledky měření však nabídla snížená a zvýšená koncentrace NO_x. Při snížené koncentraci NO_x (200 mg/m_N³) oproti referenční hodnotě byla naměřena nejvyšší účinnost SCR (54 %). Zvyšující se teplota však měla negativní vliv na účinnost redukce (klesající tendence) a na konci měření při 250 °C klesla až na hodnotu 32 %. Zvýšená koncentrace NO_x (600 mg/m_N³) znamenala při měření nejmenší hodnotu účinnosti SCR. Stejně jako v přechodím případě, i tady hrála rostoucí teplota významnou roli a negativně ovlivňovala účinnost redukce. I když od přibližně 241 °C měla účinnost SCR mírně stoupající tendenci, tak na konci měření se vyšplhala na hodnotu pouze 23 %. Obecně by měla zvyšující se koncentrace NO_x pozitivně ovlivňovat účinnost selektivní katalytické redukce, jak bylo řečeno v kapitole 4.2.5. Při měření na katalyzátoru BASF však bylo dosaženo opačného efektu a s rostoucí koncentrací NO_x ve spalinách klesala účinnost redukce.



Graf 5 – Porovnání různých průtoků spalin pro katalyzátor BASF, koncentrace $NO_x=400\text{mg}/\text{m}_N^3$, $NSR=1$

V grafu 5 lze vidět porovnání výsledků měření na katalyzátoru BASF tří různých hodnot průtoků spalin katalyzátorem. U průtoku $21\text{ m}_N^3/\text{h}$, který byl výpočtem stanoven jako referenční lze pozorovat konstantní průběh účinnosti pohybující se okolo 35 %. Vzrůstající teplota zde neměla téměř žádný účinek. Podobný průběh účinnosti byl i u průtoku $26,25\text{ m}_N^3/\text{h}$. Zde však rostoucí teplota pozitivně ovlivňovala průběh účinnosti SCR. Přibližně od 225 °C měla křivka účinnosti v závislosti na teplotě rostoucí tendenci. I tak se ale na konci měření hodnota účinnosti vyšplhala pouze na 24 %. Nejmenší hodnoty účinnosti SCR bylo dosaženo při průtoku $15,75\text{ m}_N^3/\text{h}$, kdy na začátku měření (přibližně od 180 °C) se dosahovalo téměř nulových hodnot účinnosti. I zde lze pozorovat u křivky účinnosti v závislosti na teplotě rostoucí tendenci. Jako bod zlomu by se dala označit teplota 236 °C , kdy došlo k prudkému nárůstu účinnosti SCR až do teploty 250 °C . I tak zde bylo dosaženo pouze 16 % účinnosti. Nízké hodnoty účinnosti redukce při zvýšeném a sníženém průtoku oproti referenční hodnotě mohou být zapříčiněny vysokou a nízkou hodnotou prostorové rychlosti. Při vyšší prostorové rychlosti nemuselo být dosaženo dostatečné doby zdržení spalin v aktivním prostoru katalyzátoru a vlivem vysoké rychlosti nedošlo k požadované chemické reakci na katalyzátoru. U nízké

prostorové rychlosti mohlo následně dojít k opačnému efektu, kdy se nedosáhlo dostatečného turbulentního proudění a spaliny tak pouze prošly otvory katalyzátoru bez kontaktu s jeho aktivní vrstvou. U průtoku $15,75 \text{ m}_N^3/\text{h}$ měření probíhalo „obráceným“ způsobem, kdy se z teploty $250 \text{ }^\circ\text{C}$ spaliny ochlazovaly až na teplotu přibližně $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Zde mohlo měření ovlivnit přísávání vzduchu na ochlazení spalin, kdy s jeho přibývajícím množstvím klesal také podtlak v reaktoru.

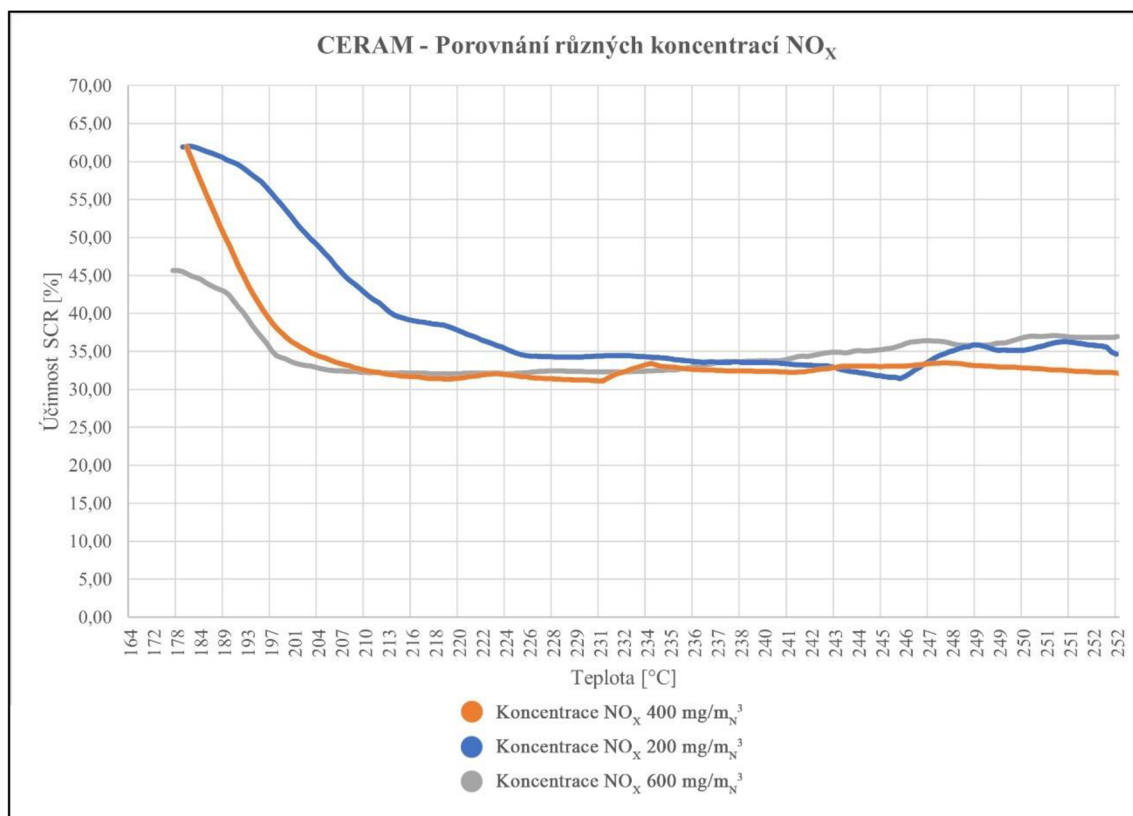


Graf 6 – Porovnání různých NSR pro katalyzátor BASF, průtok $21 \text{ m}_N^3/\text{h}$, koncentrace $\text{NO}_x=400\text{mg}/\text{m}_N^3$

V grafu 6 lze vidět srovnání výsledků měření na katalyzátoru BASF pro 3 různé hodnoty stechiometrického poměru NH_3/NO_x . U stanoveného referenčního $\text{NSR}=1$ lze pozorovat velmi konstantní průběh účinnosti redukce pohybující se okolo 35 %. Při tomto měření měla zvyšující se teplota zanedbatelný vliv. Zajímavého průběhu účinnosti však bylo dosaženo u snížených hodnot NSR (0,75 a 0,9). Při těchto 2 měřeních lze potvrdit teoretické poznatky z kapitoly 4.2.5, kdy snížený stechiometrický poměr NH_3/NO_x má negativní dopad na účinnosti SCR. Zajímavým poznatkem z měření je ale fakt, že při $\text{NSR}=0,75$ se dosahovalo mírně vyšších hodnot účinnosti, než při $\text{NSR}=0,9$. Na začátku měření byl rozdíl přibližně 6 %. Se vzrůstající teplotou se však tento rozdíl

vyrovnal a na konci měření (při 250 °C) se rozdíl těchto dvou účinností snížil přibližně na 3 %. U obou křivek lze však pozorovat klesající tendenci hodnot účinnosti s rostoucí teplotou. V případě $NSR=0,75$ se účinnosti pohybovala v rozmezí 30 až 15 %. Při $NSR=0,9$ pak 24 až 12 %. Nejvyšších hodnot účinnosti se tedy dosahovalo při stanovené referenční hodnotě $NSR=1$.

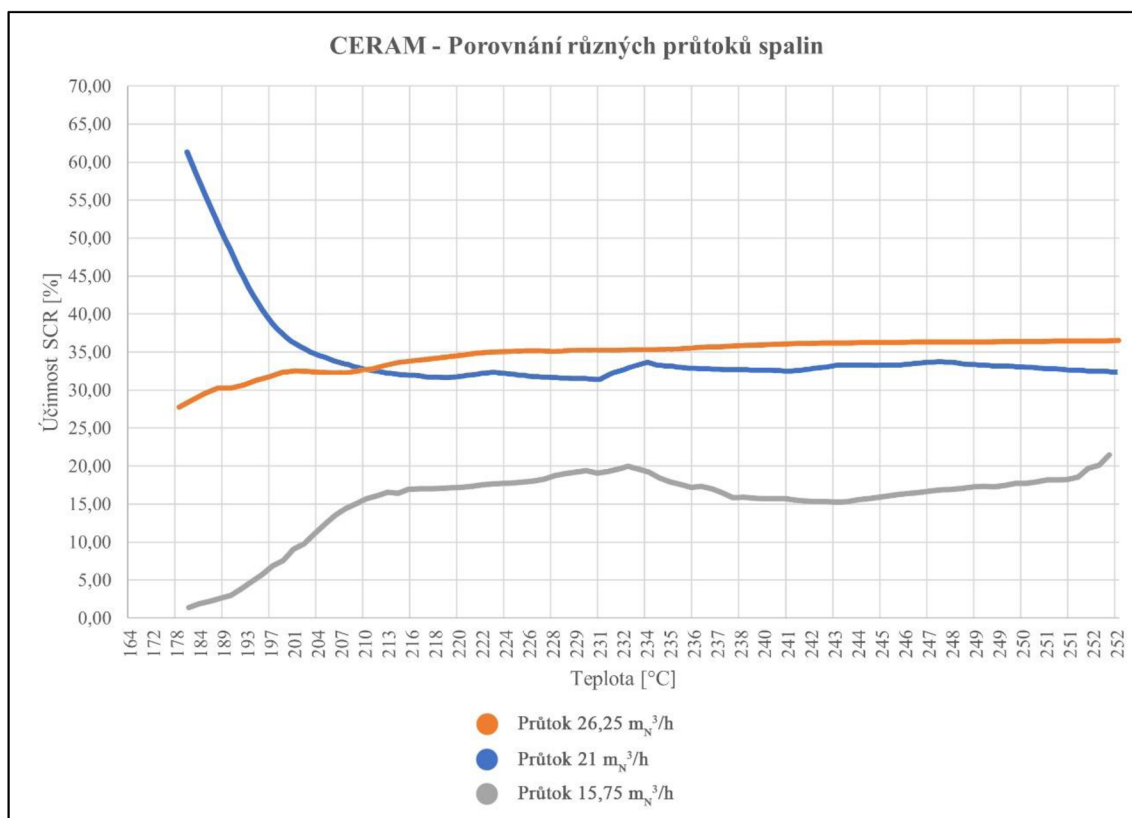
5.5.2 Vyhodnocení výsledků měření na katalyzátoru CERAM



Graf 7 – Porovnání různých koncentrací NO_x pro katalyzátor CERAM, průtok 21 m_N³/h, NSR=1

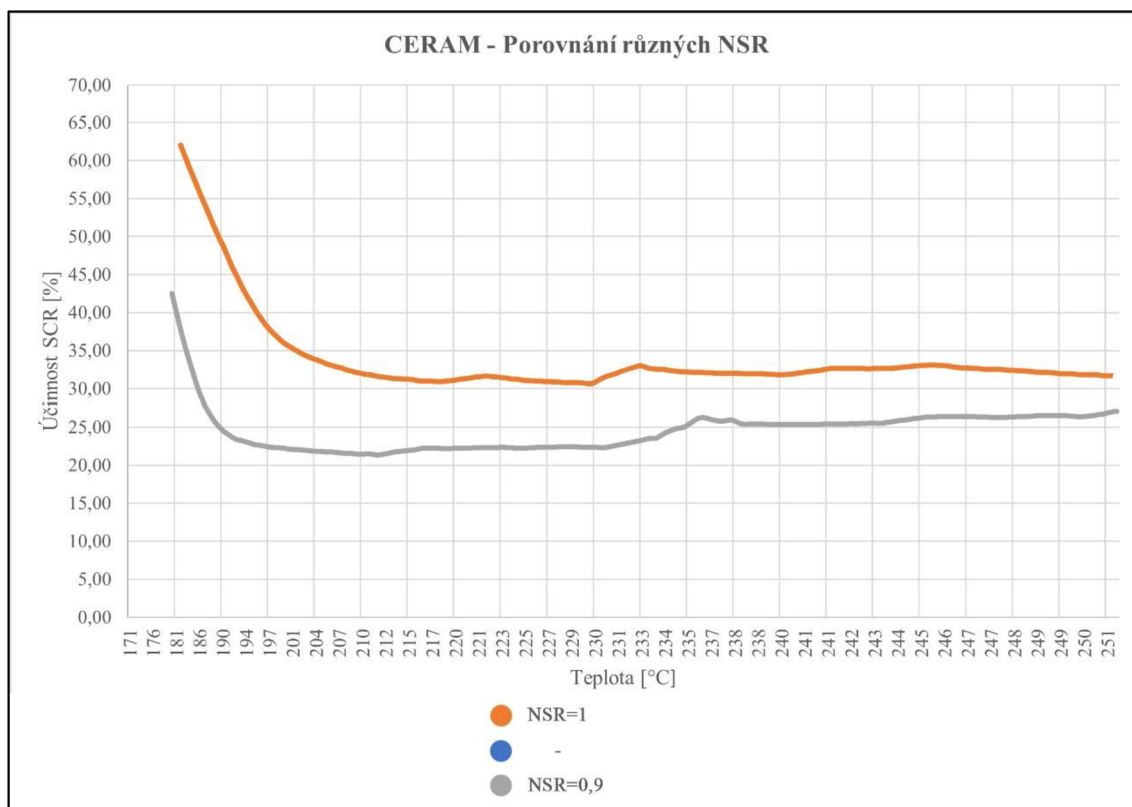
V grafu 7 lze vidět srovnání výsledků měření na katalyzátoru CERAM pro 3 různé koncentrace NO_x ve spalinách. U koncentrace NO_x 400 mg/m_N³ lze pozorovat prudký pokles účinnosti SCR mezi teplotami 178–210 °C, kdy účinnost klesla z počátečních 62 % na přibližně 33 %. Dále je průběh poměrně konstantní s účinností okolo 32 % s mírným nárůstem účinnosti o přibližně 2–3 % okolo teploty 232 °C. Při snížené koncentraci NO_x (200 mg/m_N³) oproti referenční hodnotě byla na začátku měření při teplotě 178 °C naměřena stejná hodnota účinnosti redukce (62 %) jako u referenční hodnoty koncentrace NO_x. I zde lze vidět prudký pokles účinnosti mezi teplotami 178–226 °C, kdy účinnost klesla z 62 % na přibližně 35 %. Dále již měla účinnost mírně

klesající tendenci (přibližně na 31 %) s malým nárůstem účinnosti o 5 % v oblasti teploty 246 °C. Zvýšená koncentrace NO_x (600 mg/m_N^3) znamenala při počátku měření na teplotě 178 °C nejmenší hodnotu účinnosti redukce, přibližně 45 %. Stejně jako v přechodících dvou případech, i zde byl zaznamenán prudký pokles účinnosti (přibližně o 10 %) mezi teplotami 178-197 °C. Jako bod zlomu lze označit teplotu 220 °C, kdy se účinnost se vzrůstající teplotou začala zvyšovat, křivka měla mírně rostoucí tendenci a na konci měření (252 °C) byla u této koncentrace zaznamenána nejvyšší hodnota účinnosti redukce 37 %. Při všech měřeních došlo k ovlivnění účinnosti SCR vzrůstající teplotou, ve většině případů to byl však negativní vliv. Jak již bylo řečeno v předchozí kapitole, tak zvyšující se koncentrace NO_x by měla pozitivně ovlivňovat účinnost selektivní katalytické redukce, to zde nastalo pouze částečně až na konci měření přibližně od teploty 240 °C.



Graf 8 – Porovnání různých průtoků spalin pro katalyzátor CERAM, koncentrace $\text{NO}_x=400\text{mg/m}_N^3$, $\text{NSR}=1$

V grafu 8 lze vidět porovnání výsledků měření na katalyzátoru CERAM tří různých hodnot průtoků spalin katalyzátorem. U průtoku 21 m_N³/h, který byl výpočtem stanoven jako referenční lze z počátku pozorovat prudký pokles účinnosti SCR (mezi teplotami 178–210 °C), kdy účinnost klesla z počátečních 62 % na přibližně 33 %. Jako bod zlomu by se dala označit teplota 216 °C, kdy začal být další průběh poměrně konstantní s účinností okolo 32 %. Při teplotě 232 °C však účinnost mírně vzrostla, přibližně o 2–3 %. Zajímavé výsledky měření však nabídl snížený a zvýšený průtok spalin. U zvýšeného průtoku 26,25 m_N³/h byla od začátku měření pozorována mírně rostoucí tendence účinnosti SCR, kdy se mezi teplotami 178–224 °C vyšplhala účinnost z počátečních 28 % na 35 %. Při dalším zvyšování teploty byl již průběh účinnosti poměrně konstantní se zanedbatelným nárůstem přibližně o 1 %. Nejmenší hodnoty účinnosti SCR bylo dosaženo při průtoku 15,75 m_N³/h, kdy na začátku měření (přibližně od 180 °C) se dosahovalo téměř nulových hodnot účinnosti. Zde lze ale pozorovat prudký nárůst účinnosti SCR (na 20 %) až do teploty 233 °C. Zajímavého efektu bylo dosaženo při dalším zvyšování teploty, kdy účinnosti měla mírně klesající tendenci (přibližně o 5 %) až do teploty 243 °C, kde následně účinnost začala se vzrůstající teplotou mírně stoupat a na konci měření dosáhla 22 %. Při tomto měření lze pozorovat podobný efekt jako u katalyzátoru BASF při stejných provozních podmínkách. Zde však zvýšený průtok spalin dosahoval mírně lepších hodnot účinnosti SCR oproti referenčnímu průtoku (přibližně o 5 %). Při referenčním a sníženém průtoku spalin při tomto měření hrála významnou rostoucí teplota, která při 21 m_N³/h ovlivnila negativně účinnost redukce. U sníženého průtoku lze však pozorovat opačný efekt. Nízké hodnoty účinnosti redukce při zvýšeném a sníženém průtoku oproti referenční hodnotě mohou být zapříčiněny stejně jako u katalyzátoru BASF vysokou či nízkou prostorovou rychlostí spalin. U průtoku 15,75 m_N³/h měření probíhalo „obráceným“ způsobem, kdy se z teploty 250 °C spaliny ochlazovaly až na teplotu přibližně 178 °C. Zde mohlo měření ovlivnit přísávání vzduchu na ochlazení spalin, kdy s jeho přibývajícím množstvím klesal také podtlak v reaktoru.

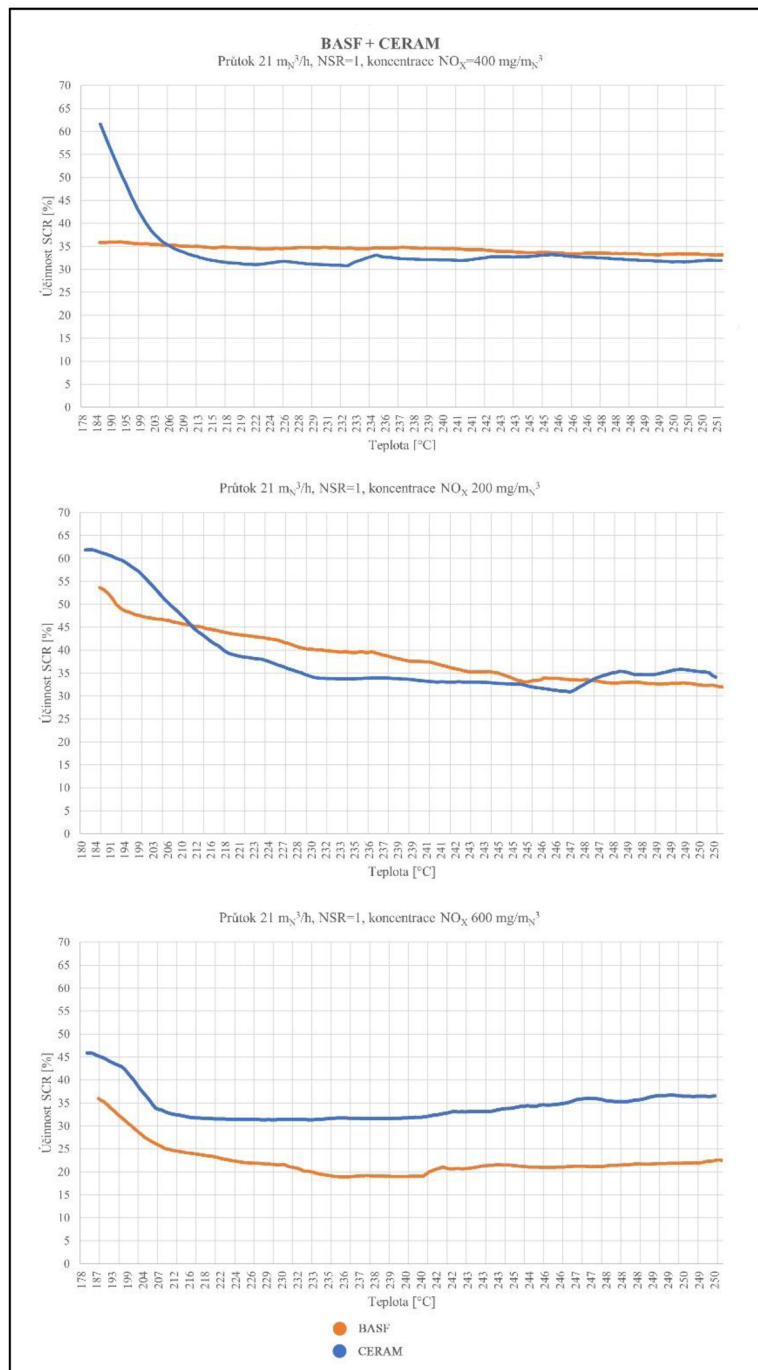


Graf 9 – Porovnání různých NSR pro katalyzátor CERAM, průtok $21 \text{ m}_N^3/\text{h}$, koncentrace $\text{NO}_x=400\text{mg}/\text{m}_N^3$

V grafu 9 lze vidět srovnání výsledků měření na katalyzátoru BASF pro 2 různé hodnoty stechiometrického poměru NH_3/NO_x . Chybí zde však křivka účinnosti SCR v závislosti na teplotě pro $\text{NSR}=0,75$ z důvodu nedostatečného množství NO v tlakové lahvi, jak již bylo řečeno na začátku kapitoly 5. U stanoveného referenčního $\text{NSR}=1$ lze z počátku pozorovat prudký pokles účinnosti SCR (mezi teplotami 178–210 °C), kdy účinnost klesla z počátečních 62 % na přibližně 33 %. S dalším zvyšováním teploty byl průběh poměrně konstantní s účinností okolo 32 %. Při teplotě 232 °C však účinnost mírně vzrostla, přibližně o 2–3 %. Podobný průběh účinnosti redukce je vidět i u sníženého $\text{NSR}=0,9$. I zde lze pozorovat od počátku měření prudký pokles účinnosti (mezi teplotami 181–212 °C), kdy účinnost klesla z 43 % na 21 %. Při následném růstu teploty však účinnosti začala mírně stoupat a na konci měření (při 251 °C) se vyšplhala na konečných 27 %. Při těchto 2 měřeních lze potvrdit teoretické poznatky z kapitoly 4.2.5, kdy snížený stechiometrický poměr NH_3/NO_x má negativní dopad na účinnosti SCR. U obou měření hrála rostoucí teplota významnou roli. Nejvyšších hodnot účinnosti však bylo dosaženo při stanovené referenční hodnotě $\text{NSR}=1$.

5.5.3 Srovnání katalyzátorů BASF a CERAM

Tato kapitola se zabývá porovnáním katalyzátorů BASF a CERAM za stejných provozních podmínek. Popis jednotlivých měření a křivek závislosti účinnosti SCR na teplotě proběhlo v předchozích kapitolách. Následující odstavce se tak budou věnovat pouze porovnáním katalyzátorů vůči sobě.

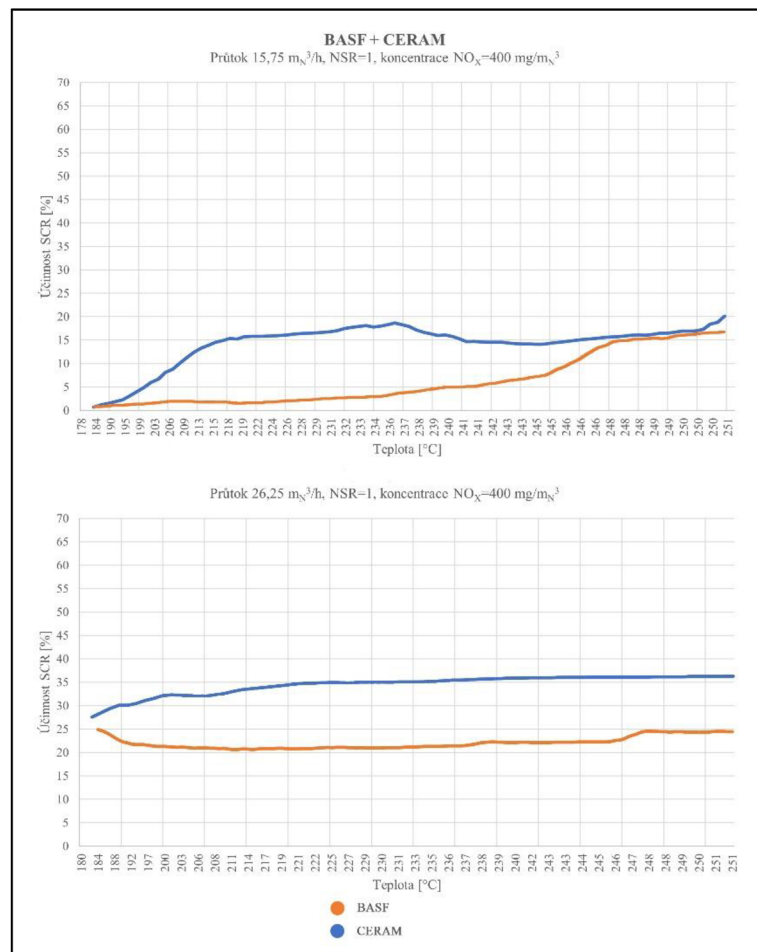


Graf 10 – Porovnání katalyzátorů BASF a CERAM při průtoku $21 \text{ m}^3/\text{h}$, $\text{NSR}=1$ a koncentracích NO_x 400, 200 a $600 \text{ mg}/\text{m}^3$

Graf 10 ukazuje porovnání katalyzátorů při průtoku $21 \text{ m}_N^3/\text{h}$, $\text{NSR}=1$ a koncentracích NO_X 400, 200 a $600 \text{ mg}/\text{m}_N^3$. Při koncentraci NO_X $400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$ bylo dosaženo lepší účinnosti SCR na katalyzátoru BASF, kde lze pozorovat konstantní průběh účinnosti po celou dobu měření. Vzdávající teplota u tohoto katalyzátoru nehrála významnou roli. Naopak je tomu u katalyzátoru CERAM. I když na začátku měření ($180\text{--}206 \text{ }^\circ\text{C}$) dosahovala účinnost SCR na tomto katalyzátoru vyšších hodnot, tak rostoucí teplota negativně ovlivnila účinnost redukce a došlo k jejímu prudkému poklesu. Od teploty $206 \text{ }^\circ\text{C}$ lze však pozorovat podobný průběh účinnosti jako u katalyzátoru BASF, kdy se rozdíl účinnosti mezi těmito katalyzátory pohyboval od 2 do 5 %.

Při koncentraci NO_X $200 \text{ mg}/\text{m}_N^3$ bylo na začátku měření mezi teplotami $180\text{--}212 \text{ }^\circ\text{C}$ dosaženo větších hodnot účinnosti SCR na katalyzátoru CERAM. Rostoucí teplota však negativně ovlivnila účinnost SCR a docházelo tak k jejímu prudkému poklesu až do teploty $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Na katalyzátoru BASF se na začátku měření sice nedosahovalo tak vysokých hodnot účinnosti SCR jako u předchozího katalyzátoru, ale lze pozorovat poměrně lineární pokles účinnosti SCR v závislosti na teplotě. Mezi teplotami $206\text{--}247 \text{ }^\circ\text{C}$ se dosahovalo vyšších hodnot účinnosti redukce na katalyzátoru BASF. Rozdíl mezi těmito katalyzátory byl přibližně 1–7 %. Pokud se vezme v potaz celý průběh měření, tak lepších hodnot účinnosti SCR bylo při těchto provozních podmínkách dosaženo na katalyzátoru BASF.

Při koncentraci NO_X $600 \text{ mg}/\text{m}_N^3$ lze u obou katalyzátorů pozorovat celkem podobné průběhy účinnosti SCR v závislosti na teplotě. Lepších hodnot účinnosti po celou dobu měření však bylo dosaženo na katalyzátoru CERAM. Oproti katalyzátoru BASF se dosahovalo vyšších hodnot účinnosti redukce přibližně o 8 až 15 %.

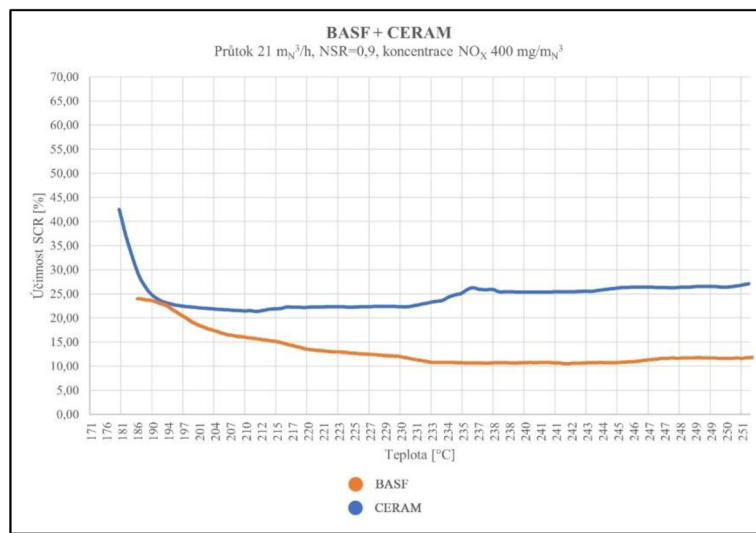


Graf 11 – Porovnání katalyzátorů BASF a CERAM při průtoku 15,75 a 26,25 m³/h, NSR=1 a koncentraci NO_x 400 mg/m³

Graf 11 ukazuje porovnání katalyzátorů při průtoku 15,75 a 26,25 m³/h, NSR=1 a koncentraci NO_x 400 mg/m³. Porovnání katalyzátorů při průtoku 21 m³/h bylo rozebráno v předchozích odstavcích.

Při průtoku 15,75 m³/h se obecně na obou katalyzátorech dosahovalo poměrně malých účinností redukce NO_x, do 20 %. Vyšších hodnot účinnosti SCR po celou dobu měření však bylo dosaženo na katalyzátoru CERAM. Rostoucí teplota pozitivně ovlivnila účinnost redukce NO_x na obou katalyzátorech. Pouze na katalyzátoru CERAM lze pozorovat okolo teploty 237 °C mírný pokles účinnosti přibližně o 5 %. To na katalyzátoru BASF nenastalo a účinnost měla po celou dobu měření rostoucí tendenci. Od začátku měření lze pozorovat poměrně vysoké rozdíly v účinnosti obou katalyzátorů, od 2 do 15 %. Ke konci měření od teploty 248 °C lze vidět u obou katalyzátorů podobné průběhy účinnosti redukce NO_x.

Při průtoku $26,25 \text{ m}_N^3/\text{h}$ lze vidět celkem výrazné rozdíly v účinnosti redukce NO_X mezi oběma katalyzátory, a to až 15 %. Lepších hodnot účinnosti SCR po celou dobu měření bylo dosaženo na katalyzátoru CERAM, kde vzrůstající teplota pozitivně ovlivňovala průběh účinnosti. Při měření na katalyzátoru BASF měla rostoucí teplota na začátku měření negativní vliv na účinnosti redukce NO_X . Od teploty $206 \text{ }^\circ\text{C}$ lze však vidět celkem konstantní průběh účinnosti s mírným vzrůstem ke konci měření, kde teplota pozitivně ovlivňovala její průběh.



Graf 12 – Srovnání katalyzátorů BASF a CERAM, průtok $21 \text{ m}_N^3/\text{h}$, $\text{NSR}=0,9$, koncentrace $\text{NO}_X=400\text{mg}/\text{m}_N^3$

Graf 12 ukazuje porovnání katalyzátorů při průtoku $21 \text{ m}_N^3/\text{h}$, $\text{NSR}=0,9$ a koncentraci $\text{NO}_X 400 \text{ mg}/\text{m}_N^3$. Vyšších hodnot účinnosti SCR po celou dobu měření bylo dosaženo na katalyzátoru CERAM. Při měření na tomto katalyzátoru měla vzrůstající teplota pozitivní vliv, kromě začátku měření mezi teplotami $180\text{-}197 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy je vidět prudký pokles účinnosti. Opačná situace však nastala na katalyzátoru BASF, kdy rostoucí teplota měla téměř po celou dobu měření negativní vliv na účinnost SCR. Pouze od teploty $247 \text{ }^\circ\text{C}$ lze pozorovat mírně rostoucí tendenci. Od začátku měření jsou ale viditelné poměrně vysoké rozdíly v účinnosti redukce (až 15 %) mezi těmito katalyzátory.

6 Závěr

V teoretická části byly popsány vybrané znečišťující látky ve spalínách a přiblíženy možné způsoby tvorby oxidů dusíku, síry a amoniaku. Rozsáhlá část teorie se věnovala legislativním požadavkům na ochranu ovzduší z hlediska oxidů dusíku, zejména pak platnými a budoucími emisními limity BAT. Na základě BAT by mělo docházet k poměrně razantnímu snížení povolených emisních limitů, v některých případech až o 50 %. Z tohoto důvodu musí být optimalizovány stávající spalovací stacionární zdroje a provozy těchto zařízení. Nové spalovací stacionární zdroje pak budou muset být navrhovány tak, aby bylo možné splnit přísné emisní limity. V budoucnu se tedy bude jednat spíše o kombinaci různých metod redukce oxidů dusíku, aby mohlo být dosaženo potřebných emisních limitů. Proto byla značná část této práce věnována i různým technologiím pro odstraňování NO_x , kdy se nemusí jednat pouze o metodu selektivní či neselektivní katalytické redukce. Každá aplikovaná metoda bude muset být individuálně posuzována s ohledem na typ a provoz spalovacího zařízení. Z toho důvodu jsou v této práci uváděny také jednotlivé typy katalyzátorů a vlivy provozních podmínek na technologie odstraňování NO_x . Jedná se např. o použitá redukční činidla, teplotu spalin, stechiometrický poměr redukčního činidla a koncentrace NO_x , vliv teploty či prostorovou rychlost a dobu zdržení spalin v aktivním prostoru katalyzátoru.

Celý experiment probíhal na poloprovozní jednotce INTEQ II v laboratoři NETME Centre, kde byla ověřována účinnost redukce NO_x v závislosti na teplotě spalin metodou selektivní katalytické redukce na monolitických katalyzátorech od výrobce BASF a CERAM za použití amoniaku jako redukčního činidla při různých provozních podmínkách. Byly sledovány celkem 3 rozdílné provozní podmínky a jejich vliv na účinnost redukce. Jednalo se o různý průtok spalin, různé koncentrace NO_x ve spalínách a odlišný stechiometrický poměr NH_3/NO_x . Základem pro všechna měření byly všeobecné teoretické poznatky založené na matematických modelech či experimentech nalezených v literatuře. Z těchto poznatků se vyvodily jisté závěry, na základě kterých byly stanoveny důležité ukazatele při vyhodnocení každého měření. Nejdůležitějším ukazatelem byla teplota a spalin v reaktoru, kdy se vzrůstající teplotou by měla růst také účinnost SCR. Tohoto efektu bylo dosaženo pouze při průtoku $15,75 \text{ mN}^3/\text{h}$, kdy ale měření probíhalo „obráceným“ způsobem, tj. docházelo k postupnému

ochlazování reaktoru a měření tak mohla ovlivnit celá řada faktorů, např. vysoká počáteční teplota reaktoru či přísávání okolního vzduchu, který snižoval podtlak v jednotce. Dalším ukazatelem byla koncentrace NO_x ve spalínách. Z teoretických poznatků je známo, že zvýšená koncentrace NO_x má pozitivní vliv na účinnost SCR. Ani tohoto efektu však při experimentu nebylo zcela docíleno. Problémem zde byl nejspíše příliš malý objem katalyzátoru vůči vyšší koncentraci NO_x . Posledním ukazatelem byl stechiometrický poměr NH_3/NO_x , kdy na základě teoretických poznatků s rostoucím NSR roste také účinnost SCR. Tohoto jevu bylo téměř docíleno, kdy pouze u katalyzátoru BASF při snížených NSR lze pozorovat podobné průběhy účinnosti SCR v závislosti na teplotě. Obecně však bylo při experimentu dosahováno poměrně nízkých hodnot účinnosti oproti teoretickým poznatkům, které hovoří o účinnosti SCR až 90 %. Na základě pouze 7 měření na každém katalyzátoru nelze s jistotou říct, který katalyzátor doporučit pro vybrané provozní podmínky.

Po vyhodnocení téměř každého měření a porovnání výsledků s teoretickými poznatky docházelo různými způsoby k ověření postupu měření a nalezení chyby, která by mohla způsobit nepřesnosti při experimentu. Bylo ověřeno správné dávkování hmotnostních průtokoměrů pomocí rotametru, řídicí poměr redukčního činidla vůči vstupní koncentraci NO_x a ověřena trasa mezi tlakovými lahvemi a hmotnostními průtokoměry, tj. únik NH_3 , NO_x a doba zdržení plynu v hadičkách na této trase. Nebylo však nalezeno žádné pochybení a v navazujících pracích by bylo vhodné ověřit experiment a metodu s ohledem na teoretické poznatky či fyzikálně chemickou podstatu procesu. Dalším doporučením by mohl být také standardizovaný postup měření na poloprovozní jednotce INTEQ II.

Seznam použité literatury

- [1] GAUR, R.C. *Basic Environmental Engineering*. 1. vydání. New Delhi: New age international limited publishers, 2008. ISBN 978-81-224-2701-1.
- [2] HEMERKA, Jiří a František HRDLIČKA. Emise z kotelen a ochrana ovzduší (I). In: *Tzb-info* [online]. Praha: ČVUT, Fakulta strojní, 2004 [cit. 2021-01-22]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-pevnymi-palivy/2294-emise-z-kotelen-a-ochrana-ovzdusi-i>
- [3] ČESKÁ REPUBLIKA. *Zákon o ochraně ovzduší*. In: . 2012, 69/2012, 201/2012 Sb. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201/zneni-20210101>
- [4] OZGEN, S., S. CERNUSCHI a S. CASERINI. An overview of nitrogen oxides emissions from biomass combustion for domestic heat production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2021, **135** [cit. 2021-01-26]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2020.110113
- [5] ČESKÁ REPUBLIKA. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/50/ES: o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším vzduchu pro Evropu. In: *Acces to European Union law*. Brusel: Evropský Unie, 2008, ročník 152, 2008/50/ES. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=celex%3A32008L0050>
- [6] HAVEL, Milan, Vít VÉBR a Petr VÁLEK. Oxidy dusíku: Skleníkové plyny. In: *Arnika* [online]. Praha: Arnika, 2001 [cit. 2021-01-26]. Dostupné z: <https://arnika.org/oxidy-dusiku#:~:text=Oxidy%20dus%C3%ADku%20jsou%20p%C5%99irozenou%20sou%C4%8D%C3%A1st%C3%AD,NO%20je%20v%C3%BDznamn%C3%BDm%20sklen%C3%ADkov%C3%BDm%20plynem.>
- [7] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0517-X.

- [8] OBROUČKA, Karel. *Ochrana ovzduší I.: (zdroje a látky znečišťující ovzduší)*. Ostrava: Vysoká škola podnikání, 2003. ISBN 80-867-6400-1.
- [9] COOPER, C. a F. ALLEY. *Air pollution control: a design approach*. 4th ed. Long Grove: Waveland Press, 2011. ISBN 978-1-57766-678-3.
- [10] GABER, Christian, Christoph SCHLUCKNER, Philipp WACHTER, Martin DEMUTH a Christoph HOCHENAUER. Experimental study on the influence of the nitrogen concentration in the oxidizer on NO_x and CO emissions during the oxy-fuel combustion of natural gas. *Energy* [online]. 2021, **214** [cit. 2021-01-29]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2020.118905
- [11] Oxidy dusíku (NO_x/NO₂). In: *Integrovaný registr znečišťování: Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2002 [cit. 2021-01-28]. Dostupné z: https://irz.cz/repository/látky/oxidy_dusíku.pdf
- [12] GARDINER, W.C. *Gas-phase Combustion Chemistry*. New York: Springer, 2000. ISBN 978-1-4612-7088-1.
- [13] SKÁLA, Zdeněk. *Ekologie v energetice*. První. Brno: PC-DIR, 1994. ISBN 80-214-0477-9.
- [14] VÁLEK, Petr a Jindřich PETRLÍK. Oxidy síry. In: *Arnika* [online]. Praha: Arnika, 2001 [cit. 2021-02-04]. Dostupné z: <https://arnika.org/oxidy-siry>
- [15] Oxidy síry. In: *Integrovaný registr znečišťování: Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2002 [cit. 2021-02-04]. Dostupné z: https://irz.cz/repository/látky/oxidy_siry.pdf
- [16] SCHMIDT, Dominik, Coskun YILDIZ, Jochen STRÖHLE a Bernd EPPLE. Release of nitrogen, sulfur and chlorine species from coal in carbon dioxide atmosphere. *Fuel* [online]. 2021, **284** [cit. 2021-02-04]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2020.119279
- [17] KAPITÁNY, Sándor, Dávid NAGY, József POSTA a Áron BÉNI. Determination of atmospheric sulphur dioxide and sulphuric acid traces by

- indirect flame atomic absorption method. *Microchemical Journal* [online]. 2020, **157** [cit. 2021-02-04]. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2020.104853
- [18] VAN VELZEN, Daniel. *Sulphur Dioxide and Nitrogen Oxides in Industrial Waste Gases: Emission, Legislation and Abatement*. Italy: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1991. ISBN 978-94-010-5608-3.
- [19] Sulfur trioxide. In: *Pubchem Docs: National Center for Biotechnology Information U.S. National Library of Medicine* [online]. USA: Pubchem Docs [cit. 2021-02-15]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sulfur-trioxide>
- [20] PETRLÍK, Jindřich, Ladislav KLEGER a Petr VÁLEK. Amoniak (čpavek). In: *Arnika* [online]. Praha: Arnika, 2001 [cit. 2021-02-18]. Dostupné z: <https://arnika.org/amoniak-cpavek>
- [21] Amoniak. In: *Integrovaný registr znečišťování: Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2002 [cit. 2021-02-18]. Dostupné z: <https://irz.cz/repository/latky/amoniak.pdf>
- [22] HENEROVÁ, Vladimíra, Alena PECINOVÁ a Jan VESELÝ. *Příručka ochrany kvality ovzduší* [online]. 1. vydání. Praha: Sdružení společností IREAS centrum s.r.o. a Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., 2013 [cit. 2021-02-18]. ISBN 978-80-86832-77-7. Dostupné z: https://mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/aktuality/2016/12/OOO-prirucka_OPLZZ_komplet-20140408.pdf
- [23] Zelená dohoda pro Evropu: Cesta k ekologické EU. In: *Zpravodajství: Evropský parlament* [online]. Česká republika, 2020 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/priorities/zmeny-klimatu/20200618STO81513/zelena-dohoda-pro-evropu-cesta-k-ekologicke-eu>
- [24] Snižovat emise CO2: Cíle a opatření EU. In: *Zpravodajství: Evropský parlament* [online]. Česká republika, 2020 [cit. 2021-02-22]. Dostupné z:

- <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20180305STO99003/snizovat-emise-co2-cile-a-opatreni-eu>
- [25] ČESKÁ REPUBLIKA. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU: o průmyslových emisích a integrované prevenci a omezování znečištění. In: *Access to European Union law*. Brusel: Evropská Unie, 2010, ročník 334, 2010/75/ES. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=celex%3A32010L0075>
- [26] ČESKÁ REPUBLIKA. *Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*. In: . 2012, 151/2012, 415/2012 Sb. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415?text=415%2F2012+Sb>.
- [27] ČESKÁ REPUBLIKA. *Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442: o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení*. In: . Brusel: Evropská Unie, 2017, ročník 212, 2017/1442. Dostupné také z: https://eur-lex.europa.eu/eli/dec_impl/2017/1442/oj?locale=cs#ntr47-L_2017212CS.01000301-E0048
- [28] Nejlepší dostupné techniky (BAT). In: *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. Praha, 2017 [cit. 2021-03-04]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/nejlepsi-dostupne-techniky-bat--224368/>
- [29] ODBOR PRŮMYSLOVÉ EKOLOGIE 31200, . Závěry o nejlepších dostupných technikách. In: *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. Praha, 2017 [cit. 2021-03-04]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/nejlepsi-dostupne-techniky-bat--224368/>
- [30] Oxidy dusíku. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2019 [cit. 2021-01-27]. Dostupné z:

- https://www.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/19groc/gr19cz/04_3_oxidy_dusiku_v2.pdf
- [31] Současné trendy v oblasti ekologizace spalin. In: *Technický týdeník* [online]. Praha: Business Media CZ s.r.o., 2016 [cit. 2021-03-08]. Dostupné z: https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv-technik/soucasne-trendy-v-oblasti-ekologizace-spalin_35018.html
- [32] Snižování emisí NOX. In: *ČEZ: České energetické závody* [online]. [cit. 2021-03-08]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html
- [33] HORÁK, Jiří a Petr KUBESA. O spalování tuhých paliv v lokálních topeništích (2): aneb palivo, tvorba znečišťujících látek a spalování jako vztah muže a ženy. In: *Tzb-info* [online]. [cit. 2021-03-08]. Dostupné z: <https://energetika.tzb-info.cz/8644-o-spalovani-tuhych-paliv-v-lokalnich-topenistich-2>
- [34] *Nitrogen Oxides (NOx): Why and How They Are Controlled* [online]. North Carolina: Research Triangle Park, 1999 [cit. 2021-03-10]. EPA-456/F-99-006R. Dostupné z: <https://www3.epa.gov/ttnca1/dir1/fnoxdoc.pdf>
- [35] MILLER, Bruce. *Fossil Fuel Emissions Control Technologies: Stationary Heat and Power Systems*. USA: Butterworth-Heinemann, 2015. ISBN 978-0-12-801566-7.
- [36] ROSLYAKOV, P.V. *AIR POOL PROTECTION FROM EMISSIONS OF THE POWER INDUSTRY: Reducing nitrogen oxides emissions* [online]. Rusko [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <http://osi.ecopower.ru/en/Documents/attachments/11212eng.pdf>
- [37] Boiler technologies: Reduction and combustion control technologies. In: *Energy Solution center* [online]. [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <http://cleanboiler.org/workshop/rctcombustion/>

- [38] AireJet Low NO_x Burner. In: *Babcock&Wilcox Thermal: Combustion and fuel systems* [online]. [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <https://www.babcock.com/en/products/combustion-burners-igniters-overfire-air>
- [39] SVOBODA, Karel a František KEPÁK. *Energetika a životní prostředí*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně, 1998. ISBN 80-704-4214-X.
- [40] NO_x Reduction: AET SNCR DeNO_x System. In: *Aalborg energie teknik a/s* [online]. Aalborg [cit. 2021-03-17]. Dostupné z: <https://www.aet-biomass.com/en-gb/home/services/nox-reduction.aspx>
- [41] *Reduction of nitrogen oxide emissions: developed from a symposium sponsored by the Division of Petroleum Chemistry, Inc., at the 207th National Meeting of the American Chemical Society, San Diego, California, March 13-17, 1994*. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. ACS symposium series, 587. ISBN 08-412-3150-8.
- [42] SCHNELLE, Karl, Russell DUNN a Mary TERNES. *Air pollution control technology handbook*. Second edition. Boca Raton, 2016. ISBN 978-1-4822-4562-2.
- [43] LYON, Richard a Jerald COLE. A reexamination of the RapreNO_x process. *Combustion and Flame* [online]. 1990, **82**(3-4), 435-443 [cit. 2021-03-19]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/0010-2180(90)90013-H
- [44] Raprenox Exhaust Gas Treatment Process for NO_x in Gas Turbine Engines Share Share. In: *Bureau of Safety and Environmental Enforcement* [online]. [cit. 2021-03-19]. Dostupné z: <https://www.bsee.gov/research-record/tap-179-raprenox-exhaust-gas-treatment-process-nox-gas-turbine-engines>
- [45] Selektivní nekatalytická redukce (SNCR). In: *EES Corp* [online]. [cit. 2021-03-17]. Dostupné z: <https://www.eescorp.com/cs/řešení/sncr/>
- [46] TAYYEB JAVED, M., Naseem IRFAN a B.M. GIBBS. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction. *Journal of*

- Environmental Management* [online]. 2007, **83**(3), 251-289 [cit. 2021-03-17]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2006.03.006
- [47] SARKAR, Dipak. *Thermal Power Plant: Design and Operation*. Elsevier, 2015. ISBN 9780128017555.
- [48] NOx Controls: NOx Post- Combustion. In: *Environmental Protection Agency* [online]. United States [cit. 2021-03-31]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2020-07/documents/cs4-2ch1.pdf>
- [49] PRNOBIS, Marek. *Environmentally oriented modernization of power boilers*. United Kingdom: Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-819921-3.
- [50] PRNOBIS, Marek, Robert WEJKOWSKI, Katarzyna JAGODZIŃSKA, Tomasz KRESS, W. SUWAŁA, M. DUDEK, J. LESZCZYŃSKI a S. ŁOPATA. Simplified method for calculating SNCR system efficiency. *E3S Web of Conferences* [online]. 2017, **14** [cit. 2021-03-29]. ISSN 2267-1242. Dostupné z: doi:10.1051/e3sconf/20171402003
- [51] VON DER HEIDE, Timo. Future-Oriented SNCR Technologies: Application and Advantages of Selective Cooling in Large Coal-Fired Boilers. In: *M&S Umwelttechnik* [online]. Německo [cit. 2021-04-01]. Dostupné z: https://www.ms-umwelt.de/download/2017-09-pg-asia-bangkok-future-oriented-sncr-technologies-selective-cooling/#_Toc485982852
- [52] MALÝ, Rostislav. Technologie sekundárního snížení emisí NOx pro kotle K1 a K2 v teplárně Strakonice. In: *All For Power* [online]. 2013 [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: http://old.allforpower.cz/UserFiles/files/2011/orgrez_IC_AFP_1_2013-2.pdf
- [53] Spray Technology Solutions for NOx Control: NOx Control System for Selective Non Catalytic Reduction (SNCR). In: *Spraying system Co.* [online]. [cit. 2021-04-01]. Dostupné z: https://www.scco.ch/wp-content/uploads/2018/07/1.611-GB-NOx_Control-3.pdf

- [54] Special twin-fluid nozzles for DeNO_x applications. In: *Lechler* [online]. [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: https://www.lechler.com/fileadmin/media/datenblaetter/umwelt/EN/lechler_umwelt_datenblatt_entstickung-produkte_en.pdf
- [55] MAHMOUDI, Shiva, Jan BAEYENS a Jonathan SEVILLE. NO_x formation and selective non-catalytic reduction (SNCR) in a fluidized bed combustor of biomass. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2010, **34**(9), 1393-1409 [cit. 2021-04-10]. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2010.04.013
- [56] LOCCI, Carlo, Luc VERVISCH, Benjamin FARCY, Pascale DOMINGO a Nicolas PERRET. Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) of Nitrogen Oxide Emissions: A Perspective from Numerical Modeling. *Flow, Turbulence and Combustion* [online]. 2018, **100**(2), 301-340 [cit. 2021-04-10]. ISSN 1386-6184. Dostupné z: doi:10.1007/s10494-017-9842-x
- [57] KASUYA, Fumihiko, Peter GLARBORG, Jan JOHNSON a Kim DAM-JOHANSEN. The thermal DeNO_x process: Influence of partial pressures and temperature. *Chemical Engineering Science* [online]. 1995, **50**(9), 1455-1466 [cit. 2021-04-10]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/0009-2509(95)00008-S
- [58] ROTA, Renato, Dorota ANTOS, Éverton ZANOELO a Massimo MORBIDELLI. Experimental and modeling analysis of the NO_xOUT process. *Chemical Engineering Science* [online]. 2002, **57**(1), 27-38 [cit. 2021-04-10]. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2509(01)00367-0
- [59] KLIPPENSTEIN, Stephen, Lawrence HARDING, Peter GLARBORG a James MILLER. The role of NNH in NO formation and control. *Combustion and Flame* [online]. 2011, **158**(4), 774-789 [cit. 2021-04-10]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/j.combustflame.2010.12.013
- [60] ALZUETA, M., R. BILBAO, A. MILLERA, M. OLIVA a J. IBAÑEZ. *Interactions between Nitric Oxide and Urea under Flow Reactor Conditions*

- [online]. 1998, **12**(5), 1001-1007 [cit. 2021-04-11]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef980055a
- [61] LEE, S, K PARK, J PARK a B KIM. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. *Combustion and Flame* [online]. 2005, **141**(3), 200-203 [cit. 2021-04-11]. ISSN 00102180. Dostupné z: doi:10.1016/j.combustflame.2005.01.004
- [62] DAO, Duy, Laurent GASNOT, K MARSCHALLEK, J.F. PAUWELS a A. EL BAKALI. *NO removal by Gas Reburning and Selective Non-Catalytic Reduction using ammonia in a pilot-scale reactor* [online]. [cit. 2021-04-13]. Dostupné z: doi:10.13140/2.1.4619.3446
- [63] KOHL, Arthur a Robert NIELSEN. *Gas purification*. 5th edition. Houston: Gulf Publishing company, 1997. ISBN 0-88415-220-0.
- [64] SOARES, Claire. *Gas Turbines: A Handbook of Air, Land and Sea Applications*. Second edition. USA: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-410461-7.
- [65] Sirius Engineers is specialized in flue gas cleaning technologies. In: *Sirius Engineering Ltd.* [online]. Helsinki [cit. 2021-04-15]. Dostupné z: <https://www.siriusengineers.com/wet-fgd/>
- [66] XU, Zhicheng, Yuran LI, Yuting LIN a Tingyu ZHU. A review of the catalysts used in the reduction of NO by CO for gas purification. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2020, **27**(7), 6723-6748 [cit. 2021-04-16]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-019-07469-w
- [67] LIU, P.S a G.F. CHEN. *Porous Materials: Processing and applications*. Butterworth-Heinemann, 2014. ISBN 978-0-12-407788-1.
- [68] HECK, Ronald, Robert FARRAUTO a Suresh GULATI. *Catalytic air pollution control: commercial technology*. 3rd ed. Hoboken: Wiley, 2009. ISBN 978-0-470-27503-0.

- [69] Cement manufacturing. In: *Johnson Matthey: Inspiring science, enhancing life* [online]. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.jmsec.com/industries/cement-manufacturing/>
- [70] Nitrogen Oxide Denitrification Catalysts. In: *Qiyuan Dae Young: Environmental protection* [online]. [cit. 2021-04-21]. Dostupné z: <https://www.qdet-catalyst.com/corrugated-type-denitration-catalysts/waste-to-energy/nitrogen-oxide-denitrification-catalysts.html>
- [71] STEHLÍK, Petr. *Up-to-date waste-to-energy approach: from idea to industrial application*. [Cham]: Springer, 2016. Springer Briefs in applied sciences and technology. ISBN 978-3-319-15466-4.
- [72] TARLETON, Steve. *Progress in Filtration and Separation*. Academic Press, 2015. ISBN 978-0-12-384746-1.
- [73] Základní typy výměníků hmoty. In: *Vysoká škola chemicko technologická* [online]. Praha [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: <https://uchi.vscht.cz/files/uzel/51474/0018~~S87I1MvNzE7UzUstrcrM0StJrSjRyzay1CupLKjUK6vMTc3LzC7Vy8jNL6kEAA.pdf?redirected>
- [74] GAO, Fengyu, Yuanyuan LIU, Zaharaddeen SANI, Xiaolong TANG, Honghong YI, Shunzheng ZHAO, Qingjun YU a Yuansong ZHOU. Advances in selective catalytic oxidation of ammonia (NH₃-SCO) to dinitrogen in excess oxygen: A review on typical catalysts, catalytic performances and reaction mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2021, **9**(1) [cit. 2021-04-16]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2020.104575
- [75] OPRAVIL, Tomáš, František ŠOUKAL a Petr PTÁČEK. Redukce oxidů dusíku ve spalínách selektivními metodami SCR a SNCR. In: *Výzkumný ústav maltovin Praha, s.r.o.* [online]. Praha [cit. 2021-04-16]. Dostupné z: <https://www.vumo.cz/wp-content/uploads/2016/05/13-vyuzivani-popilku-po-zavedeni-sncr.pdf>

- [76] *Využití aktivního uhlí v procesu čištění spalin*. Brno, 2013. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Filip Jedlička.
- [77] ČAPEK, L., Š. BOTKOVÁ, L. SMOLÁKOVÁ, P. PRIECEL, R. BULÁNEK, P. ČIČMANEC, P. KUTÁLEK a M. HÁJEK. *VYUŽITÍ ZEOLITŮ A MESOPORÉZNÍCH MATERIÁLŮ V HETEROGENNÍCH KATALYTICKÝCH REAKCÍCH* [online]. [cit. 2021-04-17]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/285745473_Vyuziti_zeolitu_a_mesoporeznich_materialu_v_heterogennich_katalytickych_reakcich
- [78] *Comprehensive Energy System*. Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-814925-6.
- [79] BRUMMER, Vladimír. *Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací* [online]. Brno, 2017 [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=15182
1. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Doc. Ing. Ladislav Bébar, CSc.
- [80] Best Available Techniques (BAT): Reference Document for Large Combustion Plants. In: *European Commission* [online]. Brusel: EU, 2017 [cit. 2021-04-20]. Dostupné z: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/JRC_107769_LCPBref_2017.pdf
- [81] Case studies: Power generation. In: *Accessa: A Catalyst for Clean Air* [online]. Belgie [cit. 2021-04-26]. Dostupné z: <https://www.accessa.org/case-studies/power-generation/>
- [82] SOLLERS, John, David RANDALL, Karen SCHAFFNER a Carrie RICHARDSON. Selective Catalytic Reduction. In: *United States Environmental Protection Agency* [online]. USA [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-12/documents/scrcostmanualchapter7thedition_2016revisions2017.pdf

- [83] SCHREIFELS, Jeremy, Shuxiao WANG a Jiming HAO. Design and operational considerations for selective catalytic reduction technologies at coal-fired boilers. *Frontiers in Energy* [online]. 2012, **6**(1), 98-105 [cit. 2021-04-22]. ISSN 2095-1701. Dostupné z: doi:10.1007/s11708-012-0171-4
- [84] NAHAVANDI, M. SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR) OF NO BY AMMONIA OVER V₂O₅/TiO₂ CATALYST IN A CATALYTIC FILTER MEDIUM AND HONEYCOMB REACTOR: A KINETIC MODELING STUDY. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2015, **32**(4), 875-893 [cit. 2021-04-26]. ISSN 0104-6632. Dostupné z: doi:10.1590/0104-6632.20150324s00003584
- [85] YAGHOBI, Nakisa. The role of gas hourly space velocity and feed composition for catalytic oxidative coupling of methane: Experimental study. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* [online]. 2013, **25**(1), 1-10 [cit. 2021-04-27]. ISSN 10183639. Dostupné z: doi:10.1016/j.jksues.2011.06.007
- [86] SHIN, Sang Baek, Karl Isak SKAU, Mohan MENON, Sreekumar MAROOR a Stepan SPATENKA. A modelling approach to kinetics study and novel monolith channel design for selective catalytic reduction (SCR) applications. *Chemical Engineering Research and Design* [online]. 2019, **142**, 412-428 [cit. 2021-04-27]. ISSN 02638762. Dostupné z: doi:10.1016/j.cherd.2018.12.029
- [87] CHOI, Sung-Woo, Sang-Ki CHOI a Hun-Kyun BAE. *Hybrid selective noncatalytic reduction (SNCR)/selective catalytic reduction (SCR) for NO_x removal using low-temperature SCR with Mn-V₂O₅/TiO₂ catalyst* [online]. 2015, **65**(4), 485-491 [cit. 2021-04-27]. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.1080/10962247.2014.1002584
- [88] Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR): Advantages of the hybrid system. In: *Flow Vision Energy* [online]. [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: <https://flowvision-energy.com/sncr-4/>
- [89] Hybrid SNCR/SCR. In: *Biz Link Korea* [online]. [cit. 2021-04-28]. Dostupné z: http://bizk.net/info/info_02_view.php?id=hanmo&keyword_key=444&job=82

&detail_category_code=349&PHPSESSID=41250d5fdce278f550d282cb1dc989#

- [90] ZHOU, Chenn Q., L.G. NEAL, Rita BOLI, John HASLBECK a Alex CHANG. Control of NO_x emissions by NO_x recycle approach. *Symposium (International) on Combustion* [online]. 1996, **26**(2), 2091-2097 [cit. 2021-04-29]. ISSN 00820784. Dostupné z: doi:10.1016/S0082-0784(96)80033-6
- [91] Commercial demonstrate of the NOXSO SO₂/NO_x removal flue gas cleanup system. In: *Energy* [online]. USA [cit. 2021-04-29]. Dostupné z: https://www.energy.gov/sites/prod/files/nepapub/nepa_documents/RedDont/EA-1080-FONSI-1995.pdf
- [92] *The problem of sulfur: Reviews in coal science*. Londýn: Butterworth-Heinemann, 1989. ISBN 978-0-408-04041-9.
- [93] KUDLAC, G. A., G. A. FARTHING, T. SZYMANSKI a R. CORBETT. SNRB catalytic baghouse laboratory pilot testing. *Environmental Progress* [online]. 1992, **11**(1), 33-38 [cit. 2021-04-30]. ISSN 02784491. Dostupné z: doi:10.1002/ep.670110115
- [94] GHOLAMI, Fatemeh, Martin TOMAS, Zahra GHOLAMI a Mohammadtaghi VAKILI. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. *Science of The Total Environment* [online]. 2020, **714** [cit. 2021-04-30]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2020.136712
- [95] TALEBIZADEH, P., M. BABAIE, R. BROWN, H. RAHIMZADEH, Z. RISTOVSKI a M. ARAI. The role of non-thermal plasma technique in NO_x treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2014, **40**, 886-901 [cit. 2021-04-29]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2014.07.194
- [96] EXPERIMENTÁLNÍ JEDNOTKA INTEQ II. *Ústav procesního inženýrství: Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně* [online]. [cit. 2021-05-15]. Dostupné z: https://upi.fme.vutbr.cz/exper_zaklad/experimentalni-jednotka-inteq-ii/

- [97] Control Web: všestranný pomocník pro tvůrce aplikačních programů. *Moravské přístroje a.s.* [online]. [cit. 2021-05-15]. Dostupné z: <https://www.mii.cz/art?id=770&lang=405>
- [98] SNÍMAČE PRŮTOKU Série SLA5850 - SLA5863. *OEM Automatic* [online]. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <https://www.oemautomatic.cz/produkty/tlak-a-prutok/farmacie/bioreaktory--702562/pr%c5%aftok--702563/sn%c3%adma%c4%8de-pr%c5%aftoku--633160>
- [99] SNÍMAČE PRŮTOKU Série GF40. *OEM Automatic* [online]. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <https://www.oemautomatic.cz/produkty/tlak-a-prutok/farmacie/bioreaktory--702562/pr%c5%aftok--702563/sn%c3%adma%c4%8de-pr%c5%aftoku--633169>
- [100] POLI: Advanced Multi-Gas Detector. *Watchgas* [online]. [cit. 2021-05-05]. Dostupné z: <https://watchgas.eu/poli-multi-gas-detector>

Seznam použitých obrázků

Obrázek 1 – Závislost teploty spalování a součinitele přebytku spalovacího vzduchu na tvorbě jednotlivých typů NO _x při spalování uhlí [2]	19
Obrázek 2 – Tvorba termických oxidů dusíku [7]	20
Obrázek 3 – Mechanismus přeměny sloučenin dusíku obsažených v palivu na NO [12]	22
Obrázek 4 – Vliv přebytku spalovacího vzduchu na účinnost redukce NO _x a kvalitu spalování [33].....	38
Obrázek 5 – Nízkoemisní hořák s označením AireJet Low NO _x Burner od firmy Babcock&Wilcox [38]	40
Obrázek 6 – Schéma průběhu selektivní nekatalytické redukce při použití amoniaku [45]	43
Obrázek 7 – Závislost účinnosti SNCR na teplotě spalin [49].....	44
Obrázek 8 – Porovnání kombinace vstřikování vody s močovinou a amoniakem při SNCR [51]	45
Obrázek 9 – Vstřikovací kopí [52].....	45
Obrázek 10 – Schéma dvoumédiového vstřikovacího kopí od firmy Spraying System Co. [53]	46
Obrázek 11 – Typy trysek pro vstřikovací kopí od firmy Lechler [54]	46
Obrázek 12 – Závislost účinnosti SNCR na teplotě při použití močoviny (vlevo) a amoniaku (vpravo) [50].....	47
Obrázek 13 – Teplotní okno SNCR při použití amoniaku a molárním poměru NH ₃ /NO _x =1,5 [46]	48
Obrázek 14 – Závislost teploty na poměru NO _{x,out} /NO _{x,in} při rozdílném obsahu kyslíku ve spalinách při použití amoniaku [56]. Koncentrace NO _x na vstupu 500 ppm a NH ₃ 1000 ppm. Čtverce: Kasyua et al. [57], čárkovaná čára: Rota et al. [58], plně čtverce a čára: Klippenstein et al. [59]	49
Obrázek 15 – Závislost teploty na poměru NO _{x,out} /NO _{x,in} při rozdílném obsahu kyslíku ve spalinách při použití močoviny [56]. Koncentrace NO _x na vstupu 300 ppm a (NH ₂) ₂ CO 150 ppm. Čtverce: Alzueta et al. [60], čárkovaná čára: Rota et al. [58], čára: Klippenstein et al. [59]	49

Obrázek 16 – Vliv přidání různých aditiv na účinnost SNCR a zbytkové NO _x [46], [61]	51
Obrázek 17 – Závislost teploty na NO _x výstup/NO _x vstup při různých NSR (O ₂ =4 %, NO _x vstup=300 ppm) [46].....	52
Obrázek 18 – Schéma průběhu selektivní katalytické redukce při použití amoniaku [65]	53
Obrázek 19 – Ukázka katalyzátoru s blokovou keramickou podložkou [68].....	54
Obrázek 20 – Typy provedení katalyzátorů [69], [70]	56
Obrázek 21 – Ukázka látkového/keramického filtru [72]	56
Obrázek 22 – Teplotní okno pro vybrané materiály katalyzátorů SCR [68].....	58
Obrázek 23 – Ukázka katalyzátoru na konci jeho životního cyklu	59
Obrázek 24 – Vysokoprašné uspořádání SCR (High Dust) [81]	60
Obrázek 25 – Nízkoprašné uspořádání SCR (Low Dust) [81]	61
Obrázek 26 – Bezprašné uspořádání SCR (Tail End) [81]	62
Obrázek 27 – Závislost konverze NO _x na teplotě při použití amoniaku, NSR=1, O ₂ =7,6 %, NO _x =NH ₃ =350 ppm. v _s =0,047-0,073 m/s, materiál V ₂ O ₅ /TiO ₂ [84]	63
Obrázek 28 – Závislost konverze NO _x na teplotě při různých hodnotách GHSV a použití amoniaku, NSR=1, O ₂ =7,6 %, NO _x =NH ₃ =350 ppm, materiál V ₂ O ₅ /TiO ₂ [84]	64
Obrázek 29 – Závislost vstupní koncentrace NH ₃ na teplotě pro GHSV 5000 h ⁻¹ a 15000 h ⁻¹ při vstupní koncentraci NO _x =350 ppm, materiál V ₂ O ₅ /TiO ₂ [84]	65
Obrázek 30 – Hybridní technologie SNCR/SCR [89].....	66
Obrázek 31 – Popis poloprovozní jednotky INTEQ II.....	73
Obrázek 32 – Popis softwaru Projecty Control Web	74
Obrázek 33 – Katalytické lože.....	76
Obrázek 34 – Hmotnostní průtokoměry od firmy Brooks, model SLA 5850 (vlevo), model GF 40 (vpravo).....	77
Obrázek 35 – Rotometry použité pro kontrolu dávkovaného množství NH ₃ a NO _x	78
Obrázek 36 – Analyzátoři spalin ABB EL 3020 (vlevo) a Siemens ultramat 23 (vpravo)	79
Obrázek 37 – Detektor plynů Watchgas Poli.....	79
Obrázek 38 – Popis experimentu	85
Obrázek 39 – Katalyzátor BASF O4-85	86

Obrázek 40 – Katalyzátor CERAM88

Seznam použitých grafů

Graf 1 – Závislost tvorby termických oxidů dusíku na teplotě [7]	20
Graf 2 – Vývoj emisí NO _x v České republice mezi roky 2013 až 2018 [30].....	36
Graf 3 – Ukázka výsledku 1.měření na katalyzátoru BASF	90
Graf 4 – Porovnání různých koncentrací NO _x pro katalyzátor BASF, průtok 21 mN ³ /h, NSR=1	91
Graf 5 – Porovnání různých průtoků spalin pro katalyzátor BASF, koncentrace NO _x =400mg/mN ³ , NSR=1	92
Graf 6 – Porovnání různých NSR pro katalyzátor BASF, průtok 21 mN ³ /h, koncentrace NO _x =400mg/mN ³	93
Graf 7 – Porovnání různých koncentrací NO _x pro katalyzátor CERAM, průtok 21 mN ³ /h, NSR=1	94
Graf 8 – Porovnání různých průtoků spalin pro katalyzátor CERAM, koncentrace NO _x =400mg/mN ³ , NSR=1	95
Graf 9 – Porovnání různých NSR pro katalyzátor CERAM, průtok 21 mN ³ /h, koncentrace NO _x =400mg/mN ³	97
Graf 10 – Porovnání katalyzátorů BASF a CERAM při průtoku 21 mN ³ /h, NSR=1 a koncentracích NO _x 400, 200 a 600 mg/mN ³	98
Graf 11 – Porovnání katalyzátorů BASF a CERAM při průtoku 15,75 a 26,25 mN ³ /h, NSR=1 a koncentraci NO _x 400 mg/mN ³	100
Graf 12 – Srovnání katalyzátorů BASF a CERAM, průtok 21 mN ³ /h, NSR=0,9, koncentrace NO _x =400mg/mN ³	101

Seznam použitých tabulek

Tabulka 1 – Informativní a regulační prahové hodnoty NO _x [3].....	26
Tabulka 2 – Imisní limity oxidů dusíku pro ochranu zdraví osob dle zákona 201/2012 Sb. [3]	27
Tabulka 3 – Imisní limit oxidů dusíku pro ochranu ekosystémů a vegetace [3].....	27
Tabulka 4 – Kategorizace zdrojů znečištění dle průmyslového odvětví [3]	28
Tabulka 5 – Typy stacionárních zdrojů dle jmenovitého příkonu pro spalování paliv [3]	29
Tabulka 6 – Specifické emisní limity NO _x [mg/m _N ³] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším uvedených do provozu před 7. 1. 2014, O _{2 ref} =6 % pevná paliva, O _{2 ref} =3 % kapalná a plynná paliva [26].....	30
Tabulka 7 – Specifické emisní limity NO _x [mg/m _N ³] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším uvedených do provozu po 7. 1. 2014, O _{2 ref} =6 % pevná paliva, O _{2 ref} =3 % kapalná a plynná paliva [26]	31
Tabulka 8 – Specifické emisní limity NO _x [mg/m _N ³] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW uvedených do provozu před 20. 12. 2018, O _{2 ref} =6 % pevná paliva, O _{2 ref} =3 % kapalná a plynná paliva [26]	31
Tabulka 9 – Specifické emisní limity NO _x [mg/m _N ³] pro stacionární zdroje o jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 0,3 MW a nižším než 50 MW uvedených do provozu 20. 12. 2018 a později, O _{2 ref} =6 % pevná paliva, O _{2 ref} =3 % kapalná a plynná paliva [26]..	32
Tabulka 10 – Specifické emisní limity NO _x [mg/m _N ³] pro stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad společně s palivem, které se spaluje uvedené do provozu před 7. 1. 2014 a po 7. 1. 2014, O _{2 ref} =6 % pevná paliva, O _{2 ref} =3 % kapalná a plynná paliva [26]	32
Tabulka 11 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO _x při spalování černého a hnědého uhlí, O _{2 ref} =6 % [27].....	34
Tabulka 12 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO _x při spalování tuhé biomasy a rašeliny, O _{2 ref} =6 % [27]	35
Tabulka 13 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO _x při spalování těžkého topného a plynového oleje, O _{2 ref} =3 % [27]	35
Tabulka 14 – Emisní limity BAT-AEL-LCP pro NO _x při spalování zemního plynu, O _{2 ref} =3 % [27].....	35

Tabulka 15 – Porovnání SNCR a SCR [63], [75].....	67
Tabulka 16 – Jednotlivá měření na katalyzátorech BASF a CERAM.....	71
Tabulka 17 – Technické parametry poloprovozní jednotky INTEQ II [96].....	72
Tabulka 18 – Parametry hmotnostních průtokoměrů použitých při experimentu [98], [99]	77
Tabulka 19 – Vstupní hodnoty pro výpočet objemu katalyzátoru, průtoku a prostorové rychlosti spalin.....	80
Tabulka 20 – Molární objemy O, H, N a normální molární objem	81
Tabulka 21 – Výsledné hodnoty dávkování NO _x a NH ₃ pro jednotlivá měření (různé provozní podmínky).....	84
Tabulka 22 – Přibližné materiálové složení katalyzátoru BASF O4-85.....	86
Tabulka 23 – Technické parametry katalyzátoru BASF O4-85	87
Tabulka 24 – Přibližné materiálové složení katalyzátoru CERAM.....	88
Tabulka 25 – Technické parametry katalyzátoru CERAM	89

Seznam použitých symbolů

Symbol	Význam	Jednotka
v	Konverzní poměr	[-]
$O_{2 \text{ ref}}$	Referenční obsah kyslíku	[%]
α	Přebytek spalovacího vzduchu	[-]
η	Účinnost	[%]
NSR	Normalizovaný stechiometrický poměr	[-]
GHSV	Gas hour space velocity	[-]
v	Prostorová rychlost	[m/s], [m/h]
pH	Potenciál vodíku (potential of hydrogen)	[-]
a	Výška	[m]
b	Šířka	[m]
c	Hloubka	[m]
V	Objem	[m ³]
\dot{V}	Objemový průtok	[m ³ /h], [ml _N /min]
S	Průřez	[m ²]
M_w	Molární hmotnost	[kg/kmol]
V_m	Normální molární objem	[m ³ _N /kmol]
c	Koncentrace	[mg/m ³ _N], [ppm], [kmol/m ³ _N]
\dot{n}	Molární tok	[kmol/h]
\dot{m}	Hmotnostní průtok	[kg/h]

Seznam použitých zkratk

Zkratka	Význam
AU	Aktivní uhlí
AEL	Associated Emmission Levels (stanovená úroveň emisí)
BAT	Best Available Techniques (nejlepší dostupné techniky)
Č.	Číslo
BBF	Baised Burner Firing (nestechiometrické spalování)
BOOS	Burners Out Of Service (hořáky mimo provoz)
ČR	Česká republika
ESP	Electrostatic Precipitator (elektrostatický odlučovač částic)
EU	Evropská Unie
FGR	Flue Gas Recirculation (recirkulace spalin)
LCP	Large Combustion Plants (velká spalovací zařízení)
LNB	Low Nox Burner (nízkoemisní hořák)
Např.	Například
NETME	New Technologies Tor Mechanical Engineering
NOX	Oxidy dusíku
NTP	Non Thermal Plasma (netermální plazma)
OFA	Over Fire Air (vzduchové trysky nad hořáky)
P&ID	Piping and Instrumentation Diagram

	(tech. schéma potrubí a přístrojů)
SCR	Selective Catalytic Reduction (selektivní katalytická redukce)
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction (selektivní nekatalytická redukce)
SOX	Oxidy síry
TZL	Tuhé znečišťující látky
Tj.	To je, to jest
Tzv.	Tak zvaný
ULNB	Ultra Low Nox Burner (vysoce nízkoemisní hořák)
VOC	Volatile Organic Compounds (těkavé organické látky)

Seznam příloh

Příloha 1:

Výsledky měření na katalyzátoru BASF

Příloha 2:

Výsledky měření na katalyzátoru CERAM

Příloha 3:

Analyzátor spalín ABB EL 3020 (datasheet)

Příloha 4:

Analyzátor spalín Siemens ultramat 23 (datasheet)

Příloha 5:

Katalyzátor CERAM (datasheet)

Příloha 6:

Katalyzátor BASF (datasheet)

Příloha 7:

Hmotnostní průtokoměr BROOKS SLA 5850 (datasheet)

Příloha 8:

Hmotnostní průtokoměr BROOKS GF 40 (datasheet)