



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**  
**ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO**  
**INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUT OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

## **SNIŽOVÁNÍ OXIDŮ DUSÍKU Z PROUDU SPALIN NA SPECIÁLNÍCH FILTRAČNÍCH MATERIÁLECH**

REDUCTION OF NITROGEN OXIDES IN FLUE GAS ON SPECIAL FILTER MATERIALS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**  
MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**  
AUTHOR

**Bc. MARTIN SIROVÝ**

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
SUPERVISOR

**Ing. FILIP JEDLIČKA**

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

student(ka): Bc. Martin Sirový

který/která studuje v **magisterském navazujícím studijním programu**

obor: **Procesní inženýrství (3909T003)**

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 speciálních filtračních materiálech**

v anglickém jazyce:

#### **Reduction of nitrogen oxides in flue gas on special filter materials**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Při spalování odpadů a fosilních paliv vzniká řada škodlivých látek, mezi které patří i oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>), způsobující závažné environmentální problémy. Ke zneškodňování NO<sub>x</sub> z proudu spalin existuje mnoho metod. Metoda selektivní katalytické redukce (SCR) patří mezi účinné a rozšířené způsoby snižování NO<sub>x</sub>. V posledních letech se metoda SCR začala kombinovat s dalšími metodami a výsledkem jsou unikátní filtrační materiály redukující nejen NO<sub>x</sub>, ale i tuhé znečišťující látky (TZL) a persistentní organické látky (POP).

Cíle diplomové práce:

- 1) Stručný popis oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>).
- 2) Uvedení běžně užívaných metod ke zneškodňování NO<sub>x</sub>.
- 3) Popis filtračních materiálů (látkové a keramické filtry).
- 4) Vliv provozních podmínek.
- 5) Popis experimentální filtrační jednotky INTEQ II.
- 6) Vytvoření plánu měření pro testování keramického filtru na účinnost redukce NO<sub>x</sub> metodou SCR.
- 7) Praktické měření na experimentální laboratorní jednotce.
- 8) Vyhodnocení naměřených dat a vyvození závěrů.

Seznam odborné literatury:

- 1) PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. (eds.). Perry's chemical engineers' handbook. 7th ed. New York : McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-049841-5.
- 2) Heck R. and Farrauto R.: Catalytic air pollution control: Commercial Technology. 2nd edition. New York, 2002. 391 p. ISBN 0-471-43624-0.
- 3) Horák J.: Chemická kinematika. 1. vyd. Praha. VŠCHT v Praze, 1968. 356 s.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Filip Jedlička

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 20.11. 2012

L.S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.  
Ředitel ústavu

prof. Ing. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty

## Abstrakt

Předložená diplomová práce se zabývá problematikou snižování obsahu oxidů dusíku (NOx) které jsou součástí emisních plynů spalovacích zařízení. Důraz je kladen na snižování NOx pomocí selektivní katalytické redukce (SCR) a katalytické filtrace. V první části se tato práce zabývá vznikem NOx, jejich nebezpečím a souvisejícími legislativními předpisy. Dále je uveden přehled dostupných technologií snižujících NOx ve spalinách a je uvedeno porovnání jednotlivých metod. V následující části je popsána experimentální filtrační katalytická jednotka INTEQ II, na které byl uskutečněn první reálný experiment selektivní katalytické redukce NOx amoniakem. Byla ověřena provozuschopnost experimentální jednotky a bylo dosaženo až 80% účinnosti SCR. V závěrečné části je popsán průběh experimentu a jeho výsledky. Je doporučeno i několik drobných úprav pro zlepšení stability provozu jednotky INTEQ II.

### Klíčová slova:

oxidy dusíku (NOx), katalytická filtrace, selektivní katalytická redukce (SCR), experiment

## Abstract

This thesis deals with the reduction of oxides of nitrogen (NOx) which are part of the exhaust gas combustion devices. The focus is on reduction of NOx by selective catalytic reduction (SCR) and catalyst filtration. The first part of this work deals with the formation of NOx, their hazards and related legislation. The following is an overview of the available technologies to reduce NOx in the flue gas and comparison of this methods. The following section describes the experimental catalytic filtration unit INTEQ II, where the first real experiment selective catalytic reduction of NOx with ammonia was realized. We have verified the operability of the experimental units and achieve up to 80% efficiency SCR. The final section describes the progress of the experiment and its results. It is recommended a few minor adjustments to improve stabile operation of unit INTEQ II.

### Keywords:

nitrogen oxides (NOx), catalytic filtration, selective catalytic reduction (SCR), experiment

### **Bibliografická citace**

SIROVÝ, M. *Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na speciálních filtračních materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 68 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Filip Jedlička

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci „Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na speciálních filtračních materiálech“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Filipa Jedličky a uvedl jsem v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne 24. května 2013

---

Podpis

## **Poděkování**

Na tomto místě bych především rád poděkoval Ing. Filipu Jedličkovi za vedení mojí diplomové práce, jeho cenné připomínky a rady. Dále děkuji i svojí rodině za podporu ve studiu.

## Obsah

Abstrakt .....	3
Bibliografická citace .....	4
Prohlášení .....	5
Poděkování .....	6
Obsah .....	7
Seznam symbolů .....	9
Seznam zkratk .....	9
Úvod .....	10
1 Emise .....	11
1.1 Emise škodlivin v České Republice .....	11
1.2 Legislativa a NO <sub>x</sub> v České Republice .....	12
1.3 Celosvětová produkce NO <sub>x</sub> .....	15
2 Proces hoření a vznik emisí .....	16
2.1 Vznik NO <sub>x</sub> .....	17
2.2 Vlastnosti jednotlivých plynů .....	21
2.2.1 Dopad NO <sub>x</sub> na životní prostředí .....	22
2.2.2 Dopad NO <sub>x</sub> na zdraví populace .....	22
3 Technologické možnosti snižování obsahu NO <sub>x</sub> ve spalinách .....	24
3.1 Primární opatření.....	24
3.1.1 Vliv roštů na tvorbu NO <sub>x</sub> .....	26
3.2 Sekundární opatření .....	26
3.2.1 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) .....	27
3.2.2 Selektivní katalytická redukce (SCR) .....	29
3.2.2.1 Katalyzátory .....	31
3.2.3 Porovnání SNCR a SCR .....	37
3.2.4 Další způsoby redukce NO <sub>x</sub> .....	38
4 Katalytická filtrace.....	40
4.1 Keramické filtry .....	41
4.2 Látkové filtry .....	44
5 Experimentální zařízení INTEQ II .....	45
5.1 Technický popis INTEQ II .....	45
5.2 Specifikace vybraných prvků INTEQ II .....	47
6 Návrh experimentu .....	49
6.1 Vstupní parametry .....	49



7 Experiment .....	52
7.1 Příprava experimentu .....	52
7.2 Průběh experimentu .....	53
7.3 Výsledky experimentu .....	58
7.4 Vyhodnocení experimentu .....	60
Závěr .....	61
Použitá literatura .....	62
Seznam příloh .....	67

**SEZNAM SYMBOLŮ**

symbol	význam	jednotka
$C_{\text{NO}}$	koncentrace NO ve spalínách	[mg NO/Nm <sup>3</sup> ]
$\Delta H$	reakční teplo	[J/mol]
$MW_{\text{NH}_3}$	molární hmotnost NH <sub>3</sub>	[g/mol]
$MW_{\text{NO}}$	molární hmotnost NO	[g/mol]
$n$	látkové množství	[mol]
$Q_{\text{NH}_3}$	objemový průtok amoniaku	[m <sup>3</sup> /s]
$Q_{\text{spalin}}$	objemový průtok spalin	[m <sup>3</sup> /s]
$S_{\text{filtru}}$	plocha filtrační svíčky	[m <sup>2</sup> ]
$T$	teplota	[°K]
$T_1$	teplota spalin na filtrační svíčke	[°C]
$T_2$	teplota spalin na ventilátoru	[°C]
$V_{\text{filtru}}$	filtrační rychlost	[m/s]
$\rho_{\text{NH}_3}$	hustota plynného amoniaku	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{\text{NO}_x}$	hustota oxidů dusíku	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{\text{vzd.}}$	hustota vzduchu	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\lambda$	součinitel přebytku kyslíku	[kgO <sub>2Re</sub> /kgO <sub>2Te</sub> ]
Å	délková jednotka	[1 · 10 <sup>-10</sup> m]

**SEZNAM ZKRATEK**

- BAT – nejlepší dostupná technologie  
 ČR – Česká republika  
 LV – imisní limit  
 NO<sub>x</sub> – oxidy dusíku  
 OECD – Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj  
 PM<sub>2,5</sub> – pevné nebo kapalné částice o průměru ≤ 2,5 μm  
 PM<sub>10</sub> – pevné nebo kapalné částice o průměru ≤ 10 μm  
 SCR – selektivní katalytická redukce  
 SNCR – selektivní nekatalytická redukce  
 TO – teplotní okno  
 TZL – tuhé znečišťující látky  
 VOC – těkavé organické látky

## Úvod

Spalováním uhlí, ropy, zemního plynu, biomasy, komunálního odpadu a řady dalších látek vznikají spaliny s obsahem celé řady nebezpečných látek.

S rozvojem průmyslové výroby, dopravy a s nárůstem spotřeby velkého množství energie ve všech oblastech našeho života se staly spaliny trvalou součástí ovzduší velkých aglomerací. Tyto tzv. imise začaly závažným způsobem ovlivňovat kvalitu života obyvatelstva v příslušných lokalitách a neúnosnost tohoto stavu musela být řešena legislativně a především technologicky. Postupně byla instalována zařízení k odprašování a odsiřování velkých uhelných elektráren, tepláren a spaloven komunálního odpadu. Souběžně s tím byla zaváděna i technická opatření k omezení tvorby škodlivých emisí z mobilních vznětových a zážehových motorů osobních a nákladních automobilů. Dosud neuspokojivě vyřešeny zůstávají menší lokální a privátní zdroje tepla. V období zimních teplotních inverzí a při společným působením všech zdrojů jsou na řadě míst naší republiky několikanásobně překračovány imisní limity škodlivých látek v ovzduší, což zcela prokazatelně ohrožuje zdraví obyvatel. Hledání nových technických řešení je nevyhnutelnou cestou.

Tato diplomová práce si klade za cíl seznámit čtenáře s mechanismy vzniku oxidů dusíků (NO<sub>x</sub>) a s tím, jak nebezpečné jsou tyto látky pro člověka i životní prostředí a jaké jsou postupy a zařízení, které lze použít pro omezení jejich tvorby.

V praktické části je popsán a vyhodnocen průběh selektivní katalytická redukce (SCR) NO<sub>x</sub> ve spalinách přidávkem amoniaku do proudu spalin na keramické filtrační svíčke s katalyzátorem za reálných podmínek na zařízení INTEQ II. Kombinace filtru s katalyzátorem pro filtraci tuhých znečišťujících látek (TZL) a realizaci SCR NO<sub>x</sub> ze spalin se jeví jako velmi perspektivní postup pro omezení emisí i z menších spalovacích zařízení.

## 1 Emise

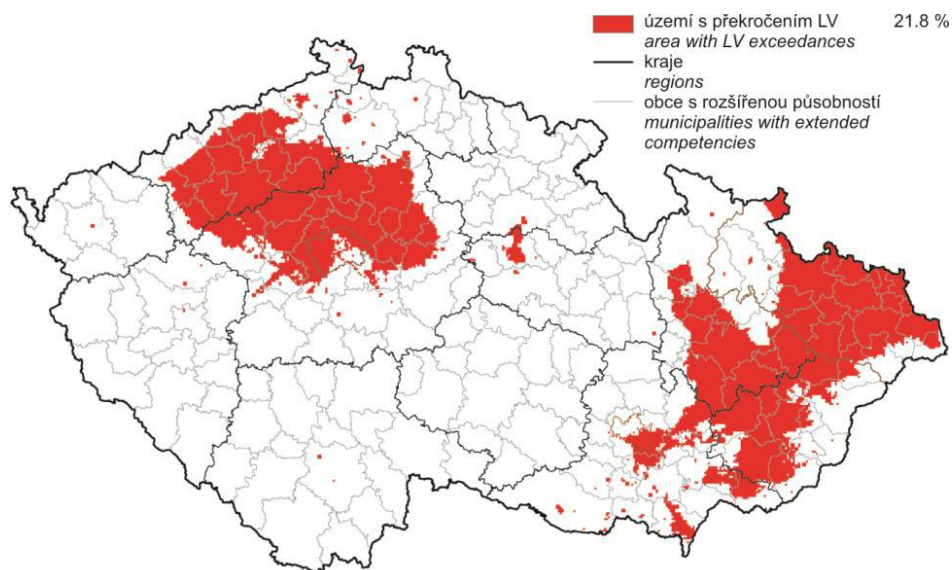
Při spalování uhlí, zemního plynu, kapalných paliv, organických odpadních látek a pohonných hmot pro automobily vzniká vedle vodní páry a oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ) i jisté množství toxických plynů a velmi malých a tím nebezpečných tuhých částic typu aerosolu, sazí a popílku. Vedle oxidu uhelnatého ( $\text{CO}$ ), oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ) a nedokonale spálených organických látek (VOC) vznikají i velmi nebezpečné oxidy dusíku  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ , které jsou souhrnně označovány jako  $\text{NO}_x$ .

Mezi největší producenty  $\text{NO}_x$  patří teplárny, tepelné elektrárny a zvláště pak vznětové a spalovací motory dopravních prostředků, v nichž vzniká více než 50% emisí  $\text{NO}_x$ . Výrobci dopravních prostředků již znají a používají postupy omezující tvorbu  $\text{NO}_x$  a podobně tomu je i u stacionárních spalovacích zařízení, ale stále se hledají ekonomicky a technicky přijatelné procesy vedoucí k dosažení stanovených stále přísnějších emisních limitů.

### 1.1 Emise škodlivin v České Republice

Za objektivní zdroj informací o vývoji emisí v našem státě lze považovat v současnosti nejaktuálnější dostupnou Zprávu o životním prostředí České Republiky z roku 2011, kterou pravidelně vydává Ministerstvo životního prostředí ČR a tato zpráva je projednávána i Vládou ČR.

Zpráva neuvádí příliš optimistická sdělení. V místech se zhoršenou kvalitou ovzduší žije přibližně polovina obyvatel ČR. K překračování nejvyšších přípustných koncentrací docházelo nejčastěji u polétavých prachových částic  $\text{PM}_{10}$  a  $\text{PM}_{2,5}$  a u benzopyrenu, což je silně karcinogenní a mutagenní látka, která vzniká při nedokonalém spalování. Imisní limit pro tuto nebezpečnou látku byl překročen na cca 16,8% plochy státu, kde žije okolo 65% obyvatel ČR. Celkové imisní limity v roce 2011 byly překročeny na 21,8% území ČR, což ukazuje obr. 1.1. Mezi příznivé informace patří to, že mezi lety 2003 až 2011 klesly emise  $\text{NO}_x$  o 20%,  $\text{SO}_2$  o 23% a podobně i emise  $\text{PM}_{10}$  klesly o 15%. Znamená to, že technická opatření vynucená zákonnými předpisy přináší zlepšení životního prostředí a že je nutno v tomto směru vytrvale pokračovat [1].



**Obr. 1.1** Mapa vyznačující překročení imisních limitů pro ochranu zdraví v roce 2011 v ČR [1]

## 1.2 Legislativa a emise NO<sub>x</sub> v České Republice

Poslední platnou normou, která stanovuje emisní limity velkých stacionárních spalovacích zařízení je vyhláška č. 415/2012 Sb. Ta stanovuje závazné emisní limity platné do 31.12. 1015 jak ukazuje tab. 1.1 a zpřísněné emisní limity od 1.1 2016, jak ukazuje tab. 1.2. V roce 2010 vznikla v parlamentu Evropské Unie Směrnice evropského parlamentu a rady 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích. Tato norma se stala výchozí i pro legislativu České republiky v oblasti průmyslových emisí sahající za rok 2016, jak je uvedeno v § 29 podle § 14 této vyhlášky č. 415/2012 Sb. Vzhledem k tomu, že jsou tyto zpřísněné limity pro velkou část existujících spalovacích zařízení v ČR velmi přísné a do konce roku 2015 prakticky nesplnitelné, byl vytvořen pro provozovatele těchto zařízení Přechodný národní plán. Ten zmírňuje emisní limity do 30. června 2020 dle vyhlášky č. 415/2012 Sb. a platí pro spalovací stacionární zdroje o tepelném výkonu větším než 50MW, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu před 7. lednem 2013 a budou uvedeny do provozu nejpozději 7. ledna 2014. Tento přechodný plán je v souladu s paragrafem 37 zákona č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší a je podporován i evropskou normou 2010/75/EU [2].

Po termínu 30. června 2020 už budou muset všechna spalovací zařízení od 50 MW tepelného výkonu výše splňovat zmíněnou vyhlášku č. 415/2012 Sb. [3].

Druh paliva		Emisní limit [mg/Nm <sup>3</sup> ] suchý plyn normální stavové podmínky											
		50 – 100 MW				100 – 300 MW				>300MW			
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO
Pevné palivo	Ref. O <sub>2</sub> 6%	850	<b>400</b>	50	250	200	<b>200</b>	30	250	200	<b>200</b>	30	250
Biomasa	Ref. O <sub>2</sub> 11%	200	<b>400</b>	50	250	200	<b>300</b>	30	250	200	<b>200</b>	30	250
Kapalné pal.	Ref. O <sub>2</sub> 3%	850	<b>400</b>	50	175	400	<b>200</b>	30	175	200	<b>200</b>	30	175
Zemní plyn	Ref. O <sub>2</sub> 3%	35	<b>150</b>	5	100	35	<b>150</b>	5	100	35	<b>100</b>	5	100

**Tab. 1.1** Specifické emisní limity pro stacionární spalovací zdroje o tepelném výkonu vyšším, než 50 MW, platné do 31. 12. 2015 a zprovozněné od 27.11. 2003 do 7.1. 2014 [3]

Druh paliva		Emisní limit [mg/Nm <sup>3</sup> ] suchý plyn normální stavové podmínky											
		50 – 100 MW				100 – 300 MW				>300MW			
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO
Pevné palivo	Ref. O <sub>2</sub> 6%	400	<b>300</b>	20	250	200	<b>200</b>	20	250	150	<b>150</b>	10	250
Biomasa	Ref. O <sub>2</sub> 11%	200	<b>250</b>	20	250	200	<b>200</b>	20	250	150	<b>150</b>	20	250
Kapalné pal.	Ref. O <sub>2</sub> 3%	350	<b>300</b>	20	175	200	<b>150</b>	20	175	150	<b>100</b>	10	175
Zemní plyn	Ref. O <sub>2</sub> 3%	35	<b>100</b>	5	100	35	<b>100</b>	5	100	35	<b>100</b>	5	100

**Tab. 1.2** Specifické emisní limity pro stacionární spalovací zdroje o tepelném výkonu vyšším, než 50 MW, platné od 1.1. 2016 a uvedené do provozu po 7.1. 2014 [3]

Vyhlášky č. 415/2012 Sb. stanovuje emisní limity i pro menší kotle a spalovací zařízení v rozsahu 0,3 - 50 MW tepelného výkonu, jak ukazuje následující tab. 1.3. Naplňují se tak tendence snižování emisních limitů i pro stále menší lokální spalovací zařízení [3].

Druh paliva		Emisní limit [mg/Nm <sup>3</sup> ] suchý plyn normální stavové podmínky											
		0,3 -1 MW				1- 5 MW				5 - 50 MW			
		SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	TZL	CO
Pevné palivo	Ref. O <sub>2</sub> 6%	-	<b>600</b>	100	400	-	<b>500</b>	50	500	1500	<b>500</b>	30	300
Kapalné pal.	Ref. O <sub>2</sub> 3%	-	<b>130</b>	-	80	-	<b>130</b>	50	80	1500	<b>130</b>	30	80
Zemní plyn a PB	Ref. O <sub>2</sub> 3%	-	<b>100</b>	-	50	-	<b>100</b>	-	50	-	<b>100</b>	-	50

**Tab. 1.3** Specifické emisní limity pro kotle a teplovzdušné přímotopné stacionární zdroje platné dle vyhlášky 415/2012 Sb. platné od 1. ledna 2018 [3]

Emise by měly být dle odborných odhadů fyzicky sníženy do roku 2020 oproti současnému stavu o 80% pro TZL, o 77% pro NO<sub>x</sub> a o 85% pro SO<sub>2</sub> [4].

Z uvedených čísel vyplývá, že proces postupného snižování emisí škodlivin není ještě zdaleka dovršen a bude nutno vynaložit finanční prostředky a velké úsilí v teorii, ve výzkumu a především v praxi.

Následující tab. 1.4 ukazuje zpoplatnění emisí NO<sub>x</sub> dle zákona č. 201 / 2012 Sb. O ochraně ovzduší ze dne 2. května 2012. Poplatky za emise přichází do Státního fondu životního prostředí [5].

<b>rok</b>	2013 až 2016	2017	2018	2019	2020	2021 a dále
<b>Kč / tunu NO<sub>x</sub></b>	1100	1700	2200	2800	3300	3900

*Tab. 1.4 Zpoplatnění emisí NO<sub>x</sub> [5]*

### 1.3 Celosvětová produkce NO<sub>x</sub>

Jednotlivé státy světa přistupují k otázce znečištění ovzduší velmi diferencovaně. Zvláště největší asijské státy jako Čína a Indie dosud odmítají následovat přísné americké a evropské normy. Mezinárodní institut pro aplikované systémové analýzy sídlící v Rakouském Laxenburgu, v září roku 2011 uveřejnil zprávu, která je výsledkem zkoumání globálních emisí hlavních znečišťujících látek [6].

V této zprávě je uveden i dlouhodobý výhled produkce NO<sub>x</sub> pro příštích 25 let. Z uvedených údajů vyplývá, že celosvětové množství emisí NO<sub>x</sub> se bude v příštích letech mírně snižovat. Je to ale zásluhou pouze zemí sdružených v Organizaci pro hospodářskou spolupráci a rozvoj (OECD). Kvalifikovaný odhad je uveden v tab. 1.5.

Země mimo tuto organizaci, z nichž hlavními producenty NO<sub>x</sub> jsou Čína a Indie se na tomto pozitivním vývoji prozatím neplánují podílet. Produkci NO<sub>x</sub> budou naopak zvyšovat, což může působit demotivačně pro ostatní státy, ale škodlivé emise jako TZL, NO<sub>x</sub> a SO<sub>2</sub> zůstávají obvykle na místě produkce a plně se zde projeví v podobě kyselých dešťů, toxického smogu a nemocného a nespokojeného obyvatelstva.

S výskytem toxického ozónu O<sub>3</sub>, jehož je NO<sub>x</sub> spolu s VOC jistým prekurzorem, je situace poněkud složitější. Ovzduší s obsahem NO<sub>x</sub> může být během noci odváto na velké vzdálenosti a ozon tam vznikne až v průběhu dne působením slunečního UV záření daleko od svého původního zdroje [6],[7].

	10 <sup>6</sup> tun NO <sub>x</sub> / rok							
rok	2005	2009	2010	2015	2020	2025	2030	2035
Země OECD	37,628	30,883	29,197	23,672	19,768	17,967	17,470	17,510
Země mimo OECD	46,673	51,090	52,195	53,685	55,144	57,903	62,921	68,898
Světová produkce	84,301	81,974	81,392	77,357	74,912	75,870	80,390	86,408

**Tab. 1.5** Odhad globální produkce NO<sub>x</sub> ve státech OECD a v ostatních státech světa [6]



## 2 Proces hoření a vznik emisí

Spalování je exotermní oxidačně-redukční chemická reakce paliva se vzdušným kyslíkem, při které se uvolňuje reakční teplo a spalínové plyny, až do vyčerpání paliva nebo vzdušného kyslíku.

Spalování je relativně složitý proces jak z termodynamického, tak i z kinetického hlediska. Na počátku spalování je endotermní zplynění paliva a jeho směšování se vzdušným kyslíkem. Potom následuje iniciace, což je lokální přehřátí směsi a dále následuje proces hoření provázený emisí tepla a spalin. Rozdílnost podmínek nutných pro hoření ilustruje tab. 2.1.

Palivo	Dolní mez hořlavosti obj. %	Stechiometrická směs $\lambda = 1$ obj. %	Horní mez hořlavosti obj. %	Teplota samovznícení °C
CO oxid uhelnatý	14	29,5	70	627
H <sub>2</sub> vodík	3,9	29,5	75 95 (pro čistý O <sub>2</sub> )	577
CH <sub>4</sub> zemní plyn	4,9	9,47	14 60 (pro čistý O <sub>2</sub> )	577 552 (pro čistý O <sub>2</sub> )
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> acetylen	2,5	7,75	80 95 (pro čistý O <sub>2</sub> )	327
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O ethanol	3,3	6,54	19	357
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> n-decane	0,80	1,34	5,4	207

**Tab. 2.1** Limity hořlavosti pro směsi paliva se vzduchem při 25°C a tlaku 100kPa [8]

Prvotní podmínkou pro kontinuální spalování je dosažení jistých koncentrací kyslíku, paliva a inertních složek v prostoru hoření viz tab. 2.1 [8].

Velmi důležitým faktorem při spalování je difuze reakčního tepla. Je-li reakční teplo intenzívně odváděno mimo prostor hoření, může se hoření i ideální stochiometrické směsi plynného paliva a vzduchu (nebo kyslíku) úplně zastavit. To má zásadní vliv na konstrukci hořáků i celých zařízení [9].

Dle typu paliva a podmínek spalování mohou se spalinami odcházet do ovzduší i pevné a kapalně částice (PM) nebo česky označené TZL - tuhé znečišťující látky, což je obvykle jemný popel, do formy aerosolu z kondenzované páry organických látek a malé částice sazí s obsahem stabilních volných radikálů. Dále to mohou být páry těžkých kovů jako např. Pb, Hg, Cd, As, nespálené heterocyklické nebo aromatické kondenzované uhlovodíky (VOC) a plynné sloučeniny prvků, které byly součástí paliva. Síra obsažená v uhlí ve formě pyritu přechází při spalování na SO<sub>2</sub>, sloučeniny dusíku uložené v palivu obvykle ve formě

heterocyklických sloučenin spalováním přecházejí na  $N_2$  a tzv. palivové  $NO_x$ . V případě přítomnosti chlóru ve spalovacím procesu mohou vznikat i velmi toxické dioxiny.

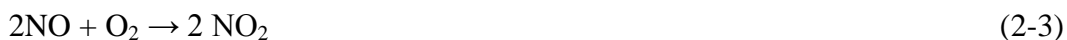
Je-li kyslíku nedostatek, probíhá spalování za nestechiometrických redukčních podmínek ( $\lambda < 1$ ) a vzniká vedle  $CO_2$  i toxický  $CO$  a mohou vznikat i saze, které se i takto průmyslově vyrábí [10].

Pokud je ke spalování např. zemního plynu použito čistého kyslíku a spaluje se za stechiometrických podmínek ( $\lambda = 1$ ), vzniká pouze oxid uhličitý a vodní pára, jak ukazuje rovnice (2-1).



Tato technologie, která se začíná prosazovat, vylučuje vznik  $NO_x$  i ostatních škodlivých látek. Teplota plamene je vyšší, spaliny jsou vlhké a jejich objem je výrazně nižší, a to právě o balastní dusík ze vzduchu. Ekonomika tohoto procesu závisí na dostupnosti a ceně čistého kyslíku, který se obvykle na místě spotřeby získává ze vzduchu s využitím selektivní adsorpce na molekulových sítích, nejčastěji na bázi zeolitů.

Při oxidačním spalování v přebytku vzduchu ( $\lambda > 1$ ) a dostatečné teplotě jsou vytvořeny podmínky pro vznik  $NO_x$  dle následujících reakcí:



Tyto dvě reakce (2-2) a (2-3) probíhají při spalování uhlí, zemního plynu, kapalných paliv, ve spalovacích motorech, při spalování komunálního odpadu i biomasy a také při hoření elektrického oblouku a při explozi výbušnin.

Z celého výčtu vedlejších škodlivých produktů spalování je patrné, že při vzrůstající poptávce po energiích a mobilitě se stává využívání fosilních i alternativních paliv spolu s pohonnými hmotami velikou zátěží pro životní prostředí i pro zdraví obyvatelstva [11].

## 2.1 Vznik $NO_x$

$NO_x$  jsou nežádoucím vedlejším produktem většiny spalovacích procesů. Symbol  $NO_x$  reprezentuje především oxid dusnatý ( $NO$ ) cca 90 - 95% a oxid dusičitý ( $NO_2$ ) obvykle 5 - 10% a dále ve výrazně menším množství oxid dusnatý ( $N_2O$ ), oxid dusitý ( $N_2O_3$ ), dimer oxidu dusičitého ( $N_2O_4$ ) a oxid dusičný ( $N_2O_5$ ).

Hlavními faktory tvorby  $NO_x$  jsou [12]:

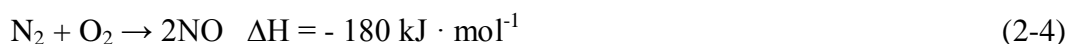
- obsah dusíku v palivu

- teplota plamene
- přebytek vzduchu při hoření
- doba setrvání plynu na vysoké teplotě v plameni

Známé jsou tři mechanismy vzniku NO<sub>x</sub> - termické, palivové a rychlé (promptní). Podíl těchto mechanismů na vzniku NO<sub>x</sub> obvykle závisí na typu paliva a podmínkách při jeho spalování [11].

### Termické NO<sub>x</sub>

Termické NO<sub>x</sub> vznikají při vysokých spalovacích teplotách okolo 1300°C a více. Oba plyny dusík a kyslík musí na této teplotě společně setrvat relativně delší dobu tj. několik vteřin a ke spalování musí být použito přebytku kyslíku. Potom probíhá endotermická reakce (2-4) [16].



Jak popisuje rozšířený Zeldovičův mechanismus, značná část molekul kyslíku je při takto vysoké teplotě disociována na atomy a vznik NO probíhá dle následujících dílčích reakcí [13]:



Při přebytku kyslíku převládají reakce (2-5) a (2-6), při přebytku paliva převládá reakce (2-7).

Syntéza NO je zahájena reakcí molekulárního dusíku s disociovaným atomárním kyslíkem a tato nejpomalejší reakce (2-5) s vysokou aktivační energií 314 KJ/mol určuje rychlost celého procesu. Reakce (2-6) naopak probíhá velmi rychle, ale je závislá na atomárním dusíku z reakce (2-5).

Podle Zeldoviče lze obsah termických NO<sub>x</sub> ve spalinách při přebytku kyslíku a při dosažení rovnováhy vyjádřit vztahem [15]:

$$\text{NO}_x = 4,26 \cdot e^{-10739T} \cdot \sqrt{N_2} \cdot \sqrt{O_2} \quad (2-8)$$

NO<sub>x</sub> [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] nebo [ mol/mol] ..... koncentrace NO<sub>x</sub> ve spalinách

T [°K] ..... teplota plamene

N<sub>2</sub> [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] nebo [ mol/mol] ..... obsah dusíku ve spalinách

O<sub>2</sub> [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] nebo [ mol/mol] ..... obsah kyslíku ve spalinách

Tvorba termických NO<sub>x</sub> vzrůstá s druhou mocninou tlaku při spalování, což se projevuje především vysokým obsahem NO<sub>x</sub> ve výfukových plynech vznětových motorů [14],[15].

### Palivové NO<sub>x</sub>

Palivové (nízkoteplotní) NO<sub>x</sub> vznikají při hoření reakcí v palivu vázaného dusíku, nejčastěji ve formě derivátů heterocyklů (pyridin, pyrazin, pyrol), s kyslíkem. Hlavním meziproduktem bývá plynný kyanovodík (HCN) a amoniak (NH<sub>3</sub>), které v přítomnosti kyslíku vytváří NO<sub>x</sub>. Reakce probíhají přes celou řadu meziproduktů. Palivové NO<sub>x</sub> vznikají v největší míře při spalování uhlí, biomasy a komunálního odpadu. Platí i zde, že množství palivových NO<sub>x</sub> je přímo úměrné nadbytku kyslíku, kterého je při spalování použito. K výraznému omezení tvorby palivových NO<sub>x</sub> může přispět redukční spalování s přechodem do oxidačního spalování - tzv. rich-lean combustion [12],[14].

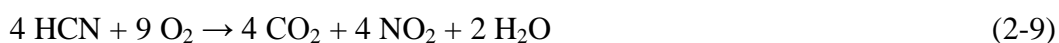
Následující tab. 2.2 udává obvyklé hodnoty obsahu dusíku vázaného v jednotlivých typech paliva.

Druh paliva	Dusík vázaný v palivu [ % hmot.]
Uhlí	0,5 - 2
Zemní plyn	< 0,1
Topný olej	< 1,0
Rašelina	1,5 - 2,5
Biomasa	< 0,5

*Tab. 2.2 Dusík vázaný v různých typech paliva [11]*

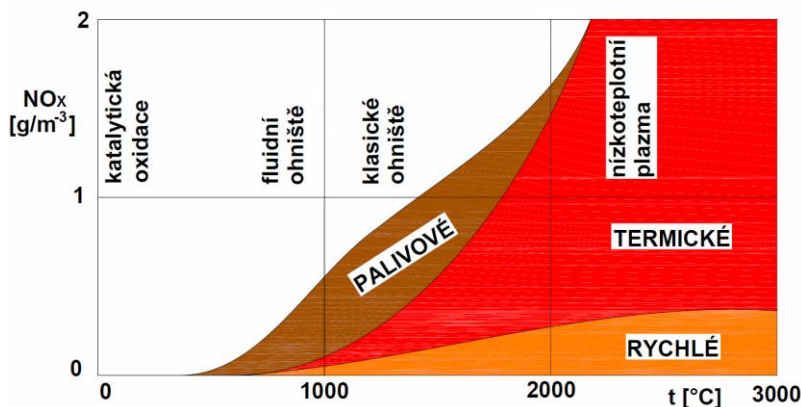
### Rychlé NO<sub>x</sub>

Rychlé (promptní) NO<sub>x</sub> vznikají při spalování uhlovodíků na okraji plamene. Meziproduktem reakce dusíku s palivovým uhlovodíkem je opět HCN, který s přebytkem kyslíku reaguje velmi rychle v desítkách milisekund dle následující rovnice:



Tento proces je charakteristický malou závislostí na teplotě, ale velkou závislostí na přebytku vzduchu. V praxi je ale množství NO<sub>x</sub> vzniklé tímto dějem velice malé [14],[17].

Tyto tři výše popsané mechanismy se podílejí na celkové produkci NO<sub>x</sub> různou měrou dle teplotních podmínek při spalování, jak to ukazuje následující obr. 2.1. Při vysokých teplotách převládá masivní tvorba NO<sub>x</sub> právě termickým mechanismem.



**Obr. 2.1** Tvorba NO<sub>x</sub> v závislosti na teplotě [16]

Při ochlazení spalin v kouřovodech a komínech nastává i částečná oxidace NO na NO<sub>2</sub> vzdušným kyslíkem dle reakce:



Oxid dusičitý NO<sub>2</sub> v menší míře vzniká také při teplotách pod 730°C reakcí NO s hydroperoxidovými radikály H-O-O· podle reakce (2-11) za oxidačních podmínek [17].



Při spalování tuhých paliv vznikají těmito mechanismy 1 - 10% NO<sub>2</sub> z celkového objemu NO<sub>x</sub> a při spalování kapalných paliv vzniká 1 - 5% NO<sub>2</sub> z celkového objemu NO<sub>x</sub> [14],[17].

Pro názornou představu a porovnání produkce NO<sub>x</sub> z různých druhů paliv, jsou v tab. 2.3 uvedeny hodnoty vzniklých NO<sub>x</sub> [mg/Nm<sup>3</sup>] pro neupravené spaliny [18].

Palivo	NO <sub>x</sub> ve spalinách [mg/Nm <sup>3</sup> ]
Těžký olej	800
Lehký olej	400
Zemní plyn	250
Dřevo	500
Komunální odpad	200 – 4000
Nafta ( spalovaná motorem )	2000 – 4000
Zemní plyn ( spalovaný motorem )	800

**Tab. 2.3** Typický obsah NO<sub>x</sub> v neupravených spalinách [18]

## 2.2 Vlastnosti jednotlivých plynů NO<sub>x</sub>

Následující kapitola stručně popisuje vlastnosti jednotlivých oxidů dusíku, které se souhrnně označují jako NO<sub>x</sub>.

### Oxid dusnatý (NO)

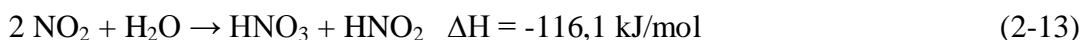
Bezbarvý plyn bez zápachu. Velmi málo rozpustný ve vodě. Vyrábí se oxidací amoniaku na Pt katalyzátoru a je to výchozí komponenta pro výrobu kyseliny dusičné HNO<sub>3</sub>. Delší expozice i malých dávek může vyvolat plicní edém [19].

### Oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>)

Hnědý plyn, ve vyšších koncentracích má typický ostrý zápach podobný chlóru. Je vysoce toxický a žíravý. Působí dráždivě až žíravě na oči, respirační systém a dráždí pokožku [20]. Vzniká následující exotermní reakcí:



NO<sub>2</sub> je dobře rozpustný ve vodě dle následující exotermní reakce:



### Oxid dusný (N<sub>2</sub>O)

Někdy také nazýván jako rajský plyn. Je to bezbarvý plyn s lehce nasládlou vůní. Je silným oxidantem. Při nadýchání působí narkoticky a při vysokých koncentracích působí dusivě a může způsobit ztrátu vědomí [21].

### Oxid dusitý (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

V plynném skupenství je nestabilní. Vře při 3°C a při tom se rozkládá na NO a NO<sub>2</sub>. V kapalném stavu je tmavomodrý, vysoce toxický a oxidační. Jeho zápach je mírně dráždivý [22].

### Dimer oxidu dusičitého (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

Dimer oxidu dusičitého vzniká exotermní reakcí za nízkých teplot z oxidu dusičitého dle následující reakce:



Zahřáním na vyšší teplotu se dimer rozpadá na oxid dusičitý. Dimer N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> má stejné vlastnosti jako NO<sub>2</sub> [23].

### **Oxid dusičný (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

Za normálních podmínek bezbarvá krystalická látka, která sublimuje při teplotě 30°C. Snadno hydratuje na kyselinu dusičnou. Je velice reaktivní a jeho výpary jsou dráždivé [22].

Hustota NO<sub>x</sub> je cca  $\rho_{\text{NO}_x} = 1,4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  za normálních podmínek, je mírně vyšší, než hustota vzduchu  $\rho_{\text{vzd}} = 1,29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  za normálních podmínek [14].

#### **2.2.1 Dopad NO<sub>x</sub> na životní prostředí**

NO<sub>x</sub> v nízkých koncentracích podporuje růst rostlin, protože vnáší do půdy dusík ve formě dusičnanů. Problém s dusičnany NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nastává u rostlin, které mají minimální potřebu dusíkatých látek. Velmi závažné problémy způsobují dusičnany fytoplanktonu v jezerech a mořích, kde přednostně vyrůstají hnědé a červené toxické řasy a hynou ostatní druhy živočichů [7].

Dusičnany se v půdě za anaerobních podmínek redukují na dusitany NO<sub>2</sub><sup>-</sup> a ty pro některé rostliny působí jako metabolické jedy. Nejvíce jsou ohroženy horské jehličnaté lesy a suchomilné rostliny.

Vysoké koncentrace NO<sub>x</sub> naopak tolerují např. lužní lesy a rostliny s vysokými nároky na dusík. NO<sub>x</sub> jsou pro vegetaci nebezpečné hlavně ve městech s intenzivní dopravou a průmyslovou činností. Ve volné přírodě je jejich koncentrace obvykle velmi nízká vlivem přeměny NO na NO<sub>2</sub> a vlivem vazby na vlhkost a vodní srážky.

V této souvislosti je nutno dodat, že oxid dusnatý vzniká i v přírodě tzv. denitrifikací působením především heterotrofních bakterií z dusičnanů přes dusitany podle následujícího schématu: NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup> → NO → N<sub>2</sub>O → N<sub>2</sub>.

Podmínkou pro tyto reakce ale musí být anaerobní prostředí panující v některých půdách a sedimentech, ve vodních nádržích a v mořích. Jako původce kyselých dešťů se ale NO<sub>x</sub> řadí až za SO<sub>2</sub>, který je v tomto účinku dominantní [24].

#### **2.2.2 Dopad NO<sub>x</sub> na zdraví populace**

Zvýšená koncentrace NO<sub>x</sub> dráždí sliznice dýchacího traktu. Dlouhodobá expozice vede k onemocnění dýchacích cest, které se může projevit zvýšeným výskytem astmatických záchvatů. Pro úplnost lze uvést, že se oxid dusnatý podílí v lidském těle na celé řadě životně důležitých procesů a použití glycerol trinitrátu (nitroglycerinu) jako donoru NO při léčbě Angíny pectoris je všeobecně známé. NO se váže na krevní barvivo za vzniku met-hemoglobinu, který blokuje přenos kyslíku krví podobně, jak vzniká karboxy-hemoglobin při vdechování toxického oxidu uhelnatého CO.

S výskytem NO<sub>x</sub> v ovzduší je svázán i výskyt ozónu (O<sub>3</sub>). Ten vzniká působením ultrafialového záření na troposféru znečištěnou NO<sub>x</sub> a současně obsahující i těkavé organické látky (VOC) a označuje se jako fotochemický smog. Ozon se projevuje řadou zdravotních obtíží horních cest dýchacích hlavně u dětí, jinak nemocných osob a seniorů se sníženou obranyschopností. O<sub>3</sub> je velmi silné oxidační činidlo schopné generovat značně reaktivní volné radikály, které mohou reagovat v živých organismech i v lidském těle a působit zde závažné a nevratné poškození buněk [14],[25],[26].

Výskyt ozonu v atmosféře a jeho negativní vliv na zdraví obyvatelstva byl v minulosti nejvýznamnějším argumentem pro legislativně stanovená omezování emisí NO<sub>x</sub> [24].



### 3 Technologické možnosti snižování obsahu NO<sub>x</sub> ve spalinách

Volba vhodné techniky pro snižování obsahu NO<sub>x</sub> ve spalinách je závislá na konkrétním použitém palivu, účelu jeho spalování a na konstrukci spalovacího zařízení. Vždy se jedná o komplex opatření na cestě od přípravy paliva až po výstup spalin do komína. Rozdílné možnosti jsou u starých zařízení, které se úpravami adaptují na nové limity a nebo jsou spalovací zařízení realizována dle nejlépe ověřených současných technologií často označované jako BAT (Best Available Technology). Zásadní podmínkou ale je dosažení současných a pokud možno i budoucích podlimitních emisních hodnot. Nutno připomenout, že instalace techniky ke snižování obsahu NO<sub>x</sub> ve spalinách vyžaduje značné investiční a provozní náklady včetně poplatků za zbytkové vypuštěné emise. To vše ale zaplatí koncový uživatel v ceně dodané energie. Nedodržení zákonem stanovených limitů ale znamená ukončení provozu spalovacího zařízení se všemi důsledky i pro jeho majitele.

#### 3.1 Primární opatření

Primární opatření upravují proces spalování tak, aby při něm vzniklo cíleně co nejméně NO<sub>x</sub>. Provozovatele spalovacích zařízení se pro snížení NO<sub>x</sub> snaží maximálně využít primárních opatření, aby provozní náklady spojené se sekundárními opatřeními byly co nejnižší. Následující odstavce zmiňují jednotlivá primární opatření [11],[27].

##### Nízký přebytek vzduchu

Nízkého přebytku spalovacího vzduchu lze jednoduše dosáhnout za použití dokonalé regulace u starých i nově budovaných kotlů a nevyžaduje velké investice a náklady na dodatečné energie. Snížení množství spalovacího vzduchu vede ke snížení tvorby NO<sub>x</sub>. Tato úprava dokáže snížit obsah NO<sub>x</sub> ve spalinách o 10 až 44 %. Současně s tím ale může vzrůst obsah nespáleného zbytku uhlí v popelu s možností dodatečného prohořívání ve výsypkách popele, zanášení stěn s vodním potrubím a zvýšenou možností koroze celého kotle. Při použití této metody je nutné mít zpětnou vazbu o obsahu CO ve spalinách [11],[27].

##### Odstupňované dávkování vzduchu

Při použití této metody je spalovací prostor rozdělen do dvou zón. Ve spodní redukční zóně se palivo spaluje v nedostatku vzduchu a je tak zamezeno vzniku NO<sub>x</sub>. Následně spaliny přecházejí do horní nízkoteplotní oxidační zóny, do které je přiveden chybějící vzduch. Dochází zde k spalování zbytkového nespáleného paliva při relativně nízké teplotě. To vede k omezení tvorby NO<sub>x</sub> ve spalinách. Účinnost tohoto opatření se pohybuje v rozmezí 10 až 70%. Toto opatření se používá společně s nízkoemisními hořáky. Správná funkce sekundární zóny je rozhodující pro minimalizaci obsahu CO ve spalinách [11],[27].

### Recirkulace spalin

Recirkulací spalin se do nízkoemisních hořáků přivede větší objem inertních spalinových plynů, což vede ke snížení teploty plamene a současně ke snížení tvorby jak palivových tak i termických NOx. Do kotle se vrací přibližně 30% spalin které jsou přimísены do spalovacího vzduchu. Účinnost tohoto opatření bývá 20 až 50% [11],[27].

### Omezený ohřev vzduchu

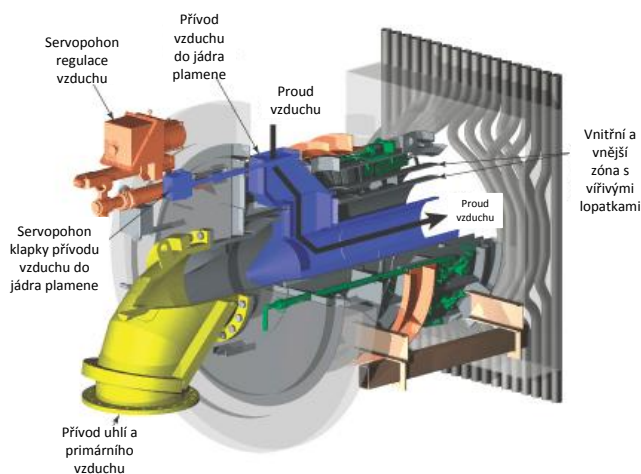
U kotlů pro výrobu vysokotlaké páry se pro dosažení maximální účinnosti přeměny tepelné energie na mechanickou a posléze na elektrickou využívá předeřev spalovacího vzduchu. To vede k vysokým teplotám při spalování a k masivní tvorbě NOx. Snížení teploty spalovacího vzduchu vede ke snížení teploty plamene a tím i obsahu NOx ve spalinách, ale současně snižuje i účinnost přeměny tepelné energie na elektrickou energii v parních turbínách, protože získaná pára je v důsledku těchto opatření méně přehřátá. Tato metoda je vhodná pro spalování plyných a kapalných paliv, ale není vhodná pro spalování uhlí. Účinnost této metody bývá 20 až 30% [11],[27].

### Odstupňované dávkování paliva

Odstupňované dávkování paliva se realizuje ve třech zónách. V první nejnižší zóně probíhá oxidační spalování s cca 85% paliva za vzniku NOx. V druhé zóně je přidáno zbývajících 15% paliva a je vytvořena redukční atmosféra a unášený NOx je konvertován na N<sub>2</sub>. Do třetí dohořivací zóny je přiveden přebytek vzduchu potřebný k dokonalému spálení zbytku paliva. Dohoření zde probíhá při nízké teplotě a tvorba NOx je omezená. Účinnost této metody bývá obvykle 50 až 60% [11],[27].

### Nízkoemisní hořáky

Nízkoemisní hořáky viz obr. 3.1 využívají principů odstupňovaného přívodu vzduchu, recirkulace spalin a postupného nástřiku paliva. Tyto hořáky se neustále vyvíjejí a zdokonalují [11].



Obr. 3.1 Nízkoemisní hořák [28]

Primrn opatření jsou vhodn při spalování mn vyhřevnch typů paliv. Při spalování např. černho uhl, kdy je v kotli dosahovno vyšších teplot i vyšší energetick uinnosti, obvykl primrn opatření nepostaují a proto je nutno pouit i sekundrn opatření. Hlavn vhodou při zavedení primrnch opatření je trval redukce NO<sub>x</sub>, nzk provozn nklady a prostorov nenronost v technologii. Vyuit primrnch opatření mže ale vst i k nedokonalmu spalování a k nadmrnmu obsahu uhlku v popelu. Obsah uhlku v popelu nad 5% je nepřijateln pro jeho další vyuit např. ve stavebnictv. Zřejm je i snžení uinnosti přemny tepeln energie paliva na přehřtou vodn pru. Mezi nevhody primrnch opatření lze zařadit i pomrn vysok investicn nklady a v nkterch přpadech i nžší uinnost pohybujc se v rozmez 10 a 70% [11],[27].

### 3.1.1 Vliv roštů na tvorbu NO<sub>x</sub>

Pokud není v kotli rozemlet uhl spalovno se vzduchem za pomoci hořků obr. 3.1, je ke spalování vyuívno pohyblivch roštů nebo je vyuívno spalování na fluidnm loi. Oba posledn jmenovan postupy spalování se liší svoj konstrukc, finann nronost stavby a provozu, ale i vlivem na tvorbu NO<sub>x</sub>. Pouit pohyblivho roštu nebo fluidnho lože spad prakticky do primrnch opatření redukce NO<sub>x</sub>.

Při vyuit mechanickho pohyblivho roštu je spalovn uhl dvkovno na horn část roštu a je plynule unšeno do topeništ. Nklady spojen s drcenm uhl a s jeho třdnm se u pohyblivch roštů nevyskytují. Převzn vtšina nespalitelnch zbytků z uhl zstv na roštu a z toho dvodu spaliny neobsahují velk množství částic popela. Teploty při tomto způsobu spalování se pohybují nad 1000°C a tvorba NO<sub>x</sub> je vraznjší, ne je tomu u spalování uhl na fluidnm loi.

Při spalování na fluidnm loi dochz ke vzosu spalovnho materilu v dsledku intenzivnho vhnn spalovacho vzduchu pod rošt s palivem. Tento systm vyaduje stejnmrnou zrnitost paliva a obsah popela ve spalinch je podstatn vtší, ne u pohyblivho roštu. Fluidnho lože je tak konstrukcn nronjší, co se projeví i na jeho cen. Vhodou fluidnho lože je ale dokonal splen paliva, vyšší uinnost spalování a převšnm nžší teplota v topeništi ( 850 a 950°C) co m za nsledek i nžší emise NO<sub>x</sub> [11].

## 3.2 Sekundrn opatření

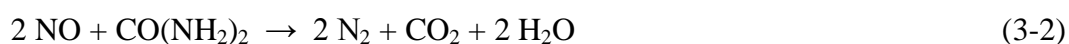
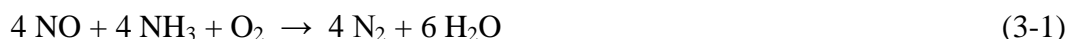
Při vyuit sekundrnch opatření se obsah jž vzniklch NO<sub>x</sub> ve spalinch sniuje chemickmi a fyzikln chemickmi procesy. Řad se mezi n selektivn nekatalytick redukce (SNCR), selektivn katalytick redukce (SCR) a mn často vyuívn kombinovan procesy. Mezi sekundrn opatření se řad i katalytick filtrace na ltkovch a keramickch

filtrech. Pro dosažení předepsaných emisních limitů NO<sub>x</sub> je často nezbytné využít pro dané spalovací zařízení primární i sekundární opatření současně [11],[27].

### 3.2.1 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Princip selektivní nekatalytická redukce je založen na chemické reakci NO<sub>x</sub> s redukčním činidlem, kterým je obvykle močovina, nebo amoniak ještě v prostoru kotle.

Následující rovnice (3-1) popisují reakci NO s amoniakem a rovnice (3-2) reakci NO s močovinou:

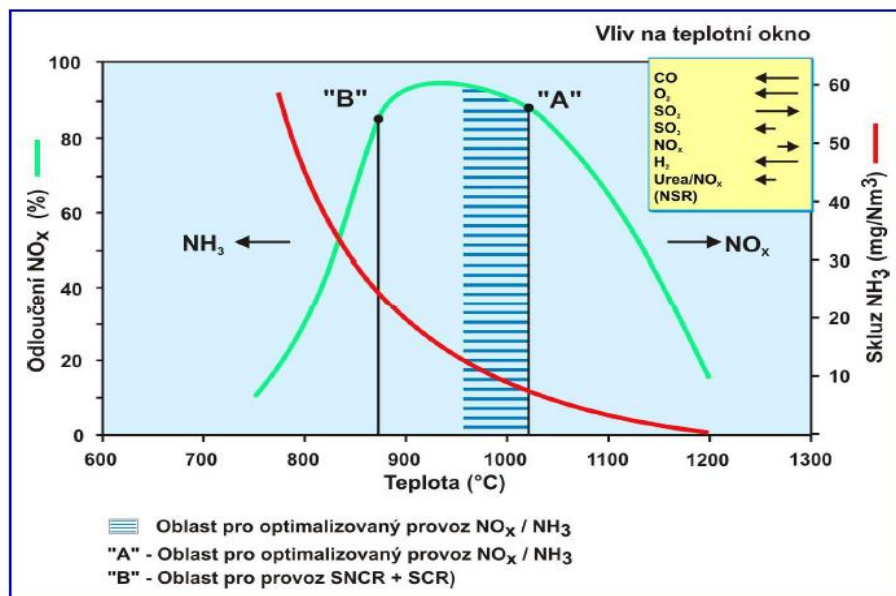


Pro dosažení maximální účinnosti SNCR je nezbytné vnášet amoniak nebo močovinu v optimálním množství do spalin v horní části spalovací komory. SNCR snižuje množství NO<sub>x</sub> obvykle z hodnot 600 - 400 mg/Nm<sup>3</sup> na hodnotu 200 - 150 mg/Nm<sup>3</sup> při skluzu amoniaku menším než 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Je-li nutné touto metodou dosáhnout ještě nižších hodnot obsahu NO<sub>x</sub> ve spalinách, dosahuje se toho většinou za cenu vyššího skluzu amoniaku např. méně než 20 mg/Nm<sup>3</sup> [30].

Teplotní rozmezí pro SNCR je cca od 850 do 1100°C. Optimální rozmezí teplot pro konkrétní proces je označováno jako tzv. teplotní okno (TO) znázorněné na obr. 3.2. Při použití amoniaku jako redukčního činidla je teplotní okno posunuto k nižším teplotám od 850 do 1000°C a pokud je použita močovina je TO v rozmezí 950 až 1100°C. Při nižších teplotách je účinnost redukce NO<sub>x</sub> nízká a ve spalinách odchází nezreagovaný amoniak označovaný jako ammonia slip - amoniakový skluz, který je na obr. 3.2 znázorněn červenou křivkou. Únik amoniaku s kouřovými plyny je nežádoucí jak z emisních, tak i ekonomických důvodů. V případě nástřiku amoniaku do spalin o příliš vysoké teplotě dochází k nežádoucí chemické reakci, kdy amoniak reaguje s molekulárním kyslíkem za vzniku dalších NO<sub>x</sub> či molekulárního dusíku a vodní páry dle následujících rovnic (3-3) a (3-4) [11],[29],[30]:

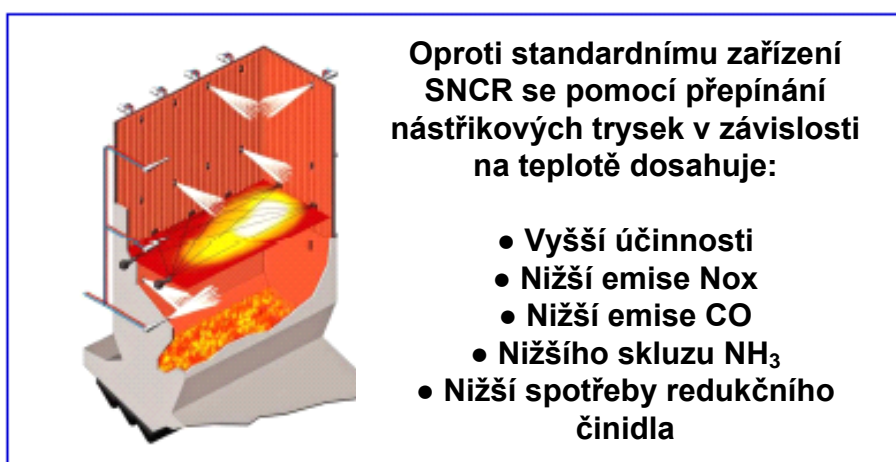


Následující obr. 3.2 ukazuje mimo jiné i teplotní okno, což je rozmezí teplot ve kterém je nutné injektovat redukční činidlo, aby bylo dosaženo požadované účinnosti.



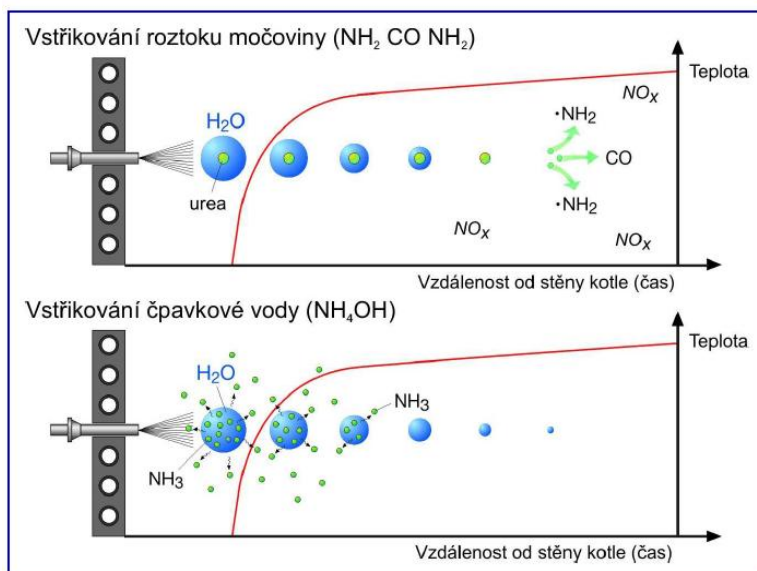
Obr 3.2 Teplotní okno optimální redukce NO<sub>x</sub> [30]

Optimální dávkování amoniaku je dáno reakcí (3-1), ovšem tento molární stechiometrický poměr  $\text{NH}_3 / \text{NO}_x = 1$  platí pouze v případě ideálního promísení amoniaku se spalinami, což v praxi není možné v prostoru kotle zcela dosáhnout. Proto se musí použít přebytek redukčního činidla, nejčastěji v rozmezí  $\text{NH}_3 / \text{NO}_x = 1,5$  až  $2,5$ . Z důvodů úspory redukčního činidla a zlepšení ekonomiky provozu je nutno technicky zajistit co nejdokonalejší dávkování amoniaku do celého průřezu proudu spalin a to ještě za optimálních teplot. Tento problém se řeší pomocí kombinace nástřikových jehel a trysek v různých úrovních výstupu spalin, jak ukazuje obr. 3.3. Základem úspěchu je spolehlivý monitoring teplotního pole v celém spalovacím prostoru. Od tohoto údaje je následně odvozené automaticky řízené dávkování redukčního činidla - čpavku nebo močoviny [11],[29],[30].



Obr. 3.3 Řez pecní komorou znázorňuje víceúrovňový nástřik redukčního činidla [30]

Následující obr. 3.4 znázorňuje rozdíl mezi použitím roztoku močoviny a čpavkové vody. V případě použití čpavkové vody dochází po odpaření vody k okamžitému uvolnění amoniaku a k reakci s  $\text{NO}_x$  v bezprostřední blízkosti trysek. V případě močoviny dochází k reakci s  $\text{NO}_x$  až po odpaření vodního obalu, tedy s jistým zpožděním. To umožní proniknutí močoviny hlouběji do prostoru kotle.



**Obr. 3.4** Nástřik redukčního činidla do prostoru pece [30]

Celková účinnost redukce  $\text{NO}_x$  při SNCR se pohybuje v rozmezí 40 - 75% a závisí především na optimalizaci procesu. V běžné praxi se ale účinnost pohybuje okolo 50%.

Aby byla zachována účinnost procesu i za proměnných provozních podmínek, je nutné dokonale monitorovat teplotní profil odcházejících spalin. S výhodou se k měření využívají nové metody akustického měření teploty.

Velkou předností SNCR jsou výrazně nižší investiční náklady na technologii a následně i na její provoz ve srovnání se SCR. Nástřik amoniaku nebo roztoku močoviny musí být automaticky řízen v závislosti na výkonu kotle, teplotních poměrech v něm a také podle obsahu  $\text{NO}_x$  a  $\text{NH}_3$  ve vystupujících spalinách. Úspěšnost SNCR lze modelovat vhodnými programy a tuto službu nabízí řada firem [11],[29],[30].

### 3.2.2 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Selektivní katalytická redukce je velmi účinným procesem pro snižování obsahu  $\text{NO}_x$  ve spalinách. Vzhledem k její vysoké účinnosti (až 95%) je tato heterogenní katalytická redukce  $\text{NO}_x$  amoniakem využívána tam, kde nelze dosáhnout stanovených limitů  $\text{NO}_x$  primárními opatřeními ani s použitím selektivní nekatalytické redukce.

SCR našla uplatnění v energetice při spalování vysoce výhřevných paliv jako je černé uhlí, zemní plyn a naopak i při spalování přírodních a odpadních látek bohatých na chemicky vázaný dusík.

SCR se také významnou měrou podílí a bude podílet na snižování emisí NO<sub>x</sub> ze vznětových Dieselových motorů. V této oblasti existuje mnoho důmyslných variant filtrů a katalyzátorů realizovaných na trase výfukových plynů, ale tato tematika není předmětem této práce i když je velmi zajímavá a inspirující.

SCR probíhá při výrazně nižších teplotách (170 - 510°C), ve srovnání se SNCR (950 - 1050°C) a jako redukční činidlo je opět používán plynný amoniak NH<sub>3</sub>, vodný 25% roztok amoniaku ve vodě NH<sub>4</sub>OH a nebo vodný roztok močoviny CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Tato redukční činidla jsou nastříkována do proudu spalin a po průchodu statickým směřovačem v stupují do průtočného reaktoru s několika vrstvami katalyzátoru.

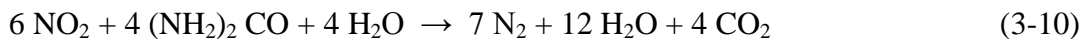
Katalyzátory obecně přispívají k rychlému průběhu reakce tak, že snižují aktivační energii chemických reakcí, které potom probíhají dostatečně rychle i při výrazně nižších teplotách. Katalyzátor vstupuje do chemické reakce, adsorbuje na svůj povrch příslušné molekuly plynů a váže je na sebe fyzikální i chemickou vazbou, deformuje chemické vazby v molekule reaktantů a vytváří přechodné nestabilní intermediáty, které v průběhu nebo na konci katalytického cyklu uvolňují požadovaný produkt. Katalyzátor se za ideálních podmínek nespotebovává a jeho funkce je ohrožena jenom katalytickými jedy, které s ním reagují za tvorby stabilních katalyticky neaktivních sloučenin. Pro plynné reaktanty musí mít pevný katalyzátor co největší vnitřní plochu.

Katalytické redukce plynného oxidu dusnatého NO a dusičitého NO<sub>2</sub> působením amoniaku NH<sub>3</sub> probíhají buď v přítomnosti kyslíku velmi rychle dle rovnic (3-5) a (3-7) nebo naopak v jeho nepřítomnosti velmi pomalu dle rovnic (3-6) a (3-8).



Pro každý typ katalyzátoru lze stanovit optimální koncentraci O<sub>2</sub> ve spalinách, při niž je SCR nejúčinnější. Např. pro katalyzátory typu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> to bývá v rozmezí 6 - 10% O<sub>2</sub> ve spalinách. Obsah kyslíku ve spalinách zvyšuje rychlost a účinnost SCR na úkor spotřeby amoniaku viz rovnice (3-5) a (3-7). Pokud není kyslík přítomen ve spalinách, SCR probíhá pomaleji, ale lépe je při tom využít dávkovaný amoniak viz rovnice (3-6) a (3-8) [31].

Pokud je použito jako redukčního činidla vodného roztoku močoviny, platí podobné chemické reakce (3-9) a (3-10).



Použití vodného roztoků močoviny jako redukčního činidla se v posledních letech výrazně zvyšuje s tím, jak narůstá důraz provozovatelů spalovacích zařízení na bezpečnost práce ve vztahu k zaměstnancům i k okolí. Roztoky močoviny nemají žádné nebezpečné vlastnosti jak při skladování, tak při aplikaci. Použití je zvláště vhodné pro spalovací zařízení do 50MW tepelného výkonu. Nevýhodou může být pouze vyšší cena močoviny, případně její dostupnost na trhu.

Naproti tomu je amoniak hořlavý plyn, který se může skladovat jako 25% vodný roztok anebo jako zkapalněný plyn při tlaku 1,7 MPa při 20°C. Veškeré skladování, manipulace a aplikace se musí provádět velmi pečlivě, aby se předešlo jakémukoliv úniku do pracovního prostředí. Je zde i vysoké riziko koroze ocelových nádob a potrubí, které vyžadují pravidelné monitorování neporušenosti. Při dodávkách zkapalněného amoniaku je velmi důležité kontrolovat i stopová množství vodíku a kyslíku v tomto plynu [11],[27].

### 3.2.2.1 Katalyzátory

Následující podkapitola se zabývá dvěma nejčastějšími typy katalyzátorů pro SCR, principem jejich funkce, výrobou a instalací do procesu SCR.

#### Katalyzátor $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$

Selektivní katalytická redukce  $\text{NO}_x$  amoniakem  $\text{NH}_3$  využívající vzácný kov Pt jako katalyzátor byla patentována již v roce 1957 (U.S. Engelhard Corporation). K širokému využití ale nedošlo, protože za uvedených podmínek vznikal explozivní dusičnan amonný  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Teprve v pozdějších letech, v důsledku zavedení přísných limitů pro  $\text{NO}_x$ , byl v Japonsku vyvinut katalyzátor na bázi  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ , který je i v současnosti nejrozšířenějším typem. V Evropě se SCR nejvíce prosadila v Německu a to opět v důsledku přísných emisních limitů.

Katalyzátory na bázi oxidu titaničitého jsou nejrozšířenější pro svou vysokou účinnost a odolnost proti působení  $\text{SO}_2$ .  $\text{TiO}_2$ , který tvoří cca 95% hmoty katalyzátoru, působí nejenom jako substrát, ale podílí se i na aktivitě hlavní aktivní složky - oxidu vanadičném  $\text{V}_2\text{O}_5$ , kterého je obvykle okolo 2,5%. Tento oxid urychluje redukci  $\text{NO}_x$ , ale také oxidaci obvykle přítomného  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$ , což je velmi nežádoucí jev.  $\text{SO}_3$  vytváří s kondenzující vlhkostí kyselinu sírovou, která silně koroduje spalinové cesty. Příkladově oxidu wolframového  $\text{WO}_3$  do katalyzátoru ale tuto oxidaci omezuje pod 1%.



Dalšími složkami SCR katalyzátoru bývají i oxidy Mo, Fe, Cr, Co a Mn. Jsou to tzv. přechodné kovy, které vykazují vysokou variabilitu oxidačního čísla, mohou tvořit komplexní sloučeniny a jsou tak častou složkou nejrůznějších katalyzátorů. Optimální provozní teploty katalyzátorů  $V_2O_5/TiO_2$  jsou obvykle v rozsahu 250 - 450°C [35].

Katalyzátory pro SCR na bázi  $V_2O_5/TiO_2$  jsou velmi účinné, ale také velmi drahé. V průběhu provozu se zanáší prachem a částečně i dezaktivují. Jsou citlivé i na otravu katalyzátoru. S nižší aktivitou nastupuje i vyšší spotřeba  $NH_3$  a následně skluz přebytečného amoniaku do komína. Tyto katalyzátory ale lze několikanásobně úspěšně regenerovat a znovu použít [35].

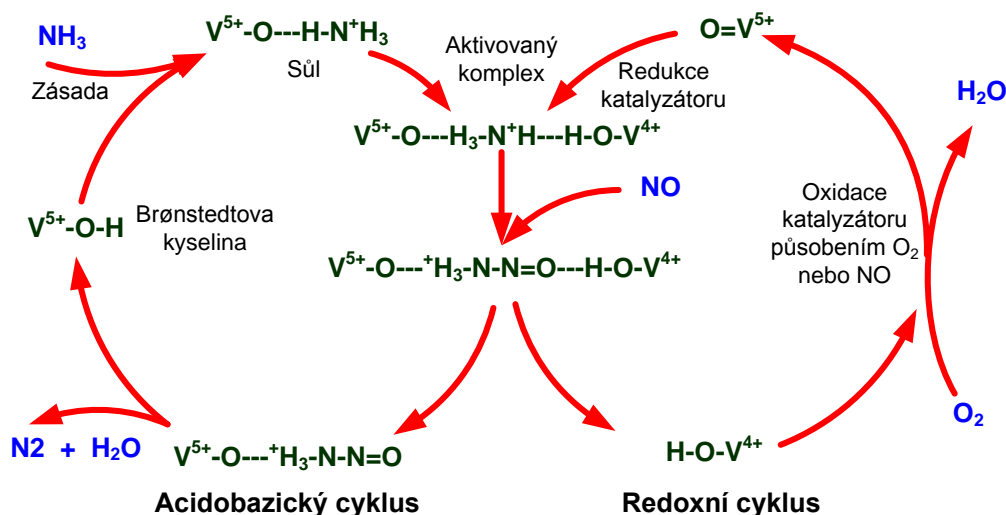
### **Zeolity**

Zvláštní skupinu katalyzátorů pro SCR tvoří syntetické zeolity. V přírodě tyto látky vznikly dlouhodobým působením vody na vulkanický popel a tufové lávy. Ve formě puzolánů byly zeolity využívány pro stavební účely již v dobách římské říše. Jejich specifické fyzikálně-chemické vlastnosti byly známy již v 19. století. Od 60. let 20. století se zeolity označované také jako molekulová síta připravují i synteticky. V současnosti je známo okolo 200 druhů zeolitů a celosvětově se jich vyrábí odhadem 1,7 - 2 milionů tun/rok.

Jsou to krystalické mikroporézní anorganické materiály na bázi tetraedrických stavebních jednotek  $SiO_4$  a  $AlO_4$ , které jsou vzájemně spojeny přes můstkové kyslíky a spolu vytvářejí přesně rozměrově definované prostorové struktury. Velmi důležitým parametrem zeolitů je molární poměr základních stavebních prvků Si/Al. Tento molární poměr (1 - 10 a i více) rozhoduje o velikosti tzv. vstupního okna do zeolitu, které má obvykle průměr od 0,3 do 1,2 nm (3 - 12 Å). Rozměry kanálek jsou v tomto případě přesně dané bez jakékoliv distribuce velikosti pórů, jako je tomu u jiných mikroporézních materiálů. Přítomnost atomů Al ve struktuře zeolitu podporuje vznik center, na které se váže amoniak a do kterých je možno cíleně od počátku přípravy nebo post-synthézní úpravou vnášet i kationty alkalických kovů  $Na^+$ ,  $K^+$ , kovů alkalických zemin  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  a především kationty přechodných kovů jako  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  a další. Právě stopová přítomnost těchto kovových kationtů vázaných uvnitř struktury zeolitů aktivuje molekuly NO a zlepšuje katalytické vlastnosti pro účel SCR  $NO_x$  amoniakem. Pro SCR se zvláště osvědčily tzv. mordenitové zeolity typu 3A a 4A (velikost okénka 3 nebo 4 Å), jejichž použití je především pro teploty nad 370°C. Velmi škodlivá je pro zeolity kondenzace vodních par na jejich povrchu [32],[33],[34].

### **Mechanismus působení katalyzátoru**

Mechanismus působení katalyzátoru byl v minulosti intenzivně studován. Katalytickou redukci oxidu dusnatého NO amoniakem  $NH_3$  za účasti oxidu vanadičného  $V_2O_5$  zakotveného na oxidu titaničném  $TiO_2$  popsali Dr. Nan - Yu Topsøe (J. Catal. 151 1995) a tento mechanismus je pro ilustraci naznačen na obr 3.5 a je následně popsán [35].



Obr. 3.5 Mechanismus katalytické redukce NO amoniakem na katalyzátoru V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / TiO<sub>2</sub> [35]

V katalytickém procesu probíhá současně acido-bazický a redukčně oxidační cyklus. Reakce je iniciovaná adsorpcí amoniaku NH<sub>3</sub> na kyselinu vanadičnou vázanou, jakožto Brønstedtovu kyselinu (V<sup>5+</sup>-OH). Tato iontová sloučenina (amonná sůl) vytváří aktivovaný komplex s přítomným oxidem vanadičným (O=V<sup>5+</sup>), který je následně z jedné poloviny redukován do oxidačního stupně 4+. Takto aktivovaná sloučenina vstupuje do reakce s oxidem dusnatým NO slabě adsorbovaným na povrchu katalyzátoru a vytváří nestabilní meziprodukt, který se rozpadá na nestabilní nitrosamin kyseliny vanadičné a kyselinu vanadičitou. Nitrosaminová sůl v acidobazickém cyklu se následně rozpadá na molekulární dusík, vodu a kyselinu vanadičnou. Současně uvolněný vanad v oxidačním stupni 4+ je vzdušným kyslíkem oxidován na oxid vanadičný (5+) a uvolňuje se při tom molekula vody. Optimálně vše probíhá v povrchové vrstvě mikroporézního katalyzátoru při teplotě 350 - 420°C [35].

### Výroba katalyzátorů pro SCR

Výrobci katalyzátorů pro SCR neuvádějí své konkrétní postupy, ale v literatuře lze nalézt řadu laboratorních postupů, které budou podobné i průmyslovým postupům.

Pro přípravu SCR katalyzátorů je základem tepelně a mechanicky odolný a inertní alumosilikátový substrát o vhodné pórovitosti, který svojí strukturou vytváří podmínky pro ideální rozprostření katalyzátoru po jeho povrchu a snadný průnik plynů do celé hmoty. Optimální pórovitosti je dosaženo tak, že se z částic alumosilikátů přesně definovaných rozměrů vytváří plastická vodná suspenze, která se dále míchá s polymerním templátem např. celulózou a dalšími rheologii upravujícími příměsemi. Z polotuhé plastické hmoty se extrudují bloky katalyzátorů s podélnými kanálky typu honeycomb nebo se vytlačují menší pelety nebo kroužky. Vytvarované bloky nebo pelety se pomalu suší a potom se zahřívají (kalcinují) na teplotu až 800°C, aby se tepelně rozložil templát tj. obětovaný polymer, který po sobě ve hmotě zanechá volné kanálky a póry. Při teplotě 1100 - 1700°C dojde ke slinování

a je dosaženo potřebné pevnosti skeletu. Vznikne tak do jisté míry univerzální keramický nosič [36].

Vlastní katalytická vrstva se na jeho povrchu vytváří mokrou cestou tzv. "wash-coat" v několika krocích. Vychází se při tom z vodných nebo organických roztoků (při metodě sol-gel) teplotně nestálých sloučenin titanu vanadu a wolframu. Jako první se vytváří vrstva  $\text{TiO}_2$ . Následuje kalcinace na  $550^\circ\text{C}$  s tvorbou nanokrystalické anatasové fáze s velkým povrchem. Poté následuje ponoření do vodného roztoku např. vanadičnanu amonného  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  s příměsí hydrátu wolframanu amonného  $\text{NH}_4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Tyto amonné soli kyseliny vanadičné a wolframové jsou za tepla velmi nestabilní a při vysoušení a kalcinaci na  $500^\circ\text{C}$  se rozloží a zůstanou na  $\text{TiO}_2$  zakotveny ve formě  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{WO}_3$ . Vztaženo k hmotnosti  $\text{TiO}_2$  může být těchto oxidů 20 - 70%. Katalyzátory pro SCR se vyrábí i na zakázku pro konkrétní spalovací zařízení a jejich výroba je velmi drahá.

Některé katalyzátory pro SCR se označují jako "full body type" a substrátem je částečně slinitý čistý  $\text{TiO}_2$ . Jsou vysoce účinné a používají se i v sestavách automobilových katalyzátorů.

Katalyzátory musí být také snadno regenerovatelné například opláchnutím tlakovou vodou nebo ve vodných lázních s použitím ultrazvuku. Uložení do bloků musí umožňovat snadnou a rychlou výměnu v SCR reaktoru [36],[37].

### **Provedení katalyzátoru pro SCR**

Katalyzátory pro SCR jsou vyráběny ve formě:

- samonosných keramických voštinových bloků
- bloků z vlnitých nerezových plechů s povlakem keramického substrátu s katalyzátorem
- volně ložených keramických pelet ve tvaru kuliček, válečků, trubiček a toroidů.

### **Blokové katalyzátory**

Blokové katalyzátory jsou vyráběny extruzí. Velikost kanálků a síla stěny je dána typem použitého paliva. Pro uhelné elektrárny s vysokým podílem popílku se volí větší rozměry kanálků 6,4 - 9 mm, síla stěny 0,8 - 1 mm, pro spalovny odpadů se volí kanálky 3,4 - 5,1 mm, síla stěny 0,4 mm a pro plynové turbíny kanálky 2,7 mm a síla stěny 0,4 mm.

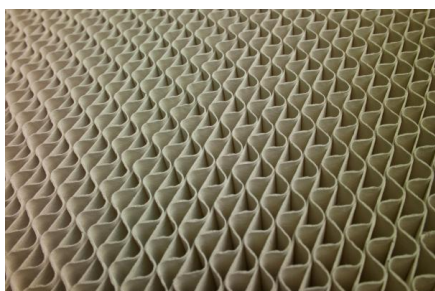
Blokové katalyzátory se vkládají do ocelových rámců, které vytváří jednotlivé vrstvy v SCR reaktoru. Velikost otvorů i síla stěn se s vývojem technologie výroby stále zmenšuje, aby bylo dosaženo nízké tlakové ztráty, velkého povrchu a malé tepelné kapacity [38].



*Obr. 3.6* Blokový katalyzátor [39]

### **Deskové katalyzátory**

Deskové katalyzátory jsou vytvořeny nanesením katalytické vrstvy na tenkém zvlněném nerezovém plechu. Tyto desky se sesazují do formy bloků. Nerezový plech zajišťuje mechanickou odolnost jinak velmi tenkých vrstev katalyzátoru [39].



*Obr. 3.7* Detail deskového katalyzátoru [37]

### **Peletizované katalyzátory**

Tyto katalyzátory mají obvykle tvar kroužků s vnitřními otvory, trubiček a kuliček, které se snadno pohybují např. ve fluidním loži a také se snadno regenerují [40].



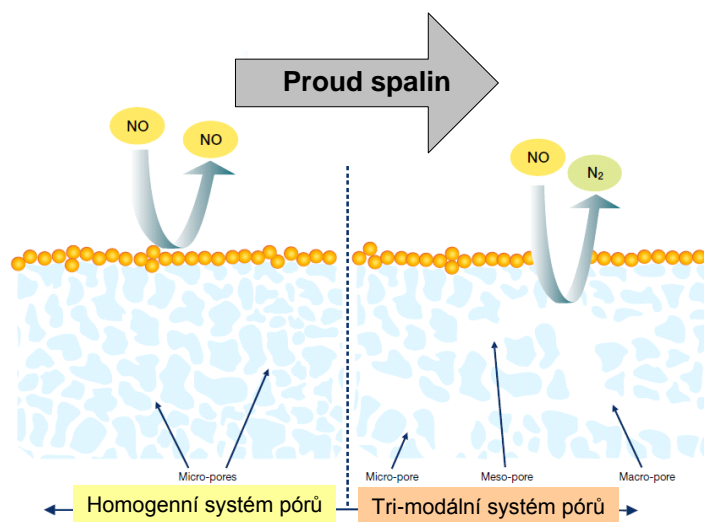
*Obr. 3.8* Katalyzátor ve formě pelet [40]

### **Vnitřní struktura katalyzátoru**

SCR DeNO<sub>x</sub> katalyzátory pro neodprášené spaliny s vysokým obsahem malých částic unášeného popela musí odolávat postupnému zanášení povrchu a ztrátě aktivity. Zvláště nepříznivé důsledky má vyšší obsah vápníku v popelu, který se na povrchu katalyzátoru

usazuje ve formě kompaktní vrstvy síranu vápenatého. Pokud je katalyzátor nanesen na substrát s homogenní mikroporézní strukturou, jeho účinnost po zanesení povrch velmi rychle klesá.

Účinným řešením je vytvoření tri-modální struktury substrátu tak, že se v celém objemu katalyzátoru vyskytují struktury jak mikroporézní, tak i mezoporézní a makroporézní. Makroporézní kanály vedoucí od povrchu katalyzátoru do nitra jeho hmoty umožňují proudění plynu do mezoporézních a mikroporézních katalytických vrstvy. Mezoporézní kanály přispívají k dokonalé distribuci  $\text{NO}_x$  a  $\text{NH}_3$  uvnitř katalyzátoru k neaktivnějším mikroporézním strukturám. Pro dosažení takovéto struktury je použito pečlivě selektovaného  $\text{TiO}_2$  a několikanásobného sušení a kalcinování. Tuto techniku využívá ve svých výrobcích společnost Haldor Topsøe pod značkou Topsøe DNX<sup>®</sup> catalyst. Následující obr. 3.9 znázorňuje rozdíl mezi homogenním systémem pórů a tri-modálním systémem pórů [41].



**Obr. 3.9** Vnitřní struktura katalyzátoru Topsøe DNX<sup>®</sup> [41]

### Realizace SCR z hlediska konstrukce zařízení

Katalyzátor bývá instalován v reaktorech ve formě bloků zasazených do kovových pouzder složených do větších baterií viz obr. 3.10, které se do reaktoru zavážejí v několika vrstvách nad sebou. Více vrstev katalyzátoru v reaktoru zvyšuje výslednou konverzi  $\text{NO}_x$  a snižuje skluz amoniaku. Distribuce a promíchání amoniaku v proudu spalin s pomocí statických mixérů je zásadní podmínkou pro vysokou účinnost SCR. Voštiny směřují vždy svisle, aby se v nich neusazovaly prachové částice. Cyklická výměna a několikanásobná regenerace katalyzátoru za jeho životnost je předmětem i ekonomických kalkulací [37].



**Obr. 3.10** Bloky deskových katalyzátorů [37]

Životnost katalyzátorů v procesu SCR je odvislá od spalované látky. U jednotek využívající uhlí, se životnost katalyzátoru pohybuje od 6 do 10 let. V případě topných olejů a plynů se životnost pohybuje v rozmezí 8 až 12 let. Za tuto dobu je možno katalyzátor několikrát vyčistit, resp. regenerovat [37].

Faktorů ovlivňujících SCR je celá řada a je nutno s nimi v praxi počítat. Mezi ty nejvýznamnější patří různé teplotní rozmezí katalytické redukce NO<sub>x</sub> při použití odlišných druhů katalyzátorů. Dále se jedná o množství naneseného katalyzátoru na katalytickém nosiči. Množství přítomného molekulárního kyslíku (O<sub>2</sub>) a oxidu siřičitého (SO<sub>2</sub>) a také množství vodní páry při procesu katalytické redukce. Tyto aspekty ovlivňují účinnost SCR a při optimalizaci procesu je nutno s nimi počítat. Zásadní inovací této technologie je katalytická filtrace, která spojuje SCR a filtraci pevných částic spalin do jednoho prvku. Tento proces bude detailněji popsán v kapitole 4.

### 3.2.3 Porovnání SNCR a SCR

Následující tab. 3.1 porovnává parametry procesů SNCR a SCR.

Parametr procesu	SNCR	SCR
Obvyklý podíl redukce NO <sub>x</sub>	30 - 50 %	80 - 95 %
Rozsah pracovních teplot	850- 1050 °C	210- 510 °C
Redukční činidlo	amoniak, močovina	amoniak, močovina
Molární poměr NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>	1,5 - 2,5	0,8 - 1,0
Skluz amoniaku ( ammonia slip)	< 10 mg/Nm <sup>3</sup>	< 5 mg/Nm <sup>3</sup>
Tlaková ztráta	-	400 - 1000 Pa
Konverze SO <sub>2</sub> / SO <sub>3</sub>	-	1,0 - 1,5 %

**Tab. 3.1** Porovnání SNCR a SCR [11]

### 3.2.4. Další způsoby redukce NO<sub>x</sub>

Vedle metod SNCR a SCR existují i další metody pro redukci NO<sub>x</sub>. Ve většině případů se tyto technologie kombinují i s odstraněním SO<sub>2</sub> ze spalin s možností výroby kyseliny sírové. Tyto metody jsou technologicky náročnější, mají vysoké pořizovací náklady a jsou vhodné pro menší spalovací zařízení, kde se spaluje uhlí s vysokým obsahem síry.

#### Adsorpce na pevných nosičích s následnou regenerací

Při tomto procesu spaliny procházejí přes vrstvu sorbentu či katalyzátoru např. pelet aktivního uhlí, které adsorbují SO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub> a reaguje s nimi. Sorbent nebo katalyzátor se potom regeneruje za relativně vysoké teploty a uvolní se přitom sulfan H<sub>2</sub>S. Přítomné NO<sub>x</sub> se na katalyzátoru rozkládají na molekulární dusík přidávkem amoniaku, nebo se recyklují zpět do kotle. Regenerované pelety aktivního uhlí se vrací znovu do adsorpce. Celý proces je z technologického hlediska náročný a ekonomicky se vyplácí jenom tehdy, pokud je výsledkem i koncentrovaná kyselina sírová. K tomu se využívá Clausova metoda, při které dvoustupňově na katalyzátoru Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaguje regenerací uvolněný sulfan H<sub>2</sub>S se vzdušným kyslíkem za vzniku molekulární síry dle následujících reakcí [11].



Vznikající síra se následně spaluje vzdušným kyslíkem na SO<sub>2</sub> a při teplotě cca 400°C se na katalyzátoru V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxiduje na SO<sub>3</sub>, který je za intenzivního chlazení z 99,9% absorbován do vody za vzniku H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11].

#### Metoda NOXSO

Pokud je použito jako sorbentu kuliček oxidu hlinitého o velkém povrchu, které jsou impregnované uhličitanem sodným, jedná se o metodu NOXSO, při které je současně odstraňován SO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub>. Ohřevem vyčerpaného sorbentu ve fluidním loži na teplotu 600°C se uvolní NO<sub>x</sub>, který je zaveden do spalovacího zařízení, kde konvertuje na dusík a síra vázaná v sorbentu ve formě síranu sodného se za vysoké teploty a působením metanu CH<sub>4</sub> (zemního plynu) rozloží na plynnou směs SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S. Asi 20% síranu sodného Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ale zůstane v sorbentu ve formě sulfidu sodného Na<sub>2</sub>S, který je nutno parou přeměnit na H<sub>2</sub>S a hydroxid sodný. H<sub>2</sub>S a SO<sub>2</sub> se zpracovávají výše uvedenou Clausovou metodou na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a sorbent se po ochlazení vrací do absorbéru.

Z uvedeného popisu je zřejmé, že metody společné suché adsorpce SO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub> jsou technologicky složité, energeticky náročné, ale získávají ze spalovacího procesu velmi potřebnou kyselinu sírovou, která by jinak mokrou vypírkou končila ve formě méně

hodnotného síranu vápenatého. O zavedení té, či oné metody tak obvykle rozhodnou obsah síry ve spalovaném uhlí, cena kyseliny sírové na trhu a další ekonomické kalkulace [11].

### **Metoda WSA-SNOX**

Tato metodu společného čištění  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$  je využívána v jedné dánské 300 MW uhelné elektrárně, která spaluje uhlí s obsahem 1,6% síry. Po odloučení prachu v elektrostatických odlučovačích se do spalin přidá amoniak a vzduch a při teplotě  $370^\circ\text{C}$  proběhne na klasickém SCR katalyzátoru redukce  $\text{NO}_x$  na  $\text{N}_2$  a následně spaliny s obsahem  $\text{SO}_2$  vstupují do dalšího katalytického konvertoru, kde při nižší teplotě cca  $140^\circ\text{C}$  proběhne oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$ . Spaliny předají své teplo ve výměníku a v kondenzátoru WSA již kondenzuje ředěná kyselina sírová. Pokud je zařazen demister (odlučovač mlžných kapek) a kyselina sírová recirkuluje v absorpční věži, lze získat až 70% kyselinu sírovou a metoda je označována jako DESONOX [11].

### **Mokrá metoda s aditivou k odstranění $\text{SO}_2$ a $\text{NO}_x$ .**

Pro tuto technologii se využívají stávající mokré vypírky pro odstraňování  $\text{SO}_2$  vápencem nebo vápennou suspenzí s přídatkem oxidu chloričitého  $\text{ClO}_2$  nebo ozonu  $\text{O}_3$  do proudu spalin. Tyto silně oxidující plyny převedou velkou část  $\text{NO}_x$  na kyselé reagující  $\text{NO}_2$ , který se potom společně s  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  absorbuje do zásaditě reagujících kapalin ve skrubrech mokré vypírky. Pokud se přidá do vypírky i chlornan sodný  $\text{NaClO}$ , dosáhne se i 95% odstranění rtuti ze spalin. Metoda je ale pro velká spalovací zařízení velmi nákladná díky vysoké ceně oxidujících plynů [11].

### **Mokré metody s aditivou k odstranění $\text{NO}_x$**

Mokrá metoda, jinak také mokrá vypírka, jsou založeny na rozpustnosti  $\text{NO}_x$  ve vodních roztocích například siřičitanu sodného  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , nebo chlorečnanu sodného  $\text{NaClO}_3$ . Oxid dusnatý  $\text{NO}$  se ve vodných roztocích rozpouští velice málo, proto musí být nejprve oxidován na oxid dusičitý  $\text{NO}_2$ , který má již výrazně lepší rozpustnost. Oxidačním činidlem mohou být i látky jako ozón  $\text{O}_3$ , peroxid vodíku  $\text{H}_2\text{O}_2$ , metanol  $\text{CH}_3\text{OH}$  a řada dalších oxidačních činidel, které mají výrazný vliv na ekonomiku procesu. Díky přítomnosti oxidačního činidla zde vyvstávají problémy i s tvorbou nežádoucích látek [11].

### **Ozařování svazkem elektronů**

Podstatou této metody je ozařování proudu spalin s příměsí amoniaku vysokoenergetickým  $\beta$  zářením (proudem elektronů). Důsledkem působení tohoto záření vznikají pevné částice síranu nebo dusičnanu amonného, které se odstraňují z proudu spalin odlučovači nebo filtry [11].



## 4 Katalytická filtrace

Jak z názvu vyplývá, katalytická filtrace je proces, který spojuje filtraci spalin s katalyticky řízenými oxidačně redukčními procesy. V jediném zařízení tohoto typu lze realizovat několik fyzikálně-chemických procesů. Jsou to například:

- Filtrace spalin od popílku a sazí, obecně od TZL.
- Selektivní katalytická redukce NO<sub>x</sub> s přidavkem amoniaku nebo močoviny (SCR).
- Katalytická oxidace VOC spolu s oxidací jedovatých dioxinů a furanů.
- Odstraňování Hg injektáží práškového aktivního uhlí do spalin s následnou filtrací [42].

Sloučení těchto dějů do jediného reaktoru zjednodušuje technologii čištění spalin a přináší ekonomický přínos především u menších a lokálních spalovacích zařízení. To jsou pádné argumenty pro rozvoj této metody do komerční průmyslové aplikace. Velmi detailně je v literatuře popsán demonstrační projekt zahájený ve Spojených státech amerických v roce 1989, který spojoval odsíření, redukci NO<sub>x</sub> a odstranění prachových částic ze spalin uhelných elektráren na vysokoteplotních katalytických filtrech v jediném technologickém zařízení. Vládní projekt tehdy dostal název "SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub>-Rox-Box<sup>TM</sup> Flue Gas Cleanup Demonstration Project." a spolupracovali na něm formou využití svých komerčních produktů a know-how velké společnosti jako Babcock and Wilcox (B&W), Minnesota Mining and Manufacturing Company (3M), Norton Company (NC) a Owens-Corning Fiberglas Corporation (OCF). Realizace a výsledky tohoto projektu vedly i k zavádění nových standardů pro emisní limity uhelných elektráren ve Spojených státech. Především byl ale prokázán ekonomický přínos katalytické filtrace oproti třem odděleným procesům - odsíření, odprášení a SCR. Získané údaje mohou být prospěšné i pro teoretickou část této práce.

Pro modelové zařízení byly spaliny odpovídající elektrickému výkonu 5 MW odvedeny ze staršího kotle o výkonu 156 MW dodané společností B&W. Společnost NC dodala zeolitový katalyzátor NC300<sup>TM</sup> ve formě pelet. Tyto pelety byly zapouzdřeny do tkaniny NEXTEL<sup>TM</sup> od 3M vyrobené na bázi aluminoborosilikátových vláken 7 - 13 μm s tepelnou odolností do 1100°C a podobně bylo použito i tkanin ze speciálních skelných vláken S-2 Glass 7-13μm od OCF. Filtry společně s peletami katalyzátoru byly fixovány do správného tvaru drátěnými výztužemi.

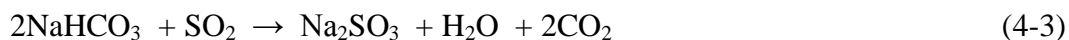
Pro odstraňování SO<sub>2</sub> byl do proudu spalin rozprašován hydrát vápenatý Ca(OH)<sub>2</sub>, který při teplotě 430 - 455°C reaguje dle následující reakce (4-1).



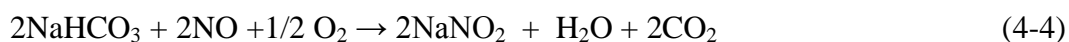
Při teplotách nad 480°C ale převládá konkurenční reakce (4-2) a ta omezuje jeho použití.



Při rozprašování kyselého uhličitanu sodného  $\text{NaHCO}_3$  je  $\text{SO}_2$  chemicky vázán již při nízkých teplotách dle následující reakce (4-3) a účinnost sorpce je velmi vysoká.



Nízké teploty ale nejsou vhodná pro SCR. Při teplotách pod  $300^\circ\text{C}$  probíhala v přítomnosti  $\text{SO}_2$  reakce kyselého uhličitanu sodného s  $\text{NO}$  za vzniku nežádoucího a výbušného dusitanu a dusičnanu sodného dle reakcí (4-4) a (4-5).



Při teplotě nad  $300^\circ\text{C}$  se obě látky rozkládají a tím prakticky ani nevznikají, čímž je dána i spodní hranice teploty pro bezpečnou alkalickou sorpci  $\text{SO}_2$  a současnou katalytickou redukci  $\text{NO}_x$  amoniakem.

V procesu SNRB<sup>TM</sup> bylo použito jak katalyzátoru pelet  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  pro teploty nižší než  $370^\circ\text{C}$ , tak i zeolitového katalyzátoru NC 300<sup>TM</sup>, který ale poskytoval nejlepší konverze nad  $430^\circ\text{C}$ .

Z experimentu vyplynula vhodná kombinace použití sorbentu  $\text{NaHCO}_3$  s katalyzátorem  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  v teplotním okně  $310 - 370^\circ\text{C}$  a dále použití vápenného hydrát  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se zeolitovým katalyzátorem v teplotním okně  $430 - 480^\circ\text{C}$ . V obou případech se podařilo snížit obsah  $\text{NO}_x$  o více než 90%,  $\text{SO}_2$  o více než 70% při použití  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a více než 90% při použití  $\text{NaHCO}_3$  a byla dosažena úroveň odprášení  $0,03 \text{ lb} / 10^6 \text{ Btu}$  tj.  $13,6 \text{ g} / 1,056 \text{ GJ}$ .

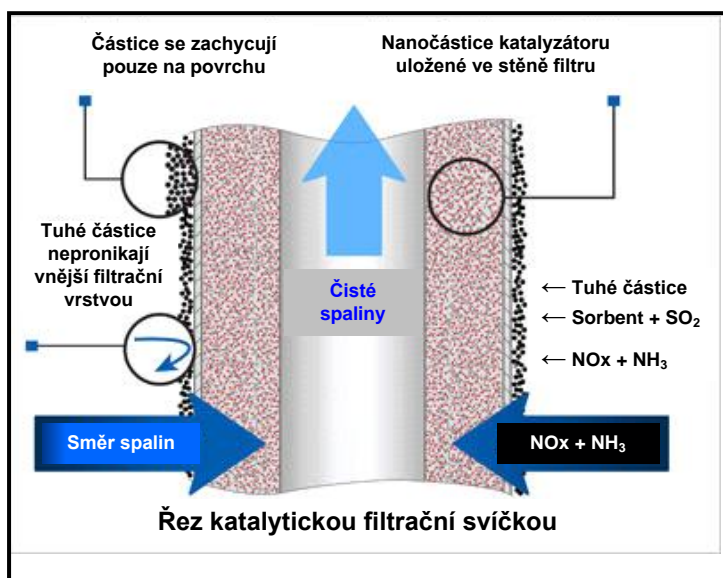
Čištění filtru zpětným pulzem bylo realizováno 1 x za 45 minut a tlaková ztráty na filtrech činila v průměru 300 mm vodního sloupce. Po půlročním provozu bylo poškození tkanin jen velmi malé. To vše naznačilo, že katalytická filtrace je perspektivní a je nutno ji dále aplikovat a rozvíjet [43],[45].

Pro realizaci katalytické filtrace v současné době se využívají dva typy lépe propracovaných filtru, než tomu bylo při výše uvedeném experimentu. Jsou to filtry keramické a látkové. Jejich princip je stejný, ale oba se vyznačují jinými provozními vlastnostmi.

## 4.1 Keramické filtry

Keramické filtry, často označované jako filtrační svíčky, jsou vyráběny z lehkých porézních keramických materiálů s využitím minerálních vláken pojených směsí anorganických a organických pojiv. Organická pojiva se při následné kalcinaci tepelně

rozloží. Jsou samonosné a musí odolávat působení tlakového pulzu do nitra svíčky, kterým se čistí jejich vnější povrch. Keramické filtry mají tvar svisle instalované trubice na spodní straně zakončeny kulovým dnem a v horní části jsou opatřeny rozšířenou přírubou k upevnění do filtrační komory. Na obr. 4.1 je znázorněn řez katalytickou filtrační svíčkou se základním popisem její funkce.



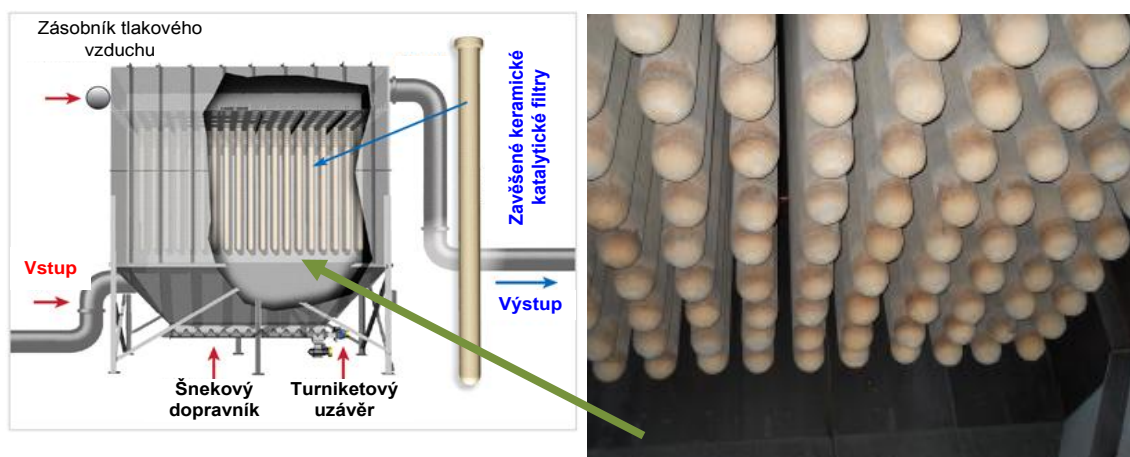
**Obr. 4.1** Řez katalytickou filtrační svíčkou [42]

Nejdůležitější vlastností keramických filtračních svíček opatřených katalyzátory je jejich tepelná a mechanická odolnost, dlouhodobě přijatelná a stabilní tlaková ztráta a velký vnitřní povrch pro rozptřeni katalyzátoru. Velmi důležitá je i dokonalá filtrační schopnost vnějšího povrchu svíčky, aby nemohlo dojít k proniknutí práškového sorbentu, kterým jsou obvykle  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{NaHCO}_3$ , ke katalyzátoru. Tyto látky by mohly snižovat účinnost katalyzátoru tvorbou povrchové taveniny na centrech katalytické aktivity.

Jak bylo již popsáno, při nárůstu tlakové ztráty filtračního koláče vytváří řídicí jednotka filtru krátké pulzy napětí pro elektroventily, které krátce přivedou tlakový vzduch do horní výstupní části každé jednotlivé filtrační svíčky. Impulz tlakového vzduchu do vyústění svíčky využívá Bernoulliho jevu, při kterém je kinetická energie vzduchu v úzkém profilu využita k přisátí vzduchu a k nárůstu tlak v rozšířeném vnitřním prostoru svíčky - princip ejektoru. Při tom se prachový koláč ze stěny svíčky uvolní a spadne do kónické části filtrační komory, odkud je přes turniketový uzávěr odváděn k opětovnému nástřiku do spalin a nebo je dále zpracováván nebo deponován na skládku.

Keramické filtry se vyrábí v různých velikostech od vnějších průměrů od 60 mm do 150 mm a délce od 1 m do 3 m. Síla stěny filtrů je obvykle v rozmezí od 10 mm do 20 mm.

Názorný řez katalytickou filtrační jednotkou a pohled na spodní část filtračních svíček je na obr. 4.2 .



**Obr. 4.2** Řez filtrační komorou s filtračními svíčkami [42]

Obr. 4.3 ukazuje uspořádání keramických katalytických filtrů od americké společnosti Tri-Mer Corporation Michigan, která nabízí tyto filtry pod značkou UltraCat.

Dle výrobce dochází na tomto typu katalytických filtrů k redukcí NO<sub>x</sub> již při teplotách 180 - 205°C, což je výrazně nižší teplota, než pro konvenční SCR (340°C). Tyto filtry účinně redukcí NO<sub>x</sub> i při vyšších teplotách i s minimální konverzí SO<sub>2</sub> na SO<sub>3</sub>. V reálných podmínkách se katalytické filtrační jednotky instalují v sestavách, které umožňují opravy a údržbu bez přerušení provozu, jak to ukazuje obr. 4.3.



**Obr. 4.3** Baterie svíčkových katalytických filtrů UltraCat [42]

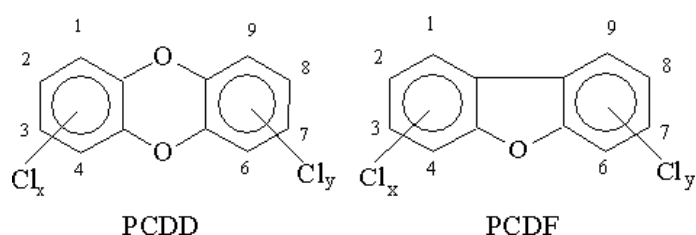
V experimentálním zařízení INTEQ II je použito katalytické filtrační svíčky Cerafit TopKat od americké společnosti Clear Edge Filtration dříve Medison Filters.

Katalyzátor tohoto filtru současně podporuje oxidaci VOC, dioxinů a redukcí NO<sub>x</sub> amoniakem.

Složení katalyzátoru je vlastnictvím výrobců a není veřejně prezentováno [42],[44],[45].

## 4.2 Látkové filtry

K filtraci spalin lze použít i speciální látkové filtry s obsahem katalyticky aktivních oxidů. Obvykle mají tvar uzavřených rukávů nebo plochých desek navlečených na lehké drátové podpůrné konstrukce, které je udržují v optimálním tvaru viz obr. 4.5. Příkladem látkových filtrů jsou produkty značky REMEDIA™ D/F. Jsou určeny pro katalytickou oxidaci PCDD (polychlorované dibenzo-p-dioxiny) a PCDF (polychlorované dibenzofurany) ve spalinách jejichž struktura je zobrazena na obr. 4.4 [46].



**Obr. 4.4** Molekulová struktura PCDD a PCDF [46]

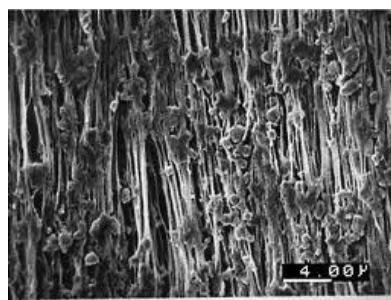
Filtry REMEDIA™ D/F jsou tvořeny tenkou povrchovou filtrační vrstvou expandovaného polytetrafluorethylenu (ePTFE) známou pod názvem GORE-TEX viz obr. 4.6, a z velmi porézního projehleného flísku vyrobeného také z ePTFE vláken. Tento flísek je apretován oxidačním katalyzátorem. Katalytická oxidace dioxinů z průmyslových výrob a spaloven odpadů je velmi účinná i přes jejich nepatrné počáteční koncentrace, které se vyjadřují v jednotkách [ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> @ 11% O<sub>2</sub>] International - Toxicity Equivalents (I-TEQ). Filtry REMEDIA™ D/F pracují při teplotě 200°C a spolehlivě snižují obsah dioxinů na výstupu pod normovanou hodnotu 0,1ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup> @11 %O<sub>2</sub> [47].

Látkové filtry REMEDIA® s obsahem katalyzátorů V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> určené pro katalytickou redukcí NO<sub>x</sub> jsou také tvořeny filtrační vrstvou ePTFE a flískem ePTFE. Při provozní teplotě 230°C je účinnost SCR NO<sub>x</sub> reaktivně nízká (33%) a je nutné používat i primární opatření k dosažení stanovených limitů.

Mezi zásadní výhody látkových filtrů patří jejich nízká tlaková ztráta a vyšší filtrační rychlost než u filtrů keramických. Jako nevýhodu lze uvést nižší životnost těchto filtrů a větší citlivost na teploty vyšší než 260 - 280°C, které mohou vést k poškození filtrů [48],[49].



**Obr. 4.5** látkový filtr REMEDIA™ [47]



**Obr. 4.6** Expandovaný polytetrafluorethylen [50]

## 5 Experimentální zařízení INTEQ II

Experimentální zařízení INTEQ II je laboratorní jednotka navržená pro experimentální měření účinnosti selektivní katalytické filtrace NO<sub>x</sub> na keramických a látkových filtrech. Zařízení je přednostně navrženo pro keramické filtrační svíčky typu Cerafit TopKat od společnosti Clear Edge Filtration a nebo pro instalaci látkového filtračního rukávce typu REMEDIA<sup>®</sup> od společnosti WL Gore & Associates. Ve speciálních experimentálních případech lze ale také použít pouhé vzorky filtrů umístěné mezi příruby filtrační a výstupní komory.

Konstrukce experimentální jednotky umožňuje i budoucí modifikaci pro experimenty zaměřené na redukci SO<sub>2</sub> při použití vhodného sorbentu. Zařízení je kontrolováno a ovládáno řídicí jednotkou, která ve spolupráci s aktivními regulačními prvky realizuje optimalizaci procesu a záznam dat o experimentu do počítače. INTEQ II je relativně kompaktní zařízení a k jeho přesunu není nutná těžká přepravní technika.

Celá jednotka je tvořena nerezovou potrubní trasou. Na konci této trasy jsou v sérii zapojené dva ventilátory, které v ní vytváří podtlak a zajišťují nasávání spalin respektive odplynů. Podtlak umožňuje i přisávání vzduchu, oxidu dusnatého a amoniaku do prostoru katalytického filtru. Odtud jsou spaliny odsávány a vyfukovány do vnější atmosféry mimo pracoviště laboratoře [51].

### 5.1 Technický popis INTEQ II

Experimentální jednotka INTEQ II je umístěna v kovovém rámu ve tvaru kvádra, jehož rozměry jsou délka 1800 mm x výška 2000 mm x šířka 880 mm.

Vstupní potrubí experimentální jednotky má světlost DN32 a je napojeno na externí zdroj spalin spalující zemní plyn. Na tomto potrubí je umístěn elektrickým servopohonem ovládaný proporcionální ventil VE01 regulující vstupní proud spalin. Do tohoto vstupního potrubí lze přisávat i okolní vzduch pro případ, že by bylo nutno snížit teplotu spalin. Opět je použit proporcionální elektroventil VE02.

Následně je do přívodního potrubí vstupem H2 dávkován oxid dusnatý (NO) z tlakové lahve TL02 a vstupem H3 plynný amoniak (NH<sub>3</sub>) z tlakové lahve TL01. Oxid dusnatý je zde použit jako reprezentant NO<sub>x</sub>. Amoniak je redukčním činidlem. Přívodní potrubí pro NO a NH<sub>3</sub> jsou osazena tlakoměry PI(07,08,09,10), dále proporcionálními regulačními ventily VE03 a VE04 a průtokoměry typu rotometr FIR03 pro NO a FIR 02 pro NH<sub>3</sub>.

Nasávané spaliny spolu s NO a NH<sub>3</sub> dále procházejí přes dvě elektrická topná tělesa E01 a E02 která jsou řízeny jednotkou RJ01. Jsou instalována z důvodu teploty spalin na optimální teplotu, pokud to regulace vyžaduje.

Před vstupem spalin s příměsí NO a NH<sub>3</sub> do filtrační komory jsou dále na potrubní trase umístěny nátrubky H6 se snímačem tlaku PIR01, který je napojen na řídicí jednotku RJ01 a dále je v nátrubku H7 instalován ručkový manometr PI02.

Na nátrubek H9 je hadičkou připojen analyzátor plynů QIRC01, který měří koncentraci NO v procházejících spalinách před vstupem do filtrační komory. Naměřené údaje jsou průběžně přenášeny do řídicí jednotky RJ01 a dále zaznamenávány do připojeného PC.

Směs spalin s NO a NH<sub>3</sub> vstupuje do filtrační komory jednotky INTEQ II, kde je instalovaná keramická filtrační svíčka Cerafit TopKat. Plyny vstupují přes vnější velmi jemnou keramickou filtrační vrstvou do tělesa filtru, které obsahuje nanosený katalyzátor v porézním tělese filtru. Středovou dutinou filtru je plyn z filtrační komory resp. z reaktoru odsáván.

Teplota ve filtrační komoře se měří na vstupu a výstupu spalin. Na vstupu je nátrubek H5 osazen teploměrem TIRC02 a na výstupu do nátrubku H12 je zapojen teploměr TIR03.

Ve spodní části filtrační komory je sběrná jímka pro zachycení TZL po čištění filtru tlakovým vzduchovým impulzem. Řídicí jednotka pulzní regenerace MSC320 připojená na nátrubky H10 a H12 vyhodnocuje tlakovou ztrátu na filtru. Se vzrůstajícím zanesením povrchu filtru TZL a na základě nastavené tlakové diference iniciuje velmi krátké otevření solenoidového ventilu ze zásobníku tlakového vzduchu do výstupní části filtru. Lze také nastavit pevný časový interval pro pulz tlakového vzduchu. Vytváří se tak tlakový impulz, uvolňující úsady TZL na vnějším povrchu filtru. V případě použití čistých spalin, které neobsahují TZL se tento systém nevyužívá.

Vystupující proud spalin z filtrační komory je dále veden potrubím DN32, do kterého je instalován v nátrubku H13 snímač tlaku PIR03 komunikující s RJ01. Do nátrubku H14 je instalován analogový ručkový tlakoměr PI04 pro vizuální kontrolu tlaku. Analyzátor plynů QIRC02 napojený na nátrubek H16 analyzuje množství NO ve spalinách po katalytické filtraci a údaj přenáší do RJ01. Odtud jsou data přenášena do připojeného PC.

Dále je do trasy spalin instalován ruční uzavírací ventil VM01 pro uzavření systému před sacími ventilátory. Následuje ejektor EJ01, který při vysokých teplotách spalin umožňuje přisávání chladicí vzduch, aby nedošlo k poškození sacích ventilátorů nadměrnou teplotou spalin. Za ejektorem dochází k rozšíření spalinového potrubí z DN 32 na DN 38 z důvodu většího průtoku plynů díky přisávanému vzduchu.

Přisávání vzduchu je prostřednictvím elektricky ovládaného proporcionálního ventilu VE05 řízeno jednotkou RJ01 podle teploměru TIR 04 v nátrubku H18. Na konci celé trasy jsou umístěny dva stejné sací ventilátory V01 a V02 a clonový průtokoměr FIR01, které jsou rovněž řízené jednotkou RJ01. Posledním prvkem celého zařízení je ručně uzavíraný ventil VM02, který slouží k uzavření celého systému například pro tlakovou zkoušku zařízení.

Aktuální stav experimentální jednotky INTEQ II nemusí zcela přesně odpovídat výše uvedenému popisu. Zařízení prochází zkušebním provozem v jehož průběhu se připouští možné dílčí změny z důvodů optimalizace technických možností jednotky INTEQ II.

Popisované technologické schéma jednotky INTEQ II je součástí této diplomové práce jako příloha 1.

## 5.2 Specifikace vybraných prvků zařízení INTEQ II

### Filtrační keramická svíčka

typ:	Cerafil TopKat
výrobce:	Clear Edge Filtration
Rozměry svíčky:	
délka:	1450 mm
vnější průměr:	58 mm
vnitřní průměr:	40 mm
průměr límce:	80 mm
výška límce:	20 mm

### Řídící jednotka RJ01

### Řídící jednotka pulzní regenerace MSC320

### Sací ventilátory V01, V02

typ:	HRD 1T/FUK - 105/055
výrobce:	ENERGOEKONOM spol. s.r.o.
Parametry ventilátoru:	
průtok:	3,1 m <sup>3</sup> /min
tlak:	4900 Pa
otáčky:	6120 min <sup>-1</sup>
výkon:	0,55 kW
hmotnost:	14,5 kg

### Termočlánky TIR

typ:	Pt 100
------	--------

### Clonový průtokoměr FIR

typ:	Rosemount 3051S MultiVariable™
výrobce:	Rosemount



**Ventily**

Ruční: ARI - STOBU DN32 PN40

ARI - STOBU DN40 PN40

Řízené: ARI - STEVI 405, Electric actuator ARI - PREMIO DN32 PN40

**Elektroohřev E01, E02**

Topná tělesa ohebná za studena - obdélníkový průřez

typ: RCF 1100R

výrobce: Acim-Jouanin

parametry elektroohřevu:

průřez: 4,5 x 2,5 mm

délka: 1600 mm

topná délka: 1535 mm

výkon: 1100 W

max. teplota: 650°C

**Analyzátor plynu QIRC01**

typ: Easy Line EL 3020

výrobce: ABB

analyzované plyny: CO [mg/Nm<sup>3</sup>], CO<sub>2</sub> [% obj.], NO [mg/Nm<sup>3</sup>], NO<sub>2</sub> [mg/Nm<sup>3</sup>],  
O<sub>2</sub> [% obj.]**Analyzátor plynu QIRC02**

typ: ULTRAMAT 23

výrobce: SIEMENS

analyzované plyny: CO [mg/Nm<sup>3</sup> nebo VPM], CO<sub>2</sub> [% obj.],  
NO [mg/Nm<sup>3</sup> nebo VPM], O<sub>2</sub> [% obj.]

**Obr. 5.1** Jednotka INTEQ II v laboratoři UPEI VUT v Brně

## 6 Návrh experimentu

Jedením z hlavních cílů této diplomové práce je praktické provedení redukce NO<sub>x</sub> na katalytickém keramickém filtru v experimentální jednotce INTEQ II. Laboratorní experiment by měl být proveden tak, aby se maximálně možným způsobem přiblížil reálným podmínkám spalovacího zařízení.

Limitující budou pouze technické možnosti zařízení INTEQ II.

Návrh experimentu vychází z technických možností laboratorního zařízení a bere v úvahu i podmínky reálných spalovacích procesů. Provoz nového zařízení INTEQ II dosud nepřinesl dostatek zkušeností, a proto je návrh experimentu pouze teoretický.

### 6.1 Vstupní parametry

Cílem experimentu je nalezení takových vstupních parametrů, při kterých bude účinnost redukce NO<sub>x</sub> co nejvyšší, nebo v některých případech alespoň dostačující. Pro tuto práci byly stanoveny následující vstupní proměnné parametry:

V experimentu konstantní parametry:

filtrační rychlost ( 0,02 m/s )

vstupní koncentrace NO<sub>x</sub> ve spalinách ( 400 mg/Nm<sup>3</sup> )

V experimentu proměnné parametry:

teplota spalin v prostoru katalyzátoru ( 150, 200, 250, 300, 350 °C )

molární poměr NH<sub>3</sub> / NO ( 0,8 a 1,2 )

#### Filtrační rychlost

Optimální filtrační rychlost udávaná výrobcem keramické svíčky Cerafit TopKat je 0,02 až 0,04 m/s. V našem experimentu se pokusíme nastavit konstantní filtrační rychlost na 0,02 m/s. Filtrační plocha keramické filtrační svíčky je 0,23 m<sup>2</sup>. Při použití navržené filtrační rychlosti 0,02 m/s bude činit objemový průtok spalin  $Q_{\text{spalin}} = 0,0046 \text{ m}^3/\text{s}$  ( 4,6 l/s ).

#### Vstupní koncentrace NO

V experimentu bude použito reálných spalin z externí jednotky spalující zemní plyn, které budou obsahovat již konkrétní množství NO<sub>x</sub>. Pro účely měření katalytické redukce bude nutno upravit obsah NO<sub>x</sub> v těchto spalinách přidávkem NO z tlakové lahve na hodnotu 400 mg(NO<sub>x</sub>)/Nm<sup>3</sup>. Přídavek NO nezpůsobí velkou chybu v koncentraci NO<sub>x</sub>, protože v praxi je tento polutant tvořen z 90% právě oxidem dusnatým. 400 mg(NO<sub>x</sub>)/Nm<sup>3</sup> je v praxi běžná

hodnota obsahu NO<sub>x</sub> ve spalinách např. spaloven komunálního odpadu, kde bylo využito pouze primárních opatření.

### **Teplota**

Provozní teplotní rozmezí pro keramické filtry udané výrobcem je 180 - 370°C. Počáteční teplota pro měření byla zvolena 150°C. Při takto nízké teplotě lze předpokládat, že účinnost redukce NO<sub>x</sub> bude nižší, ale v řadě případů by mohla dostačovat k dosažení emisních limitů, a proto je nutno jí také ověřit.

Zásadní výhodou použití takto nízké teploty (150°C) je energetická úspora na dohřev spalin. V průběhu experimentu se bude po určitých časových intervalech teplota spalin zvyšovat po 50°C až na teplotu 350°C. Se zvyšující se teplotou se očekává růst účinnosti redukce NO<sub>x</sub>.

### **Poměr NH<sub>3</sub> : NO**

Molární poměr NH<sub>3</sub> : NO vyplývající z chemické rovnice by měl správně odpovídat stechiometrické hodnotě 1 : 1 viz. následující rovnice (6-1).



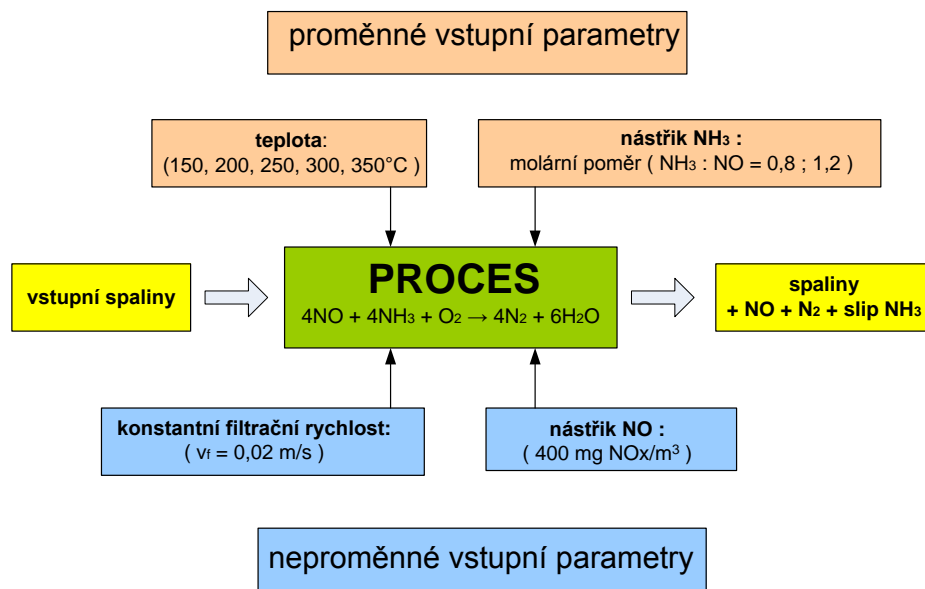
Za těchto ideálních podmínek by došlo ke 100% redukci NO<sub>x</sub> a 100% využití redukčního činidla tedy v našem případě amoniaku. V reálném provozu jsou tyto podmínky ovšem nedosažitelné a ke 100% redukci NO<sub>x</sub> na N<sub>2</sub> nedochází. Podmínkou pro úspěšný průběh reakce je dokonalé promísení spalin s přidávaným amoniakem. Přebytný a nezreagovaný amoniak se v literatuře označuje jako skluz amoniaku (ammonia slip) a představuje ekonomickou ztrátu a environmentální zátěž.

Pro náš experiment použijeme dva různé molární poměry a to poměr podstechiometrický (NH<sub>3</sub> : NO = 0,8) a poměr nadstechiometrický (NH<sub>3</sub> : NO = 1,2).

V prvním případě lze očekávat účinnost redukce NO nižší, ale únik čpavku bude minimální. V druhém případě lze očekávat vyšší účinnost redukce NO s vyšším skluzem amoniaku.

**Schéma experimentu:**

Následující obr. 6.1 schematicky znázorňuje provedení experimentu na filtrační jednotce INTEQ II.



*obr. 6.1 Grafický model experimentu*

## 7 Experiment

V Tezke laboratoři ustavu Procesniho a ekologickeho inenyrstvı VUT v Brne byl ve dnech 10. a 11. 4. 2013 proveden prvnı realny experiment na laboratornı jednotce INTEQ II za uelem overenı ıinnosti katalyticke redukce NO<sub>x</sub> na keramicke filtranı svıce Cerafit TopKat. Cela prace v laboratoři vetne pıpravy experimentalnıho zaızenı trval vice ne 24 hodin z eho samotny experiment a zznam dat trval 11 hodin.

### 7.1 Pıprava experimentu

Prvnımu experimentu predchazela řada tlakovych zkouek jednotlivych astı jednotky, na jejich zklade se odstranily nalezene netesnosti. Dale byl zkontrolovan stav keramicke filtranı svıky a bylo provedeno nove utesnenı pıruby filtranı svıky k pıepazce filtranı komory tak, aby veskere spaliny byly nuceny projıt pres aktivnı astı filtru. Pro tento prvnı experiment se využila jı pouıta filtranı svıka viz obr. 7.1, obr. 7.2 a obr. 7.3. Za uelem temperace spalin byla instalovana dve elektricka odporova topna telesa, ktera slouıı k regulaci teploty spalin pıchazejıcıch na filtr. Cela potrubnı trasa jednotky INTEQ II byla zaizolovana mineralnı vatou, aby bylo docıleno co nejmensıch tepelnych ztrat spalin v pırebehu experimentu.



*Obr. 7.1 Pıruba svıky*



*Obr. 7.2 Spodnı astı svıky*

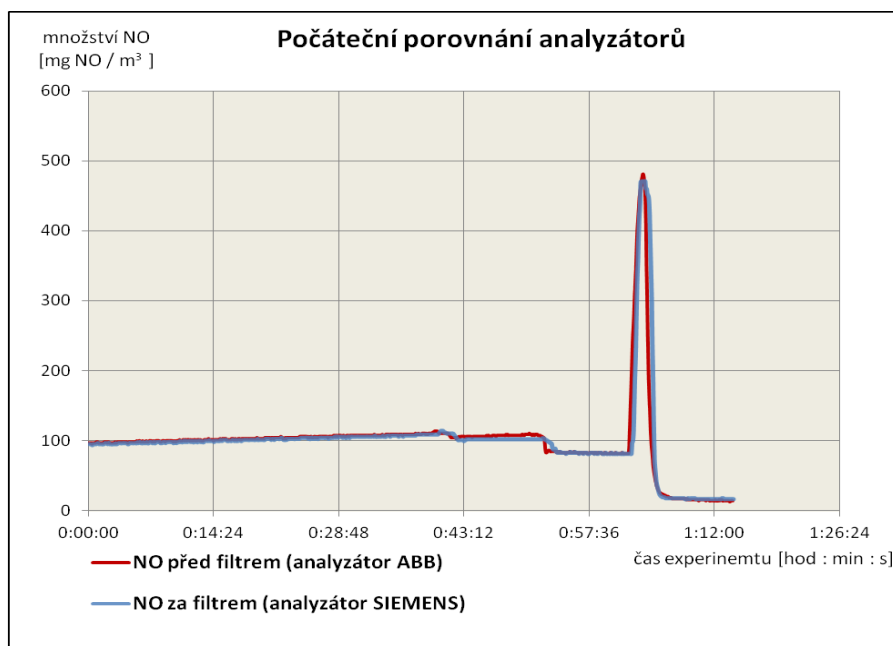


*Obr. 7.3 Cela svıka*

Dosaenı pracovnı teploty zaızenı INTEQ II trvalo cca 4 hodiny a v teto dobe byly zapojeny pred a za filtranı komoru externı analyzatory plynu. Jednalo se o plynove analyzatory ABB EL3020 a ABB AO2020 pıpojene pred filtranı komoru a analyzator SIEMENS ULTRAMAT 23 pıpojeny za filtranı komoru. Pro spravnou funkci a bezpecny provoz analyzatoru bylo nutne pred ne predřadit vymrazovae vzduchu, ktere vysusily

odebírané spaliny pro analyzátory. Tyto analyzátory byly propojeny s řídicí jednotkou experimentálního zařízení a počítačem pro záznam dat. V náběhovém režimu experimentální jednotky byly připojeny tlakové lahve s oxidem dusnatým NO, který simuloval vznikající NO<sub>x</sub> při procesech spalování a s plynným amoniakem NH<sub>3</sub>, jakožto redukčním činidlem pro NO.

Před měřením redukce NO pomocí NH<sub>3</sub> bylo nutné porovnat oba analyzátory plynu, zda jsou oba kalibrovány na stejnou hodnotu. Tento test byl proveden v počátku experimentu bez nástřiku amoniaku a výsledek je na obr. 7.4.



**Obr. 7.4** Porovnání analyzátorů

Z grafu na obr. 7.4 je patrné, že oba analyzátory plynů udávají téměř shodná data o obsahu NO ve spalinách, což byl základní předpoklad experimentu.

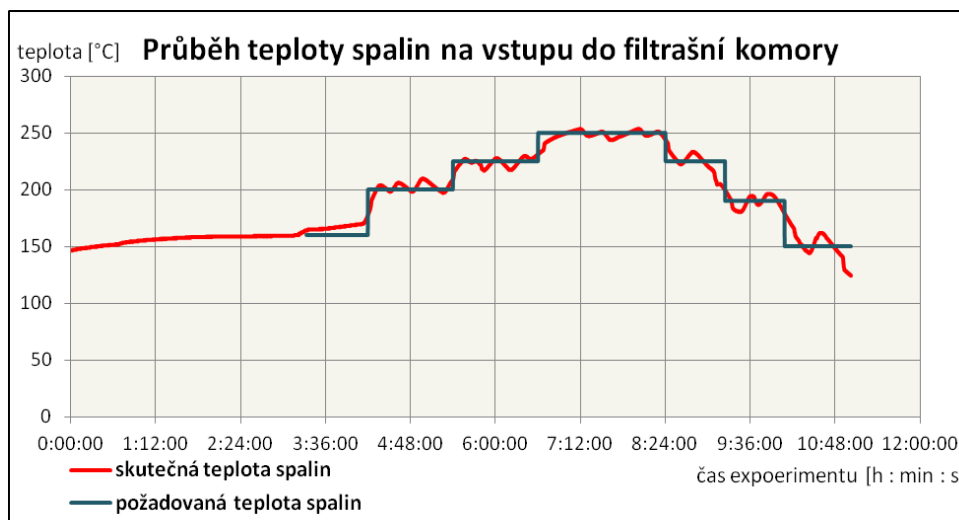
Po tomto porovnání analyzátorů následovalo nastavení neproměnného proudění spalin přes filtr a nástřik NO na požadovanou hodnotu 400 mg(NO<sub>x</sub>)/Nm<sup>3</sup> spalin. V průběhu měření byly nastavovány proměnné faktory - teplota spalin a stechiometrický poměr NH<sub>3</sub> : NO.

## 7.2 Průběh experimentu

### Teplota spalin při experimentu

Teplota spalin byla v tomto experimentu proměnným parametrem. Naším cílem bylo ověřit účinnost katalytické filtrace v teplotním rozmezí dle návrhu experimentu od 150 do 350°C. Spalovací jednotka ale poskytovala pro INTEQ II spaliny o teplotě pouze 150°C. Pro dosažení vyšších teplot bylo nutno manuálně zapínat a vypínat dvě elektrická topná tělesa v proudu přicházejících spalin. Ustálení teploty na požadované hodnotě bylo z tohoto hlediska

velmi obtížné. Maximální dosažená teplota na vstupu do filtrační komory byla 250°C při trvalém zapnutí obou elektroohřevů. I přes toto omezení se podařilo dosáhnout pracovních teplot katalytického filtru dle obr. 7.5.



**Obr. 7.5** Teplotní průběh spalin

### Rychlost proudění spalin

Pro správnou funkci filtrační svíčky bylo nutné nastavit konstantní filtrační rychlost, která se pohybovala v rozmezí 0,02 až 0,04 m/s a byla tak ve shodě s doporučením výrobce filtru. Na základě znalosti povrchu filtrační svíčky byl vypočten optimální průtok spalin přes filtrační komoru viz rovnice (7-1) a jeho hodnota činila 0,0046 m<sup>3</sup><sub>(spalin)</sub>/s. Tento průtok spalin byl zajišťován dvojicí sériově řazených ventilátorů řízených frekvenčními měniči a jeho hodnota se měřila až za oběma ventilátory clonovým průtokoměrem. Spaliny se průchodem aparaturou ochlazovaly tak, že v místě průtokoměru byly cca o 100°C chladnější, než ve filtrační komoře a bylo nutno měřené hodnoty korigovat za použití stavové rovnice plynů (7-2).

Výpočet průtoku spalin:

$$Q_{spalin} = S_{filtru} \cdot v_{filtru} \quad (7-1)$$

Dosazením:

$$S_{filtru} = 0,228 \text{ m}^2 \dots\dots\dots \text{ filtrační plocha filtru}$$

$$v_{filtru} = 0,02 \text{ m/s} \dots\dots\dots \text{ doporučená filtrační rychlost}$$

vypočtený průtok:

$$Q_{spalin} = 0,0046 \text{ m}^3/\text{s} \dots\dots\dots \text{ průtok spalin filtrační svíčkou}$$

Teplotní korekce průtoku spalin pomocí stavové rovnice za konstantního tlaku:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \Rightarrow Q_1 = \frac{Q_2 \cdot T_1}{T_2} \quad (7-2)$$

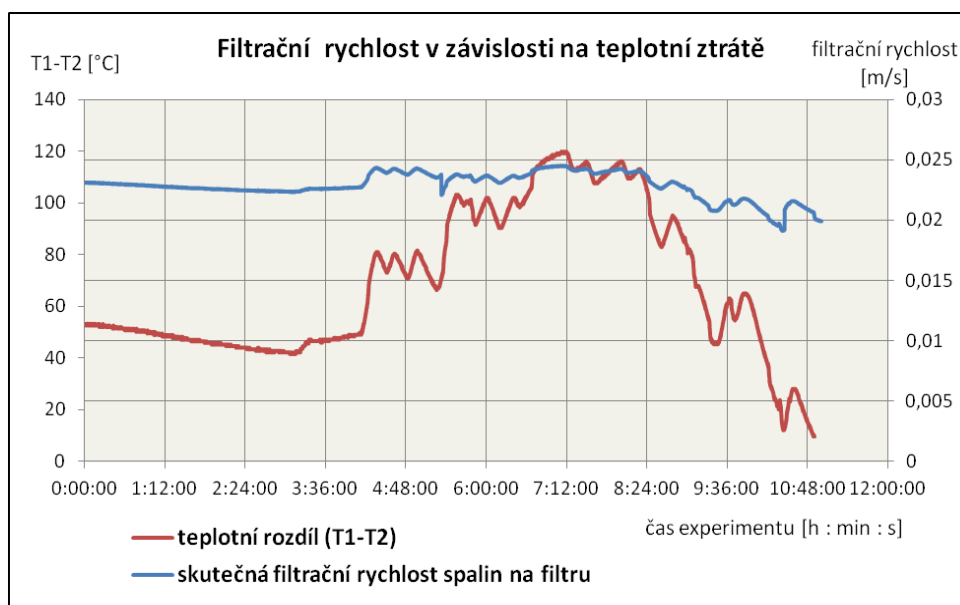
$Q_1$  ..... korigovaná hodnota průtoku spalin filtrační svíčkou

$Q_2$  ..... nastavená hodnota průtok spalin ve ventilátorech

$T_1$  ..... teplota spalin na filtrační svíče

$T_2$  ..... teplota spalin ve ventilátorech

Zpětným přepočtem s využitím rovnice (7-1) jsme nastavili skutečnou filtrační rychlost na svíče. Ta je znázorněna na obr. 7.6 který ukazuje změnu filtrační rychlosti na změně teploty spalin.



**Obr. 7.6** Filtrační rychlost na keramické svíče

Z hodnot skutečné filtrační rychlosti na keramické svíče je patrné, že se rychlost pohybovala ve výrobcem doporučeném rozmezí a tepelná ztráta jednotky INTEQ II nepůsobila zásadní změnu v rychlosti proudění spalin.

### Nástřik NO do proudu spalin

Zdroj spalin pro experiment neposkytoval požadované množství NO<sub>x</sub>, a proto bylo pro dosažení požadované koncentrace 400 mg(NO<sub>x</sub>)/Nm<sup>3</sup> ve spalinách použito přídavné dávkování NO z tlakové lahve.

Analyzátoru vstupního proudu spalin (ABB AL3020) byl předřazen konvertor plynu BÜHLER - BÚNO<sub>x</sub> převáděl veškerý vzniklý NO<sub>2</sub> na NO, aby nedocházelo ke zkreslení dat díky samovolné oxidaci NO na NO<sub>2</sub>.

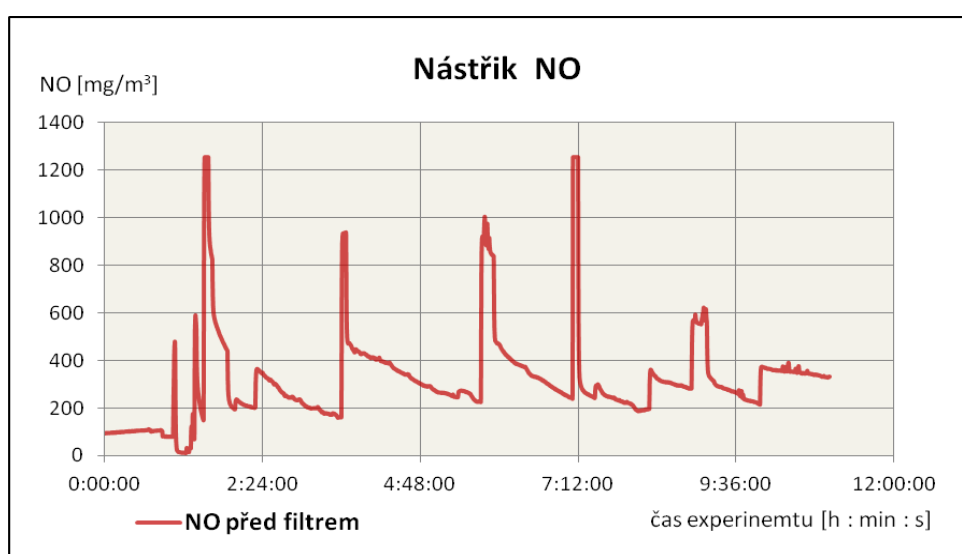
Přidávaný NO byl regulován pouze pomocí ručního redukčního ventilu na lahvi a jediným ukazatelem množství přidávaného NO byl až analyzátor plynu ABB, který vyhodnocoval NO ve spalinách s cca 1 minutovým zpožděním. Díky malé citlivosti ručního redukčního ventilu a



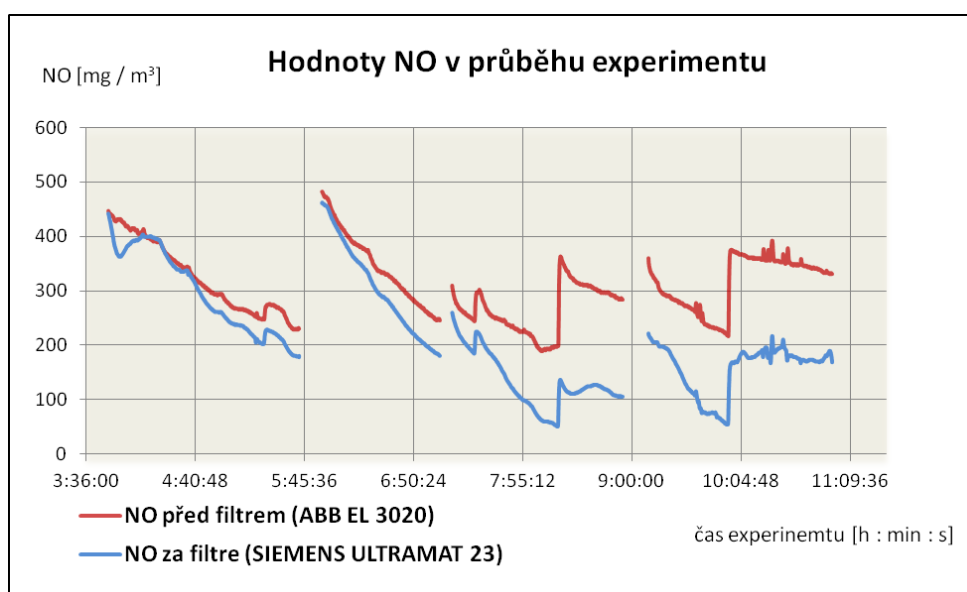
poměrně značnému zpoždění zobrazení hodnoty nástřiku NO bylo velice obtížné a zdlouhavé nastavit nástřik požadovaného množství NO do spalín.

V průběhu času experimentu docházelo k samovolnému snižování množství přidávaného NO na základě poklesu tlaku v tlakové lahvi s NO, a proto bylo nutné po určité časové době opakovaně pootevřít ruční ventil na tlakové lahvi s NO. Tato ruční regulace měla ale za následek nekontrolovatelné zvýšení hodnoty NO<sub>x</sub> ve spalínách jak je patrné z obr. 7.7, což mělo negativní vliv na plynulost experimentu.

Pokud si ale rozdělíme experiment na kratší časové úseky, lze vybrat části s relativně stabilními oblastmi hodnot NO<sub>x</sub> ve spalínách. Na těchto úsecích lze pomocí dvou analyzátorů umístěných před a za filtrační svíčkou demonstrovat redukcí NO<sub>x</sub> jak je patrné z obr. 7.8.



**Obr. 7.7** Nástřik NO v průběhu experimentu



**Obr 7.8** Hodnoty NO před a za filtrem

**Nástřik NH<sub>3</sub> do proudu spalin**

Jako redukční činidlo pro náš experiment byl použit plynný amoniak NH<sub>3</sub> dávkovaný do proudu spalin před filtrační komorou. Zdrojem NH<sub>3</sub> byla tlaková nádoba opatřená redukčním ventilem a ručním regulačním ventilem, kterým byl dávkován amoniak.

Dle návrhu experimentu bylo dávkování amoniaku rozděleno do dvou kroků. V prvním kroku bylo cílem dosáhnout molárního poměru NH<sub>3</sub> : NO = 0,8 a v druhém kroku poměru NH<sub>3</sub> : NO = 1,2. Jediným indikátorem množství dávkovaného NH<sub>3</sub> by rotometr měřící průtok plynu v ml/min.

Za předpokladu reakce (6-1) byl použit vztah (7-3) pro výpočet nastavení průtoku amoniaku rotametrem pro oba požadované kroky.

Výpočet dávkování NH<sub>3</sub>:

$$\frac{Q_{spalin} \cdot C_{NO}}{MW_{NO}} \cdot \frac{n_{NH_3}}{n_{NO}} \cdot MW_{NH_3} \cdot \frac{60}{\rho_{NH_3}} = Q_{NH_3} [ml / min] \quad (7-3)$$

$Q_{spalin} = 0,00456 \text{ m}^3/s$  ..... průtok spalin ventilátory

$C_{NO} = 260 \text{ mg NO/Nm}^3$  ..... koncentrace NO ve spalinách = 400 mg NO<sub>2</sub> / Nm<sup>3</sup>

$\rho_{NH_3} = 0,75 \text{ kg/m}^3$  ..... hustota plynného amoniaku

$MW_{NO} = 30 \text{ g/mol}$  ..... molární hmotnost NO

$MW_{NH_3} = 17 \text{ g/mol}$  ..... molární hmotnost NH<sub>3</sub>

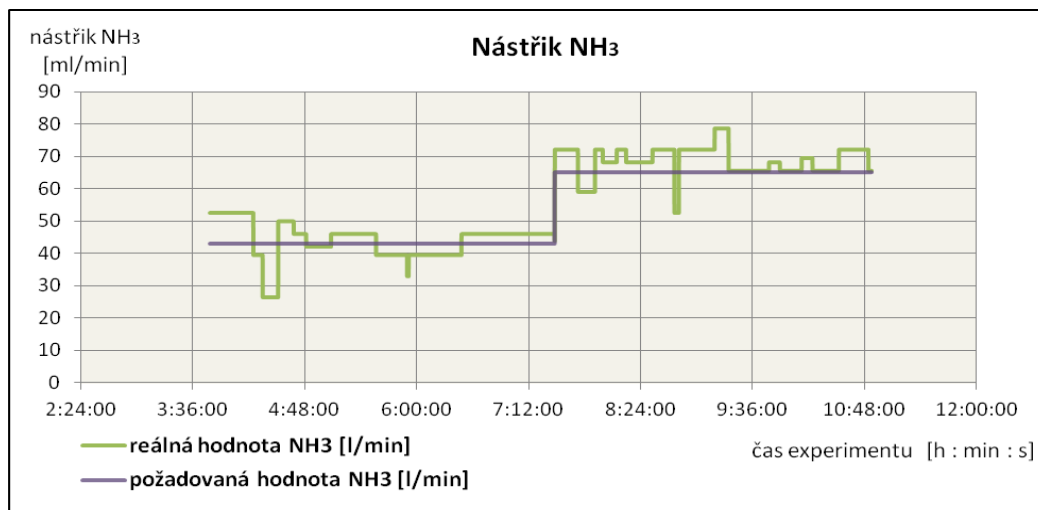
$$1.) \quad \frac{n_{NH_3}}{n_{NO}} = 0,8 \quad Q_{NH_3} = 43 [ml/min]$$

$$2.) \quad \frac{n_{NH_3}}{n_{NO}} = 1,2 \quad Q_{NH_3} = 65 [ml/min]$$

$n$  ..... látkové množství [mol]

Informace o dávkování NH<sub>3</sub> nebyla zavedena do řídicí jednotky a bylo nutno je po krátkých časových intervalech manuálně korigovat, odečítat a zapisovat.

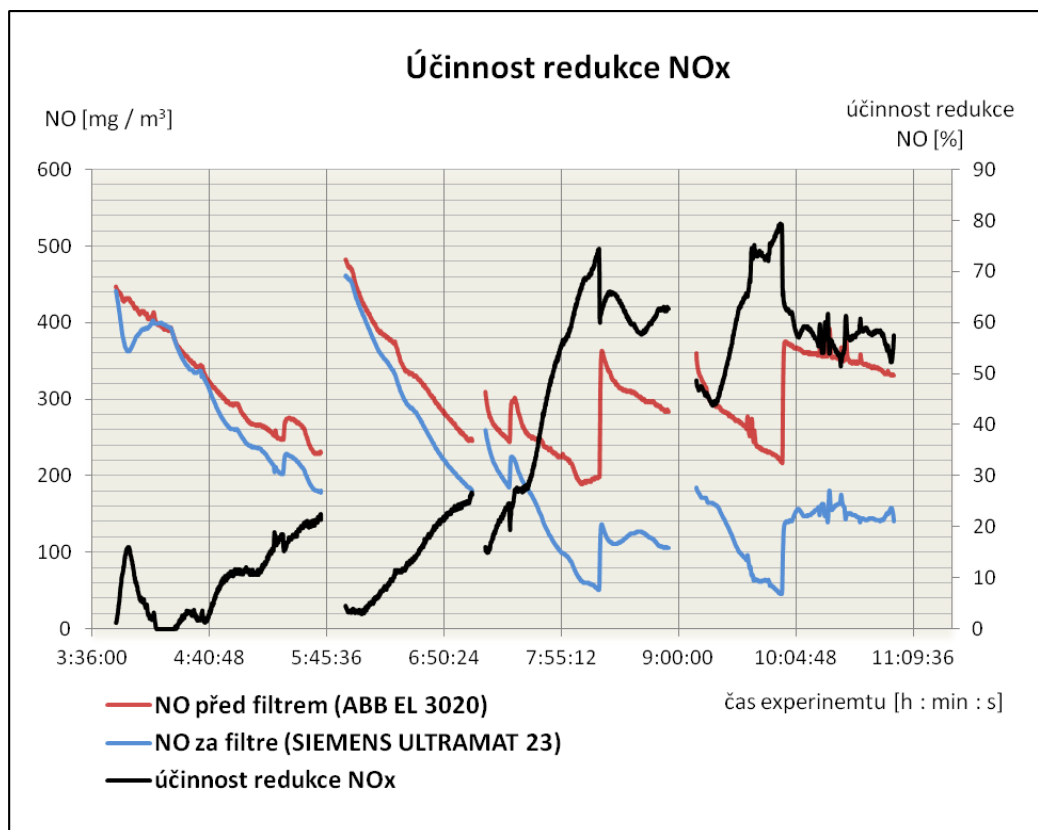
Z počátku bylo velice obtížné nastavit konstantní dávkování amoniaku, protože v krátkých časových intervalech docházelo k velkému kolísání průtoku amoniaku. K ustálení průtoku NH<sub>3</sub> došlo až v čase 3:50 [hod : min] od počátku experimentu, a proto hodnoty redukce NO<sub>x</sub> před tímto časem nelze použít pro hodnocení účinku katalyzátoru. Použitý redukční ventil nebyl zcela vhodný pro nastavování velmi nízkých průtoků amoniaku. Průběh nástřiku NH<sub>3</sub> je znázorněn na obr. 7.9.



**Obr. 7.9** Nástřik redukčního činidla do proudu spalin

### 7.3 Výsledky experimentu

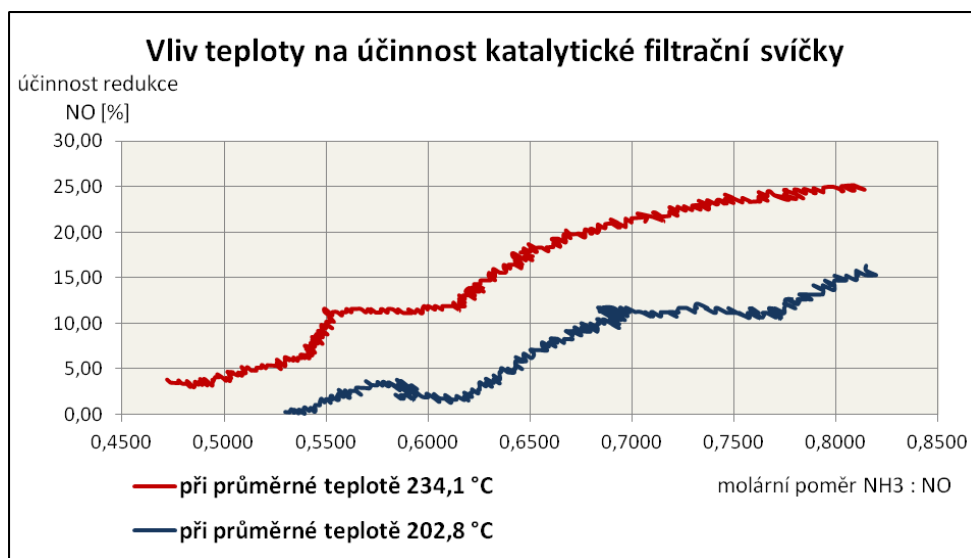
Hlavním cílem experimentu bylo ověřit účinnost redukce NO<sub>x</sub> ve spalinách pomocí keramické katalytické filtrační svíčky. Hodnoty účinnosti byly vypočteny z naměřených dat o vstupní a výstupní koncentraci NO<sub>x</sub> ve spalinách jak je patrné z obr. 7.10.



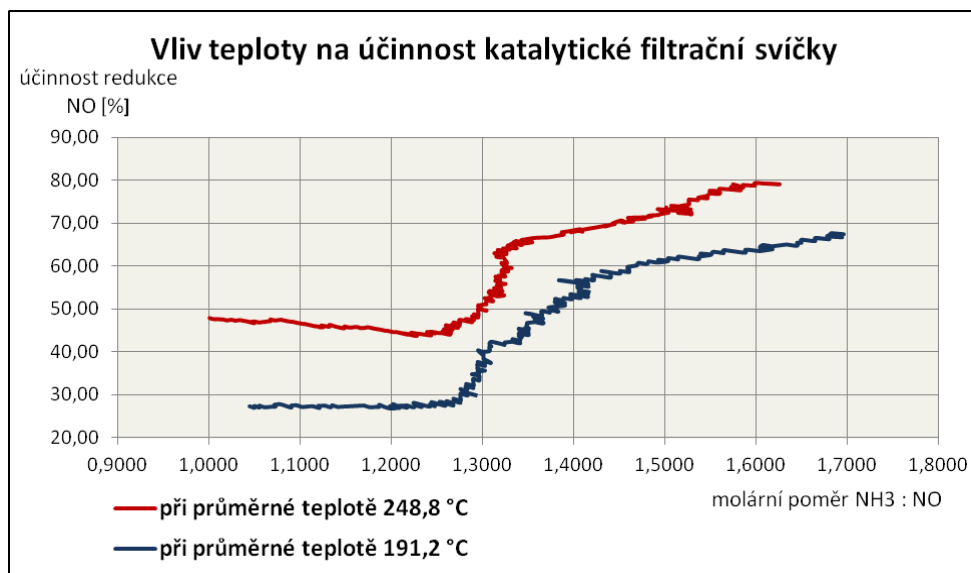
**Obr. 7.10** Účinnost redukce NO<sub>x</sub>

Dle návrhu experimentu byla účinnost redukce NO<sub>x</sub> pozorována v závislosti na dvou proměnných faktorech a to na stechiometrickém poměru NH<sub>3</sub> : NO a na teplotě. Pro vyhodnocení experimentu bylo nutné provést zpětný výpočet molárního poměru ze skutečných neměřených hodnot nástřiku NH<sub>3</sub> a NO.

Následující grafy na obr. 7.11 a obr. 7.12 znázorňují vzestup účinnosti SCR v závislosti na molárním poměru NH<sub>3</sub> : NO při různých teplotách.



**Obr. 7.11** Charakteristika účinnosti použité katalytické filtrační svíčky



**Obr. 7.12** Charakteristika účinnosti použité katalytické filtrační svíčky

Při podstechiometrickém poměru (NH<sub>3</sub> : NO < 1) představuje zvýšení pracovní teploty na katalytickém filtru výrazné zvýšení účinnosti SCR např. z 10% na 20% při vzestupu o cca 30°C. V oblasti nadstechiometrického poměru (NH<sub>3</sub> : NO > 1) se jeví účinnost SCR již

dostatečně vysoká a zvýšení teploty o cca 57°C nepřináší výraznou změnu, např. z 60% pouze na 70% účinnosti redukce NO<sub>x</sub>. Z obr. 7.12 dále vyplývá, že na účinnost redukce NO<sub>x</sub> má výraznější vliv molární přebytek amoniaku, než pracovní teplota katalytického filtru. Nutno podotknout, že nebyl měřen skluz amoniaku.

## 7.4 Vyhodnocení experimentu

Při prvním měření na experimentální jednotce INTEQ II se projevilo velké kolísání vstupních i výstupních parametrů. I přesto byly základní principy katalytické redukce NO<sub>x</sub> prokázány měřením skutečných koncentrací NO<sub>x</sub> před a za filtrem. Byla prokázána zvýšená účinnost SCR při vyšším molárním poměru NH<sub>3</sub> : NO.

Vliv teploty se výrazněji projevil při nedostatku amoniaku ve spalinách a naopak přinesl nevýrazné zvýšení účinnosti při přebytku amoniaku ve spalinách.

Na zařízení je možno realizovat další experimentální měření, ale bude nutné pro jejich úspěch provést některé drobné úpravy (troubleshooting):

- vybavit zařízení INTEQ II vlastním menším a ekonomičtějším zdrojem spalin.
- elektroohřev by měl být schopen plynulé regulace na požadovanou teplotu spalin.
- pro stabilní nastavení koncentrace NO a NH<sub>3</sub> na vstupu do filtru je nezbytně nutné zprovoznit regulaci dávkování NO do spalin proporcionálním elektroventilem.
- pro přesný odečet dávkování NO a NH<sub>3</sub> je nutné osadit přívody NO a NH<sub>3</sub> průtokoměry, které lze zapojit do řídicího systému.

## Závěr

V teoretické části této práce jsou shrnuty základní údaje týkající se tvorby NO<sub>x</sub>, jejich vlivů na životní prostředí a především jsou uvedena hlavní technická opatření vedoucí k omezení tvorby NO<sub>x</sub>. Jsou popsány nekatalytické i katalytické procesy redukce NO<sub>x</sub> amoniakem a močovinou. Třetí kapitola této práce se zabývá převážně technologiemi pro redukci NO<sub>x</sub> ve velkých spalovacích zařízeních. Jsou to technologie SNCR, SCR a společné postupy likvidace NO<sub>x</sub> a SO<sub>2</sub>. Tyto technologie jsou již na úrovni, která zajistí splnění přísných legislativních limitů emisí NO<sub>x</sub> i v následujících letech. Problematickými ale zůstávají malá spalovací zařízení na tuhá paliva s tepelným výkonem desítek až stovek kW. Tyto zdroje se v dnešní době stávají dominantními znečišťovateli lokalit, kde není k dispozici rozvod zemního plynu. Pro tato spalovací zařízení bude nutno hledat specifická řešení. Jednou z možností je využití katalytických filtrů, které jsou popisovány ve čtvrté kapitole. Katalytické filtry se jeví jako velmi perspektivní řešení pro menší spalovací zařízení.

Tato práce se zaměřuje i na praktické ověření účinnosti redukce NO<sub>x</sub> na keramickém katalytickém filtru, který je součástí experimentální jednotky INTEQ II. První praktický 11 hodin trvající experiment prokázala funkčnost jednotky a poukázal na možnosti jejího dalšího zlepšení z hlediska stabilnějších průběhů příštích experimentů. V tomto prvním experimentu bylo dosaženo pracovních teplot v rozsahu 150 až 250°C, molárního poměru NH<sub>3</sub> : NO v rozsahu 0,4 až 1,6 a krátkodobě bylo dosaženo účinnosti SCR až 80%. Podmínkou pro další úspěšné stabilní experimenty je především zprovoznění regulačních prvků teploty a spolehlivé dávkování NO a NH<sub>3</sub>.

Jednotka INTEQ II byla navržena jako univerzální experimentální zařízení s širokou variabilitou provozních podmínek a po jejím plném dokončení se zcela jistě stane velice užitečným nástrojem pro další výzkum v oblasti katalytické filtrace spalin.

## Použitá literatura

- [1] Zpráva o životním prostředí České Republiky 2011, Ministerstvo životního prostředí ČR [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/news\\_121213\\_zprava\\_ZP/\\$FILE/Zpr%C3%A1va\\_o\\_%C5%BDP\\_%C4%8CR\\_2011\\_pro\\_MP%C5%98\\_121113\\_FINAL.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/news_121213_zprava_ZP/$FILE/Zpr%C3%A1va_o_%C5%BDP_%C4%8CR_2011_pro_MP%C5%98_121113_FINAL.pdf)
- [2] PŘECHODNÝ NÁRODNÍ PLÁN ČESKÉ REPUBLIKY: Ministerstvo životního prostředí, Prosinec 2012 [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/cz/prechodny\\_narodni\\_plan](http://www.mzp.cz/cz/prechodny_narodni_plan)
- [3] Zákony pro lidi.cz: Předpis č. 415/2012 Sb. Vyhláška o přípustné úrovni znečištění a o provedení některých dalších ustanoveních zákona o ochraně ovzduší [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.energostat.cz/emisni-poplatky.html>
- [4] ENERGOSTAT - Energetika v ČR a EU: informace, data, komentáře, zákony. Emisní poplatky [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.energostat.cz/emisni-poplatky.html>
- [5] Zákony pro lidi.cz: Předpis č. 201/2012 Sb. Zákon o ochraně ovzduší [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201>
- [6] Emissions of Air Pollutants for the World Energy Outlook 2011 Energy Scenerios - Final report (September 2011) [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/energymodel/IIASA\\_Emissions\\_Impacts\\_WEO2011.pdf](http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/energymodel/IIASA_Emissions_Impacts_WEO2011.pdf)
- [7] EPA - TECHNICAL BULLETIN: Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) why and how they are controled [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fnoxdoc.pdf>
- [8] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku spalování: Combustion Kinetics* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Combustion\\_kinetics.pdf](http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Combustion_kinetics.pdf)
- [9] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku spalování: Combustion Characteristics* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Combustion\\_characteristics.pdf](http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c15/Combustion_characteristics.pdf)

- [10] XIANGLIN SHEN. *Coal combustion and combustion products* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C08/E3-04-03-01.pdf>
- [11] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku emisí velkých spalovacích zařízení: Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC)* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.ippc.cz/dokumenty/DC0068>
- [12] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku spalování: Combustion Strategies for Sngas and High-Hydrogen Fuel* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/turbines/refshelf/handbook/3.2.pdf>
- [13] BEROUN S., ŠTECHR V. *Výkonové a emisní parametry plynových motorů kogeneračních jednotek při provozu na paliva různé kvality: Technická univerzita v Liberci* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241BOZEK/publikace/2006/2006\\_100\\_01.pdf](http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241BOZEK/publikace/2006/2006_100_01.pdf)
- [14] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>):* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy\\_dusiku.pdf](http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf)
- [15] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku mechanismu vzniku NO<sub>x</sub>: Stavba kotlů (ČVUT)* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://energetika.cvut.cz/files/StK\\_pr4%5b1%5d.pdf](http://energetika.cvut.cz/files/StK_pr4%5b1%5d.pdf)
- [16] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku tvorby škodlivin při spalování: Výzkumné energetické centrum -VŠB* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://vec.vsb.cz/userfiles/pdf/studijni-materialy/tvorba.pdf>
- [17] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku snižování obsahu dusíku ve spalinách: Ústav chemie ochrany prostředí - VŠCHT* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.vscht.cz/uchop/velebudice/ovzdusi/oxidy\\_dusiku.htm](http://www.vscht.cz/uchop/velebudice/ovzdusi/oxidy_dusiku.htm)
- [18] EWK -ECONOMIC IN ECOLOGY: Catalytic waste gas and exhaust air purification [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.ewk.de/fileadmin/PDF/Pros\\_Catalytic\\_waste.pdf](http://www.ewk.de/fileadmin/PDF/Pros_Catalytic_waste.pdf)



- [19] BEZPEČNOSTNÍ LIST - Air Products: Oxid dusnatý (NO). Datum vydání 27.1.2005 [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.airproducts.cz/corporate/obecne/pdf/BL252R01\\_Oxid\\_dusnaty.pdf](http://www.airproducts.cz/corporate/obecne/pdf/BL252R01_Oxid_dusnaty.pdf)
- [20] BEZPEČNOSTNÍ LIST - Air Products: Oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>). Datum vydání 27.1.2005 [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.airproducts.cz/corporate/obecne/pdf/BL253R01\\_Oxid\\_dusicity.pdf](http://www.airproducts.cz/corporate/obecne/pdf/BL253R01_Oxid_dusicity.pdf)
- [21] BEZPEČNOSTNÍ LIST - Linde: Oxid dusný (N<sub>2</sub>O). Datum vydání 27.1.2005 [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/ig/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/BL8330/\\$file/BL8330.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/ig/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/BL8330/$file/BL8330.pdf)
- [22] AIR LIQUIDE - Gas Encyklopedia. *Multimediální učební texty zaměřené na plyny* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>
- [23] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku sloučenin dusíku: Chemie a technologie sloučenin dusíku.* Katedra technických věd: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem - VŠCHT [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://fzp.ujep.cz/ktv/uc\\_texty/pt1/Chemie\\_a\\_tecnologie\\_sloucenin\\_dusiku.pdf](http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/pt1/Chemie_a_tecnologie_sloucenin_dusiku.pdf)
- [24] DALLAS BURTRAW, SARAH SZAMBELAN: U.S. Emissions Trading Markets for SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.rff.org/documents/RFF-DP-09-40.pdf>
- [25] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku emisí z dopravy: Ekologický právní servis 2008* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [www.blokovy-grant.cz/download.php?id=830&typ=m](http://www.blokovy-grant.cz/download.php?id=830&typ=m)
- [26] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku emisí oxidujících látek: Znečišťování a kvalita ovzduší* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=1522>
- [27] VEJVODA, J., P. MACHAČ a P. BURYAN. Vysoká škola Chemicko-technologická, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany prostředí. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů.*

- [28] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku nízkoemisních hořáků: B&W the babcock & wilcos company. Enviroment Equipment: AireJet™ Low NOx Coal Burner* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.babcock.com/products/environmental\\_equipment/airejet.html](http://www.babcock.com/products/environmental_equipment/airejet.html)
- [29] Bernd von der HEIDE, Zdeněk ŠIMEK, Rostislav MALÝ. *Odborný časopis: Energetika* 7/2012 (str.386 - 396).
- [30] Dipl. - Ing. Bernd von der HEIDE: MEHLDAU & STEINFATH Umwelttechnik GmbH. For a clean enviroment - Technologies for NOx - reduction. DOWNLOADS [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.ms-umwelt.de/english/denox.php>
- [31] Byung-Hean KIM, Jeong-Heon KIM, Pil-Sun KANG, Seung-Kwan YOO: A new De-NOx system using powdery catalyst for an incineration flue gas control [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.conference.net.au/chemeca2011/papers/552.pdf>
- [32] ČAPEK L., BOTKOVÁ Š., SMOLÁKOVÁ L., PRIECEL P., BULÁNEK R., ČIČMANEC P., KUTÁLEK P., HÁJEK M.: Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. Univerzita Pardubice - Fakulta chemicko-technologická [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHEMAGAZIN\\_XXI\\_4\\_c11.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_c11.pdf)
- [33] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku zeolitů: ZEOONE world of zeolites: Aplikace pro průmysl* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.zeolity.cz/zeoone/zeolity/pro-prumysl>
- [34] GONGHU LI: FT-IR studies of zeolite materials: characterization and environmental applications [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://ir.uiowa.edu/do/search/?q=Gonghu%20Li&start=0&context=653496>
- [35] NIKLAS JAKOBSSON, HANS JENSEN-HOLM: Catalytic multi-pollutant abatement of gas turbine exhaust [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.topsoe.com/>
- [36] ŠENK, V. *Keramické materiály s pěnovou strukturou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009 [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/7445/2009\\_BP\\_Senk\\_Vit\\_101817.pdf?sequence=1](https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/7445/2009_BP_Senk_Vit_101817.pdf?sequence=1)

- [37] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku SCR: Haldor Topsoe - SCR DeNOx and Oxidation Catalysts for the Power Industry* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://www.topsoe.com/>
- [38] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku SCR: Haldor Topsoe, Catalyst portfolio* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://www.topsoe.com/>
- [39] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku SCR: ThomasNet.com. Compact SCR Catalyst reduces NOx emissions from gas turbines* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://news.thomasnet.com/fullstory/Compact-SCR-Catalyst-reduces-NOx-emissions-from-gas-turbines-20002038>
- [40] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku katalyzatory: Bayer Technology Services. Catalysis is a key technology in industrial processes* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: [http://www.bayertechnology.com/uploads/media/0201\\_e\\_300dpi.pdf](http://www.bayertechnology.com/uploads/media/0201_e_300dpi.pdf)
- [41] Hans Jeanson-HOLM, Peter LINDENHOFF: *Combating NOx from refinery sources using SCR* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://www.topsoe.com/>
- [42] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku katalyzatory: Tri-Mer CORPORATION - Technology Leader, Air Polutantion Control* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://www.tri-mer.com/>
- [43] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku katalytickych filtru: NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. SOx - NOx - Rox Box™, Flue Gas Cleanup Demonstration* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://www.netl.doe.gov/>
- [44] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku katalytickych filtru: CLEAR EDGE Filtration, Cerafit TopKat* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: [http://www.clear-edge.com/cerafil\\_topkat/](http://www.clear-edge.com/cerafil_topkat/)
- [45] DVOŘAK R., HANAK L., JEDLIČKA F., BEBAR L. : *Zneřkodņování NOx pomocı katalyticke filtrace* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://www.odpadoveforum.cz/OF2011/dokumenty/prispevky/056.pdf>
- [46] *Multimedialnı uebnı texty zameřene na problematiku dioxinu: CELOSTNIMEDICINA, Co jsou dioxiny?* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupne z: <http://www.celostnimedicina.cz/co-jsou-dioxiny.htm> - ixzz2OsFtOJFp

- [47] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku látkových filtrů*: GORE, Remedia Catalytic Filters System Overview [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.gore.com/en\\_xx/](http://www.gore.com/en_xx/)
- [48] HANÁK L., JEDLIČKA F., DVOŘÁK R., JECHA J., STEHLÍK P. : Reduction of NO<sub>x</sub> at New Mobile Experiment Unit Using Catalytic Filtration [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.aidic.it/pres11/webpapers/170Hanak.pdf>
- [49] DVOŘÁK R., SMEJKAL Q., HANÁK L., JEDLIČKA F., STEHLÍK P. :Efficiency Increase of Secondary DeNO<sub>x</sub> System for Cleaning of Flue Gas Produced in Combustion Processes [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.aidic.it/pres11/webpapers/154Dvorak.pdf>
- [50] WEBER R., PLINKE M., XU Z., WILKEN M. : Destruction efficiency of catalytic filters for polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans in laboratory test and field operation [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337300002782>
- [51] JANÍK P. *Redukce NO<sub>x</sub> obsažených ve spalinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 55s. [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=53620](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=53620)

## Seznam příloh

- Příloha 1 – Technologické schéma jednotky INTEQ II  
Příloha 2 – CD s kompletním obsahem diplomové práce  
Příloha 3 – Data z experimentu (v programu Excel na příloženém CD)

