



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_x), způsobující závažné environmentální problémy. Ke zneškodňování NO_x z proudu spalin existuje mnoho metod. Metoda selektivní katalytické redukce (SCR) patří mezi účinné a rozšířené způsoby snižování NO_x. V posledních letech se metoda SCR začala kombinovat s dalšími metodami a výsledkem jsou unikátní filtrační materiály redukující nejen NO_x, ale i tuhé znečišťující látky (TZL) a persistentní organické látky (POP).

Cíle diplomové práce:

- 1) Stručný popis oxidů dusíku (NO_x).
- 2) Uvedení běžně užívaných metod ke zneškodňování NO_x.
- 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_x 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 (NO_x) které jsou součástí emisních plynů spalovacích zařízení. Důraz je kladen na snižování NO_x pomocí selektivní katalytické redukce (SCR) a katalytické filtrace. V první části se tato práce zabývá vznikem NO_x, jejich nebezpečím a souvisejícími legislativními předpisy. Dále je uveden přehled dostupných technologií snižujících NO_x 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 NO_x 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 (NO_x), katalytická filtrace, selektivní katalytická redukce (SCR), experiment

Abstract

This thesis deals with the reduction of oxides of nitrogen (NO_x) which are part of the exhaust gas combustion devices. The focus is on reduction of NO_x by selective catalytic reduction (SCR) and catalyst filtration. The first part of this work deals with the formation of NO_x, their hazards and related legislation. The following is an overview of the available technologies to reduce NO_x 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 NO_x 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 (NO_x), 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 _x v České Republice	12
1.3 Celosvětová produkce NO _x	15
2 Proces hoření a vznik emisí	16
2.1 Vznik NO _x	17
2.2 Vlastnosti jednotlivých plynů	21
2.2.1 Dopad NO _x na životní prostředí	22
2.2.2 Dopad NO _x na zdraví populace	22
3 Technologické možnosti snižování obsahu NO _x ve spalínách	24
3.1 Primární opatření.....	24
3.1.1 Vliv roštů na tvorbu NO _x	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 _x	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_{NO}	koncentrace NO ve spalinách	[mg NO/Nm ³]
ΔH	reakční teplo	[J/mol]
MW_{NH_3}	molární hmotnost NH ₃	[g/mol]
MW_{NO}	molární hmotnost NO	[g/mol]
n	látkové množství	[mol]
Q_{NH_3}	objemový průtok amoniaku	[m ³ /s]
Q_{spalin}	objemový průtok spalin	[m ³ /s]
S_{filtru}	plocha filtrační svíčky	[m ²]
T	teplota	[°K]
T_1	teplota spalin na filtrační svíčce	[°C]
T_2	teplota spalin na ventilátoru	[°C]
V_{filtru}	filtrační rychlost	[m/s]
ρ_{NH_3}	hustota plynného amoniaku	[kg/m ³]
ρ_{NO_x}	hustota oxidů dusíku	[kg/m ³]
$\rho_{vzd.}$	hustota vzduchu	[kg/m ³]
λ	součinitel přebytku kyslíku	[kgO _{2Re} /kgO _{2Te}]
Å	délková jednotka	[1 · 10 ⁻¹⁰ m]

SEZNAM ZKRATEK

- BAT – nejlepší dostupná technologie
 ČR – Česká republika
 LV – imisní limit
 NO_x – oxidy dusíku
 OECD – Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj
 PM_{2,5} – pevné nebo kapalné částice o průměru ≤ 2,5 μm
 PM₁₀ – 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_x) 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_x ve spalinách přídatkem 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_x ze spalin se jeví jako velmi perspektivní postup pro omezení emisí i z menších spalovacích zařízení.

1 Emise

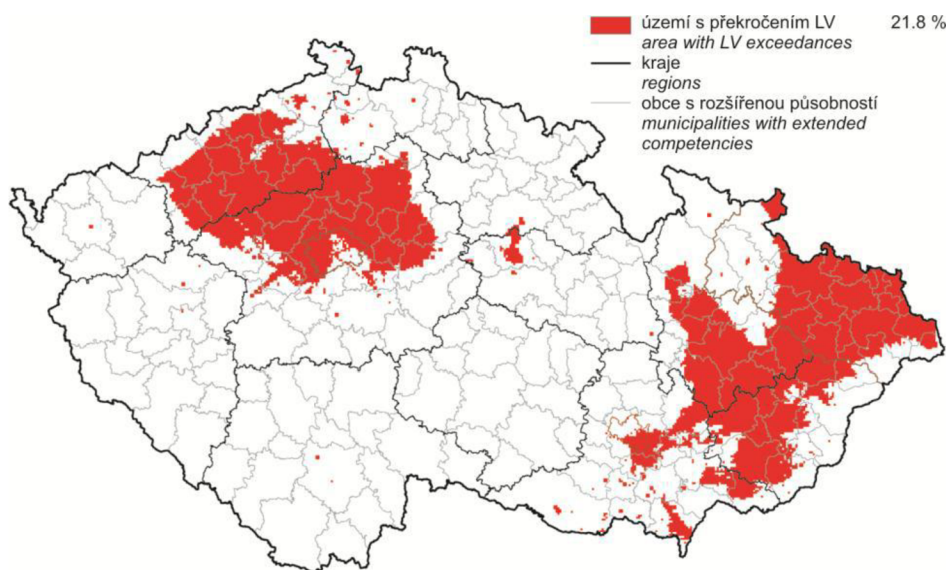
Při spalování uhlí, zemního plynu, kapalných paliv, organických odpadních látek a pohonných hmot pro automobily vzniká vedle vodní páry a oxidu uhličitého (CO_2) i jisté množství toxických plynů a velmi malých a tím nebezpečných tuhých částic typu aerosolu, sazí a popílku. Vedle oxidu uhelnatého (CO), oxidu siřičitého (SO_2) a nedokonale spálených organických látek (VOC) vznikají i velmi nebezpečné oxidy dusíku NO a NO_2 , které jsou souhrnně označovány jako NO_x .

Mezi největší producenty NO_x patří teplárny, tepelné elektrárny a zvláště pak vznětové a spalovací motory dopravních prostředků, v nichž vzniká více než 50% emisí NO_x . Výrobci dopravních prostředků již znají a používají postupy omezující tvorbu 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 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 NO_x o 20%, SO_2 o 23% a podobně i emise 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_x 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 ³] suchý plyn normální stavové podmínky											
		50 – 100 MW				100 – 300 MW				>300MW			
		SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo	Ref. O ₂ 6%	850	400	50	250	200	200	30	250	200	200	30	250
Biomasa	Ref. O ₂ 11%	200	400	50	250	200	300	30	250	200	200	30	250
Kapalné pal.	Ref. O ₂ 3%	850	400	50	175	400	200	30	175	200	200	30	175
Zemní plyn	Ref. O ₂ 3%	35	150	5	100	35	150	5	100	35	100	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 ³] suchý plyn normální stavové podmínky											
		50 – 100 MW				100 – 300 MW				>300MW			
		SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo	Ref. O ₂ 6%	400	300	20	250	200	200	20	250	150	150	10	250
Biomasa	Ref. O ₂ 11%	200	250	20	250	200	200	20	250	150	150	20	250
Kapalné pal.	Ref. O ₂ 3%	350	300	20	175	200	150	20	175	150	100	10	175
Zemní plyn	Ref. O ₂ 3%	35	100	5	100	35	100	5	100	35	100	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 ³] suchý plyn normální stavové podmínky											
		0,3 -1 MW				1- 5 MW				5 - 50 MW			
		SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO	SO ₂	NO _x	TZL	CO
Pevné palivo	Ref. O ₂ 6%	-	600	100	400	-	500	50	500	1500	500	30	300
Kapalné pal.	Ref. O ₂ 3%	-	130	-	80	-	130	50	80	1500	130	30	80
Zemní plyn a PB	Ref. O ₂ 3%	-	100	-	50	-	100	-	50	-	100	-	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_x a o 85% pro SO₂ [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_x dle zákona č. 201 / 2012 Sb. O ochraně ovzduší ze dne 2. května 2012. Poplatky za emise přichází do Státního fondu životního prostředí [5].

rok	2013 až 2016	2017	2018	2019	2020	2021 a dále
Kč / tunu NO_x	1100	1700	2200	2800	3300	3900

Tab. 1.4 Zpoplatnění emisí NO_x [5]

1.3 Celosvětová produkce NO_x

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_x pro příštích 25 let. Z uvedených údajů vyplývá, že celosvětové množství emisí NO_x 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_x jsou Čína a Indie se na tomto pozitivním vývoji prozatím neplánují podílet. Produkci NO_x budou naopak zvyšovat, což může působit demotivačně pro ostatní státy, ale škodlivé emise jako TZL, NO_x a SO₂ 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 O₃, jehož je NO_x spolu s VOC jistým prekurzorem, je situace poněkud složitější. Ovzduší s obsahem NO_x 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].

rok	10 ⁶ tun NO _x / 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_x 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 ₂ vodík	3,9	29,5	75 95 (pro čistý O ₂)	577
CH ₄ zemní plyn	4,9	9,47	14 60 (pro čistý O ₂)	577 552 (pro čistý O ₂)
C ₂ H ₂ acetylen	2,5	7,75	80 95 (pro čistý O ₂)	327
C ₂ H ₆ O ethanol	3,3	6,54	19	357
C ₁₂ H ₂₆ 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 intenzivně 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 kapalné částice (PM) nebo česky označené TZL - tuhé znečišťující látky, což je obvykle jemný popel, do formy aerosolu zkondenzované 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 SO₂, 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]:

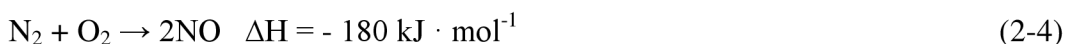
- obsah dusíku v palivu

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

Známé jsou tři mechanismy vzniku NO_x - termické, palivové a rychlé (promptní). Podíl těchto mechanismů na vzniku NO_x obvykle závisí na typu paliva a podmínkách při jeho spalování [11].

Termické NO_x

Termické NO_x 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 endotermické 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_x 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_x [m³/m³] nebo [mol/mol] koncentrace NO_x ve spalinách

T [°K] teplota plamene

N₂ [m³/m³] nebo [mol/mol] obsah dusíku ve spalinách

O₂ [m³/m³] nebo [mol/mol] obsah kyslíku ve spalinách

Tvorba termických NO_x vzrůstá s druhou mocninou tlaku při spalování, což se projevuje především vysokým obsahem NO_x ve výfukových plynech vznětových motorů [14],[15].

Palivové NO_x

Palivové (nízkoteplotní) NO_x 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 (NH₃), které v přítomnosti kyslíku vytváří NO_x. Reakce probíhají přes celou řadu meziproduktů. Palivové NO_x vznikají v největší míře při spalování uhlí, biomasy a komunálního odpadu. Platí i zde, že množství palivových NO_x je přímo úměrné nadbytku kyslíku, kterého je při spalování použito. K výraznému omezení tvorby palivových NO_x může přispět redukční spalování s přechodem do oxidačního spalování - tzv. rich-lean combustion [12],[14].

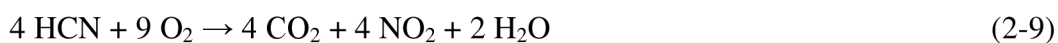
Následující tab. 2.2 udává obvyklé hodnoty obsahu dusíku vázaného v jednotlivých typech paliva.

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]

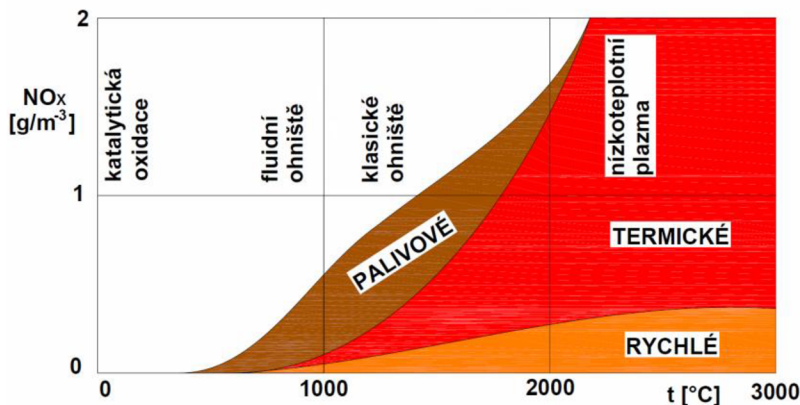
Rychlé NO_x

Rychlé (promptní) NO_x 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_x vzniklé tímto dějem velice malé [14],[17].

Tyto tři výše popsané mechanismy se podílejí na celkové produkci NO_x různou měrou dle teplotních podmínek při spalování, jak to ukazuje následující obr. 2.1. Při vysokých teplotách převládá masivní tvorba NO_x právě termickým mechanismem.



Obr. 2.1 Tvorba NOx v závislosti na teplotě [16]

Při ochlazení spalin v kouřovodech a komínech nastává i částečná oxidace NO na NO₂ vzdušným kyslíkem dle reakce:



Oxid dusičitý NO₂ 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% NO₂ z celkového objemu NOx a při spalování kapalných paliv vzniká 1 - 5% NO₂ z celkového objemu NOx [14],[17].

Pro názornou představu a porovnání produkce NOx z různých druhů paliv, jsou v tab. 2.3 uvedeny hodnoty vzniklých NOx [mg/Nm³] pro neupravené spaliny [18].

Palivo	NOx ve spalinách [mg/Nm ³]
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 NOx v neupravených spalinách [18]

2.2 Vlastnosti jednotlivých plynů NO_x

Následující kapitola stručně popisuje vlastnosti jednotlivých oxidů dusíku, které se souhrnně označují jako NO_x.

Oxid dusnatý (NO)

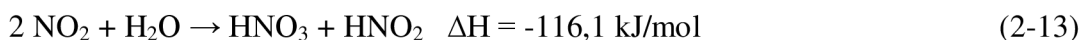
Bezbarvý plyn bez zápachu. Velmi málo rozpustný ve vodě. Vyrábí se oxidací amoniaku na Pt katalyzátoru a je to výchozí komponenta pro výrobu kyseliny dusičné HNO₃. Delší expozice i malých dávek může vyvolat plicní edém [19].

Oxid dusičitý (NO₂)

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



NO₂ je dobře rozpustný ve vodě dle následující exotermní reakce:



Oxid dusný (N₂O)

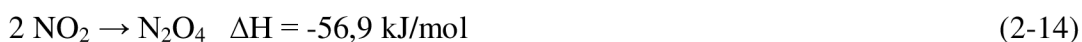
Někdy také nazýván jako rajský plyn. Je to bezbarvý plyn s lehce nasládlou vůní. Je silným oxidantem. Při nadýchání působí narkoticky a při vysokých koncentracích působí dusivě a může způsobit ztrátu vědomí [21].

Oxid dusitý (N₂O₃)

V plynném skupenství je nestabilní. Vře při 3°C a při tom se rozkládá na NO a NO₂. V kapalném stavu je tmavomodrý, vysoce toxický a oxidační. Jeho zápach je mírně dráždivý [22].

Dimer oxidu dusičitého (N₂O₄)

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 N₂O₄ má stejné vlastnosti jako NO₂ [23].

Oxid dusičný (N₂O₅)

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_x 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_x na životní prostředí

NO_x v nízkých koncentracích podporuje růst rostlin, protože vnáší do půdy dusík ve formě dusičnanů. Problém s dusičnany NO₃⁻ 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 NO₂⁻ a ty pro některé rostliny působí jako metabolické jedy. Nejvíce jsou ohroženy horské jehličnaté lesy a suchomilné rostliny.

Vysoké koncentrace NO_x naopak tolerují např. lužní lesy a rostliny s vysokými nároky na dusík. NO_x 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 NO₂ 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: NO₃⁻ → NO₂⁻ → NO → N₂O → N₂.

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_x řadí až za SO₂, který je v tomto účinku dominantní [24].

2.2.2 Dopad NO_x na zdraví populace

Zvýšená koncentrace NO_x 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_x v ovzduší je svázán i výskyt ozónu (O₃). Ten vzniká působením ultrafialového záření na troposféru znečištěnou NO_x 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. O₃ 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_x [24].

3 Technologické možnosti snižování obsahu NO_x ve spalinách

Volba vhodné techniky pro snižování obsahu NO_x 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_x 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_x. Provozovatele spalovacích zařízení se pro snížení NO_x 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_x. Tato úprava dokáže snížit obsah NO_x 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_x. 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_x 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 NO_x. Do kotle se vrací přibližně 30% spalin které jsou přimíseny do spalovacího vzduchu. Účinnost tohoto opatření bývá 20 až 50% [11],[27].

Omezený ohřev vzduchu

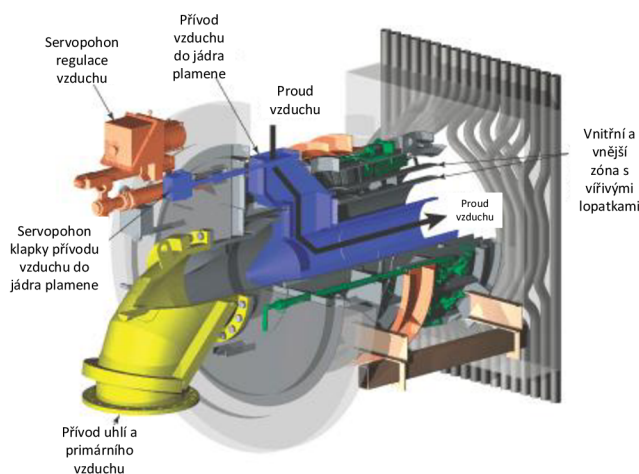
U kotlů pro výrobu vysokotlaké páry se pro dosažení maximální účinnosti přeměny tepelné energie na mechanickou a posléze na elektrickou využívá předeřev spalovacího vzduchu. To vede k vysokým teplotám při spalování a k masivní tvorbě NO_x. Snížení teploty spalovacího vzduchu vede ke snížení teploty plamene a tím i obsahu NO_x 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 NO_x. V druhé zóně je přidáno zbývajících 15% paliva a je vytvořena redukční atmosféra a unášený NO_x je konvertován na N₂. Do třetí dohořivací zóny je přiveden přebytek vzduchu potřebný k dokonalému spálení zbytku paliva. Dohoření zde probíhá při nízké teplotě a tvorba NO_x 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]

Primární opatření jsou vhodná při spalování méně výhřevných typů paliv. Při spalování např. černého uhlí, kdy je v kotli dosahováno vyšších teplot i vyšší energetické účinnosti, obvyklá primární opatření nepostačují a proto je nutno použít i sekundární opatření. Hlavní výhodou při zavedení primárních opatření je trvalá redukce NO_x, nízké provozní náklady a prostorová nenáročnost v technologii. Využití primárních opatření může ale vést i k nedokonalému spalování a k nadměrnému obsahu uhlíku v popelu. Obsah uhlíku v popelu nad 5% je nepřijatelné pro jeho další využití např. ve stavebnictví. Zřejmé je i snížení účinnosti přeměny tepelné energie paliva na přehřátou vodní páru. Mezi nevýhody primárních opatření lze zařadit i poměrně vysoké investiční náklady a v některých případech i nižší účinnost pohybující se v rozmezí 10 až 70% [11],[27].

3.1.1 Vliv roštů na tvorbu NO_x

Pokud není v kotli rozemleté uhlí spalováno se vzduchem za pomoci hořáků obr. 3.1, je ke spalování využíváno pohyblivých roštů nebo je využíváno spalování na fluidním loži. Oba posledně jmenované postupy spalování se liší svojí konstrukcí, finanční náročností stavby a provozu, ale i vlivem na tvorbu NO_x. Použití pohyblivého roštu nebo fluidního lože spadá prakticky do primárních opatření redukce NO_x.

Při využití mechanického pohyblivého roštu je spalované uhlí dávkováno na horní část roštu a je plynule unášeno do topeniště. Náklady spojené s drcením uhlí a s jeho tříděním se u pohyblivých roštů nevyskytují. Převážná většina nespalitelných zbytků z uhlí zůstává na roštu a z toho důvodu spaliny neobsahují velké množství částic popela. Teploty při tomto způsobu spalování se pohybují nad 1000°C a tvorba NO_x je výraznější, než je tomu u spalování uhlí na fluidním loži.

Při spalování na fluidním loži dochází ke vznosu spalovaného materiálu v důsledku intenzivního vhnání spalovacího vzduchu pod rošt s palivem. Tento systém vyžaduje stejnou zrnitost paliva a obsah popela ve spalinách je podstatně větší, než u pohyblivého roštu. Fluidního lože je také konstrukčně náročnější, což se projeví i na jeho ceně. Výhodou fluidního lože je ale dokonalé spálení paliva, vyšší účinnost spalování a především nižší teplota v topeništi (850 až 950°C) což má za následek i nižší emise NO_x [11].

3.2 Sekundární opatření

Při využití sekundárních opatření se obsah již vzniklých NO_x ve spalinách snižuje chemickými a fyzikálně chemickými procesy. Řadí se mezi ně selektivní nekatalytická redukce (SNCR), selektivní katalytická redukce (SCR) a méně často využívané kombinované procesy. Mezi sekundární opatření se řadí i katalytická filtrace na látkových a keramických

filtrech. Pro dosažení předepsaných emisních limitů NO_x 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_x 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:

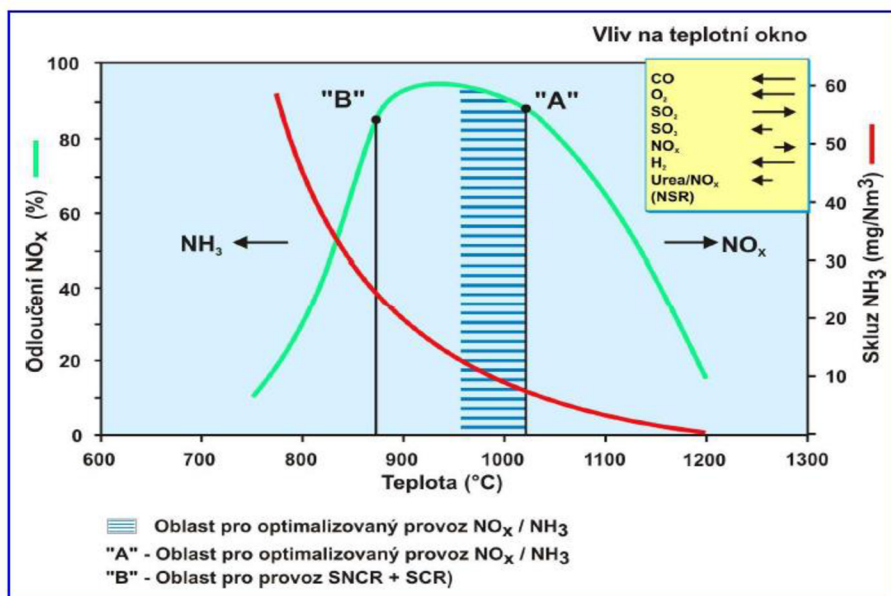


Pro dosažení maximální účinnosti SNCR je nezbytné vnášet amoniak nebo močovinu v optimálním množství do spalin v horní části spalovací komory. SNCR snižuje množství NO_x obvykle z hodnot 600 - 400 mg/Nm³ na hodnotu 200 - 150 mg/Nm³ při skluzu amoniaku menším než 10 mg/Nm³. Je-li nutné touto metodou dosáhnout ještě nižších hodnot obsahu NO_x ve spalinách, dosahuje se toho většinou za cenu vyššího skluzu amoniaku např. méně než 20 mg/Nm³ [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_x 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_x či molekulárního dusíku a vodní páry dle následujících rovnic (3-3) a (3-4) [11],[29],[30]:

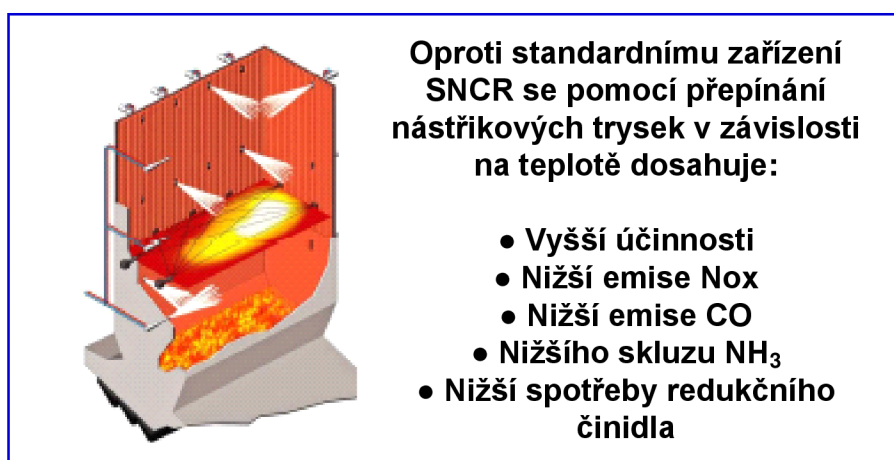


Následující obr. 3.2 ukazuje mimo jiné i teplotní okno, což je rozmezí teplot ve kterém je nutné injektovat redukční činidlo, aby bylo dosaženo požadované účinnosti.



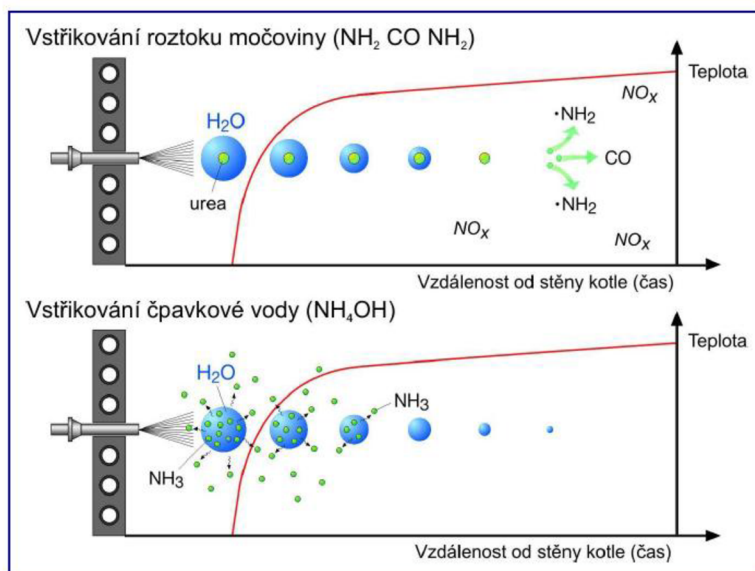
Obr 3.2 Teplotní okno optimální redukce NO_x [30]

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 NO_x v bezprostřední blízkosti trysek. V případě močoviny dochází k reakci s 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 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 NO_x a 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 NO_x ve spalinách. Vzhledem k její vysoké účinnosti (až 95%) je tato heterogenní katalytická redukce NO_x amoniakem využívána tam, kde nelze dosáhnout stanovených limitů 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_x 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 NH₃, vodný 25% roztok amoniaku ve vodě NH₄OH a nebo vodný roztok močoviny CO (NH₂)₂. Tato redukční činidla jsou nastříkována do proudu spalin a po průchodu statickým směšovačem v stupují do průtočného reaktoru s několika vrstvami katalyzátoru.

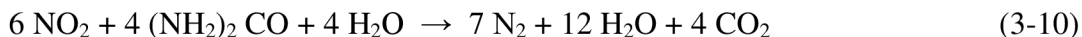
Katalyzátory obecně přispívají k rychlému průběhu reakce tak, že snižují aktivační energii chemických reakcí, které potom probíhají dostatečně rychle i při výrazně nižších teplotách. Katalyzátor vstupuje do chemické reakce, adsorbuje na svůj povrch příslušné molekuly plynů a váže je na sebe fyzikální 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 nespotřebovává 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 NO₂ působením amoniaku NH₃ 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 O₂ ve spalinách, při niž je SCR nejúčinnější. Např. pro katalyzátory typu V₂O₅/TiO₂ to bývá v rozmezí 6 - 10% O₂ 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 NO_x amoniakem 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 NH_4NO_3 . Teprve v pozdějších letech, v důsledku zavedení přísných limitů pro 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 SO_2 . TiO_2 , který tvoří cca 95% hmoty katalyzátoru, působí nejenom jako substrát, ale podílí se i na aktivitě hlavní aktivní složky - oxidu vanadičném V_2O_5 , kterého je obvykle okolo 2,5%. Tento oxid urychluje redukci NO_x , ale také oxidaci obvykle přítomného SO_2 na SO_3 , což je velmi nežádoucí jev. SO_3 vytváří s kondenzující vlhkostí kyselinu sírovou, která silně koroduje spalinové cesty. Příkladově oxidu wolframového 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].

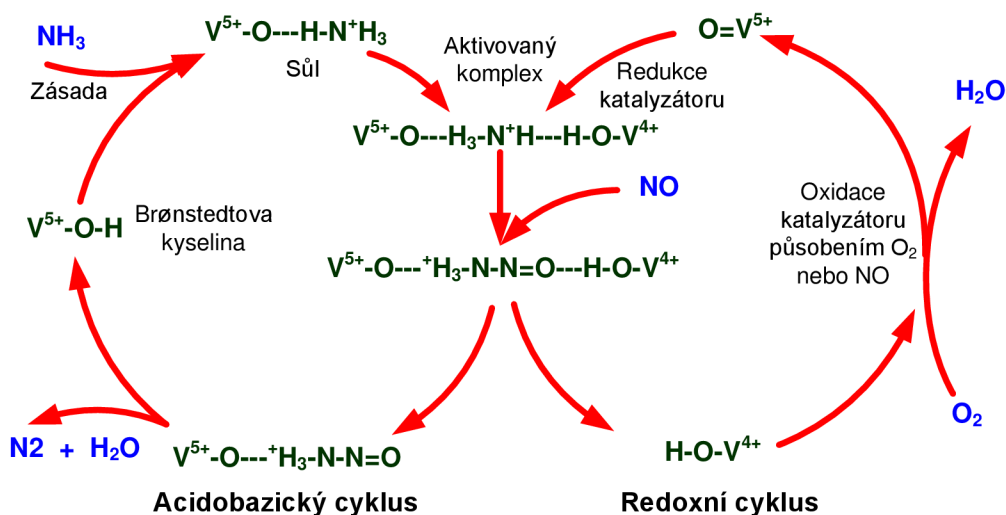
Zeolity

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-synthézni 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 $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ [35]

V katalytickém procesu probíhá současně acido-bazický a redukčně oxidační cyklus. Reakce je iniciovaná adsorpcí amoniaku NH_3 na kyselinu vanadičnou vázanou, jakožto Brønstedtovu kyselinu ($\text{V}^{5+}-\text{OH}$). Tato iontová sloučenina (amonná sůl) vytváří aktivovaný komplex s přítomným oxidem vanadičným ($\text{O}=\text{V}^{5+}$), 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. celulózu 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 TiO_2 . Následuje kalcinace na 550°C s tvorbou nanokrystalické anatasové fáze s velkým povrchem. Poté následuje ponoření do vodného roztoku např. vanadičnanu amonného NH_4VO_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°C se rozloží a zůstanou na TiO_2 zakotveny ve formě V_2O_5 a WO_3 . Vztaženo k hmotnosti 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 slínutý čistý 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.

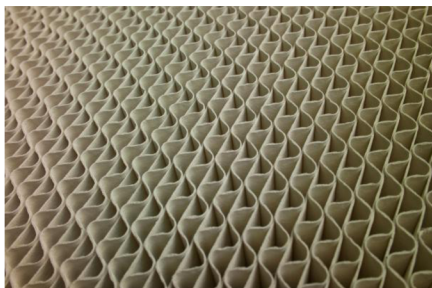
Blokové katalyzátory se vkládají do ocelových rámců, které vytváří jednotlivé vrstvy v SCR reaktoru. Velikost otvorů i síla stěn se s vývojem technologie výroby stále zmenšuje, aby bylo dosaženo nízké tlakové ztráty, velkého povrchu a malé tepelné kapacity [38].



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].



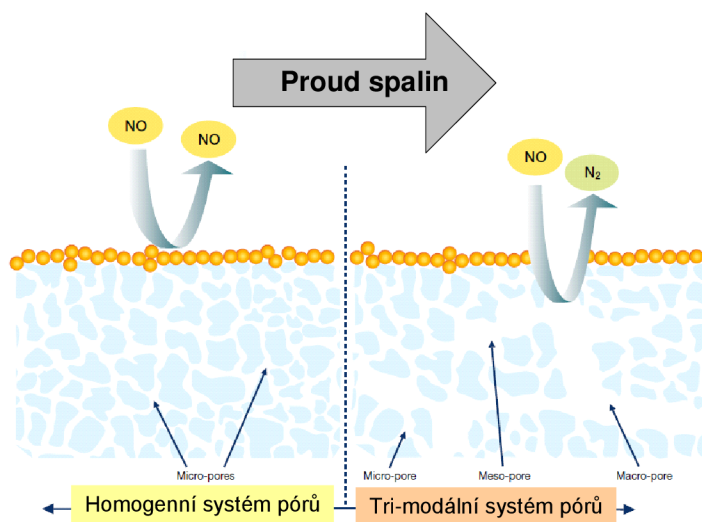
Obr. 3.8 Katalyzátor ve formě pelet [40]

Vnitřní struktura katalyzátoru

SCR DeNO_x 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.

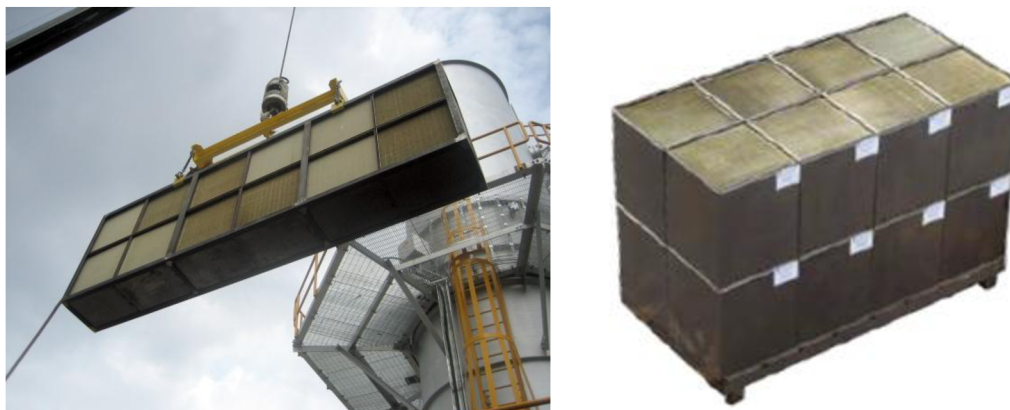
Účinným řešením je vytvoření tri-modální struktury substrátu tak, že se v celém objemu katalyzátoru vyskytují struktury jak mikroporézní, tak i mezoporézní a makroporézní. Makroporézní kanály vedoucí od povrchu katalyzátoru do nitra jeho hmoty umožňují proudění plynu do mezoporézních a mikroporézních katalytických vrstvy. Mezoporézní kanály přispívají k dokonalé distribuci NO_x a NH_3 uvnitř katalyzátoru k neaktivnějším mikroporézním strukturám. Pro dosažení takovéto struktury je použito pečlivě selektovaného TiO_2 a několikanásobného sušení a kalcinování. Tuto techniku využívá ve svých výrobcích společnost Haldor Topsøe pod značkou Topsøe DNX[®] 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[®] [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 NO_x a snižuje skluz amoniaku. Distribuce a promíchání amoniaku v proudu spalín 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_x při použití odlišných druhů katalyzátorů. Dále se jedná o množství naneseného katalyzátoru na katalytickém nosiči. Množství přítomného molekulárního kyslíku (O₂) a oxidu siřičitého (SO₂) 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 _x	30 - 50 %	80 - 95 %
Rozsah pracovních teplot	850- 1050 °C	210- 510 °C
Redukční činidlo	amoniak, močovina	amoniak, močovina
Molární poměr NH ₃ /NO _x	1,5 - 2,5	0,8 - 1,0
Skluz amoniaku (ammonia slip)	< 10 mg/Nm ³	< 5 mg/Nm ³
Tlaková ztráta	-	400 - 1000 Pa
Konverze SO ₂ / SO ₃	-	1,0 - 1,5 %

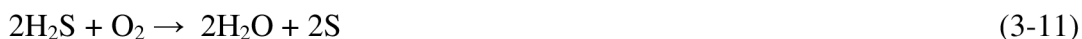
Tab. 3.1 Porovnání SNCR a SCR [11]

3.2.4. Další způsoby redukce NO_x

Vedle metod SNCR a SCR existují i další metody pro redukci NO_x. Ve většině případů se tyto technologie kombinují i s odstraněním SO₂ 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 SO₂ a NO_x a reaguje s nimi. Sorbent nebo katalyzátor se potom regeneruje za relativně vysoké teploty a uvolní se přitom sulfan H₂S. Přítomné NO_x 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 Al₂O₃ reaguje regenerací uvolněný sulfan H₂S se vzdušným kyslíkem za vzniku molekulární síry dle následujících reakcí [11].



Vznikající síra se následně spaluje vzdušným kyslíkem na SO₂ a při teplotě cca 400°C se na katalyzátoru V₂O₅ oxiduje na SO₃, který je za intenzivního chlazení z 99,9% absorbován do vody za vzniku H₂SO₄ [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 SO₂ a NO_x. Ohřevem vyčerpaného sorbentu ve fluidním loži na teplotu 600°C se uvolní NO_x, 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 CH₄ (zemního plynu) rozloží na plynnou směs SO₂ a H₂S. Asi 20% síranu sodného Na₂SO₄ ale zůstane v sorbentu ve formě sulfidu sodného Na₂S, který je nutno parou přeměnit na H₂S a hydroxid sodný. H₂S a SO₂ se zpracovávají výše uvedenou Clausovou metodou na H₂SO₄ a sorbent se po ochlazení vrací do absorbéru.

Z uvedeného popisu je zřejmé, že metody společné suché adsorpce SO₂ a NO_x 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 SO_2 a 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°C proběhne na klasickém SCR katalyzátoru redukce NO_x na N_2 a následně spaliny s obsahem SO_2 vstupují do dalšího katalytického konvertoru, kde při nižší teplotě cca 140°C proběhne oxidace SO_2 na 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].

Mokrý metoda s aditivou k odstranění SO_2 a NO_x .

Pro tuto technologii se využívají stávající mokré vypírky pro odstraňování SO_2 vápencem nebo vápennou suspenzí s přídatkem oxidu chloričitého ClO_2 nebo ozonu O_3 do proudu spalin. Tyto silně oxidující plyny převedou velkou část NO_x na kyselou reagující NO_2 , který se potom společně s SO_2 a SO_3 absorbuje do zásaditě reagujících kapalin ve skrubrech mokré vypírky. Pokud se přidá do vypírky i chlornan sodný NaClO , dosáhne se i 95% odstranění rtuti ze spalin. Metoda je ale pro velká spalovací zařízení velmi nákladná díky vysoké ceně oxidujících plynů [11].

Mokrý metody s aditivou k odstranění NO_x

Mokrý metoda, jinak také mokrá vypírka, jsou založeny na rozpustnosti NO_x ve vodních roztocích například siřičitanu sodného Na_2SO_3 , nebo chlorečnanu sodného NaClO_3 . Oxid dusnatý NO se ve vodných roztocích rozpouští velice málo, proto musí být nejprve oxidován na oxid dusičitý NO_2 , který má již výrazně lepší rozpustnost. Oxidačním činidlem mohou být i látky jako ozón O_3 , peroxid vodíku H_2O_2 , metanol CH_3OH 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 β 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_x 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_x a odstranění prachových částic ze spalin uhelných elektráren na vysokoteplotních katalytických filtrech v jediném technologickém zařízení. Vládní projekt tehdy dostal název "SO_x-NO_x-Rox-BoxTM 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 NC300TM ve formě pelet. Tyto pelety byly zapouzdřeny do tkaniny NEXTELTM 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.

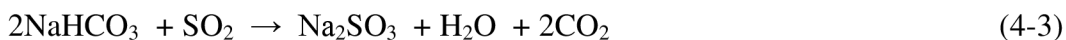
Pro odstraňování SO₂ byl do proudu spalin rozprašován hydrát vápenatý Ca(OH)₂, který při teplotě 430 - 455°C reaguje dle následující reakce (4-1).



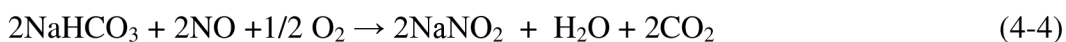
Při teplotách nad 480°C ale převládá konkurenční reakce (4-2) a ta omezuje jeho použití.



Při rozprašování kyselého uhličitanu sodného NaHCO_3 je 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°C probíhala v přítomnosti SO_2 reakce kyselého uhličitanu sodného s NO za vzniku nežádoucího a výbušného dusitanu a dusičnanu sodného dle reakcí (4-4) a (4-5).



Při teplotě nad 300°C se obě látky rozkládají a tím prakticky ani nevznikají, čímž je dána i spodní hranice teploty pro bezpečnou alkalickou sorpci SO_2 a současnou katalytickou redukci NO_x amoniakem.

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

Z experimentu vyplynula vhodná kombinace použití sorbentu 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 NO_x o více než 90%, SO_2 o více než 70% při použití $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a více než 90% při použití NaHCO_3 a byla dosažena úroveň odprášení $0,03 \text{ lb} / 10^6 \text{ Btu}$ tj. $13,6 \text{ g} / 1,056 \text{ GJ}$.

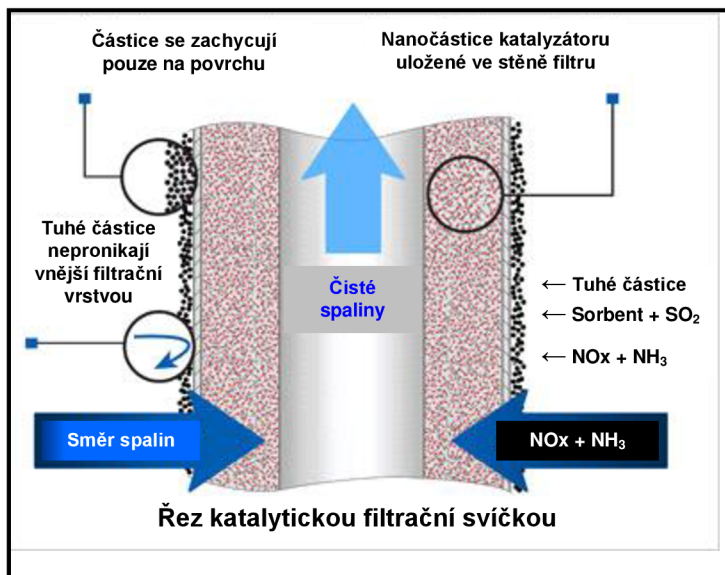
Čištění filtru zpětným pulzem bylo realizováno 1 x za 45 minut a tlaková ztráty na filtrech činila v průměru 300 mm vodního sloupce. Po půlročním provozu bylo poškození tkanin jen velmi malé. To vše naznačilo, že katalytická filtrace je perspektivní a je nutno ji dále aplikovat a rozvíjet [43],[45].

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.



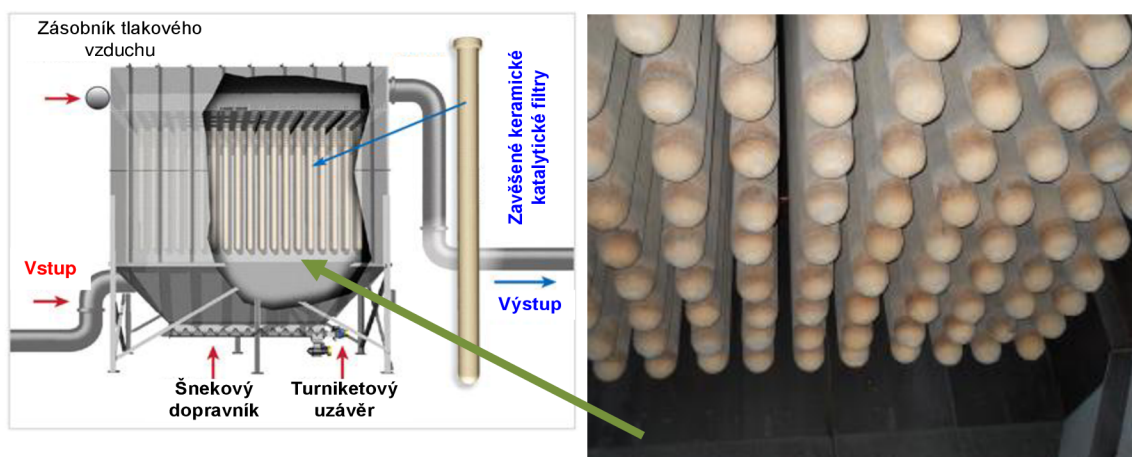
Obr. 4.1 Řez katalytickou filtrační svíčkou [42]

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 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 přísátí vzduchu a k nárůstu tlak v rozšířeném vnitřním prostoru svíčky - princip ejektoru. Při tom se prachový koláč ze stěně 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 redukci NO_x již při teplotách 180 - 205°C, což je výrazně nižší teplota, než pro konvenční SCR (340°C). Tyto filtry účinně redukuje NO_x i při vyšších teplotách i s minimální konverzí SO₂ na SO₃. 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]

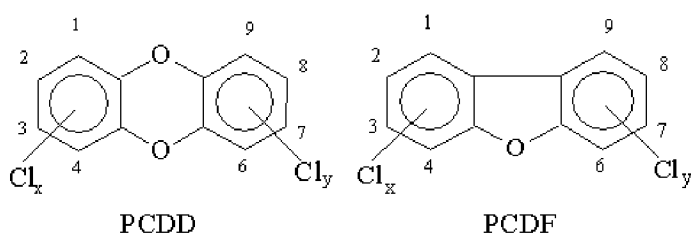
V experimentálním zařízení INTEQ II je použito katalytické filtrační svíčky Cerafit TopKat od americké společnosti Clear Edge Filtration dříve Medison Filters.

Katalyzátor tohoto filtru současně podporuje oxidaci VOC, dioxinů a redukci NO_x 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]

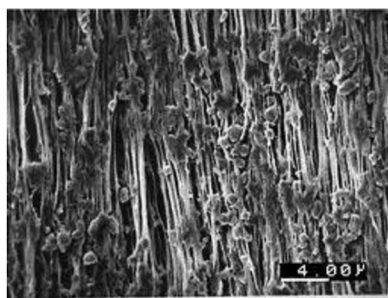
Filtry REMEDIA™ D/F jsou tvořeny tenkou povrchovou filtrační vrstvou expandovaného polytetrafluorethylenu (ePTFE) známou pod názvem GORE-TEX viz obr. 4.6, a z velmi porézního projehleného flísku vyrobeného také z ePTFE vláken. Tento flísek je apretován oxidačním katalyzátorem. Katalytická oxidace dioxinů z průmyslových výrob a spaloven odpadů je velmi účinná i přes jejich nepatrné počáteční koncentrace, které se vyjadřují v jednotkách [ng I-TEQ/Nm³ @ 11% O₂] 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/Nm³ @11 %O₂ [47].

Látkové filtry REMEDIA® s obsahem katalyzátorů V₂O₅-WO₃/TiO₂ určené pro katalytickou redukcí NO_x jsou také tvořeny filtrační vrstvou ePTFE a flískem ePTFE. Při provozní teplotě 230°C je účinnost SCR NO_x relativně 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_x 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[®] od společnosti WL Gore & Associates. Ve speciálních experimentálních případech lze ale také použít pouhé vzorky filtrů umístěné mezi přírubby filtrační a výstupní komory.

Konstrukce experimentální jednotky umožňuje i budoucí modifikaci pro experimenty zaměřené na redukci SO₂ 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 (NH₃) z tlakové lahve TL01. Oxid dusnatý je zde použit jako reprezentant NO_x. Amoniak je redukčním činidlem. Přívodní potrubí pro NO a NH₃ 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 NH₃.

Nasávané spaliny spolu s NO a NH₃ 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 NH₃ 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 NH₃ 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 ³ /min
tlak:	4900 Pa
otáčky:	6120 min ⁻¹
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/Nm³], CO₂ [% obj.], NO [mg/Nm³], NO₂ [mg/Nm³],
O₂ [% obj.]**Analyzátor plynu QIRC02**

typ: ULTRAMAT 23

výrobce: SIEMENS

analyzované plyny: CO [mg/Nm³ nebo VPM], CO₂ [% obj.],
NO [mg/Nm³ nebo VPM], O₂ [% obj.]

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

6 Návrh experimentu

Jedním z hlavních cílů této diplomové práce je praktické provedení redukce NO_x 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_x 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_x ve spalinách (400 mg/Nm³)

V experimentu proměnné parametry:

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

molární poměr NH₃ / 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 m². 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_x. Pro účely měření katalytické redukce bude nutno upravit obsah NO_x v těchto spalinách přidávkem NO z tlakové lahve na hodnotu 400 mg(NO_x)/Nm³. Přídavek NO nezpůsobí velkou chybu v koncentraci NO_x, protože v praxi je tento polutant tvořen z 90% právě oxidem dusnatým. 400 mg(NO_x)/Nm³ je v praxi běžná

hodnota obsahu NO_x 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_x 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_x.

Poměr NH₃ : NO

Molární poměr NH₃ : NO vyplývající z chemické rovnice by měl správně odpovídat stechiometrické hodnotě 1 : 1 viz. následující rovnice (6-1).



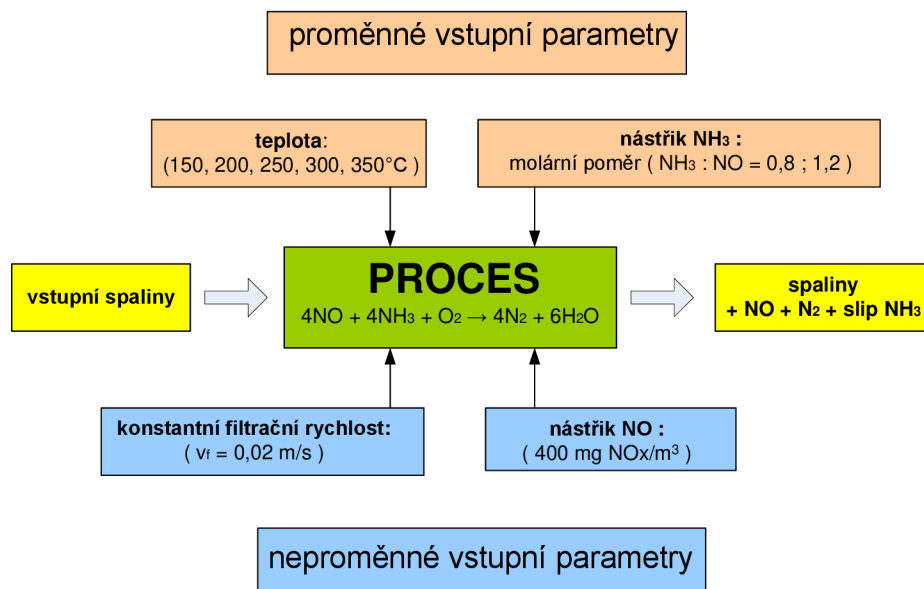
Za těchto ideálních podmínek by došlo ke 100% redukci NO_x a 100% využití redukčního činidla tedy v našem případě amoniaku. V reálném provozu jsou tyto podmínky ovšem nedosažitelné a ke 100% redukci NO_x na N₂ nedochází. Podmínkou pro úspěšný průběh reakce je dokonalé promísení spalin s přidávaným amoniakem. 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 (NH₃ : NO = 0,8) a poměr nadstechiometrický (NH₃ : 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 Těžké laboratoři ústavu Procesního a ekologického inženýrství VUT v Brně byl ve dnech 10. a 11. 4. 2013 proveden první reálný experiment na laboratorní jednotce INTEQ II za účelem ověření účinnosti katalytické redukce NO_x na keramické filtrační svíčke Cerafit TopKat. Celá práce v laboratoři včetně přípravy experimentálního zařízení trval více než 24 hodin z čehož samotný experiment a záznam dat trval 11 hodin.

7.1 Příprava experimentu

Prvnímu experimentu předcházela řada tlakových zkoušek jednotlivých částí jednotky, na jejichž základě se odstranily nalezené netěsnosti. Dále byl zkontrolován stav keramické filtrační svíčky a bylo provedeno nové utěsnění příruby filtrační svíčky k přepážce filtrační komory tak, aby veškeré spaliny byly nuceny projít přes aktivní část filtru. Pro tento první experiment se využila již použitá filtrační svíčka viz obr. 7.1, obr. 7.2 a obr. 7.3. Za účelem temperace spalin byla instalována dvě elektrická odporová topná tělesa, která slouží k regulaci teploty spalin přicházejících na filtr. Celá potrubní trasa jednotky INTEQ II byla zaizolována minerální vatou, aby bylo docíleno co nejmenších tepelných ztrát spalin v průběhu experimentu.



Obr. 7.1 Příruba svíčky



Obr. 7.2 Spodní část svíčky

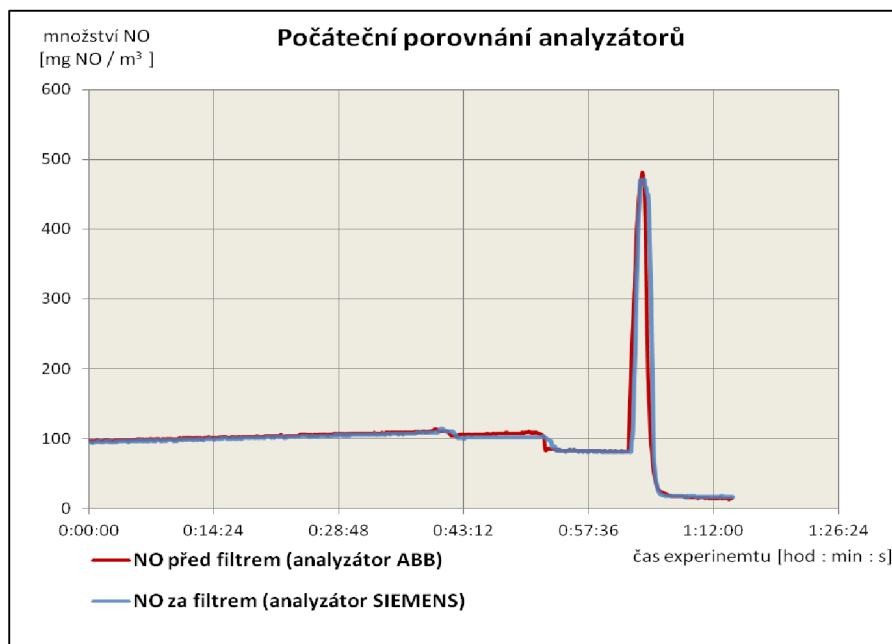


Obr. 7.3 Celá svíčka

Dosažení pracovní teploty zařízení INTEQ II trvalo cca 4 hodiny a v této době byly zapojeny před a za filtrační komoru externí analyzátory plynů. Jednalo se o plynové analyzátory ABB EL3020 a ABB AO2020 připojené před filtrační komoru a analyzátor SIEMENS ULTRAMAT 23 připojený za filtrační komoru. Pro správnou funkci a bezpečný provoz analyzátorů bylo nutné před ně předřadit vymrazovače vzduchu, které vysušily

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_x při procesech spalování a s plynným amoniakem NH₃, jakožto redukčním činidlem pro NO.

Před měřením redukce NO pomocí NH₃ 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.

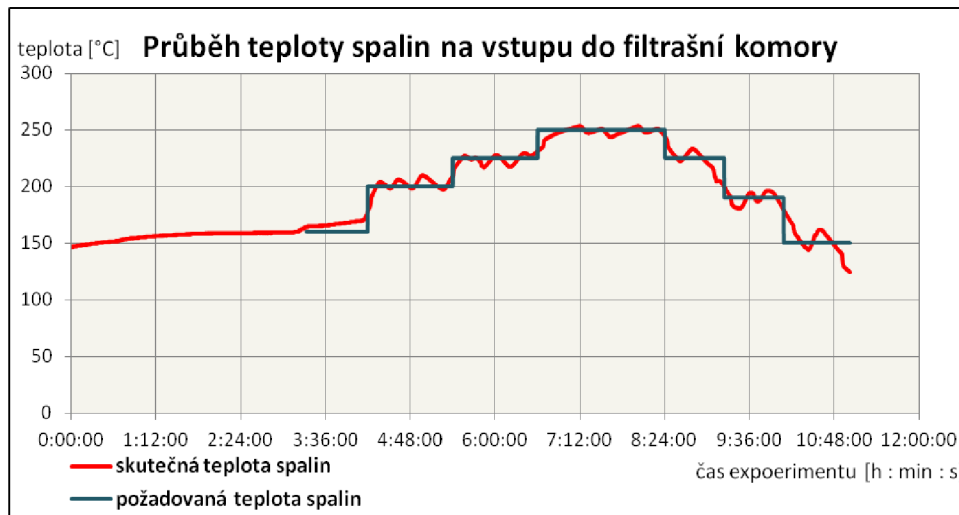
Po tomto porovnání analyzátorů následovalo nastavení neproměnného proudění spalin přes filtr a nástřik NO na požadovanou hodnotu 400 mg(NO_x)/Nm³ spalin. V průběhu měření byly nastavovány proměnné faktory - teplota spalin a stechiometrický poměr NH₃ : NO.

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 m³_(spalin)/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:

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

Dosažením:

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

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

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:

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

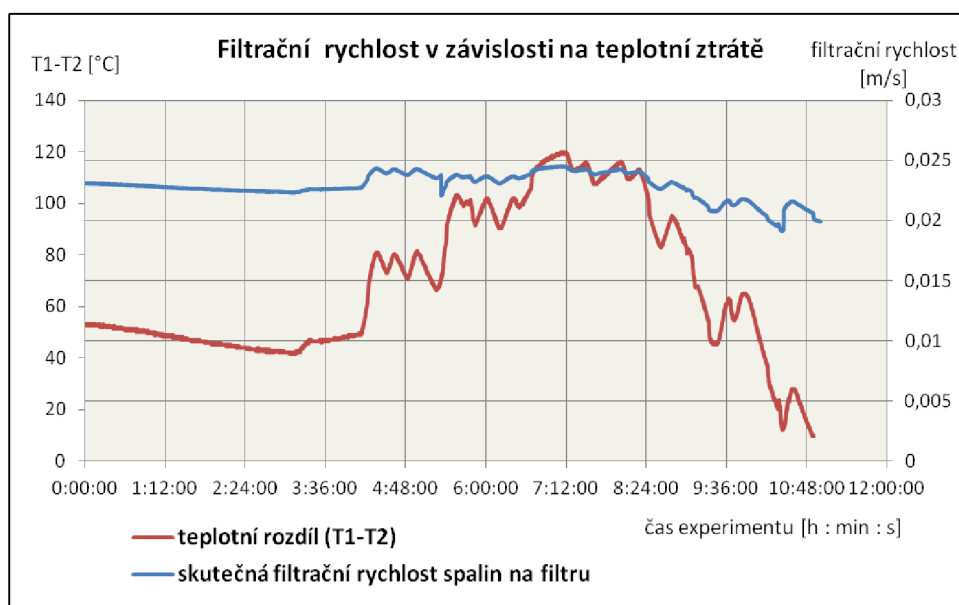
Q_1 korigovaná hodnota průtoku spalin filtrační svíčkou

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_x, a proto bylo pro dosažení požadované koncentrace 400 mg(NO_x)/Nm³ ve spalinách použito přídatné dávkování NO z tlakové lahve.

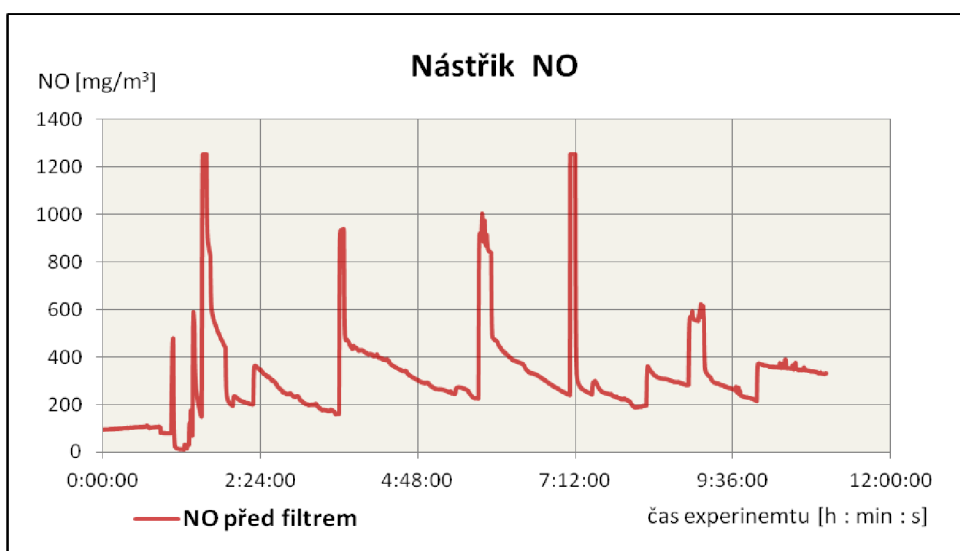
Analyzátoru vstupního proudu spalin (ABB AL3020) byl předřazen konvertor plynu BÜHLER - BÜNO_x převáděl veškerý vzniklý NO₂ na NO, aby nedocházelo ke zkreslení dat díky samovolné oxidaci NO na NO₂.

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

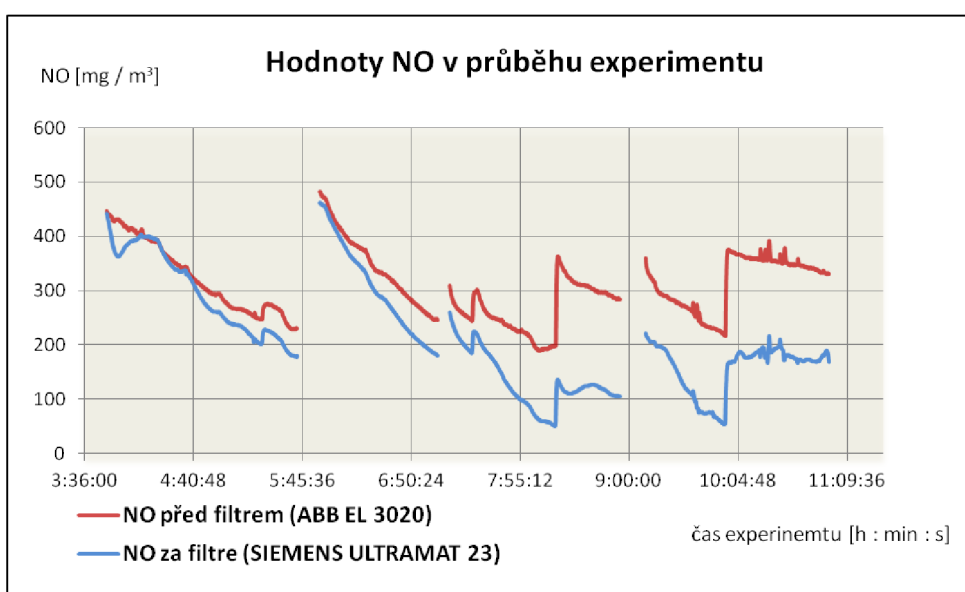
poměrně značnému zpoždění zobrazení hodnoty nástřiku NO bylo velice obtížné a zdlouhavé nastavit nástřik požadovaného množství NO do spalín.

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_x 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_x ve spalínách. Na těchto úsecích lze pomocí dvou analyzátorů umístěných před a za filtrační svíčkou demonstrovat redukcí NO_x 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 NH₃ do proudu spalin

Jako redukční činidlo pro náš experiment byl použit plynný amoniak NH₃ dávkovaný do proudu spalin před filtrační komorou. Zdrojem NH₃ 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 NH₃ : NO = 0,8 a v druhém kroku poměru NH₃ : NO = 1,2. Jediným indikátorem množství dávkovaného NH₃ 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 NH₃:

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

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

$C_{NO} = 260 \text{ mg NO/Nm}^3$ koncentrace NO ve spalinách = 400 mg NO₂ / Nm³

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

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

$MW_{NH_3} = 17 \text{ g/mol}$ molární hmotnost NH₃

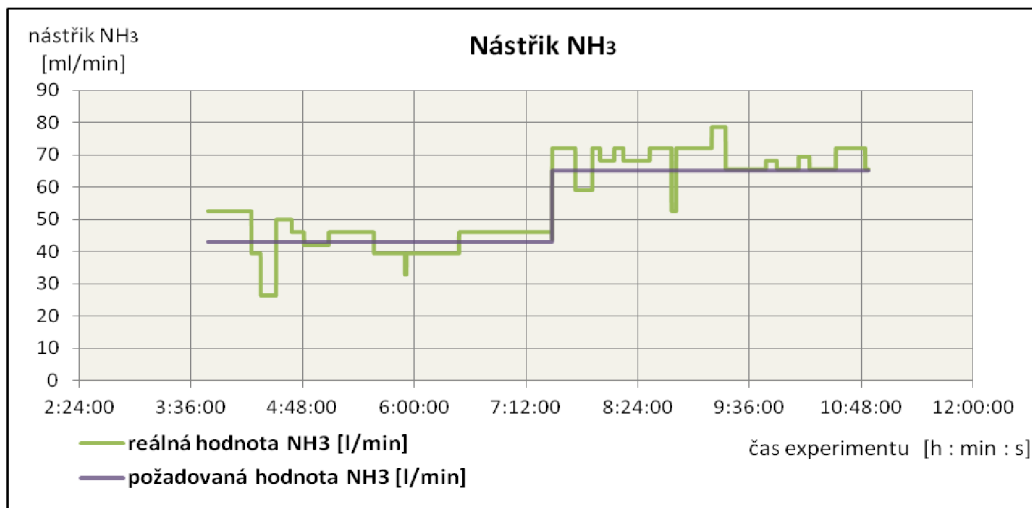
$$1.) \quad \frac{n_{NH_3}}{n_{NO}} = 0,8 \quad Q_{NH_3} = 43 [ml/min]$$

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

n látkové množství [mol]

Informace o dávkování NH₃ nebyla zavedena do řídicí jednotky a bylo nutno je po krátkých časových intervalech manuálně korigovat, odečítat a zapisovat.

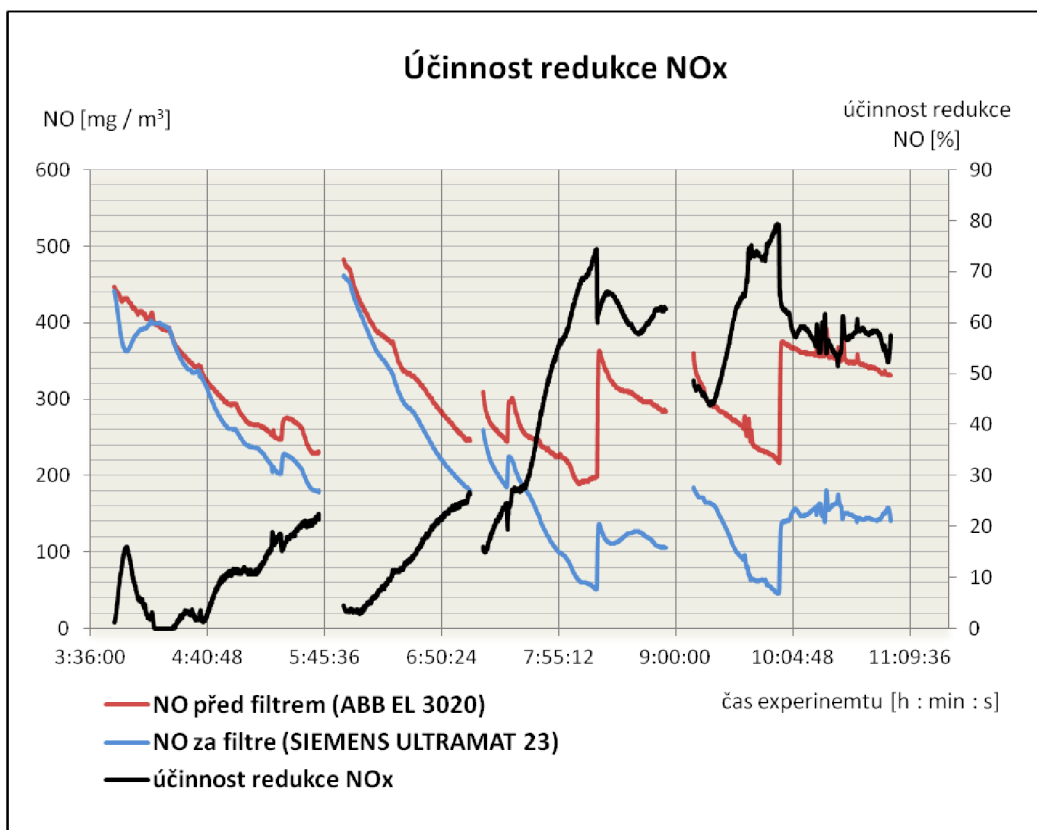
Z počátku bylo velice obtížné nastavit konstantní dávkování amoniaku, protože v krátkých časových intervalech docházelo k velkému kolísání průtoku amoniaku. K ustálení průtoku NH₃ došlo až v čase 3:50 [hod : min] od počátku experimentu, a proto hodnoty redukce NO_x před tímto časem nelze použít pro hodnocení účinku katalyzátoru. Použitý redukční ventil nebyl zcela vhodný pro nastavování velmi nízkých průtoků amoniaku. Průběh nástřiku NH₃ je znázorněn na obr. 7.9.



Obr. 7.9 Nástřik redukčního činidla do proudu spalin

7.3 Výsledky experimentu

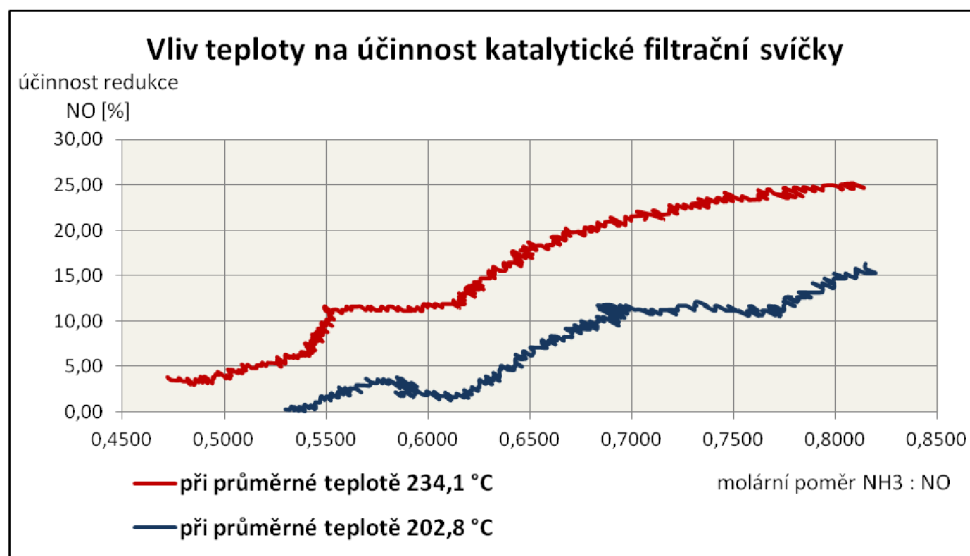
Hlavním cílem experimentu bylo ověřit účinnost redukce NO_x ve spalinách pomocí keramické katalytické filtrační svíčky. Hodnoty účinnosti byly vypočteny z naměřených dat o vstupní a výstupní koncentraci NO_x ve spalinách jak je patrné z obr. 7.10.



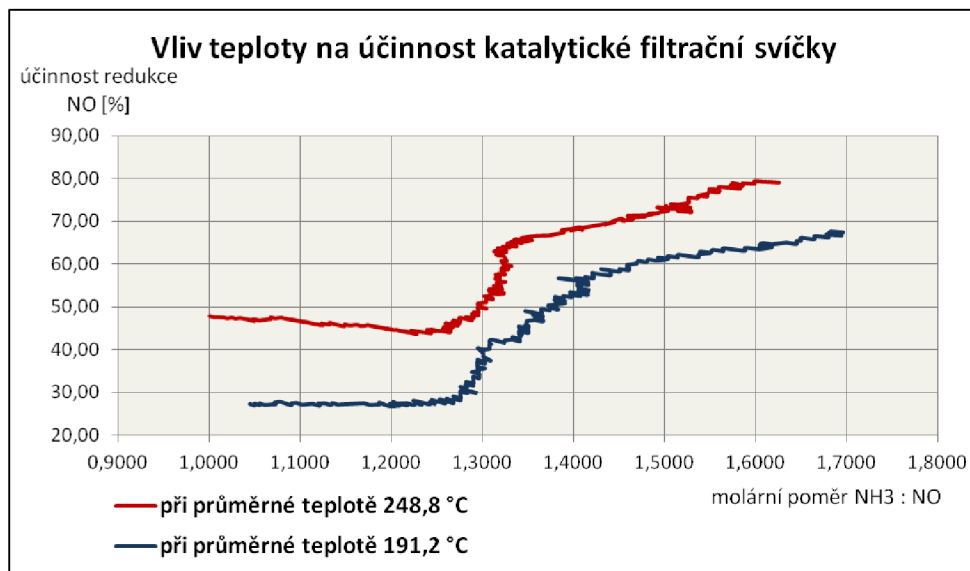
Obr. 7.10 Účinnost redukce NO_x

Dle návrhu experimentu byla účinnost redukce NO_x pozorována v závislosti na dvou proměnných faktorech a to na stechiometrickém poměru NH₃ : NO a na teplotě. Pro vyhodnocení experimentu bylo nutné provést zpětný výpočet molárního poměru ze skutečných neměřených hodnot nástřiku NH₃ a NO.

Následující grafy na obr. 7.11 a obr. 7.12 znázorňují vzestup účinnosti SCR v závislosti na molárním poměru NH₃ : 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 (NH₃ : 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 (NH₃ : 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_x. Z obr. 7.12 dále vyplývá, že na účinnost redukce NO_x 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_x prokázány měřením skutečných koncentrací NO_x před a za filtrem. Byla prokázána zvýšená účinnost SCR při vyšším molárním poměru NH₃ : 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 NH₃ na vstupu do filtru je nezbytně nutné zprovoznit regulaci dávkování NO do spalin proporcionálním elektroventilem.
- pro přesný odečet dávkování NO a NH₃ je nutné osadit přívody NO a NH₃ průtokoměry, které lze zapojit do řídicího systému.

Závěr

V teoretické části této práce jsou shrnuty základní údaje týkající se tvorby NO_x, jejich vlivů na životní prostředí a především jsou uvedena hlavní technická opatření vedoucí k omezení tvorby NO_x. Jsou popsány nekatalytické i katalytické procesy redukce NO_x amoniakem a močovinou. Třetí kapitola této práce se zabývá převážně technologiemi pro redukci NO_x ve velkých spalovacích zařízeních. Jsou to technologie SNCR, SCR a společné postupy likvidace NO_x a SO₂. Tyto technologie jsou již na úrovni, která zajistí splnění přísných legislativních limitů emisí NO_x 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_x 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 NH₃ : 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 NH₃.

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
- [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
- [7] EPA - TECHNICAL BULLETIN: Nitrogen oxides (NO_x) 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
- [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

- [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
- [14] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku oxidů dusíku (NO_x/NO₂):* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf
- [15] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku mechanismu vzniku NO_x: Stavba kotlů (ČVUT)* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://energetika.cvut.cz/files/StKpr4%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 spalínách: Ústav chemie ochrany prostředí - VŠCHT* [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: 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

- [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
- [20] BEZPEČNOSTNÍ LIST - Air Products: Oxid dusičitý (NO₂). Datum vydání 27.1.2005 [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: http://www.airproducts.cz/corporate/obecne/pdf/BL253R01_Oxid_dusicity.pdf
- [21] BEZPEČNOSTNÍ LIST - Linde: Oxid dusný (N₂O). Datum vydání 27.1.2005 [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: [http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/BL8330/\\$file/BL8330.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/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_techologie_sloucenin_dusiku.pdf
- [24] DALLAS BURTRAW, SARAH SZAMBELAN: U.S. Emissions Trading Markets for SO₂ and NO_x [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
- [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 NO_x Coal Burner [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: 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 NO_x - 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-NO_x 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
- [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

- [37] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku SCR*: Haldor Topsøe - SCR DeNOx and Oxidation Catalysts for the Power Industry [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.topsoe.com/>
- [38] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku SCR*: Haldor Topsøe, Catalyst portfolio [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.topsoe.com/>
- [39] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku SCR*: ThomasNet.com. Compact SCR Catalyst reduces NOx emissions from gas turbines [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://news.thomasnet.com/fullstory/Compact-SCR-Catalyst-reduces-NOx-emissions-from-gas-turbines-20002038>
- [40] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku katalyzátory*: Bayer Technology Services. Catalysis is a key technology in industrial processes [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: 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]. Dostupné z: <http://www.topsoe.com/>
- [42] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku katalyzátory*: Tri-Mer CORPORATION - Technology Leader, Air Polutantion Control [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.tri-mer.com/>
- [43] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku katalytických filtrů*: NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. SOx - NOx - Rox BoxTM, Flue Gas Cleanup Demonstration [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.netl.doe.gov/>
- [44] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku katalytických filtrů*: CLEAR EDGE Filtration, Cerafit TopKat [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: http://www.clear-edge.com/cerafil_topkat/
- [45] DVOŘÁK R., HANÁK L., JEDLIČKA F., BÉBAR L. : Zneškodňování NOx pomocí katalytické filtrace [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/OF2011/dokumenty/prispevky/056.pdf>
- [46] *Multimediální učební texty zaměřené na problematiku dioxinů*: CELOSTNIMEDICINA, Co jsou dioxiny? [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné 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/
- [48] HANÁK L., JEDLIČKA F., DVOŘÁK R., JECHA J., STEHLÍK P. : Reduction of NO_x 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_x 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_x 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

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 přiloženém CD)

