



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

TECHNOLOGIE ODSTRANĚNÍ OXIDŮ DUSÍKU (NO_x) ZE SPALIN PRO VELKÁ SPALOVACÍ ZAŘÍZENÍ

TECHNOLOGY TO REMOVE NITROGEN OXIDES (NO_x) FROM FLUE GASES
FOR LARGE COMBUSTION PLANTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Kučera

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. David Jecha, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

| | |
|-------------------|--------------------------------|
| Ústav: | Ústav procesního inženýrství |
| Student: | Bc. Jan Kučera |
| Studijní program: | Strojní inženýrství |
| Studijní obor: | Procesní inženýrství |
| Vedoucí práce: | Ing. David Jecha, Ph.D. |
| Akademický rok: | 2019/20 |

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:

Technologie odstranění oxidů dusíku (NO_x) ze spalin pro velká spalovací zařízení

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Práce je zaměřena na seznámení se s problematikou čištění spalin od oxidů dusíků tzv. technologie deNO_x. Emise oxidů dusíku (NO_x) jsou jedny z nejvíce snižovaných emisí v energetice. Nižších koncentrací oxidů dusíku již nelze dosáhnout preventivními (obsahem dusíkatých látek v palivu) nebo primárními (lowNO_x hořáky), ale už pouze sekundárními opatřeními – technologiemi čištění spalin. Jedná se o technologie nekatalytické redukce a katalytické redukce oxidů dusíku. V těchto technologiích probíhají reakce oxidů dusíku se čpavkem bez nebo na specifickém katalyzátoru.

Cíle diplomové práce:

V teoretické části budou popsány mechanismy vzniku oxidů dusíku (NO_x). Součástí práce bude souhrn legislativních požadavků na spalovací zařízení s ohledem na řešenou problematiku. Následně bude vytvořen popis jednotlivých technologií, které jsou využívány pro snižování obsahu NO_x ve spalinách jak z informací publikovaných, tak z komerční sféry. Primárně se bude jednat o redukci katalytickou (SCR) a nekatalytickou (SNCR), včetně analýzy výhod a nevýhod jednotlivých technologií. V praktické části bude pro tyto dvě technologie zpracován návrh základním bilančním výpočtem s odhadem provozních a investičních nákladů.

Seznam doporučené literatury:

MCNAUGHT, Alan D. a Andrew WILKINSON. Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations. 2nd ed. Malden, MA, USA: Blackwell Science, 1997. ISBN 0865426848.

Journal of the Air Pollution Control Association. Pittsburgh, Pa.: Air Pollution Control Association, 1986. ISSN 0002-2470.

VÍDEN, Ivan. Chemie ovzduší. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-571-4.

Best Available Techniques (BAT). Reference Document for the Large Combustion Plants

KIELY, Ger. Environmental Engineering. McGraw-Hill 1998

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

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

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

Abstrakt

Tato práce pojednává o možnostech aplikace vybraných metod pro odstraňování oxidů dusíků (NO_x) ze spalin velkých spalovacích zařízení. V první části jsou popsány vybrané oxidy dusíku, jejich vlastnosti a je vysvětlena tvorba v průběhu spalování. Dále je sestaven výtah z aktuální právní legislativy upravující problematiku emisních limitů. V třetí části jsou představeny vybraná primární a sekundární opatření, která jsou široce používána. Důraz je věnován popisu selektivní katalytické (SCR) a nekatalytické redukce (SNCR). Závěrem je proveden základní návrh těchto technologií pro modelové spalovací zařízení. Je zde vypočítána spotřeba redukčního média a velikost objemu katalyzátoru pro zmíněné techniky. Součástí základního návrhu je odhad vybraných provozních a investičních nákladů.

Klíčová slova

Oxidy dusíku, NO_x , velké spalovací zdroje, emisní limity, denitrifikace, čištění spalin, SNCR, SCR.

Abstract

This diploma thesis deals with selected abatement techniques of nitrogen oxides (NO_x) developed for large combustion plants. The first part describes selected NO_x , their properties and explains the formation during combustion. Furthermore, there is an analysis of current legal legislation regulating the issue of emission limits. The third part presents selected primary and secondary measures that are widely used. The emphasis is placed on the description of selective catalytic (SCR) and non-catalytic reduction (SNCR). Finally, the basic design of these technologies for model combustion equipment is performed. The consumption of reducing medium and the volume of the catalyst for the mentioned techniques are calculated here. The estimate of selected operating and investment costs is a part of the basic scheme.

Key words

Nitrogen oxides, NO_x , large combustion plants, emission limits, denitrification, flue gas cleaning, SNCR, SCR.

Bibliografická citace

KUČERA, Jan. *Technologie odstranění oxidů dusíku (NO_x) ze spalin pro velká spalovací zařízení*. Brno, 2020. Dostupné z: www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125070. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce David Jecha.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Technologie odstranění oxidů dusíku (NO_x) ze spalin pro velká spalovací zařízení vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu použitých zdrojů.

Poděkování

Děkuji své rodině, která mi umožnila studovat a poskytla svobodu volby. Dále děkuji Ing. Davidu Jechovi, Ph. D. za čas, který mi věnoval a kolektivu vyučujících Ústavu Procesního Inženýrství FSI VUT, za podnětnou atmosféru při studiu.

Obsah

| | |
|--|-----------|
| Úvod | 1 |
| 1 Dusík a jeho formy | 2 |
| 1.1 Oxidy dusíku jako polutanty | 2 |
| 1.1.1 Oxid dusný (N_2O) | 2 |
| 1.1.2 Oxid dusnatý a dusičitý (NO , NO_2) | 3 |
| 1.2 Vznik oxidů dusíku při spalování | 3 |
| 1.2.1 Palivové oxidy dusíku | 4 |
| 1.2.2 Promptní oxidy dusíku | 5 |
| 1.2.3 Termické oxidy dusíku | 5 |
| 1.3 Shrnutí | 7 |
| 2 Legislativní ochrana ovzduší před NO_x | 9 |
| 2.1 Imisní limity | 9 |
| 2.1.1 Informativní a varovné prahové hodnoty | 9 |
| 2.1.2 Mezní hodnoty pro ochranu lidského zdraví | 10 |
| 2.1.3 Kritická úroveň pro ochranu vegetace | 10 |
| 2.1.4 Horní a dolní mez pro posuzování imisních koncentrací | 10 |
| 2.2 Emisní limity | 10 |
| 2.2.1 Kategorizace zdrojů | 12 |
| 2.2.2 Specifické emisní limity | 12 |
| 2.2.3 Spalování více druhů paliva | 15 |
| 2.3 Budoucí emisní limity | 15 |
| 2.4 Shrnutí | 17 |
| 3 Minimalizace emisí oxidů uhlíku | 18 |
| 3.1 Předcházení vzniku NO_x | 18 |
| 3.1.1 Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu – LEA | 18 |
| 3.1.2 Stupňování přívodního spalovacího vzduchu | 19 |
| 3.1.3 Snížení teploty procesu – RAPo, RFR | 20 |
| 3.1.4 Recirkulace spalín – FGR | 20 |
| 3.1.5 Stupňování paliva | 21 |
| 3.1.6 Nízkoemisní hořáky – LNB, ULNB | 21 |
| 3.2 Selektivní nekatalytická redukce – SNCR | 21 |
| 3.2.1 Redukční médium | 22 |
| 3.2.2 Vliv aditiv | 25 |
| 3.2.3 Průběh vstřikování redukčního média | 27 |
| 3.2.4 Distribuce média do spalovací komory | 29 |
| 3.2.5 Vliv amonných solí ve spalínách | 31 |
| 3.2.6 Vliv na účinnost provozovny | 32 |
| 3.2.7 Příslušenství | 32 |
| 3.2.8 Shrnutí SNCR | 34 |
| 3.3 Selektivní katalytická redukce | 35 |
| 3.3.1 Chemismus katalytických reakcí | 36 |
| 3.3.2 Vedlejší reakce | 36 |
| 3.3.3 Materiály katalyzátorů | 37 |
| 3.3.4 Životnost katalyzátorů | 38 |
| 3.3.5 Konstrukce katalyzátorů | 40 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.3.6 | Redukční médium | 42 |
| 3.3.7 | Distribuce média do reaktoru | 42 |
| 3.3.8 | Čpavkový skluz | 44 |
| 3.3.9 | Příslušenství | 44 |
| 3.3.10 | Bezprašné uspořádání – Tail End | 45 |
| 3.3.11 | Nízkoprašné uspořádání – Low Dust | 46 |
| 3.3.12 | Vysokoprašné uspořádání – High Dust | 47 |
| 3.3.13 | SNCR + SCR | 49 |
| 3.3.14 | Shrnutí SCR | 50 |
| 3.4 | Porovnání SNCR a SCR | 51 |
| 3.5 | Ostatní metody | 52 |
| 3.5.1 | WSA-SNO _x , DeSONO _x | 52 |
| 3.5.2 | Redukce polutantů na aktivním uhlí | 53 |
| 3.5.3 | Denitrifikace na uhelném koksu | 54 |
| 3.5.4 | NO _x SO | 54 |
| 3.5.5 | SCONO _x | 54 |
| 3.5.6 | SNRB | 55 |
| 3.5.7 | Mokrá absorpce | 55 |
| 3.5.8 | Nízkoteplotní oxidace | 55 |
| 3.5.9 | Ozařování elektronovým paprskem | 56 |
| 3.5.10 | Netermální plazma – ECO | 56 |
| 4 | Návrh systému redukce oxidů dusíku ve spalínách | 57 |
| 4.1 | Přepočet na referenční podmínky | 58 |
| 4.2 | Směsný emisní limit pro NO _x | 58 |
| 4.3 | Referenční a výchozí hodnoty | 59 |
| 4.4 | Návrh SNCR | 61 |
| 4.4.1 | Stechiometrické poměry | 61 |
| 4.4.2 | Množství reagentu | 62 |
| 4.4.3 | Shrnutí návrhu SNCR | 63 |
| 4.4.4 | Odhad provozních a investičních nákladů na SNCR | 64 |
| 4.5 | Návrh SCR | 67 |
| 4.5.1 | Množství reagentu | 67 |
| 4.5.2 | Katalyzátor | 67 |
| 4.5.3 | Ohřev spalin | 70 |
| 4.5.4 | Shrnutí návrhu SCR | 72 |
| 4.5.5 | Odhad provozních a investičních nákladů na SCR | 72 |
| | Závěr | 74 |
| | Seznam použitých zdrojů | 75 |
| | Seznam použitých symbolů | 88 |
| | Seznam použitých zkratk | 90 |
| | Seznam obrázků | 93 |
| | Seznam tabulek | 94 |
| | Seznam příloh | 94 |

Úvod

Všední součástí dnešního života je tepelná a elektrická energie, přičemž obě lze získat různými způsoby. Jednou z metod, která se doposud využívá, je spalování. Využití energetického potenciálu fosilního paliva, biomasy a hmotných odpadů lidské činnosti je nedílnou součástí energetického mixu mnoha zemí po celém světě. Z toho důvodu jsou v provozu velká stacionární spalovací zařízení, ve kterých dochází k oxidační reakci paliva a spalovacího vzduchu za vzniku spalin. Tepelný obsah spalin je poté kaskádou operací transformován na elektrinu či distribuované teplo v podobě vodní páry a horké vody. Tato diplomová práce řeší problematiku vzniku a odstranění oxidů dusíku (NO_x), způsobené přítomným dusíkem ve vstupujícím palivu a spalovacím vzduchu. Důvody k jejich redukcí a charakteristické podmínky vzniku jsou popsány v kapitole 1.

Vzniklé polutanty jsou unášeny proudem spalin a po průchodu čistícím procesem vstupují do atmosféry. V rámci udržitelného rozvoje energetiky a společnosti je namístě únik daných látek regulovat s patřičným ohledem na záměr a smysl energetického komplexu – distribuovat tepelnou a elektrickou energii za účelem zisku. Emisní limity, aktuální míra regulace, jsou zákonem stanovený soubor omezení, která nedovolují emitentům znečišťujících látek nadměrnou emisi do atmosféry. Provozovatelé musí tato nařízení dodržovat a kvůli progresivnímu trendu omezování udržovat svá zařízení na dostatečné technologické úrovni. Současné limity oxidů dusíku shrnuje kapitola 2.

Oxidům dusíku lze do jisté míry předcházet použitím primárních opatření, tzn. přizpůsobit podmínky ve spalovací komoře tak, aby nedošlo k jejich vzniku. U velkých spalovacích zdrojů, nad 50 MW tepelného příkonu, kde je účinnost těchto metod často nedostatečná, je za kotel vkládána aparatura na jejich odstranění. Sekundárními metodami pro redukcí dusíku ze spalin pro zdroje s vysokým tepelným příkonem a značným objemovým průtokem spalin jsou nejčastěji selektivní katalytická (SCR) a selektivní nekatalytická redukce (SNCR). Principem těchto metod je rozklad NO_x na N_2 a H_2O , vstříkáváním NH_3 . Katalytická redukce dodává aktivační energii selektivní reakci na přítomných aktivních prvcích, zatímco v nekatalytické je aktivace uskutečňována vysokou teplotou prostředí. Tyto a méně časté, byť přesto účinné metody, jsou popsány v kapitole 3.

Na závěr je základními výpočty určena spotřeba reagentu pro denitrifikaci spalin při aplikaci SNCR a spotřeba reagentu společně s objemem katalyzátoru pro SCR. Přítomnost oxidů dusíku ve spalinách je stanovena emisními faktory jednotlivých složek palivového mixu a míra denitrifikace vypočítaným směsným limitem. Na základě stanovených hmotnostních průtoků jsou odhadnuty provozní a investiční náklady těchto technologií.

1 Dusík a jeho formy

Dusík je prvek, který se na Zemi vyskytuje ve velkém množství. Jeho plynná fáze tvoří zhruba 78 % atmosféry [1]. Je důležitým prvkem pro fungování ekosystému a má mnoho vlastností, díky kterým je hojně využíván v průmyslu. Dusičnany a dusitany nacházejí široké uplatnění v zemědělství (pro fertilizaci půdy), v potravinářství pro chemickou úpravu surovin a v mnoha dalších případech, jejichž výsledkem jsou meziprodukty potřebné k získání cenných chemických sloučenin (významnou sloučeninou je NH_3). Výskyt dusíku a jeho podob je v přírodě dán především přirozenými biochemickými ději.

Přítomnost dusíku ve spalovacím vzduchu a v palivu, společně s nedokonalostí chemických reakcí při hoření (N_2 neprojde procesem jako inertní prvek, ale oxiduje), vede ke vzniku dusíkatých polutantů (oxidů). Dalšími prvky, které vznikají za přítomnosti NO_x jsou různé amonné soli. Jejich výskyt v atmosféře je nežádoucí a pro udržitelný rozvoj společnosti musí být eliminován.

Největším emitentem oxidů dusíku v Evropě je doprava, neboť zvýšená tvorba oxidů dusíku je spjata zejména s vysokou teplotou hoření (to je typické pro naftové motory). Dalším velkým emitentem je energetika s chemickým průmyslem, kde je základem mnoha procesů ohřev daného média na požadovanou teplotu v pecích nebo kotlech [2].

1.1 Oxidy dusíku jako polutanty

Hlavními antropogenními polutanty v atmosféře spjaté s dusíkem jsou především NO a NO_2 . Pro jednoduchost je lze nahradit termínem NO_x . Dle směrnice EU 2008/50/ES je tento termín definován jako *součet objemových poměrů (ppb_v) oxidu dusnatého a oxidu dusičitého vyjádřený v jednotkách hmotnostní koncentrace oxidu dusičitého ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)* [3]. Společně s nimi se emitují i další oxidy, ale v řádově nižším množství. Dalšími oxidy dusíku vznikají 3 druhy (v závislosti na mocnosti dusíku). Společně s nimi se v atmosféře vyskytují dusíkaté kyseliny (HNO_3 a HNO_2), jejichž výskyt je úzce spjat s výskytem NO_x .

1.1.1 Oxid dusný (N_2O)

Oxid dusný, také zvaný rajský plyn, je za normálních fyzikálních podmínek (dále jen NFP) bezbarvý a nehořlavý plyn. Jeho molární hmotnost M činí 44,013 g/mol a standardní slučovací entalpie $\Delta h_f^\circ = 82,1$ kJ/mol [4]. Díky jeho vlastnostem a setrvání v atmosféře v řádu let je jeho hodnota $\text{GWP}^1 = 310$ [5]. Dále má vliv i na destabilizaci ozonové vrstvy, neboť ve stratosféře reaguje za vzniku radikálů a NO , ke kterému je afinní ozon O_3 [6]. V běžné přízemní atmosféře není téměř přítomen a člověku kvůli němu nehrozí bezprostřední nebezpečí. V případě exponování osoby vysokými dávkami jsou drážděny sliznice dýchacího ústrojí, oči a hrozí upadnutí do mdlob až smrt [7].

Využití oxidu dusného je v medicíně (jako anestetikum), v potravinářství (pro inertní atmosféru při balení potravin), nebo jako aditivum do paliva pro své silné oxidační schopnosti. Mezi hlavní antropogenní zdroje tohoto oxidu do atmosféry se řadí: hnojení půd, žďáření a spalování biomasy a fosilních paliv [8].

¹ Global Warming Potential udává poměr zachyceného tepla v atmosféře za určitý časový úsek k referenční hodnotě CO_2 .

1.1.2 Oxid dusnatý a dusičitý (NO, NO₂)

Oxid dusnatý je při NFP bezbarvý plyn. Jeho molární hmotnost M činí 30,006 g/mol a standardní slučovací entalpie $\Delta h_f^\circ = 86,6$ kJ/mol [4]. Doba setrvání v atmosféře je krátká a odhaduje se na 4 dny. NO reaguje s kyslíkem za vzniku jedovatého NO₂. Ve vodě je nerozpustný, nicméně po styku s vlhkostí může být leptavý.

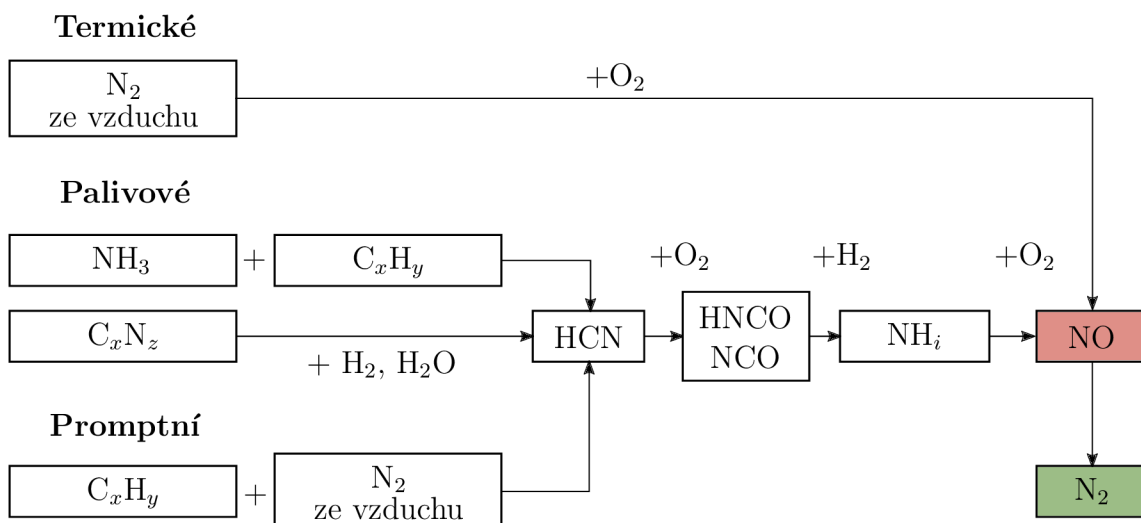
Oxid dusičitý při kontaktu s vodou nebo oxidy síry reaguje za vzniku kyselin dusité a dusičité. Jeho molární hmotnost M činí 30,006 g/mol a standardní slučovací entalpie $\Delta h_f^\circ = 46$ kJ/mol [9]. Je významnou složkou kyselých dešťů. Má typickou načervenalou barvu a pro člověka je toxický. Má žíravé vlastnosti.

Zbylé oxidy většinou reagují v atmosféře za vzniku NO, nebo N₂ a nabývají tak stejných vlastností. Při styku oxidů dusíku s vodou vznikají kyseliny HNO₃ a HNO₂, které společně s oxidy síry vytvářejí nebezpečný mix, kterýžto ústí v kyselé deště. Dochází tak k přílišné eutrofizaci podzemních vod a narušení ekosystémů mokrou depozicí [10].

Mimo kyselé deště a jejich globální význam mají také zásadní význam lokální. V lokalitách exponovaných nadlimitním množstvím NO_x (zejména dopravní tepny a průmyslové aglomerace) může při nevyhovujících atmosférických podmínkách docházet k tvorbě fotochemického smogu.

1.2 Vznik oxidů dusíku při spalování

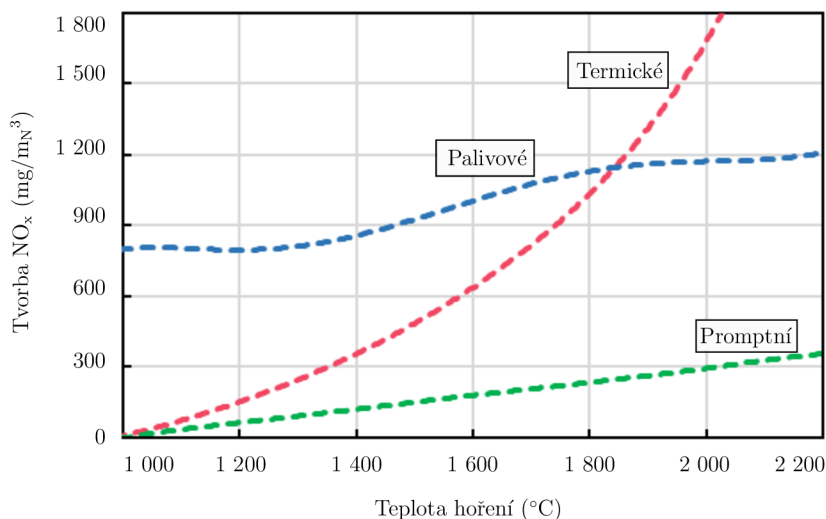
Jak je nastíněno v úvodu kapitoly 1, oxidy dusíku vznikají při spalování zejména vlivem přítomnosti dusíku navázaného na palivo, přítomností dusíku ve spalovacím vzduchu a vznikem promptních dusíků. Tyto tři mechanismy se vyskytují souběžně (nicméně jejich vliv na celkovou tvorbu je s teplotou procesu proměnný), přičemž na jejich vznik má různý vliv teplota spalování, doba setrvání v ohništi a přítomnost kyslíku v procesu. Vzniklé produkty jsou pojmenovány vzhledem k parametrům, které na ně mají největší vliv; palivové, promptní a termické. Zjednodušené schéma tvorby je zobrazeno v obrázku 1.1.



Obrázek 1.1: Průběh vzniku NO_x [11]

Výskyt oxidů dusíku není v průběhu spalování rovnoměrný a na základě dlouhodobých zkušeností s provozem spalovacích zařízení je pro danou problematiku představován graf 1.2, který znázorňuje množství vzniklých polutantů v závislosti na teplotě spalování. Z grafu je patrné, že při minimální teplotě ve spalovacím prostoru lze docílit marginálního množství NO_x. Tento stav nicméně není z hlediska smyslu procesu žádaný, vzhledem

k tomu, že pracovní teplota ohnišť u velkých spalovacích zařízení se většinou pohybuje nad 1 000 °C. To je dáno zejména z důvodů potřeby vysoké teploty spalin a maximalizování termické účinnosti procesu.



Obrázek 1.2: Závislost vzniku NO_x ve formě NO₂ na teplotě hoření

1.2.1 Palivové oxidy dusíku

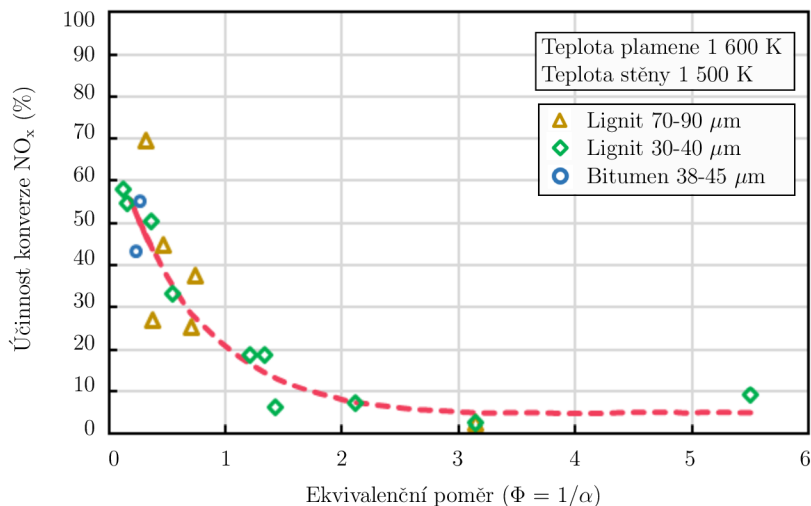
Palivové oxidy dusíku vznikají oxidací chemicky vázaného dusíku v palivu. Vliv na tvorbu má tedy složení paliva a přebytek vzduchu α . Přebytek vzduchu udává, kolik kyslíku se reakce účastní nad rámec stechiometrického množství. Většinou se volí na základě zkušeností provozovatele/výrobce spalovacího zařízení. Do procesu je přiváděno nadstechiometrické množství vzduchu zejména kvůli nedokonalosti reakce (například když kyslík nezreaguje s každou molekulou hořlaviny) a netěsností systému. Z toho tedy vyplývá, že dusík a kyslík reaguje téměř vždy a množství vzniklých oxidů je minimálně závislé na teplotě.

Díky Hessovu zákonu a neuspořádanosti chemických reakcí při hoření nejsou polutanty emitovány přímo, ale mnohdy přes řadu meziproductů (aminy a kyanidy)[6]. Schéma tvorby je v obrázku 1.1. Na základě měření a simulací vychází najevo, že palivové oxidy dusíku mají až 60% příspěvek k celkové tvorbě (v případě, že palivo dusík obsahuje) [12]. Rovnice pro vyčíslení přírůstku palivových oxidů dusíku je v (1.1) [13], přičemž hranaté závorky vyjadřují látková množství daných prvků. Ve vztahu (1.1) má významný vliv množství kyslíku v systému. Vizualizovaný vliv přebytku vzduchu v systému na vybraná prášková ohniště je zobrazen v grafu 1.3.

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = K[\text{C}_x\text{H}_y\text{N}][\text{O}_2] \quad (1.1)$$

kde:

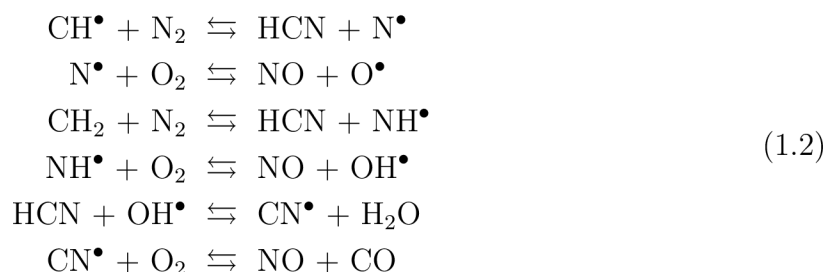
| | | |
|--------|-----|------------------------|
| K | (–) | rovnovážná konstanta |
| t | (s) | čas |
| x, y | (–) | počet atomů v molekule |



Obrázek 1.3: Závislost konverze dusíku na palivové NO_x pro vybraná paliva [12]

1.2.2 Promptní oxidy dusíku

Promptní (rychlé) NO_x vznikají na rozhraní plamene reakcí vzdušného dusíku a uhlovodíkových radikálů z paliva [14]. Mechanismus vzniku je zobrazen v soustavě chemických reakcí (1.2). Po jeho objeviteli je nazýván Fenimorův [15]. Z hlediska definice je patrné, že promptní oxidy dusíku vznikají především u kapalných paliv (hoří vysokou teplotou a jsou bohaté na uhlovodíky). Nicméně i u ostatních paliv se promptní oxidy nacházejí. Vyskytují se i přesto, že v palivu žádný dusík není. Typický podíl promptních oxidů je 5-10 % z celkové produkce NO_x [16].



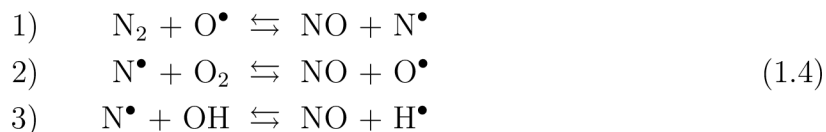
Na základě soustavy chemických reakcí (1.2) a (1.3) [13] je patrné, že na množství vzniklých promptních oxidů má větší vliv množství uhlovodíku, než dusíku. Z grafu 1.2 je patrné, že promptní oxidy vznikají především za vysokých teplot, přičemž jejich závislost na teplotě hoření je minimální. Z hlediska průběhu spalování je nadále ovlivňuje α , z důvodu bohatého prostředí na kyslík a související teplotou plamene.



1.2.3 Termické oxidy dusíku

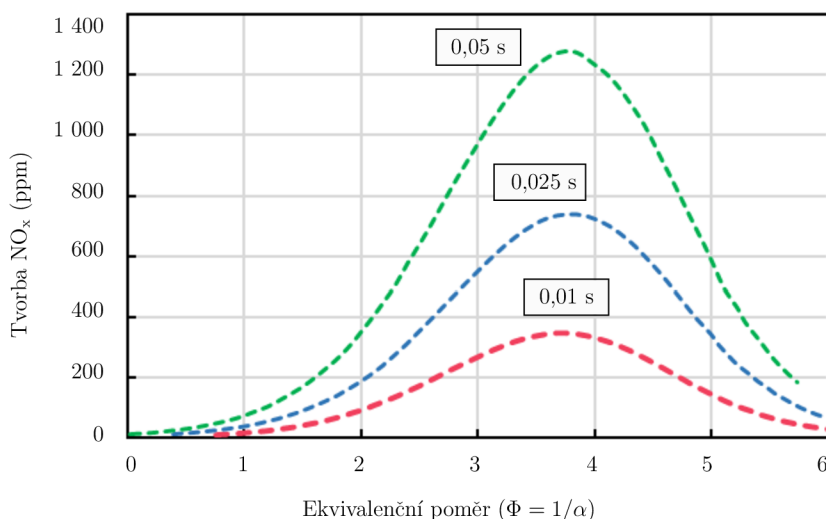
Termické (vysokoteplotní) oxidy dusíku se nazývají podle podmínek, za kterých se běžně v průběhu spalování tvoří. Díky vysokým teplotám procesu lze vysokou aktivační energií disociovat trojnou vazbu vzdušného dusíku, který následně reaguje s kyslíkem v oxidační zóně plamene. Reakční chemismus přímé tvorby NO je popsán reakcí (1.4.1). Přímá reakce N_2 s O_2 za normálních teplot je tedy nepravděpodobná. Reakční entalpie $\Delta H = 176,1$ kJ

⇒ endotermická reakce [17]. Z toho důvodu se přímá konverze N_2 a O_2 může vyskytovat pouze za vysoké teploty, nebo velmi nízkého tlaku.



Pro spalování paliv s vysokým obsahem dusíku je dominantní složkou tvorby jeho oxidů vznik dle (1.4.2). Vznik dle rovnice (1.4.3) nastává v případě, kdy je v palivu nedostatečné množství hořlaviny. Dusík tak reaguje s hydroxylovým radikálem OH. Chemismus tvorby vysokoteplotních NO_x popsal Zeldovich soustavou chemických reakcí (1.4) [18].

Na základě experimentálního měření v grafu 1.4 je patrné, že mimo množství kyslíku a vysokých teplot procesu, je pro tvorbu NO_x signifikantní i setrvávání plamene v daných podmínkách. Z grafu 1.4 je patrné, že největší nárůst tvorby je prvních milisekundách spalování.



Obrázek 1.4: Závislost tvorby NO_x na α a času pro předehřátý vzduch na $350\text{ }^\circ\text{C}$ [12]

Pro kvantifikaci tvorby termických oxidů dusíku slouží základní předpis (1.5) [13]. V případě dosazení Arrheniova vztahu pro reakční rychlost a experimentálně získaných konstant pro systém o tlaku $101,325\text{ kPa}$ lze vztah vyjádřit v MacKinnonově formě (1.6) [12].

$$\frac{d[NO]}{dt} = K \sqrt{[O_2]} [N_2] \quad (1.5)$$

$$c_{NO} = 5,2 \cdot 10^{17} \exp\left(\frac{72\,300}{T}\right) y_{N_2} \sqrt{y_{O_2}} t \quad (1.6)$$

kde:

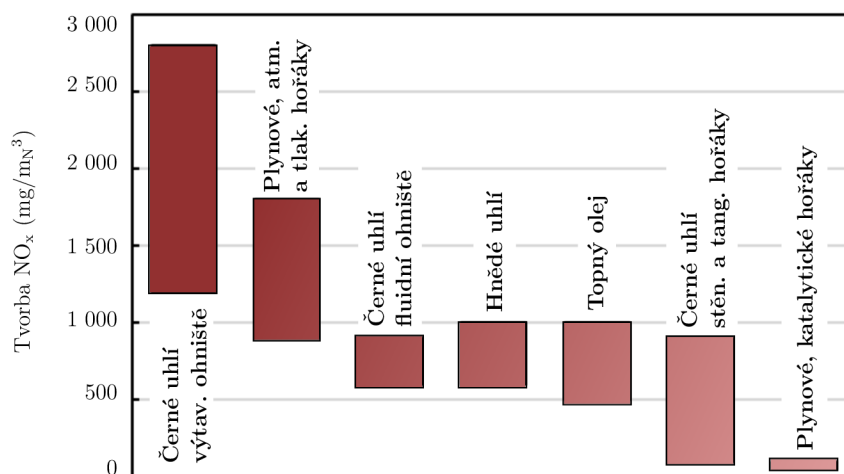
| | | |
|----------|--|---|
| c_{NO} | (ppm) | výstupní koncentrace NO ve spalinách |
| T | (K) | teplota systému |
| t | (s) | doba setrvávání spalin při dané teplotě |
| y_i | (mol _i /mol _{celkem}) | molární zlomek prvku i v přívodním spalovacím vzduchu |

1.3 Shrnutí

Dominantní mechanismus vzniku oxidů dusíku je proměnlivý a v závislosti na vlastnostech paliva a teploty spalování se mění poměr druhů vzniku NO_x . Je-li palivo chudé na obsah dusíku, převažuje mechanismus vzniku termálních oxidů. Termální oxidy dusíku jsou silně závislé na teplotě spalování, a proto například u kapalných paliv (vezme-li se v úvahu, že kapalná a plynná paliva obsahují minimální množství dusíku) je stěžejní mechanismus vzniku termických a promptních oxidů dusíku. Pro prášková paliva je charakteristický vyšší obsah dusíku a nižší teploty spalování než u kapalných. Proto je u nich dominantní mechanismus vzniku palivových oxidů dusíku. Typická množství oxidů dusíku pro neošetřená ohniště jsou v grafu 1.5. Obecně lze říci, že minimalizace vzniku NO_x lze dosáhnout následujícími přístupy:

- Zvýšením chlazení plamene.
- Snížením doby zadržetí palin.
- Snížením přebytku vzduchu.

Tvorba oxidů dusíku je ovlivněna chemickým složením vstupujícího paliva, spalovacího vzduchu a podmínkami spalování. Podmínkami spalování se rozumí teplota nechlazeného plamene, teplota předehřátého vzduchu, fázování vzduchu, střídání oxidačních a redukčních zón (střídání pod a nadstechiometrického množství kyslíku) a setrvání palin ve vysokých teplotách.

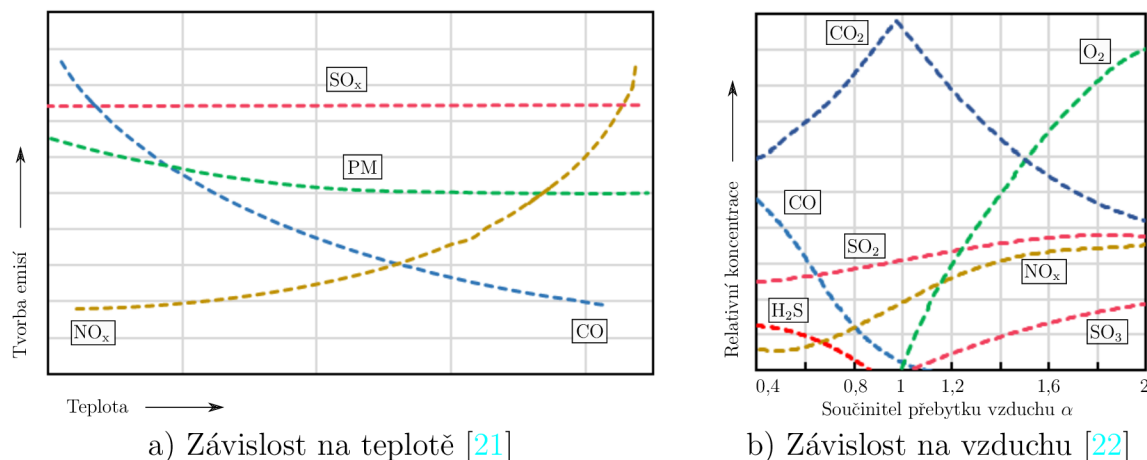


Obrázek 1.5: Typická tvorba NO_x pro různé typy paliva [19]

Spalování různého paliva v průmyslových pecích, nebo kotlích s sebou nese vznik mnohých polutantů. Mimo oxidy dusíku se jedná také o oxidy síry, tuhé polétavé částice, aromatické uhlovodíky, těžké kovy, fluorovodíky a mnoho dalších [20]. Termodynamické podmínky při vzniku různých polutantů a podmínky eliminace vzniku oxidů dusíku jsou často protichůdné (viz podmínky v grafech 1.6a, b).

Snížení produkce NO_x je důležité, avšak nejsou to všechny polutanty, které se díky dusíku při spalování tvoří. Protože se tvoří i jiné látky s ním spojené, je v atmosférické chemii zaveden termín NO_z , který zahrnuje i minoritní oxidy dusíku a kyselinu dusičnou, dusitou a polyakrylonitril (PAN) [23]. Pro kompletnost je pak uváděn termín NO_y , který NO_x a NO_z agreguje. Tyto látky mají přímý vliv na životní prostředí a zdraví člověka, proto se musí eliminovat jejich vznik a zachytávat ty částice, kterým ve vzniku zabránit

nelze. Vzhledem k chemismu tvorby oxidů dusíku jsou NO_x tvořeny zhruba 95 % NO a 5 % NO_2 [24].



Obrázek 1.6: Průběh závislostí vzniku různých polutantů

Na základě výše popsaných principů tvorby oxidů dusíku jsou rozděleny způsoby jejich eliminací. Primární opatření berou v potaz podmínky vzniku NO_x a mají za cíl předejít jejich tvorbě. Mezi takové techniky patří například:

- Recirkulace spalin
- Střídání oxidační/redukční zóny plamene
- Chlazení plamene
- Vícestupňové spalování

V případě, že pro daný spalovací prostor lze již těžko předcházet dalšímu vzniku oxidů dusíku, se přistupuje k sekundárním metodám. Sekundární metody eliminují již vzniklé NO_x v průběhu procesu čištění spalin a jsou popsány v následujících kapitolách.

Vzhledem ke složitosti tvorby oxidů dusíku a mnoha vlivů, které jsou v průběhu provozu zařízení proměnné (například postupná deformace hořáků tepelnou dilatací a zanášení spalovacího prostoru), je exaktní stanovení tvorby NO_x především na základě podobnosti zařízení a z nich vyplývajících empirických výpočtů. Významnou technikou je také CFD simulování, které se uplatňuje nejenom při návrhu netypických zařízení a řešení nestandardních provozních situací. Jedním ze způsobů stanovení koncentrace NO_2 ve spalinách je rovnice (1.7) a do ní vstupující (1.8), která určuje množství palivových oxidů dusíku [22].

$$\frac{c_{\text{NO}}}{c_{\text{NO}_2, \text{max}}} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot K_{\text{palivo}} \cdot (\omega_{\text{O}_2})^2 \cdot \sqrt[3]{T - 1025} \quad (1.7)$$

$$c_{\text{NO}_2, \text{max}} = \frac{3,3 \cdot N^r}{V_{ss}} \cdot \rho_{\text{spaliny}} \quad (1.8)$$

kde:

| | | |
|-------------------------|------------------------------|---|
| c_i | (mg/m_N^3) | koncentrace prvku i ve spalinách O_2 v plameni |
| K_{palivo} | ($1/\text{K}$) | palivová konstanta |
| N^r | (kg/kg) | obsah dusíku v palivu |
| T | (K) | střední absolutní teplota plamene |
| V_{ss} | (m^3/kg) | měrný objem suchých spalin |
| ρ_{spaliny} | (kg/m_N^3) | měrná hmotnost |
| ω_{O_2} | (%) | objemová koncentrace O_2 v plameni spalin |

2 Legislativní ochrana ovzduší před NO_x

Požadavek na ochranu životního prostředí spadá do základních bodů mezinárodní spolupráce v EU. Tvoří nedělitelnou součást Smlouvy o Evropské Unii, ve které je požadavek formulován v článku 130. Země, které ratifikují tuto smlouvu, jsou zavázány k předcházení, ochraně a zlepšování kvality životního prostředí (dále jen ŽP). Restriktivní složkou tohoto závazku je požadavek na zavedení poplatků za vypouštěné emise (pokud tomu tak již není), jejichž výše je však stanovena jednotlivými vládami. Společným faktorem budiž emisní limity určené v pozdějších ustanoveních, jež se členské státy zavazují implementovat (harmonizovat) do lokální legislativy. Dané limity jsou maximální hodnoty, které nemusí být pro všechny země stejné (například na základě sjednaných výjimek). Členské státy mají právo přizpůsobovat právní rámec vlastním podmínkám (například na základě dostupnosti požadovaných technologií v zemi, dostatečného vědeckého pokroku a přínosu pro ekonomickou a sociální stránku společnosti), nicméně nemohou být v rozporu s evropskými směrnici.

Právo na čisté životní prostředí je ustanoveno Listinou základních práv a svobod v usnesení 2/1993 Sb. v hlavě čtvrté, článku 35 a bodech 1, 2 a 3 jako součást ústavního pořádku. Všichni máme právo na informace, které se týkají životního prostředí kolem nás. Informace týkající se stavu znečištění atmosféry lze nalézt na webových stránkách Českého hydrometeorologického ústavu, v systému ISKO². Na základě kontinuálního vyhodnocování imisních koncentrací znečišťujících polutantů jsou sestavovány národní plány, které mají za cíl ekonomicky znevýhodňovat největší znečišťovatele a stanovovat rámcový plán snižování znečištění ovzduší.

2.1 Imisní limity

V současnosti je platným dokumentem pro vyhodnocování kvality ovzduší směrnice evropského parlamentu a rady 2008/50/ES: O kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu [3], která je transponována do Zákona o ovzduší 201/2012 [25] v příloze 1. Ta stanovuje způsoby posuzování kvality odebraných vzorků, povinné prerekvizity měření, dovolené toleranční rozsahy, horní a dolní meze (kvalitativní i kvantitativní) posuzovaného odběru, a nutné ujasnění definic, včetně referenčních podmínek měření. Součástí směrnice je zavedení tzv. plánů, které mají za cíl snížit množství vypouštěných emisí vybraných zařízení v určitém období o stanovené procentuální množství. Dále zavazuje členské státy k povinnosti uveřejňovat výroční zprávy o stavu znečištění ovzduší a objekty spadající pod rámec této směrnice poskytovat relevantní informace široké veřejnosti. Imisní limity pro NO_x vycházejí z přílohy [3] a jsou popsány v následujících podkapitolách.

2.1.1 Informativní a varovné prahové hodnoty

Varovné prahové hodnoty jsou měřeny na místech, která reprezentují ovzduší v oblasti o minimální ploše 100 km², potažmo ve vybrané zóně či aglomeraci (je vybrána oblast, která má menší plochu). Vycházejí z přílohy XII, části A. Pro oxid dusičitý (NO₂) je to tříhodinový průměr, který činí 400 μg/m³. Pokud je tato hodnota překročena, musí být postupováno dle akčního plánu, který je pro daný případ vytvořen každým státem jednotlivě.

²Informační Systém Kvality Ovzduší provozuje stát na základě povinnosti vyplývající ze směrnice 2008/50/ES.

2.1.2 Mezní hodnoty pro ochranu lidského zdraví

Mezní hodnoty pro ochranu zdraví vycházejí z přílohy XI a části B. Pro platnost těchto limitů musí být splněn podíl platných údajů daného průměru vztaženému k časovému úseku na základě části A (podmínky v kapitole 2.1.4). Mezní hodnota pro kalendářní rok činí $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a pro 1 hodinu $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Hodinový průměr nesmí být překročen častěji než $18\times$ v kalendářním roce.

2.1.3 Kritická úroveň pro ochranu vegetace

Průměr NO_x v kalendářním roce nesmí přesáhnout hodnotu $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Vychází z přílohy XIII. Při porušení daného limitu musí jednotlivé státy postupovat dle vlastních akčních plánů, přičemž je vhodné doplnit stacionární měření o mobilní, případně matematické modelování k předcházení vzniku falešných kritických situací.

2.1.4 Horní a dolní mez pro posuzování imisních koncentrací

Horní a dolní mez pro posuzování oxidu dusičitého (NO_2) a oxidů dusíku (NO_x) vychází z přílohy II, části A. Stanovené hodnoty nesmí být překročeny vícekrát než ve třech jednotlivých letech z předcházejících pěti. Stanovené podmínky jsou vypsány v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1: Horní a dolní mez pro posuzování imisních koncentrací NO_x

| | Hodinová hodnota (NO_2) pro ochranu lidského zdraví | Roční hodnota (NO_2) pro ochranu lidského zdraví | Roční kritická úroveň (NO_x) pro ochranu vegetace a ekosystémů |
|------------------|---|---|---|
| Horní mez | 70 % mezní hodnoty ($140 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nesmí být překročeno častěji než $18\times$ v kalendářním roce) | 80 % mezní hodnoty ($32 \mu\text{g}/\text{m}^3$) | 80 % kritické úrovně ($24 \mu\text{g}/\text{m}^3$) |
| Dolní mez | 50 % mezní hodnoty ($100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nesmí být překročeno častěji než $18\times$ v kalendářním roce) | 65 % mezní hodnoty ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) | 65 % kritické úrovně ($19,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) |

2.2 Emisní limity

Maximální množství emisí stanovuje Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU [26], která je implementována do zákona o ovzduší 201/2012 [25]. Prováděcí předpisy k danému zákonu stanovuje Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování č. 415/2012 Sb. [27]. K 1. lednu 2020 vstupují v platnost nové emisní limity pro stacionární zdroje (SZ), které jsou uvedeny v příloze č. 2 Vyhlášky 415/2012. Zároveň byl na základě

směrnice 2008/50/ES a 2010/75/EU sestaven Přechodný národní plán České republiky [28], který dovozoval vybraným stacionárním zdrojům postupně snižovat emisní limity, namísto jednorázové změny v letech 2015/2016. Tento dokument pozbývá platnosti k 30. červnu 2020 a od té doby platí specifické emisní limity stanovené ve vyhlášce 415/2012.

Do přechodného národního plánu ČR byly zařazeny komplexy s tepelným příkonem nad 50 MW na základě žádosti provozovatele a posouzení příslušného správního orgánu. Spalovací zdroje do něho mohly být zahrnuty z různých důvodů. Například když komplex bude v brzké době končit životnost, nebo by investice na jednorázové snížení vypouštění polutantů byla příliš vysoká a na retrofit komplexu čištění spalin nebylo v době uveřejnění zákona dostatek času. K 30. 6. 2017 čítá přechodný plán 40 provozoven (62 spalovacích zdrojů) s celkovým tepelným příkonem 33 153 MW. Pro dosažení specifických limitů v zákoně 201/2012 je evidováno 37 zdrojů, které musí aplikovat primární nebo sekundární denitrifikační opatření.

Pro lepší orientaci v zákoně a problematice ochrany ovzduší je vhodné znát následující pojmy:

- **Oxidy dusíku NO_x**

Oxidy dusíku (NO_x) jsou oxid dusnatý a oxid dusičitý vyjádřené jako oxid dusičitý NO₂ (vyjádřeno ve vztazích 2.1-2.2).

$$\text{NO}_{2,\text{ekv}} = \text{NO} \cdot \frac{M_{\text{NO}}}{M_{\text{NO}_2}} \quad (2.1)$$

$$\text{NO}_x = \text{NO}_{2,\text{ekv}} + \text{NO}_2 \quad (2.2)$$

kde:

| | | |
|---------------------------------------|---------|--|
| M_i | (g/mol) | molární hmotnost vybraných prvků |
| NO, NO ₂ , NO _x | (ppm) | množství vybraných prvků |
| NO _{2,ekv} | (ppm) | množství NO ekvivalentní NO ₂ |

- **Obecný emisní limit**

Maximální možné znečištění. Dle přílohy č. 9 k vyhlášce č. 415/2012 Sb. [27] je obecný emisní limit oxidů dusíku (vyjádřených jako oxidu dusičitého) stanoven na 500 mg/m³ pro hmotnostní tok větší než 10 kg/h. Pro vlhké spaliny při 101,325 kPa a 273,15 K.

- **Specifický emisní limit**

Maximální znečištění vyjmenovaného zdroje stanovené vyhláškou, nebo příslušnými úřady na základě žádosti o povolení k provozu. Není nadřazen emisnímu limitu a hodnota stanovená krajským úřadem nesmí být vyšší než specifický emisní limit ve vyhlášce.

- **Emisní strop**

Přípustné znečištění (suma vypuštěných polutantů) za kalendářní rok (není-li stanoveno jinak).

- **Emisní standard**

Standardní, očekávané znečištění pro danou technologii. Referenční hodnoty jsou stanoveny v dokumentu BREF³ pro příslušné průmyslové odvětví.

³Best Available Techniques Reference Document je soupis nejlepších dostupných technik pro daný průmyslový sektor.

2.2.1 Kategorizace zdrojů

Dle přílohy č. 2 k zákonu č. 201/2012 Sb. jsou energetická zařízení rozdělena do kategorií na základě jmenovitého tepelného příkonu, viz tabulku 2.2. Na základě daného rozdělení jsou zdroje nazývány *vyjmenované*. Rozdělení na střední, velké a zvláště velké spalovací zdroje dle zákona o ochraně ovzduší č. 86/2002 se tímto nahrazuje.

Jmenovitý tepelný příkon se obecně stanovuje součtem projektovaných příkonů v jedné provozovně, pokud se jedná o stejnou kategorii (identický kód zdroje dle tabulky 2.2). Určení příslušného příkonu má svá specifika dle § 4 odstavce 7 a 8 [25] (rozlišující výkony dílčích jednotek a dobu uvedení do provozu). Metodický pokyn ke sčítání jmenovitých tepelných příkonů se nachází na webových stránkách MŽP ČR [29].

Tabulka 2.2: Kategorizace energetických zdrojů [25]

| Kód | Energetika – spalování paliv |
|------|--|
| 1.1. | Spalování paliv v kotlích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 MW do 5 MW včetně. |
| 1.1. | Spalování paliv v kotlích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW. |
| 1.2. | Spalování paliv v pístových spalovacích motorech o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 MW do 5 MW včetně. |
| 1.2. | Spalování paliv v pístových spalovacích motorech o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW. |
| 1.3. | Spalování paliv v plynových turbínách o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 MW do 5 MW včetně. |
| 1.3. | Spalování paliv v plynových turbínách o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW. |
| 1.4. | Spalování paliv ve spalovacích stacionárních zdrojích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu od více než 0,3 do 5 MW včetně, které nejsou uvedeny pod jiným kódem ⁴ . |
| 1.4. | Spalování paliv ve spalovacích stacionárních zdrojích o celkovém jmenovitém tepelném příkonu více než 5 MW, které nejsou uvedeny pod jiným kódem ⁴ . |

2.2.2 Specifické emisní limity

Množství polutantů ve spalinách se počítá pro referenční obsah kyslíku 6 % pro paliva pevná (biomasa 11 % u zdrojů do 50 MW tepelného příkonu) a 3 % pro paliva kapalná/plynná [27]. Plyn se nachází v suchém stavu při NFP.

Specifické emisní limity pro spalovací stacionární zdroje s tepelným příkonem do 50 MW s výjimkou pístových spalovacích motorů a plynových turbín se nachází v tabulce 2.3 (tabulka 2.1.1 a 2.1.2 přílohy č. 1, část II [27]). Rozdílné jsou na základě data uvedení do provozu. Stacionární zdroje spuštěné před prosincem 2018 musí splňovat přísnější kritéria oproti původním hodnotám, přičemž zdroje spuštěné po prosinci 2018 musí již nejnovější limity splňovat od počátku provozu.

⁴ Výpis v zákoně je rozsáhlejší než uvedený výtah (chemický, zpracovatelský průmysl, zpracování nerostných surovin...) Zde uvedené kategorie jsou relevantní výrobě tepla a elektřiny.

Tabulka 2.3: Specifické emisní limity NO_x (mg/m³) pro stacionární zdroje do 50 MW [27]

| Zdroje uvedené do provozu před 20. prosincem 2018 | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0,3-1 MW | 1-5 MW | 5-50 MW |
| Pevné palivo | 600 | 500 | 500 |
| Kapalné palivo | 200 | 200/450 ⁵ | 200/450 ⁵ |
| Plynné palivo a zkapalněný plyn | 100 ⁶ | 100 ⁶ | 100 ⁶ |
| Zdroje uvedené do provozu po 20. prosinci 2018 | | | |
| Pevné palivo (mimo biomasu) | 600 | 500 | 300 |
| Biomasa | 600 | 333 | 200 |
| Kapalné palivo (mimo plynový olej) | 200 | 200 | 200 |
| Plynový olej | 200 | 200 | 200 |
| Plynné palivo (mimo zemní plyn) | 100/200 ⁶ | 100/200 ⁶ | 100/200 ⁶ |
| Zemní plyn | 100/200 ⁶ | 100 | 100 |

Pro specifické emisní limity spalovacích zdrojů nad 50 MW jsou důležité roky 2013 a 2014. Pokud byla žádost o povolení k provozu podána před 7. lednem 2013 nebo byl komplex uveden do provozu nejpozději 7. ledna 2014 platí limity dle tabulky 2.4. Komplexy uvedené do provozu po 7. lednu 2014 mají specifické emisní limity dle tabulky 2.5.

Tabulka 2.4: Specifické emisní limity NO_x (mg/m³) pro SZ avizované do 7. 1. 2013 [27]

| | 50-100 MW | 100-300 MW | > 300 MW |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Pevné palivo obecně | 300 ^{7,8} | 200 ^{7,8} | 200 ^{7,8} |
| Biomasa | 300 ^{7,8} | 250 ⁷ | 200 ⁷ |
| Rašelina | 300 ^{7,8} | 250 ⁷ | 200 ⁷ |
| Kapalné palivo obecně | 450 ^{7,8,9} | 200 ^{7,8,9} | 150 ^{7,8,9} |
| Zkapalněný plyn | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} |
| Plynné palivo obecně | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} |
| Zemní plyn | 100 ⁹ | 100 ⁹ | 100 ⁹ |
| Koksárenský plyn | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} |
| Vysokopecní plyn | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} |
| Plynné rafinérské zbytky | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} | 200 ^{9,10} |

⁵ Hodnota platí pro spalování těžkého topného oleje a podobných paliv.

⁶ Pokud je prokázáno že dané hodnoty nelze dosáhnout nízkoemisními hořáky, platí 200 mg/m³.

⁷ Pro zdroje nad 500 MW na pevná paliva, kterým bylo uděleno povolení k provozu před 1. 7. 1987, platí 450 mg/m³. Pro zdroje do 500 MW na pevná i kapalná paliva, které byly uvedeny do provozu před 27. 11. 2003, platí 450 mg/m³.

⁸ Pro spalovací zdroje do 100 MW na práškové hnědé uhlí platí hodnota 450 mg/m³.

⁹ Hodnoty jsou rozdílné pro plynové turbíny s kombinovaným cyklem s přesným zněním v tabulce 1 části I přílohy č. 2 [27].

¹⁰ Pro zdroje uvedené do provozu do 27. 11. 2002 do 500 MW mimo plynové turbíny a pístové spalovací motory spalující jiná paliva než zemní plyn platí hodnota 300 mg/m³.

Tabulka 2.5: Specifické emisní limity NO_x (mg/m^3) pro SZ avizované po 7. 1. 2013 [27]

| | 50-100 MW | 100-300 MW | > 300 MW |
|---------------------------|--|--|--|
| Pevné palivo obecně | 300/400 ¹¹ | 200 | 150/200 ¹¹ |
| Biomasa | 250 | 200 | 150 |
| Rašelina | 250 | 200 | 150 |
| Kapalné palivo obecně | 300/50 ¹² | 150/50 ¹² | 100/50 ¹² |
| Zkapalněný plyn | 300 | 150 | 150 |
| Plynné palivo obecně | 100/50 ¹³ /75 ¹⁴ | 100/50 ¹³ /75 ¹⁴ | 100/50 ¹³ /75 ¹⁴ |
| Zemní plyn | 100/50 ¹³ /75 ¹⁴ | 100/50 ¹³ /75 ¹⁴ | 100/50 ¹³ /75 ¹⁴ |
| Koksárenský plyn | 100 | 100 | 100 |
| Vysokopecní plyn | 100 | 100 | 100 |
| Plynové rafinérské zbytky | 100 | 100 | 100 |

Specifické emisní limity pro zařízení spalující odpad se rozdělují pro spalovny odpadu a pro stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad společně s palivem (jiné než spalovny odpadu). Hodnoty pro spalovny odpadu jsou v tabulce 2.6 (tabulka 1.1 přílohy č. 4, část I [27]) a platí pro 11% obsah kyslíku v suchém plynu při NFP. Hodnoty pro ostatní stacionární zdroje zpracovávající odpad se rozlišují pro cementářské pece (10% obsah kyslíku v suchém plynu a NFP) a zbylá zařízení. Emisní limit pro zbylá zařízení (tabulky 2.2.2.1. a 2.2.2.2. přílohy č. 4, část I [27]) se stanoví dle vztahu 2.3, do kterého vstupují hodnoty z tabulky 2.6 (pro suchý plyn při NFP a vypočítaném referenčním kyslíku). Referenční kyslík se také stanoví v rovnici 2.3 [27], avšak namísto $E_{s,palivo}$ a $E_{s,odpad}$ jsou dosazeny hodnoty referenčního kyslíku pro příslušný druh paliva a odpadu dle vyhlášky 415/2012.

Tabulka 2.6: Denní průměry limitů NO_x (mg/m_N^3) pro spalování odpadu [27]

| Spalovny odpadu | 200 ¹⁵ /400 ¹⁶ | | | | | | | |
|---------------------|--|-----|------------|-----|----------|-----------------------|----|--|
| Cementářské pece | 500 | | | | | | | |
| | SZ uvedené do provozu před a po 7. 1. 2014 | | | | | | | |
| | před | | po | | před | | po | |
| | 50-100 MW | | 100-300 MW | | > 300 MW | | | |
| Pevné palivo obecně | 300/400 ¹⁷ | 300 | 200 | 200 | 200 | 150/200 ¹⁷ | | |
| Rašelina | 400 | 250 | 200 | 200 | 200 | 150 | | |
| Biomasa | 300 | 250 | 250 | 200 | 200 | 150 | | |
| Kapalné palivo | 400 | 300 | 250 | 150 | 150 | 100 | | |

¹¹ Platí při spalování práškového hnědého uhlí.

¹² Pro plynové turbíny včetně kombinovaného cyklu.

¹³ Pro plynové turbíny s jednoduchým cyklem, s účinností větší než 35 %.

¹⁴ Pouze pro pístové spalovací motory.

¹⁵ Platí pro nová zařízení s kapacitou nad 6 t/h.

¹⁶ Platí pro stávající zařízení s kapacitou pod 6 t/h.

¹⁷ Platí pro práškové hnědé uhlí.

$$E_s = \frac{(\dot{V}_{odpad} \cdot E_{s,odpad}) + (\dot{V}_{palivo} \cdot E_{s,palivo})}{\dot{V}_{odpad} + \dot{V}_{palivo}} \quad (2.3)$$

kde:

E_s (mg/m³) specifický emisní limit paliva/odpadu
 \dot{V} (m³/h) objem spalin vzniklý spalováním příslušného paliva

Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 dále upravuje mj. technické podmínky, které musí stacionární zdroje splňovat. V kategorii spalování paliv se jedná zejména o minimální stupeň odsíření a v případě spalování odpadu minimální doba zadržování spalin na určité teplotě. Nadále zde figuruje podmínka minimální doby uvádění do provozu a odstavení, která vyplývá ze směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU.

Směrnice 2010/75/EU zavádí pojem nejlepší dostupné techniky (dále jen BAT¹⁸), které jsou veřejné a na základě povinné výměny informací provozovatelů vybraných komplexů, lze rozšířit funkční technologie po evropské unii a překonat tak případnou lokální technologickou zaostalost. Zároveň, aplikováním BAT lze často předejít překračování emisních limitů, neboť ty jsou stanovovány na základě těchto technik a jejich aplikací (BREF).

2.2.3 Spalování více druhů paliva

Hodnoty uvedené v kapitole 2.2.2 platí pouze při spalování jednoho druhu paliva (výjimkou je situace, kdy se spaluje více druhů paliv při uvádění do provozu nebo stabilizaci hoření – tyto výjimky musí být popsány v provozním řádu zařízení [27]). V případě, že je ve zdroji spalováno více druhů paliv – ač simultánně nebo střídavě, přistupuje se ke stanovení specifického emisního limitu výpočtem [27].

Pro spalovací zdroj spalující n paliv, přičemž pro každé palivo je stanoveno m specifických limitů (pro sledované chemické prvky i), se souhrnný specifický emisní limit určí dle rovnice (2.4). V rovnici vystupuje tepelný příkon paliva, který lze stanovit substitucí za jeho výhřevnost LHV [30]. V případě spoluspalování odpadů je směsný limit určován rovnicí (2.3) [26, 27].

$$E_{s_i,final} = \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n \frac{E_{s_{i,j}} LHV_j}{LHV_k} \quad (2.4)$$

kde:

E_s (mg/m³) specifický emisní limit
 LHV (MJ/kg) výhřevnost paliva
 $final$ výsledná hodnota emisního limitu pro daný prvek

2.3 Budoucí emisní limity

Na základě prováděcího rozhodnutí komise EU 2017/1442 [31], kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení, jsou stanoveny nové emisní limity (BAT-AEL – Associated Emission Levels) a minimální účinnosti provozoven. Ty nově zahrnují i látky, které doposud výrazně regulovány nebyly (Hg, NH₃, HCl a HF).

¹⁸ Best Available Techniques jsou technologické postupy doporučené evropskou komisí.

Referenční podmínky zůstávají nezměněny na 101,3 kPa a 273,15 K, přičemž referenční obsah kyslíku pro spalování tuhých paliv (i se spoluspalováním kapalných/plynných) činí 6 % a pro spalování kapalných/plynných paliv mimo turbínu nebo motor 3 %. Tyto limity mají vzejít v účinnost od 17. srpna 2021, přičemž provoz, který nejsou schopny plnit dané hodnoty, musí do té doby získat výjimku v integrovaném povolení [32]. Hodnoty v tabulce 2.7 platí pro zařízení o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW (včetně) a více (nemusí platit pro zdroje CZT, které mají výjimku na základě 2010/75/EU). Pro stávající zařízení je roční průměr závazný při provozu nad 1 500 provozních hodin a denní průměr nad 500 provozních hodin ročně.

Tabulka 2.7: Emisní limity BAT-AEL pro NO_x od roku 2021 [31]

| Tepelný příkon (MW) | Roční průměr (mg/m _N ³) | | Denní průměr (mg/m _N ³) | |
|-------------------------|--|------------------|--|------------------|
| | <i>nové</i> | <i>stávající</i> | <i>nové</i> | <i>stávající</i> |
| černé/hnědé uhlí | | | | |
| < 100 | 50-150 | 100-270 | 155-200 | 165-330 |
| 100-300 | 50-100 | 100-180 | 80-130 | 155-210 |
| ≥ 300 ¹⁹ | 50-85 | 85-150 | 80-125 | 140-165 |
| ≥ 300 ²⁰ | 65-85 | 65-150 | 80-125 | 85-165 |
| biomasa | | | | |
| 50-100 | 70-150 | 70-225 | 120-200 | 120-275 |
| 100-300 | 50-140 | 50-180 | 100-200 | 100-220 |
| ≥ 300 | 40-140 | 40-150 | 65-150 | 95-165 |
| těžký topný olej | | | | |
| < 100 | 75-200 | 150-270 | 100-215 | 210-330 |
| ≥ 100 | 45-75 | 45-100 | 85-100 | 85-110 |
| zemní plyn | | | | |
| – | 10-60 | 50-100 | 30-85 | 85-110 |
| odpad | | | | |
| – | – | – | 50-120 | 50-150 |

Emisní limit pro NH₃ při používání selektivních redukcí odstraňování oxidů dusíku je stanoven na 3-10 mg/m_N³ vyjádřený jako roční průměr. V případě spalování biomasy činí limit 15 mg/m_N³ [31].

¹⁹ Kotel s fluidní loží na černé/hnědé uhlí a kotel na práškové hnědé uhlí.

²⁰ Kotel na práškové černé uhlí.

2.4 Shrnutí

Výskyt NO_x v atmosféře způsobuje zvýšený výskyt přízemního ozonu, fotochemického smogu a rozpadem na stabilní N_2O koncentraci *skleníkových*²¹ plynů. Jejich eliminace v ovzduší je žádaná a v ČR vynucená limity, které jsou nastíněny v předešlých kapitolách.

Snížování emisních limitů je jedním z jasných postupů k docílení lokálního čistého ovzduší a předcházení následkům klimatické krize. Aktuálně platný zákon v ČR je Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb., který je pro stacionární zdroje novelizován zákony 87/2014 Sb., 369/2016 Sb. a 172/2018 Sb. Relevantní prováděcí předpisy jsou 415/2012 Sb. a 330/2012 Sb. Neoddělitelnou součástí znečišťování ovzduší jsou emisní povolenky, které upravuje zákon 383/2012 Sb. Obecně nadřazenou legislativou je Zákon o integrovaném registru znečišťování životního prostředí 25/2008 Sb.

V minulosti bylo na území ČR množství oxidů dusíku regulováno zákonem 309/1991 Sb. prováděným vyhláškou 117/1997 Sb., později 86/2002 Sb. prováděným nařízením 352/2002 Sb. a zákonem 201/2012 Sb. prováděným vyhláškou 415/2012 Sb. V prvním dvacetiletí samostatné ČR nebyly NO_x zásadním způsobem regulovány. Pro uhelné kotle s granulačním a roštovým ohništěm byl stanoven emisní limit 650 mg/m^3 (pro 6% přebytek vzduchu ve spalinách, 0°C a $101,32 \text{ kPa}$) do tepelného příkonu $0,2 \text{ MW}$ [33, 34].

Zdroje s vyššími tepelnými příkony nad $0,2 \text{ MW}$ neměly vyhláškou stanovený limit (specifické emisní limity byly součástí integrovaného povolení k provozu stanovené příslušnými správními orgány). Ostatní provoz (na kapalná, plynná paliva, spalující biomasu a jiné) emisní limity pro NO_x stanoveny měly.

Na základě směrnice Evropského parlamentu a rady 2016/2284 je ČR zavázána nadále pokračovat v omezování plyných emisí. Do budoucna lze tedy očekávat postupné snižování emisí napříč průmyslovým spektrem. Z hlediska oxidů dusíku má nastat mezi roky 2020-2029 o 35% a od roku 2030 64% pokles oxidů dusíku z mobilních a stacionárních zdrojů²² oproti referenční hodnotě v roce 2005 ($280 \text{ kt}_{\text{NO}_x}$) [35]. Odezvou na tuto směrnici je Národní program snižování emisí vydávaný MŽP ČR [36].

²¹ Skleníkové plyny jsou především tři a více atomové molekuly v atmosféře.

²² Stacionární zdroje se v letech 2007-2013 podílely 36% [36] a v roce 2016 26,5% [37] podílem ve vypočítaném a naměřeném množství emisí oxidů dusíku na území ČR.

3 Minimalizace emisí oxidů uhlíku

Na základě shrnutí vzniku oxidů dusíku v kapitole 1.3 jsou metody denitrifikace spalin rozděleny na primární a sekundární. Primární metody optimalizují proces spalování jednak před jeho započítáním, tak v jeho průběhu. Zabývají se například čistotou, distribucí a mletím paliva, čistotou a distribucí vzduchu, nastavením hořáků a provozního režimu spalování.

Odstraňování oxidů dusíku ze spalin probíhá na základě jejich úplné konverze v inertní N_2 . Nejvíce používané metody jsou selektivní redukce na základě reakce NO_x a reagentu na bázi amoniaku. Pro urychlení procesu se často přidává tuhý katalyzátor do spalinového vedení, který snižuje potřebnou aktivační energii k proběhnutí reakce.

Selektivní redukce bývají nejúčinnější, nicméně nejsou jedinou technikou k odstranění dusíkatých polutantů ze spalin. V některých případech se využívají simultánní metody, které kombinují výhody odstraňování více polutantů v jedné jednotkové operaci. Posléze lze použít i konvenční techniky (suchá a mokrá vypírka) nebo progresivní metody jako ozařování spalin.

3.1 Předcházení vzniku NO_x

Primární metody slouží k zabránění vzniku NO_x a působí v průběhu spalování paliva. Aby byl potlačen vznik těchto polutantů, přizpůsobuje se konstrukce ohnišť k dosažení nejvýhodnějších parametrů, které zajišťují vhodné termodynamické a kinetické podmínky. Dané metody buďto řeší obsah dusíku a kyslíku ve spalovaném vzduchu, nebo kontrolují plamen hořáku a hořák samotný. Jako preventivní opatření dosahují uspokojivé účinnosti a proto mnohdy dostačují jako jediné opatření pro zdroje malého a středního výkonu. U zdrojů s velkým výkonem je často přistupováno k jejich kombinaci s metodami sekundárními. Navzdory nízké ceně a dobré účinnosti mají následující nevýhody:

- Nižší stabilita hoření vlivem sníženého množství přebytku vzduchu.
- Změna teplotního profilu, na který je ohniště konstruováno.
- Nízká teplota spalin u metod chladící plamen nebo omezující množství kyslíku.
- Potenciální koroze v oxidačním/redukčním prostředí.
- Ze souhrnu výše uvedených nevýhod vyplývá nižší účinnost kotle.

Obecně se primární metody dělí na generace dle posloupnosti zavádění daných technik do provozu. 1. generace řeší především podmínky spalovacího prostoru (součinitel přebytku vzduchu, teploty, doba zadržování spalin a paliva v plameni). 2. generace přichází s hořáky, jejichž geometrie je přizpůsobena k nízké tvorbě NO_x . 3. generace kombinuje předcházející poznatky.

3.1.1 Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu – LEA

Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu α (3.1) je prvním a nejjednodušším způsobem ovlivňujícím vznik termických a palivových oxidů dusíku, který se začal uplatňovat v předcházení NO_x . Z grafu 1.6.b je patrné, že s rostoucím množstvím kyslíku jejich množství narůstá. To je také na základě chemických reakcí (1.2) a (1.4). Regulací přebytku spalovacího vzduchu α (Low Excess Air firing – LEA) se zároveň reguluje množství kyslíku dostupného v reakci a do jisté míry teplota plamene. Při spalování s téměř stechiometrickým nebo podstechiometrickým množstvím kyslíku dochází k destabilizaci plamene a k nárůstu CO, jehož výskyt indikuje nedokonalé spalování (snížení

účinnosti procesu, neboť je to hořlavina). CO je jedovatý plyn, který ve spalovacím prostoru nadále nemůže vlivem nedostatku kyslíku oxidovat.

$$\alpha = \frac{\dot{V}_{air,real}}{V_{air,min} \dot{m}_{palivo}} \quad (3.1)$$

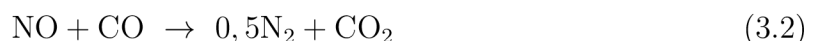
kde:

| | | |
|----------------------|----------------------|--|
| \dot{m}_{palivo} | (kg/s) | hmotnostní průtok paliva |
| $V_{air,min}$ | (m ³ /kg) | měrné stechiometrické množství vzduchu |
| $\dot{V}_{air,real}$ | (m ³ /s) | skutečný objemový průtok vzduchu |
| α | (-) | součinitel přebytku vzduchu |

Zavedení takového přístupu klade zvýšené požadavky na operátora spalovacího zařízení, který musí včas reagovat na aktuální výkon kotle a množství polutantů. Investiční výdaje jsou marginální a spočívají především v regulaci ventilátorů. Aplikovatelné je to pro všechny typy paliv, přičemž účinnost má široký rozsah (10-44 %) [38].

3.1.2 Stupňování přívodního spalovacího vzduchu

Snížení vzniku oxidů dusíku při spalování za sníženého přebytku vzduchu vede ke zvýšené tvorbě CO (jak je popsáno v kapitole 3.1.1). Aby se uniklá hořlavina využila, zavádí se stupňovité zavádění spalovacího vzduchu, který má v každé fázi jiný objemový průtok. Při $\alpha < 1$ dochází ke vzniku redukční atmosféry (Off-Stoichiometric Combustion – OSC), ve které vzniká CO dle rovnice (3.2) [39]. Vzápětí se přivádí vzduch s $\alpha > 1$ a vzniká oxidační atmosféra, ve které vzniklý CO oxiduje na CO₂ (produkt dokonalého spalování). V redukční atmosféře již není takové množství N₂ v přívodním vzduchu, takže nedochází k rapidnímu nárůstu NO_x. Tato technologie je vhodná pro všechny druhy paliv a zároveň nevyžaduje markantní investice [40]. Potřebou je vybudování vzduchového vedení do několika výškových sekcí kotle a zavedení měřící aparatury.



- **Vzduchové trysky nad hořáky – OFA, BOFA, CCOFA, SOFA, ROFA, RUFA**

Přidáním dodatečných vzduchových trysek nad hořáky (OverFire Air – OFA) lze při vhodné geometrii dosáhnout 40-50% [38] redukce vzniku NO_x. Do trysek je přiváděn sekundární vzduch (chudý na palivo), ve kterém dohořívá zbylá hořlavina. Geometrické parametry jsou důležité kvůli vhodnému rozvíření spalovacího vzduchu a dostatečnému promísení s plamenem, který se nachází pod jejich úrovní. Tato technika je široce využívána u kotlů na uhelný prach. [40].

Pokud se vzduchové trysky umístí v těsný závěs hořáku, jedná se o techniku CCOFA (Close-Coupled OverFire Air). Tato technika dosahuje výraznější redukci než při větším offsetu trysek od hořáku [40].

V případě, že se vzduch do spalovací komory přivádí tangenciálně z více míst, nebo pod vysokým tlakem, jedná se o systém BOFA (Boosted OverFire Air). Tangenciální přívod způsobí turbulentní proudění vzduchu, který se lépe promísí s palivem, a zároveň tak rapidně zlepší přenos tepla [38].

Modifikovanou verzí OFA je SOFA (Separated OverFire Air), která se vyznačuje značnou vzdáleností mezi hořáky a vzduchovými tryškami (4-9 m) [41].

Další z intenzifikací této metody je RUFA (Rotating UnderFire Air), jejíž vzduchové trysky se nenacházejí nad hořáky, nýbrž pod nimi. Jejich součástí jsou turbulizátory, které zajišťují plně vyvinuté turbulentní proudění ještě před dosažením plamene [42]. Lehce odlišný systém je ROFA (Rotating Opposed Fire Air) – asymetricky pracující trysky lokalizované vysoko ve spalovací komoře, které turbulizují přírodní vzduch [43].

- **Provozní režim hořáků – BOOS, BBS**

Jednoduchým a levným přístupem k snížení tvorby NO_x je odstavení několika hořáků (pro spalovací zařízení, které jich má dostatek) od paliva (Burners Out Of Service – BOOS). Investičně to nic nevyžaduje a lze to uplatnit u všech druhů paliv. Negativem je přetěžování zbývajících hořáků. Při aplikaci této metody nedochází ke změně tepelného výkonu, neboť palivo, které proudilo do odstavených hořáků, je přesměrováno do stále funkčních. Spalovací vzduch proudí stále stejným průtokem, přičemž hořáky bez paliva tvoří palivově chudou, oxidační zónu a funkční hořáky tvoří palivově bohatou, redukční zónu [44].

Podobnou metodou je přívod vzduchu s různým stechiometrickým poměrem do hořáků (Biased Burner Firing – BBF). Do spodních hořáků je přiváděno palivo v podstechiometrickém množství a do horních v nadstechiometrickém [38].

3.1.3 Snížení teploty procesu – RAPo, RFR

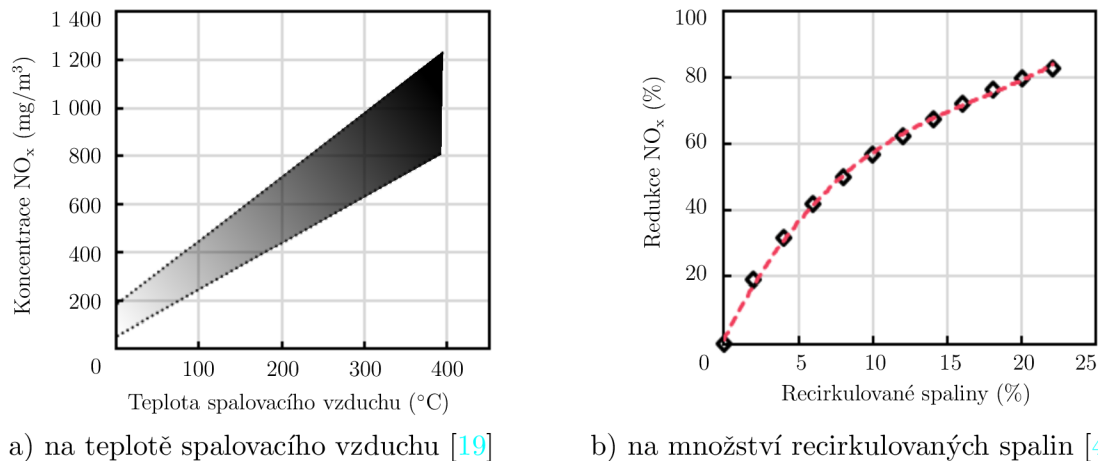
K zamezení vzniku termických oxidů dusíku lze přistoupit snížením teploty spalovacího vzduchu (Reduced Air Preheat operation – RAPo), který do kotle vstupuje při vysoké teplotě, aby byla dosažena vyšší účinnost procesu. Tento přístup se výrazně projevuje v produkci termických NO_x (viz graf 3.1.a). Souběžný pokles termické účinnosti zařízení je výrazný a může činit až 1 % při poklesu teploty vzduchu o 4,4 °C [40].

Na podobném principu funguje i preventivní opatření na základě snížení tepelného výkonu zařízení (Reduced Firing Rate – RFR). Výkon zařízení se zredukuje snížením dávkování paliva a zároveň s tím i spalovacího vzduchu. Nevýhodou snižování výkonu (mimo finanční následky) je provoz zařízení mimo podmínky, na které je konstruováno a s tím spojené provozní problémy.

Snížení teploty spalin (a s tím spojený úbytek termických NO_x) lze dále dosáhnout i vstřikováním páry/vody do spalovacího prostoru (flame quenching). Tento přístup radikálně sníží teplotu spalin, a proto je vhodný pro tekutá a plynná paliva, jejichž teplota plamene je velmi vysoká. Vstřikované médium musí být velmi čisté, neboť případné nečistoty mohou znečišťovat výměňkové svazky a za vysokých teplot reagovat za vzniku nechtěných produktů [45].

3.1.4 Recirkulace spalin – FGR

Snížení vzniku oxidů dusíku v přiváděném vzduchu (případně i snížení množství kyslíku) se docílí částečnou záměnou spalovacího vzduchu za spaliny (obvykle 20-30 % objemového průtoku spalin [40]) nebo jejich smíšením se sekundárním vzduchem. Recirkulace spalin (Flue Gas Recirculation – FGR) má spolehlivou účinnost 20-60 % (viz graf 3.1.b) nicméně nese s sebou zvýšení spotřeby energie procesu (je potřeba dodatečných ventilátorů a spalinového vedení) [38]. Aby se spaliny nemusely přehřívat, odebírají se mnohdy za posledním výměňkovým svazkem (ekonomizérem), a protože nejsou odprášené, jsou vedeny spalinovým potrubím a ventilátory společně se všemi polutanty – to může způsobovat provozní problémy [12].



Obrázek 3.1: Závislost redukce NO_x na různých parametrech

3.1.5 Stupňování paliva

Stupňování paliva (fuel staging) je vhodné v kombinaci s technikami, které jsou popsány v předcházejících kapitolách (zejména OFA). V zásadě se jedná o dodatečné řady hořáků s palivově chudou směsí umístěné tak, aby vznikla oxidační zóna nad plamenem. Přiváděné palivo se rozdělí například na 9/10 do primárních a 1/10 objemového průtoku do sekundárních hořáků [39]. Případně se zavádí jiné, uhlovodíkové, palivo (zemní plyn). Tím se vytvoří palivově bohatá směs, ve které se vzniknuvší uhlovodíkové radikály sloučí s NO_x z předešlého spalování (reburning) [12]. Obdobným principem je TSC (Two Stages Combustion). Palivo je přiváděno do dvou po sobě jdoucích, fyzicky oddělených spalovacích komor, přičemž každá pracuje za jiného stechiometrického poměru vzduch a paliva za vzniku oxidační a redukční zóny spalování [46].

3.1.6 Nízkoemisní hořáky – LNB, ULNB

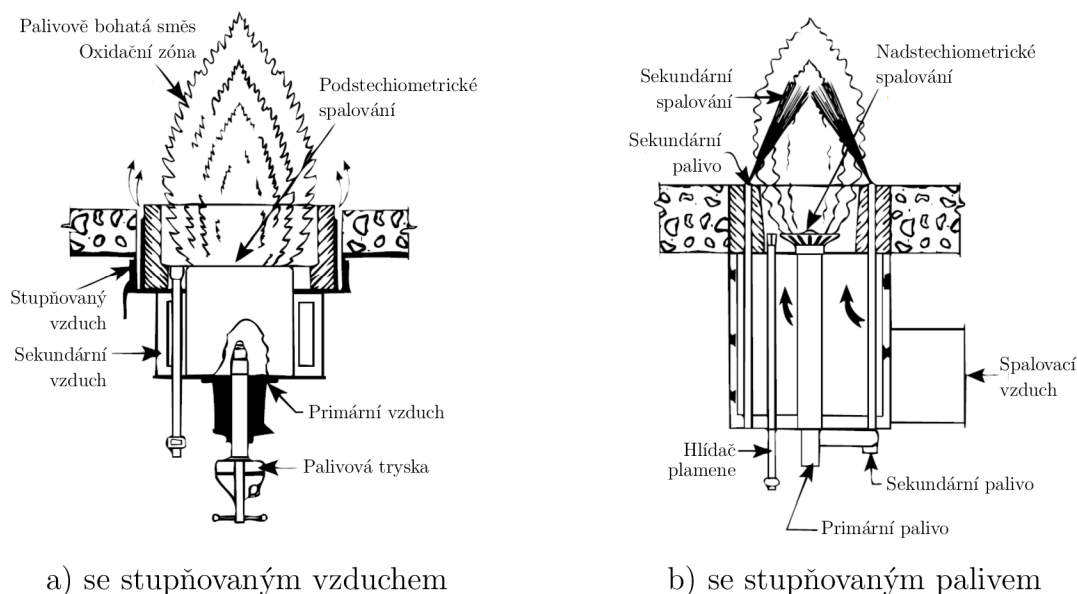
Principy, kterých se dosahuje důležitými postupy primárních metod, lze integrovat do samotných hořáků a ušetřit tak náklady na jejich zprovoznění, nebo zvýšit efektivnost deNO_x procesu (Low Nox Burners – LNB). Tyto hořáky jsou konstruovány pro turbulizaci spalovacího vzduchu a paliva v ústí plamene pro maximalizaci styku hořlaviny a kyslíku. Zároveň je jejich vzduchové zásobování rozděleno na více přívodů (viz obrázek 3.2.a), tudíž zajišťují střídání oxidační/redukční zóny a kontroly teploty plamene [38].

Vyšší efektivnosti dosahují ULNB (Ultra Low Nox Burners) hořáky, do kterých je mimo jiné implementován systém recirkulace spalin a stupňování paliva (viz obrázek 3.2.b). Výhodou takových hořáků je, že parametry promísení a objemové toky lze často přizpůsobovat v reálném čase díky řídicímu programu [12].

3.2 Selektivní nekatalytická redukce – SNCR

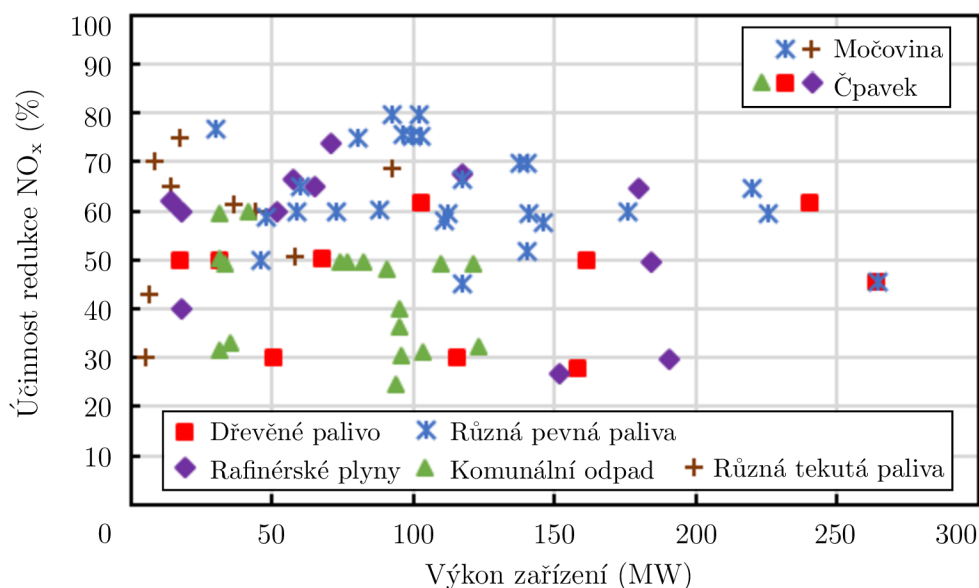
Selektivní²³ nekatalytická redukce NO_x ze spalin (Selective NonCatalytic Reduction – SNCR) probíhá na základě vstříkávání vhodného média do spalovacího prostoru s vysokou teplotou nad prostor hořáků. Ve spalinách dochází k dekompozici reagentu a jeho reakce s NO_x za vzniku N₂ a vodní páry. Tato technologie je vhodná zejména kvůli dobré účinnosti napříč výkonovým spektrem (viz graf č. 3.3) a relativně nízkým investičním nákladům

²³ Selektivní redukce upřednostní vybrané prvky od přítomných, reaktivnějších prvků. V tomto případě by neselektivní reakce reagovala s přítomným kyslíkem namísto s dusíkem.



Obrázek 3.2: Různé typy nízkoemisních hořáků [44]

(nicméně vyššími operačními) [47]. Vzhledem k potřebě vstříkovat reagent do vysokých teplot (obecně 850-1 050 °C) a nutnosti dostatečné doby zdržení, je tato metoda vhodná spíše pro zařízení o větším výkonu [44]. Oblast s vhodnou teplotou pro použití SNCR metody se nazývá teplotní okno.



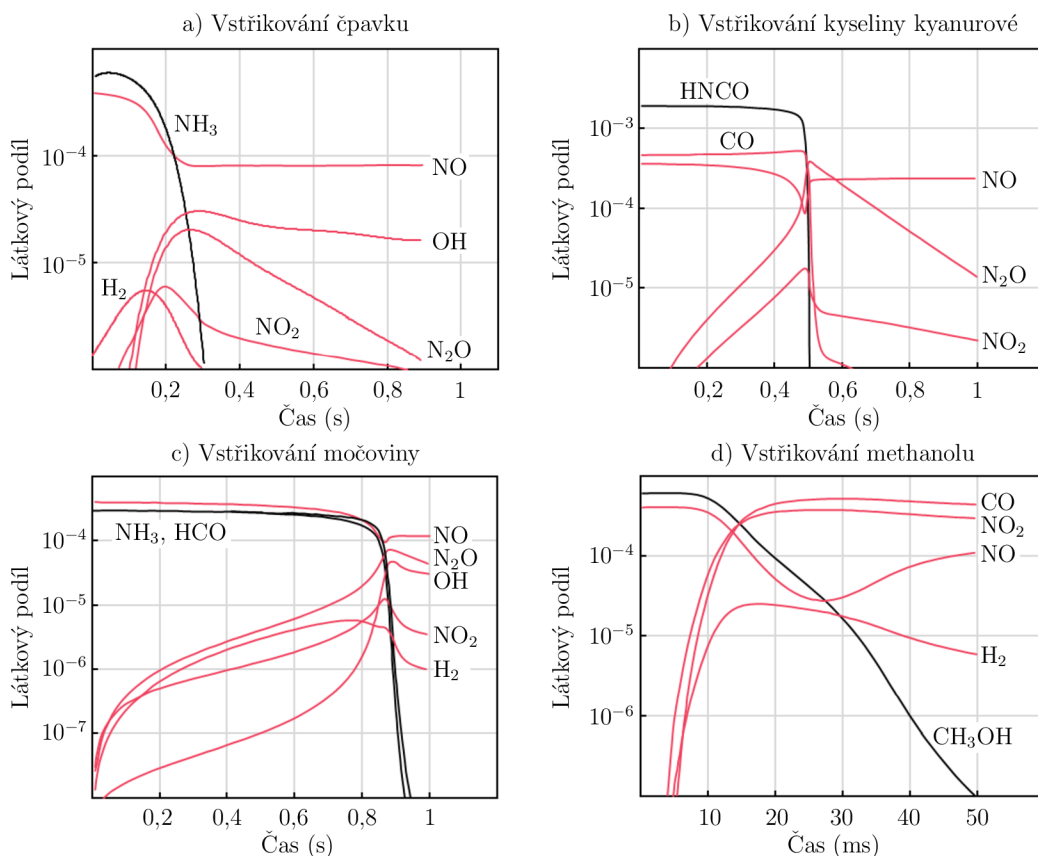
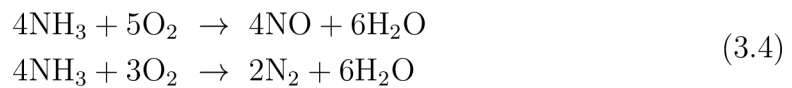
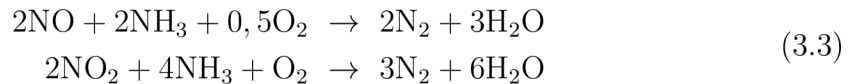
Obrázek 3.3: Redukce NO_x technikou SNCR [47]

3.2.1 Redukční médium

Pro metodu SNCR je charakteristické vstříkávání reagentu do spalin. Redukční médium nabývá mnoha podob a má více obchodních názvů (Satamin, Noxamid, Noxout a, Noxout 34, Noxout 83). Pro minimalizaci tepelných ztrát je reagent často v plynné fázi, přičemž základní látky jsou následující:

- **DeNO_x** – čpavek NH₃ a čpavková voda NH₄OH
Nejstarší metoda k potlačení úniku oxidů dusíku z ohniště používá jako reakční

činidlo vodný roztok nebo plynný čpavek. Použití daného reagentu je citlivé na přebytek kyslíku ve spalínách, neboť je jeho přítomnost zásadní pro úplnou konverzi na N_2 a H_2O . Ideální je chemická reakce dle rovnice (3.3), zatímco v nevhodných podmínkách ohniště může být dominantní reakce (3.4) [48]. Při nevhodném nastavení trysek může docházet k dodatečnému navyšování NO_x a také k úniku čpavku ve spalínách (tzv. čpavkový skluz). Čpavek je nejčastěji klasifikován H-větami²⁴ H221, H280, H314, H331, H400, přičemž čpavková voda H-větami H314 a H400 [49, 50]. Závislost konverze reaktantů a močoviny na čase je zobrazena v grafu 3.4.a. Teplotní okno je stanoveno na zhruba 830-1 130 °C [11].



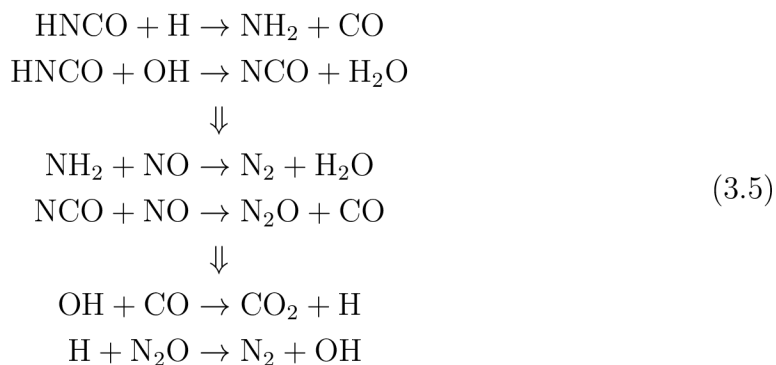
Obrázek 3.4: Závislost redukce oxidů dusíku a jednotlivých redukčních médií [11]

- **RAPRENO_x – kyselina kyanurová (HNCO)₃**

Kyselina kyanurová při vysokých teplotách ve spalínách nebo na stěnách membránové stěny zaniká při vzniku kyseliny isokyanité. Ta je jedovatá a silně korozivní [51]. Při jejím použití je riziko přírůstku NO_x kvůli vzniku N_2O jako meziprojektu při konverzi v N_2 (a vzniku hydroxylového radikálu). Tato látka je nejčastěji

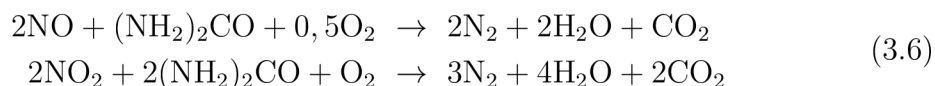
²⁴ H-věta je standardní věta o nebezpečnosti stanovena podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí.

označována H-větou H319 [52]. Konverze probíhá kaskádovitě dle soustavy rovnic (3.5) [11]. Závislost konverze reaktantů a kyseliny kyanurové na čase je zobrazena v grafu 3.4.b. Teplotní okno je stanoveno na zhruba 730-1070 °C [11]. Vzhledem ke své rychlosti je tato technika pojmenována RAPRENO_x – RAPid REduction of Nitrogen Oxides.

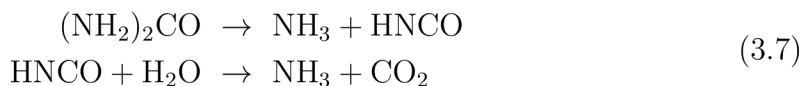


- **NO_xOUT – močovina (NH₂)₂CO**

Vstříkáváním močoviny (močovina s aditivou se nazývá například Satamin) lze dosáhnout obdobného výsledku jako u předchozích metod, neboť její dekompozicí za vysokých teplot vzniká amoniak a kyselina isokyanitá. Redukce NO_x probíhá dle reakce (3.6) [11]. Teplotní okno se tak rozšíří zhruba na 730-1130 °C, přičemž nevýhody zůstávají zachovány. Závislost konverze reaktantů a močoviny na čase je zobrazena v grafu 3.4.c. Hlavním kladem je vysoká účinnost, cena a bezproblémové skladování. Příslušné H-věty stanovují především nebezpečnost lidskému organismu (H315, H318, H335, H351 a H371 [53]).

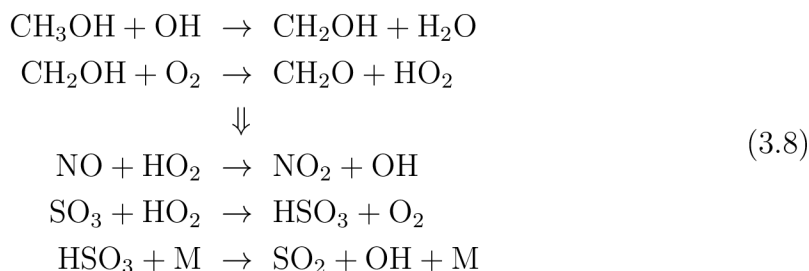


Močovinu lze skladovat i ve formě granulátu a vyhnout se tak potenciálním problémům při skladování kapaliny na pracovišti. Před použitím musí být pelety disociovány do vodného roztoku pomocí katalytické pyrolýzy nebo hydrolýzy (to může být energeticky náročné, neboť bod tání je při 133 °C [53] a pro úplnou a rychlou dekompozici je vhodné ohřívat reaktor až na 192 °C [54]). Rozklad probíhá dle chemických rovnic (3.7), nicméně ideálního stavu (vzniku 2 molekul NH₃) nebývá v praxi dosahováno [55]. To je zapříčiněno nechtěnými reakcemi za vzniku meziproduktů, které potlačují vznik další molekuly NH₃ [54].



• **Vstřikování metanolu CH₃OH**

Jednou ze simultánních metod odstraňování NO_x a SO_x je SNCR za použití metanolu. Nevýhodou této metody je vznik velkého množství CO (dle [11] připadá jedna vzniknuvší molekula CO na 1 zredukovanou molekulu NO a SO₃). Konverze probíhá na základě rovnic (3.8), přičemž jejich závislost čase je zobrazena v grafu 3.4.d. Teplotní okno je stanoveno na zhruba 530-830 °C [11]. Nejčastější H-věty metanolu činí H225, H301, H311, H331 a H370 [56].



• **Přidávání ozonu O₃**

Vstřikováním ozonu se dá docílit redukce oxidů dusíku ve spalinách jejich konverzí v prvky, které lze odebírat mokřými separačními metodami [57]. Tato technika se uplatňuje pod obchodním názvem LoTOx (LOW Temperature Oxidation) a je simultánní technikou pro odstraňování NO_x, SO_x a dalších polutantů. H-věty ozonu jsou H270, H319 a H330 [58].

Z vysokých hodnot účinností, relativní nenáročnosti na skladování a rešerše spalovacích zařízení vyplývá, že nejpoužívanějšími reagenty jsou močovina a čpavková voda. V [59] je pro daná média při aproximována účinnost redukce NO_x na základě experimentu. Při daném experimentu se vycházelo z $NSR = 1$, zanedbal se vliv přítomných prvků ovlivňujících plynulost reakce a jako jediná proměnná zde vystupuje teplota spalin T určena pyrometry. Z výsledků vyplývá, že teplota spalin má stěžejní vliv na účinnost redukce a tyto rovnice lze použít pro předběžný výpočet k posouzení provozních nákladů. Regresní model je stanoven jako polynom 4. řádu (3.9), jehož koeficienty pro jednotlivá média jsou v tabulce 3.1. Pro dané aproximace je uveden koeficient determinace R^2 , který určuje míru kvality regresního modelu.

$$\eta_{denox} = AT^4 + BT^3 + CT^2 + DT + E \tag{3.9}$$

Tabulka 3.1: Koeficienty polynomu účinnosti (3.9) [59]

| | R^2 | A | B | C | D | E |
|------------------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|----------|--------|
| (NH ₂) ₂ CO | 0,828 | 1,776261e-8 | 6,898445e-5 | 9,787056e-2 | 59,97915 | 13 416 |
| NH ₃ | 0,858 | 2,060042e-8 | 7,902358e-5 | 1,109215e-1 | 67,41894 | 14 999 |

3.2.2 Vliv aditiv

Do redukčního média jsou často přidávány různé látky, aby podpořily reakční potenciál nebo ovlivnily působení na spalovací zařízení (koroze a zanášení). Následuje výčet několika základních látek, které se v průběhu spalování mohou vyskytovat ve spalinách nebo záměrně přidaných do reagentu.

- **Přítomnost kyslíku**

Na základě experimentů je prokázáno, že kombinace systému OFA a SNCR má pozitivní vliv na účinnost redukce. Silná závislost na kyslíku se nachází převážně u reakcí do teplot 1 000 °C [60]. Nad 1 000 °C lze pozorovat poměrně stálou účinnost reakce (viz graf 3.5.a). Při dostatečném přebytku kyslíku neštěpí hydroxylový radikál účinné amoniakální složky a přítomný atomární kyslík může reagovat s NH₃ a NO_x v dostatečné rychlosti [61].

- **Přítomnost vodíku**

Adice vodíku do redukčního média může pozitivně ovlivnit teplotní okno reakce. V průběhu experimentu [62] se ukázalo (viz graf 3.5.b), že optimální poměr H₂/NH₃ činí 2,4 při posunutí inflexního bodu teplotního okna nad 700 °C [63].

- **Přítomnost chlorovodíku**

Tvorbu NO_x lze do jisté míry inhibovat přítomností HCl ve spalínách při teplotách do 800 °C [64] při překročení dané teploty dochází k významné podpoře vzniku NO.

- **Přítomnost uhlovodíků**

Uhlovodíky (například CH₄, C₂H₄, C₂H₆ a C₄H₁₀) mohou dle experimentu v [62] snížit maximum teplotního okna až o 200 °C za cenu mírného snížení účinnosti. Například při poměru CH₄/NH₃ = 0,5 lze v grafu 3.5.c pozorovat pokles účinnosti o zhruba 10 % při poklesu optimální teploty redukce o 100 °C. Tohoto jevu je v experimentu [65] pozorováno od 850 °C a pozitivní vliv je tak pozorován pouze při nízkých teplotách. Nespornou výhodou uhlovodíkových aditiv je částečné potlačení čpavkového skluzu [61].

- **Přítomnost čpavku**

Čpavek selektivně redukuje NO_x a proto je jeho přítomnost v procesu stěžejní. Pro kvantifikaci vhodného množství v selektivních redukcích se zavádí veličina *NSR* nominální stechiometrický poměr (kmol_{NH3}/kmol_{NH3}), někdy též označovaný jako *R*, uvedený ve vztahu 3.10 [47]. Analogicky jako α uvádí přebytek čpavku oproti množství vyplývající z příslušné chemické rovnice.

$$NSR = \frac{NH_{3,\text{vstříkovaný v reagentu}}}{NH_{3,\text{stechiometrický}}} \quad (3.10)$$

Obecně se při zvětšujícím *NSR* navyšuje účinnost redukce, avšak také čpavkový skluz. Z experimentu [66] vyplývá, že navyšování daného parametru má své meze. Při dosáhnutí poměru 1,6 (viz graf 3.5.d) začíná růst účinnosti redukce stagnovat.

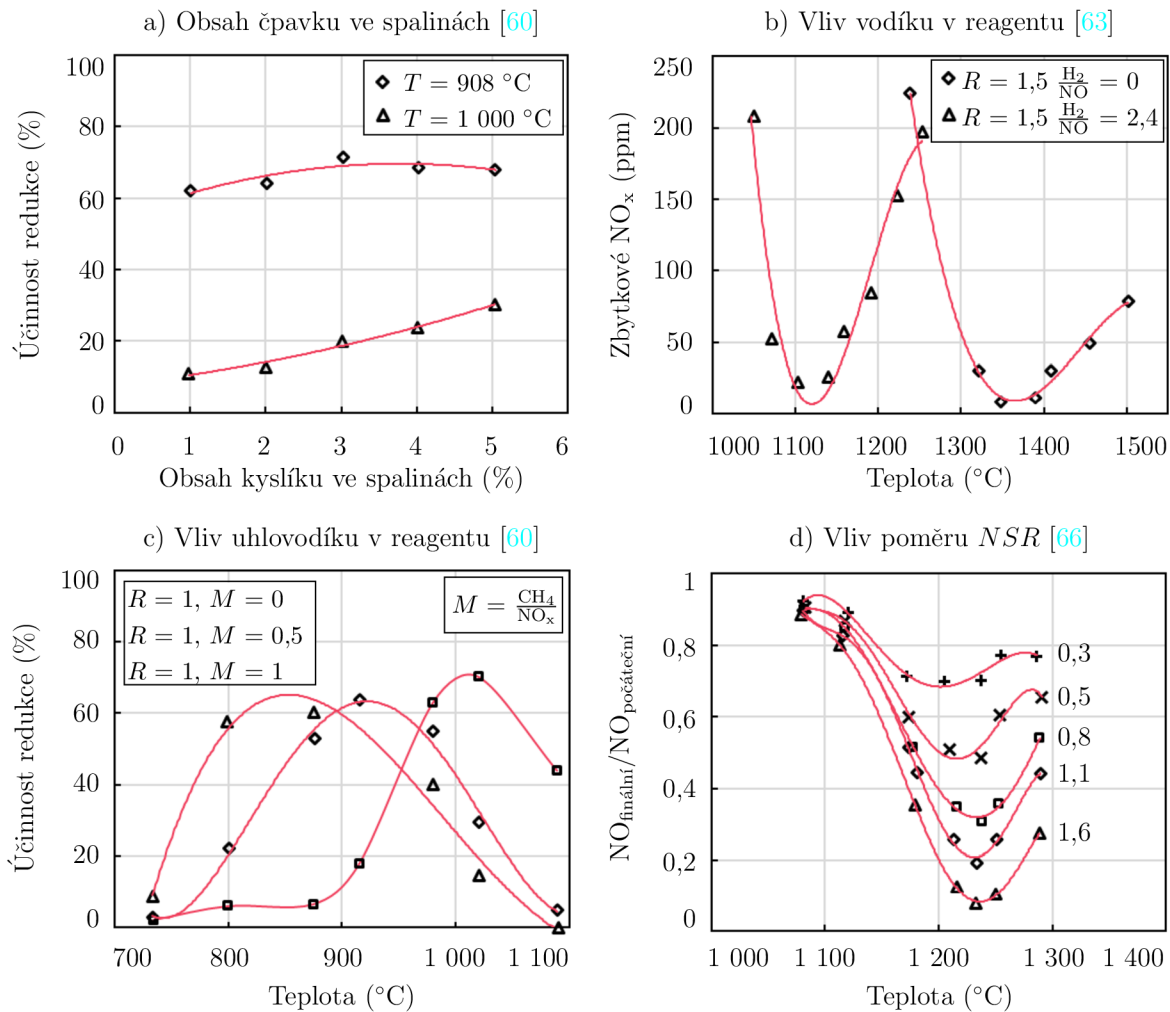
Při navyšování podílu NH₃ v redukčním médiu je třeba přihlédnout k faktu, že při experimentu [67] byl při téměř rovné koncentraci NH₃/O₂ pozorován inhibiční účinek na redukci NO_x. Z toho důvodu by měl být zachován poměr koncentrací NH₃ ≪ O₂.

- **Přítomnost síry**

Zvýšený vliv síry při SNCR je pozorován spíše za nízkých teplot, kdy NH₃ může reagovat s kyselinou sírovou za vzniku NH₄HSO₄. To je silně korozivní a lepivá látka, které se předejde zvýšením poměru NH₃/SO₃ [61]. Při větším podílu amoniaku vznikají podmínky pro její konverzi na síran amonný, který lze odstranit v ESP (popis v kapitole 3.2.5) [61].

• **Přítomnost uhličitanu sodného**

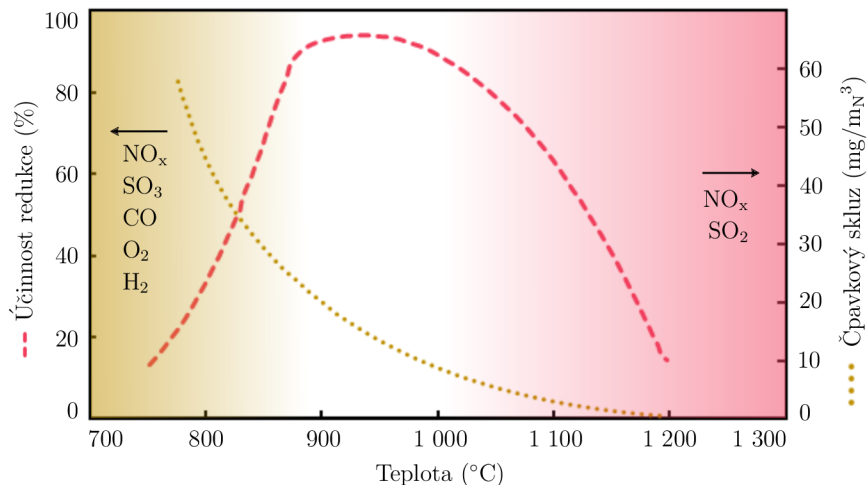
Ve velkých spalovacích zdrojích v mnohých případech dochází k adici uhličitanu sodného do spalovací komory z důvodu odsíření spalin. Přítomnost Na_2CO_3 může mít pozitivní dopad na probíhající SNCR z důvodu posunutí teplotního okna o $50\text{ }^\circ\text{C}$ níže a navýšení účinnosti až o 30 % [68]. Z výsledků experimentu je patrné, že výrazná podpora SNCR se stoupajícím množstvím Na_2CO_3 probíhá do teplot 1 050 $^\circ\text{C}$. Podobný efekt mají i sodíková a draselná aditiva, která svou přítomností (do 50 ppm) podporují vznik OH potřebného ke správnému průběhu SNCR [69].



Obrázek 3.5: Efekt různých aditiv na proces SNCR

3.2.3 Průběh vstřikování redukčního média

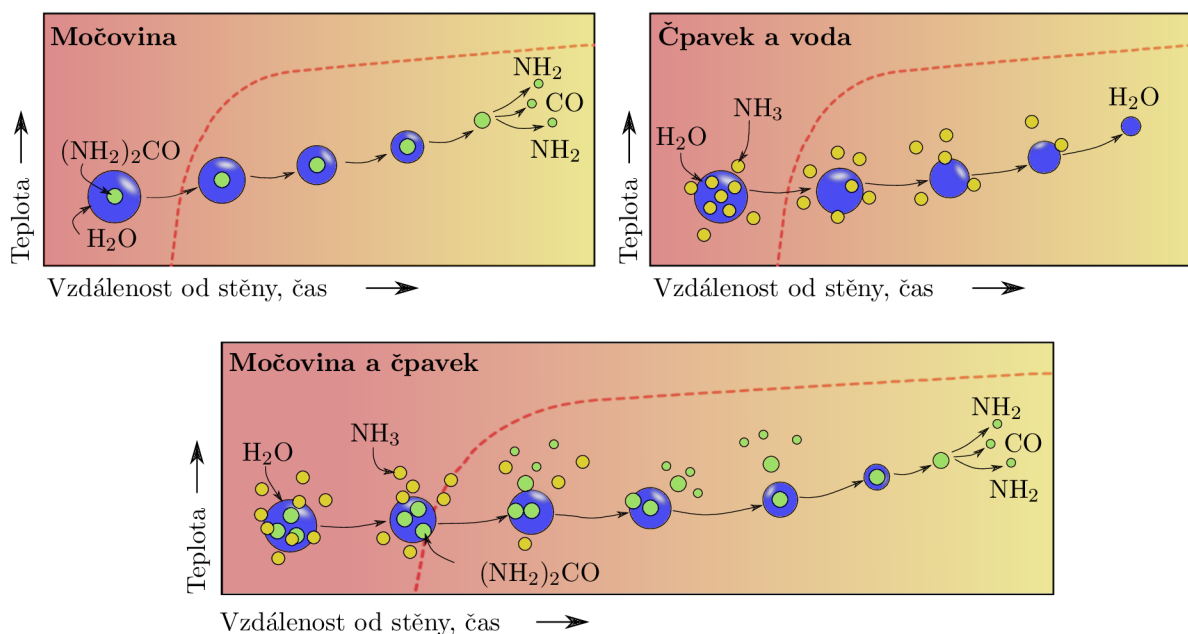
Pro plně proběhlou reakci ve spalinách je zapotřebí vstřikovat médium do oblasti, jejíž teplota se pohybuje v intervalu teplotního okna daného média. Pokud je teplota oblasti vstřiku vyšší než požadovaná, dochází ke vzniku dalších oxidů dusíku oxidací čpavku (neselektivní redukce – čpavek reaguje spíše s kyslíkem než s oxidy dusíku) a pokud příliš nízká, tak dochází ke čpavkovému skluzu (v okolí není požadovaná teplota k řádnému průběhu reakce a reagent tak uniká nezreagován). Potřebná teplota je nezbytná pro dodání aktivační energie plánovaným chemickým reakcím. Typický průběh teplotního okna a čpavkového skluzu je zobrazen v grafu 3.6.



Obrázek 3.6: Typická závislost teplotního okna a čpavkového skluzu

Pokud se nedaří předcházet čpavkovému skluzu adaptivním řízením vstřikování, přizpůsobením *NSR*, nebo přidáním aditiv, nainstaluje se jedno patro katalyzátoru za ekonomizér [38]. Tato vrstva slouží jako malý SCR reaktor (slip killer) k zachycení čpavku a transformaci amonných solí.

Pro bezproblémový chod je také nutno zajistit správnou distribuci redukčního média do spalin. Obvykle se rozstříkuje tryskami se stlačeným vzduchem, tlakovou vodou nebo s párou. Vstřikování reagentu s vodou je výhodné v tom, že lze lokálně snižovat teplotu spalin a přibližovat se požadovanému teplotnímu oknu. V krajních případech lze pod vstřikovací kopí zavést trysky pouze pro přívod vody a intenzivně chladit oblast vstřiku [70]. V případě, kdy trysky nejsou teleskopické a nezajistí dopravu reagentu do oblasti teplotního okna a největší koncentrace NO_x , je vhodné zjistit, zda je reagent distribuován dle projekčních parametrů. Může totiž docházet k dřívějšímu odpaření média, navýšení čpavkového skluzu a zároveň neefektivnosti metody SNCR. Pokud je požadovaná teplota spalin v jádře proudu a není rovnoměrně rozložena podél průřezu ohniště, použije se vodný roztok redukčního média. Po vstříknutí se nejdříve odpaří vodná složka a aktivní molekuly jsou dopraveny na určené místo. Infografika se nachází v obrázku 3.7.

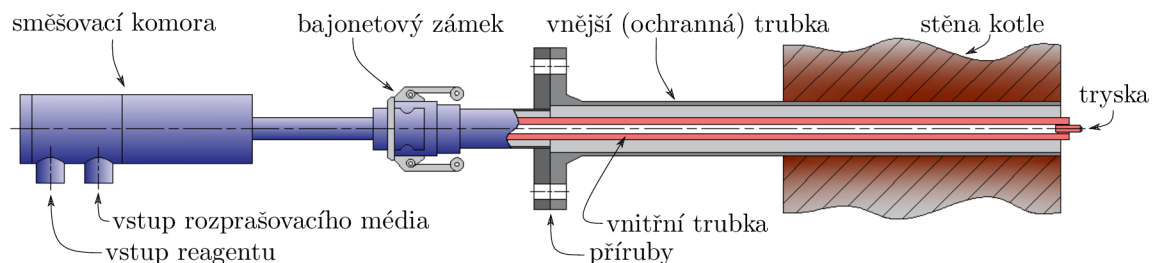


Obrázek 3.7: Průběh odpaření kapek různých médií (upraveno z [70])

Při použití močoviny lze pomocí regulace množství přítomné vody ovlivňovat dobu úletu kapek k zajištění chemických reakcí i mimo oblasti vstříku. NH_3 se z $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ uvolní až poté, co je odpařena H_2O [71]. Čpavek a čpavková voda se odpařují brzy po opuštění trysky. Rizikem je zvýšení čpavkového skluzu a zanášení výměňkových svazků amonnou solí [72]. V některých případech je vhodné močovinu a čpavek vstříkovat dohromady (Twin- NO_x). Předejde se příliš brzkému odpaření reagentu a abrazivnímu působení zbylých kapek vody na výměňkové svazky [70].

3.2.4 Distribuce média do spalovací komory

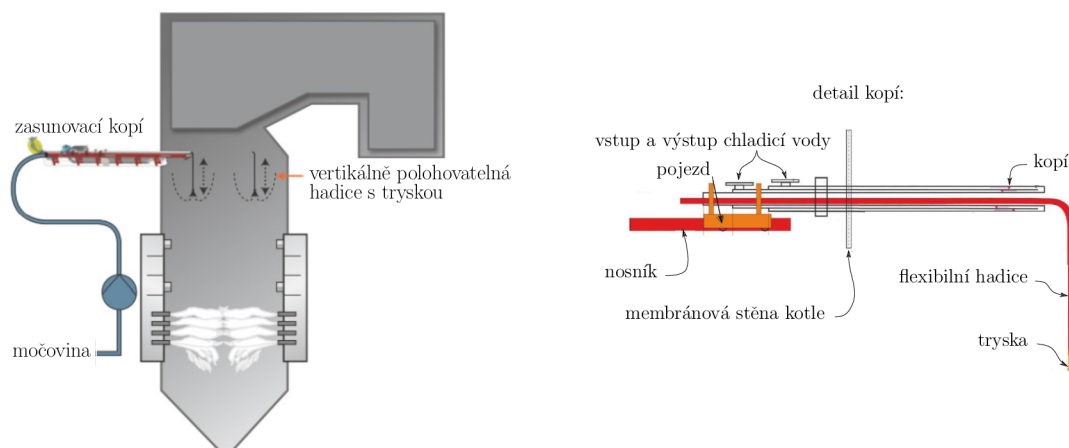
Základním způsobem rozstříku redukčního média do spalin je použití vstřikovacího kopí (viz obr. 3.8). To je umístěno nad hořáky do výšky, která je přizpůsobena provozním parametřům každého kotle. Jeho konstrukce je upravena tak, aby se dosahovalo optimální velikosti kapek a požadovaného úhlu rozstříku. V případě, že je teplotní okno rovnoměrné v průřezu spalovací komory, využije se kopí s rovinným rozstříkem [72]. Další standardně využívané trysky jsou s kuželovým/rovinným rozstříkem s různým úhlem paprsku [73]. Dále lze instalovat několik úrovní (pater) nad sebe (v případě pouze jedné úrovně se hovoří o SNCR trim), z důvodu proměnlivého výkonu – teplotního profilu spalin. Optimální počet funkčních trysek pro daný provozní režim je nastavován řídicím systémem. Vhodný počet trysek, jejich rozmístění, úhel rozstříku a míru atomizace média lze stanovit pomocí CFD simulací na základě skutečného teplotního profilu a provozního deníku. Mimo simulace se dá spolehnout na výsledky experimentu v modelovém zařízení, které má obdobné parametry (na základě teorie podobnosti).



Obrázek 3.8: Standardní vstřikovací kopí

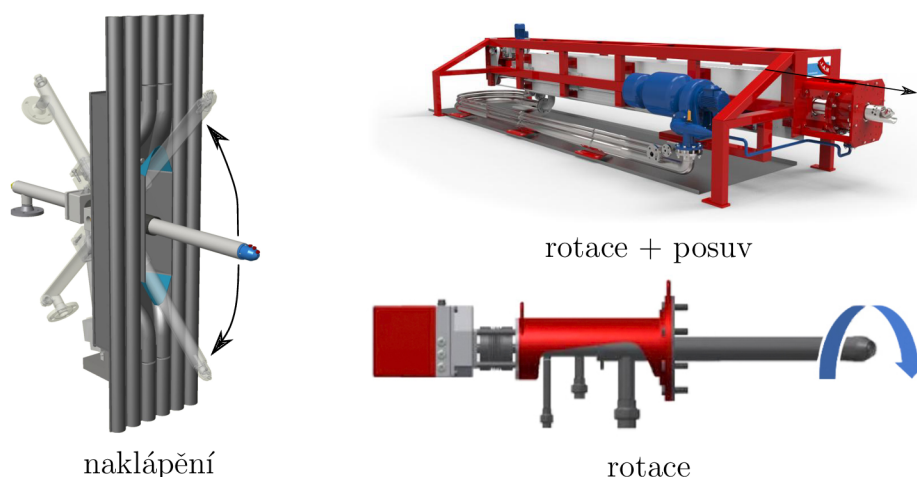
Nevýhodou vstřikovacího kopí (obr. 3.8) je, že atomizované médium nemusí dosahovat jádra proudu a pokrytí funkčního (z hlediska SNCR) průřezu ohniště. Jednou z možností je prodloužit kopí směrem do spalovací komory a penetrovat ho po jeho obvodu (MNLs – Multiple Nozzle Lances). Provozní testy takového kopí prokázaly pozitivní vliv na čpavkový skluz, CO a CO_2 [73]. Další modifikací může být například přidání trysek na jeho vyústění nebo teleskopické zavádění do ohniště. Jednou z takových technik je U-SNCR (Umbrella SNCR). Kopí je dle aktuálního výkonu zasouváno do kotle, přičemž svazek trysek lze vertikálně posunovat. Přináší to značnou výhodu oproti standardnímu SNCR, kde musí být nainstalováno několik řad kopí (a pro každé kopí musí být vytvořena výhybová skříň membránové stěny). Schéma je na obr. 3.9.

Zlepšením podmínek vstříku lze dosáhnout použitím naklápěcího nebo rotačního kopí (viz obr. 3.10). V závislosti na aktuálním výkonu se tak dá přizpůsobit jeho poloha a penetrace proudu spalin reagentem (ANCR – Adaptive NonCatalytic Reduction). Další technikou k dosažení větší účinnosti redukce NO_x je použití systému HERT (High Energy Reagent Technology) SNCR. V daném případě se médium do ohniště distribuují tryskami OFA, přičemž jeho nosné médium je stlačený vzduch (mající separátní kompresor,



Obrázek 3.9: U-SNCR [75, 76]

ve kterém je reagent atomizován) [74]. V případě využití vířivých hořáků lze zavádět reagent přímo do plamene, který je palivově bohatý. Tato technika se nazývá RRI (Rich Reagent Injection) a vyznačuje se nízkým čpavkovým skluzem z důvodu spálení nevyužitého reagentu [77]. Nevýhodou jsou vyšší provozní náklady z doprovázející vyšší spotřeby reagentu než při použití konvenčních metod [78].



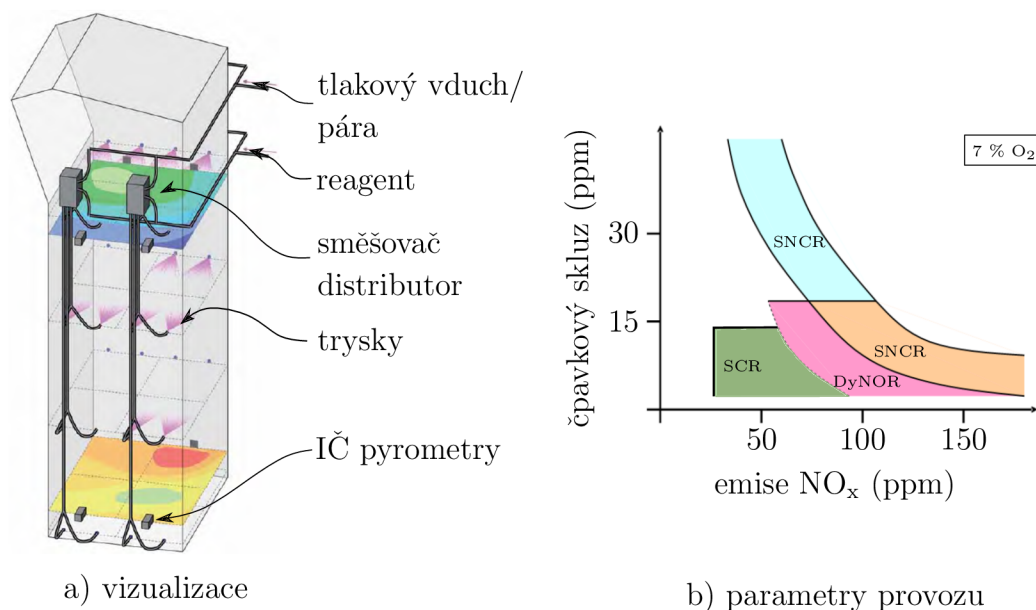
Obrázek 3.10: Pohyblivé vstřikovací kopí [79]

Nepříliš rozšířenou technikou je NOxSTAR, která vstřikuje do spalovací komory čpavkový reagent s příměsí uhlovodíků. Dané uhlovodíky redukují čpavkový skluz a umožňují tak vstřikování většího množství redukčního média [47]. Distribuce probíhá skrz mříž s tryskami, která je umístěna v horní části tahu kotle [80]. V kombinaci se systémem ROFA má dobrou účinnost systém Rotamix. V horní části spalovací komory jsou umístěny trysky, do kterých je přiváděn reagent společně se stlačeným vzduchem. Použití stlačeného vzduchu snižuje spotřebu vody potřebné z důvodu ochrany reagentu ve spalovacím prostoru, neboť je zvýšena kinetická energie kapek a ty tak rychleji dosahují požadovaného místa působení [81]. Díky tvaru trysek je dosahováno vysokého stupně turbulence a dobrého promísení reagentu ve spalinách.

Stupeň promísení je důležitým faktorem účinnosti. Při nedostatečném smísení nemůže metoda řádně fungovat. Lepšího promísení se dá dosáhnout zvýšením počtu trysek, zvýšením kinetické energie (doprovodným médiiem), stupňováním dávkování (více horizontálních úrovní vstřikovacích kopí) a optimalizací vyústění trysky [47].

S promísením je nadále vhodné sledovat dobu zadrž (doba, kterou elementární částice stráví v aktivní zóně než dosáhne termodynamické rovnováhy). Se snižující se teplotou reakce je vhodné daný čas navyšovat kvůli snížení rychlosti reakce.

Další technikou na poli distribuci močoviny do spalovací komory je DyNOR (Dynamic NO_x Reduction). Výhodou je docílení minimálního čpavkového skluzu, kterého se docílí vertikální segmentací vstřikovacích trysek, které mají vlastní směšovač [82] (viz obrázek 3.11.a). Na základě přítomnosti pyrometru a řídicího systému, který okamžitě vyhodnocuje teplotní profil spalin, je v distributoru míchána čpavková voda a tlakový vzduch do patričného poměru. Tento přístup se osvědčil (viz obrázek 3.11.b) v zařízeních pro energetické využití odpadu v Norsku a Švédsku [83].



Obrázek 3.11: Vizualizace DyNOR [84] + oblast působení [83]

3.2.5 Vliv amonných solí ve spalinách

Stěžejní součástí SNCR je vstřikování amoniakálních sloučenin do spalin. Vzhledem k tomu, že se tato operace vyskytuje před jejich odprašováním (často v elektrostatickém odlučovači – ESP), lze očekávat, že se budou rezidua NH₃ vyskytovat i v popílku. Ten často nachází uplatnění mimo elektrárnu a stává se vývozním artiklem. Směs popílku s amonnými solemi (síranem amonným) nelze použít k přípravě cementu, vápna a alkalických směsí (při *pH* látky nad hodnotu 9 se amoniak ze směsi uvolňuje) [85].

Amonné soli lze ze spalin odstranit mokrou vypírkou (například při odsíření). Jejich obsahu ve spalinách se předejde kontrolováním čpavkového skluzu. Amoniak se nicméně uvolňuje i ze samotného popílku v surovém stavu, a proto při větší koncentraci může obtěžovat přilehlé okolí [38]. Tento fakt by měl být brán zřetel při výpočtu emisí provozovny. Obecný emisní limit amoniaku a amonné soli vyjádřené jako amoniak činí 50 mg/m³_{spalin} při jeho hmotnostním toku větším jak 500 g/h dle vyhlášky 415/2012, nicméně od roku 2021 činí 10 mg/m³. Doprovodným jevem společného výskytu amonných solí ve spalinách se rtuť je zlepšení vyluhovatelnosti rtuti z popílku [86]. K simultánnímu odstraňování rtuti a uniklého čpavku lze použít SCR slip killer.

3.2.6 Vliv na účinnost provozovny

Energetická náročnost SNCR sestává především z následujících dílčích příkonů:

- Ohřev reagentu
 - Ohřev redukčního média v kotli (entalpická ztráta spalin)
 - Ohřev roztoku močoviny před kotlem
 - Vyhřívání nádrže v zimních měsících
- Doprava reagentu a doprovodného média
 - Čerpání redukčního média do spalovací komory
 - Stlačování vzduchu v kompresorové stanici
- Doprovodné systémy
 - Ovládací systémy (směšovací stanice, systémy kontinuálního měření)
 - Chemická úprava vody (demineralizace)

Součástí energetické náročnosti SNCR je ochlazení spalin ve spalovací komoře. Snížení teplot musí být kompenzováno zvýšením dávkování paliva k udržení jmenovitého výkonu zařízení. Například tepelná ztráta granulačního kotle K9 společnosti TAMEH s přirozenou cirkulací spalin o jmenovitém parním výkonu 200 t/h při použití SNCR (pro dodržení emisního limitu NO_x) činí zhruba 1,3 MW [87]. Pro blíže nespecifikovaný kotel o jmenovitém parním výkonu 135 t/h činí ztráta 0,4 MW [88]. U kotle G230 v Elektrárně Opatovice o jmenovitém parním výkonu 250 t/h činí ztráta pro SNCR 1,1 MW [89]. Vstříkovaná směs je v daných případech 25% roztok čpavku při přetlaku 6 bar.

3.2.7 Příslušenství

Celkové schéma technologie je vizualizováno v obrázku 3.12. Mimo nezbytný automatický systém měření (ASŘ) pro kontrolu vstříkování a funkce SNCR je potřebné následující příslušenství:

- **Skladování procesních médií**

Pro skladování reagentu je zapotřebí velkoobjemová nádrž (IBC kontejner není vhodný pro trvalé skladování z důvodu netěsnosti). Její okolí musí být přizpůsobeno technickým požadavkům dané látky příslušející²⁵. Umístění by mělo být dostupné vozům s cisternami, aby se zamezilo případným nehodám při ruční manipulaci s médiem. Většina používaných redukčních médií jsou na bázi čpavku, a proto musí být jejich přítomnost v provozovně zohledněna v havarijním plánu. Například čpavková voda je nehořlavá, nicméně její páry jsou výbušné²⁶ v koncentraci 15,4-33,6 % obj. Při skladování procesních médií musí být brán zřetel na teplotu tuhnutí dané látky, a tak je vhodné skladovací nádrž buď uchovávat ve vnitřních prostorech, nebo zabudovat vytápění nádrže.
- **Čerpací technika**

V případě skladování kapalného média jsou vhodná ponorná čerpadla, jejichž funkci nevadí zásaditá povaha reagentu. Vzhledem k nutnosti kontinuálního provozu SNCR je vhodné, aby na místě bylo jedno čerpadlo rezervní.

²⁵ Čpavek a čpavková voda spadají pod směrnici 96/82/ES-Seveso II a harmonizovaná nařízení.

²⁶ Případová studie v [90] uvádí, že při 25 °C a 101,325 kPa vytvoří čpavkové páry nad hladinou vrstvou o koncentraci 48 %.

- **Směšovací stanice**

Z důvodů patrných v kapitole 3.2.1 je v případě vodného roztoku reagentu vhodné mísení průběžné. V závislosti na teplotě spalin v místech, kam bude reagent vstřikován, je regulován podíl vody ve směsi (prodloužení doby úletu kapiček nebo lokální chlazení spalin). Přidávaná voda by měla být chemicky ošetřena, aby se předešlo zanášení potrubí a vzniku nechtěných látek za vysokých teplot, které by mohly způsobit zanášení a abrazi výměňkových svazků. Média jsou směšována v mísící stanici, ve které dochází k přerodělení média do potrubí jednotlivých trysek. Kvůli zjednodušení obsluhy technologie je směšovací stanice vkládána společně s měřicí a regulační technikou do jednoho boxu – MM modul (míchací a měřicí modul).

- **Výparníková stanice**

V případě použití granulované močoviny je vhodné před vstřikovací zónu zařadit výparníkovou stanici, kde je médium ohřáto na teplotu varu. Pevná močovina taje při 133 °C a odpařuje při 192 °C. Z důvodu dvou skupenských změn je tento ohřev energeticky náročný, což by znamenalo zvýšenou tepelnou ztrátu spalin, potažmo reakci ve spalovací komoře mimo zamýšlenou oblast.

- **Kompresorová stanice**

Médium vstupující do trysek musí být urychleno, aby se v ústí trysky mohlo dostatečně atomizovat. K tomu může docházet i v externí komoře, která může být součástí vstřikovacího kopí. V některých případech k tomu slouží stlačený vzduch. Aby se předešlo změně složení reagentu, měl by být stlačený vzduch očištěn od mastnot a případně vysušen (v případě delší trasy může vzdušná vlhkost kondenzovat).

- **Vstřikovací technika**

Podrobnosti jsou v kapitole 3.2.4.

- **Měření teploty**

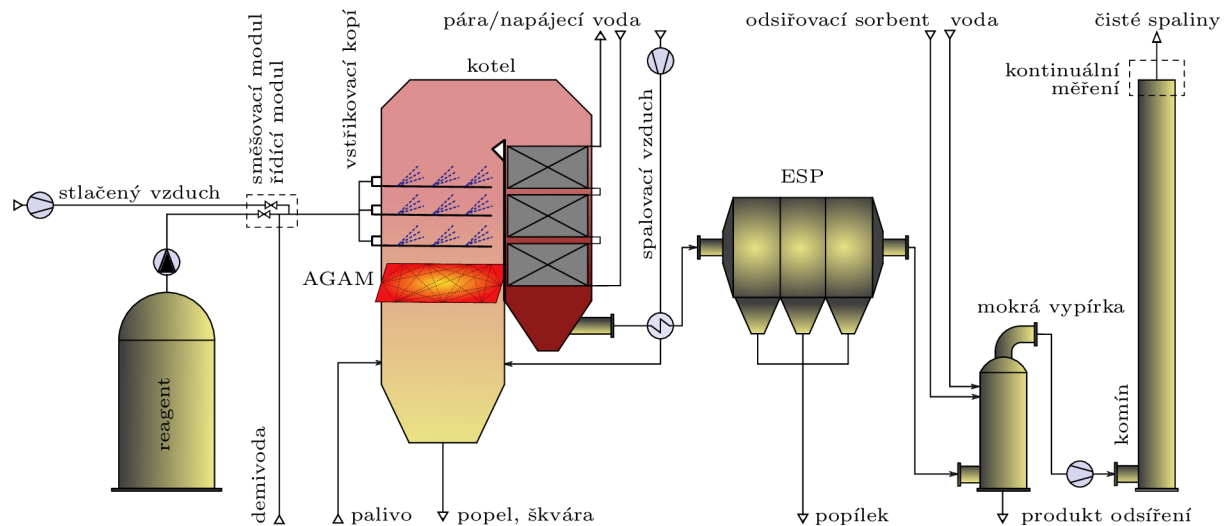
Pro správnou funkci systému SNCR je nezbytné znát teplotní profil spalin. Jednou ze základních možností je využít termočlánek, který je usazen ve vodou chlazené sondě. Vyústění do spalovací komory je v keramické hlavici, do které jsou nasávány měřené spaliny – prosávací pyrometr [91].

Standardem v automatickém snímání teplotního profilu ohniště se stal systém AGAM/ATA (Acoustic GAs temperature Measurement / Acoustic Temperature Analysis), který sestává ze sítě akustických senzorů (v jedné úrovni). Rychlost zvuku je proměnlivá na teplotě prostředí, tudíž senzory zaznamenávají aktuální odchylku bez ovlivnění sáláním z membránových stěn [92].

Pro určení teploty v objemu celého kotle lze využít senzory s obchodním názvem *PiT Navigator SNCR*. Teplotní pole je vytvořeno díky síti optických senzorů, integrovanému matematickému modelování a okolním snímačům (například vibrační senzor mlýnského okruhu). Výhodou je vyšší přesnost teploty a menší zpoždění [93]. Nevýhodou optických, ale i ultrazvukových senzorů, může být jejich ovlivnění zanášením.

- **Kontinuální měření emisí**

Pro správnou funkci systému je zapotřebí technika, která v živém čase vyhodnocuje účinnost systému a poskytuje tak zpětnou vazbu řídicímu systému vstřikování. Sleduje se mimo jiné množství NO_x a NH_3 (čpavkový skluz).

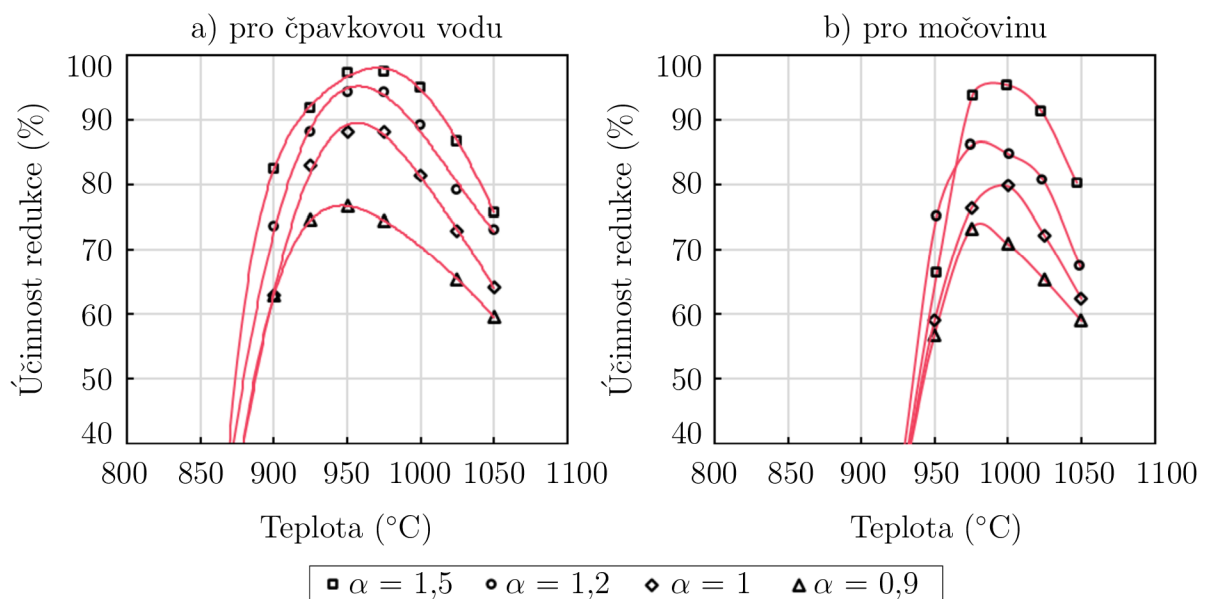


Obrázek 3.12: Vizualizace SNCR

3.2.8 Shrnutí SNCR

Selektivní nekatalytická redukce je účinnou technikou odstraňování oxidů dusíku ze spalin za vysokých teplot (850 až 1 050 °C). Nezbytnou součástí je použití reagentu (nejčastěji čpavková voda nebo močovina) přímo ve spalovací komoře.

Účinnost této metody je ovlivněna především provozní teplotou – teplotou spalin ve spalovací komoře, přebytkem reagentu a chemickou reakcí s redukčním médiem. Optimálním teplotním podmínkám se dá přiblížit za použití lokálního chlazení spalin, přidáním aditiv do redukčního média, konstrukcí vstříkovacích kopí a adaptivním řízením procesu. V závislosti na použití redukčního média lze dosáhnout různých účinností – viz graf 3.13. Ten slouží pro demonstraci rozdílnosti použití jednotlivých reagentů. V praxi není dosahováno tak vysokých hodnot (vizualizovaná účinnost je pro 90% roztok reagentu). Typická účinnost se pohybuje v rozmezí od 30 do 60 % (většinou se dosahuje hodnot v dolním rozsahu účinnosti). Velice častým řešením je kombinace SNCR, OFA a LNB.



Obrázek 3.13: Teplotní okno SNCR pro různé reagenty [94]

Výhodou SNCR je jednoduchá instalace (musí být vytvořeny výhybové skříně membránové stěny) a malé prostorové nároky. Vzhledem k jednoduchosti a relativní nenáročnosti se tato technologie vyznačuje nízkými pořizovacími náklady a možností aplikovatelnosti u širokého výkonového rozsahu. Relativní jednoduchost procesu indikuje nižší poruchovost a nenáročnou údržbu procesu.

Nevýhody jsou dány podstatou redukčního média (vlastnosti nejpoužívanějších médií jsou v tabulce 3.2) a nedokonalostí reakce. Látky s obsahem čpavku jsou znečišťujícími prvky životního prostředí a při jejich použití ve spalovacím procesu dochází k jejich úniku (čpavkový skluz), přičemž k úniku může docházet i v průběhu jeho skladování (potenciálním problémem při skladování se předchází použitím čpavkové vody). Čpavek v úletu reaguje s ostatními polutanty a vznikají amonné soli, které mají tendenci zanášet výměňkové svazky (případně znehodnocují popílek). Vzhledem k potřebě kontinuálního promísení reagentu se spaliny je tato metoda nevhodná pro použití u zařízení s velkým objemem ohniště, neboť zde nemusí docházet k řádnému smísení. Z obdobného důvodu tato metoda špatně reaguje na kolísání výkonu zařízení – teplotního profilu spalin, na který nemusí být projektována vstřikovací kopí.

Dalším negativem je použití za vysokých teplot, což se projevuje na snížení celkové termické účinnosti zařízení. Použití je možné jen v určitém teplotním rozsahu, přičemž přiblížení k dolní a horní hranici pásma s sebou nese rozdílné komplikace. V blízkosti horní hranice dochází k nově vznikajícím NO_x a u dolní hranice k navyšování čpavkového skluzu. Relativně nízká účinnost se dá kompenzovat navýšením NSR , to ale vede k navýšení provozních nákladů a navyšování čpavkového skluzu.

Tabulka 3.2: Srovnání nejpoužívanějších redukčních médií [94]

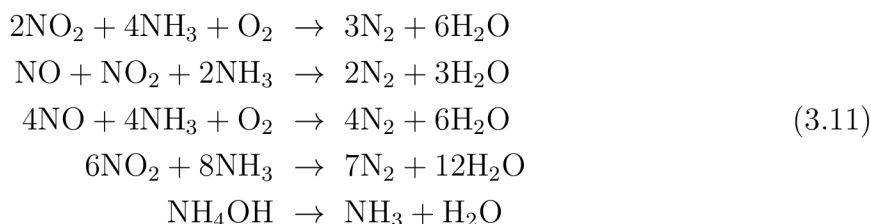
| | Čpavková voda | Močovina |
|--|------------------------------|---|
| Specifika skladování | přísná bezpečnostní pravidla | bez zásadních bezpečnostních opatření, nutnost ohřevu |
| Typická koncentrace | 25 hm. % | 40-45 hm. % |
| Uvolnění NH_3 | přímým odpařením reagentu | termolýzou močoviny |
| Penetrace spalin | střední | vysoká |
| Vliv průměru kapky | nízký | vysoký |
| Účinnost redukce | 60 % (při optimalizaci 85 %) | |

3.3 Selektivní katalytická redukce

Selektivní katalytická redukce (Selective Catalytic Reduction – SCR) oxidů dusíku ve spalinách je charakteristická přítomností reakčního média a katalyzátoru, který dodává aktivační energii chemickým reakcím pro vznik N_2 a H_2O . Jeho přítomnost umožňuje vstřikování reagentu do spalin o relativně nízké teplotě (v závislosti na typu katalyzátoru se dá docílit snížení teplot od 180 do 600 °C [44]). Použití za nižších teplot oproti SNCR umožňuje posunutí reakční oblasti hlouběji do spalinovodu – separaci katalyzátoru do samostatného reaktoru, který lze umístit do různých pozic v rámci čištění spalin a tím dosáhnout optimálních provozních podmínek.

Vzhledem k širokému výběru katalyzátorů a jejich parametrů tato technika dosahuje vysokých hodnot účinností (až 90 % [78]) a lze použít pro velká spalovací zařízení s minimálním čpavkovým skluzem, nezávislým na kolísání výkonu v průběhu provozu zařízení. Vysoká účinnost a přítomnost katalyzátoru, který má omezenou dobu funkčnosti, zapříčiňuje nárůst investičních nákladů (vzhledem k menší spotřebě reagentu jsou nicméně

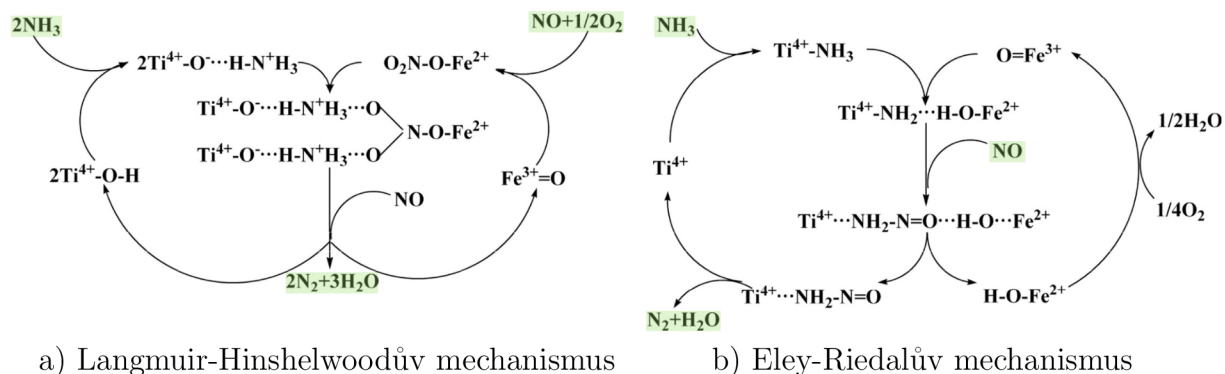
provozní výdaje nižší než u SNCR – pro stejnou míru denitrifikace). Selektivní redukce probíhá při heterogenní katalýze na základě chemických rovnic (3.11) [78].



3.3.1 Chemismus katalytických reakcí

Princip průběhu SCR se může lišit na základě použitého katalyzátoru. Cyklus reakcí pro zeolity a kovové katalyzátory je určen Eley-Riedalem (dále jen E-R), přičemž pro aktivní uhlíkové materiály je popsán Langmuir-Hinshelwoodovým (dále jen L-H) mechanismem [19]. Kaskáda je zobrazena v obrázku 3.14.a a 3.14.b. Znázorněný mechanismus je pro aktivní vrstvu z FeTiO_x. L-H mechanismus funguje za nízkých teplot, přičemž vychází z Brønstedovy–Lowryho teorie kyselin a zásad a E-R mechanismus pracuje za teplot vyšších, vycházejíc z Lewisovy teorie kyselin a zásad [95]. Oba mechanismy jsou redukční.

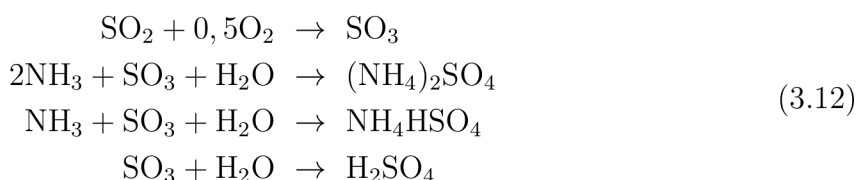
Zkráceně, v E-R mechanismu dochází k adsorpci amoniaku k aktivní vrstvě, ke které následně difundují NO_x. Posléze vznikají produkty vodní páry a dusíku, které jsou unášeny spalinami dále. Na rozdíl od toho, při L-H mechanismu dochází k simultánní adsorpci reagentů a až poté k chemické reakci.



Obrázek 3.14: Znázornění katalýzy na vybraných katalyzátorech [95]

3.3.2 Vedlejší reakce

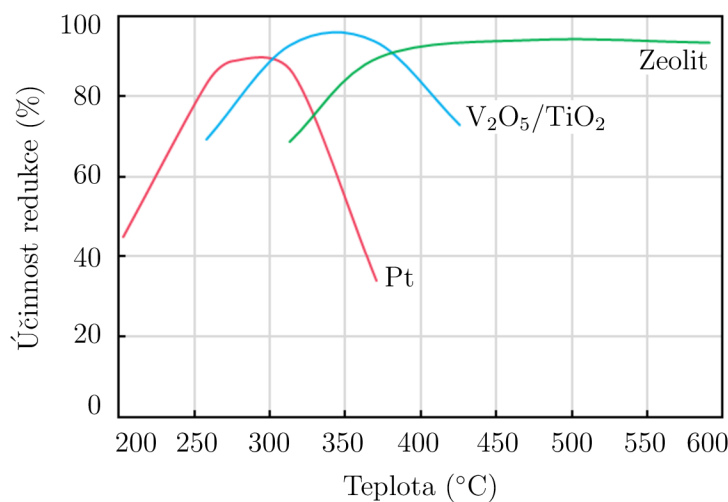
Na katalyzátoru dochází k přeměně oxidů síry na amonné soli. Ty následně zanášejí průtočné průřezy a zvyšují opotřebení abrazí a riziko koroze (v případě styku s vodní parou vznikají kyseliny). Oxidace SO₂ je významný faktor provozu SCR, neboť navyšuje provozní výdaje [96]. Reakce jsou zobrazeny v (3.12) [78]. Obecně se dá říci, že čím vyšší tloušťka aktivní vrstvy je, tím více se zde tvoří SO₃ [19]. Se snižující se tloušťkou vrstvy a menšími průtočnými průřezy však narůstá tlaková ztráta a riziko ucpání.



Vzhledem k vývoji legislativních požadavků na ochranu životního prostředí vstupuje spolu s SCR do popředí problematika zachytávání rtuti. Ta na klasických katalyzátorech nereaguje za vzniku HgCl_2 – sloučeniny snadno zachytitelné v mokré vypírce, protože na tuto reakci působí NH_3 jako inhibitor [97]. Elementární Hg působí jako katalytický jed a uniká do ovzduší [97]. Jedním z katalyzátorů, který zvládne více simultánních reakcí, je s aktivní vrstvou z Mo/Ru. Na základě experimentů se ukazuje, že je schopný až 99% redukce Hg při standardních provozních parametrech [97]. Dosáhnout toho lze tím, že se za poslední patro v reaktoru umístí katalyzátor na redukci rtuti, přičemž už nemá zásadní vliv na redukci NO_x – SCR-Plus či SCR+ASC. Z hlediska dalších nebezpečných látek – dioxinů a furanů se ukázalo, že konvenční kovové katalyzátory jsou schopny dané látky redukovat [98].

3.3.3 Materiály katalyzátorů

Katalyzátory pro SCR se rozdělují do třech skupin materiálů: zeolitických (molekulová síta – aluminosilikáty), kovových a uhlíkových [19]. Jako nosič je využívána keramika (výhodná svou tvrdostí a termickou stabilitou), u které lze při extruzi monobloku dosáhnout vysoké míry pórizity, nebo přímo aktivní TiO_2 (anatas), který je vhodný pro použití do kyselých prostředí [94]. Nanesená aktivní vrstva je nejčastěji z Al_2O_3 , SiO_3 , V_2O_5 , Pt a zeolitů [99]. Jako promotory lze využít WO_3 a MoO_3 , které zvyšují odolnost vůči katalytickým jedům [99]. Účinnost nejpoužívanějších katalyzátorů je v grafu 3.15.



Obrázek 3.15: Účinnost katalyzátorů v závislosti na teplotě spalin [100]

- **Zeolity**

Zeolit je porézní hydrát aluminosilikátu $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [39]. Je vhodný pro použití za vysokých teplot, ve variantě High Dust. Provozní teplota je zhruba 350-600 °C [101]. Jeho výhodou je dobrá afinita k NH_3 a zamezení nadměrného čpavkového skluzu [19].

- **Aktivní koks**

Výhodou aktivního koku (polokoks) vyrobeného z černého uhlí (peletizované práškové uhlí nebo lignit [38]) je snadná likvidita deaktivovaného katalyzátoru. Po deaktivaci lze energeticky využít jako palivo [19]. Nehodí se pro vysokoteplotní použití, neboť je díky vysokému množství uhlíku snadno zápalný [19]. Tento katalyzátor lze použít pro simultánní odstraňování NO_x a SO_x . Do vertikálního reaktoru vstupují do spodu spaliny, které se v křížovém toku s padajícím koksem odsíří za

vzniku H_2SO_4 , přičemž poté jsou vedeny do horní části reaktoru, ve které jsou po injekci NH_3 denitrifikovány. Použitý polokoks lze po vytrídění buď reaktivovat vodní parou, nebo spálit ve spalovací komoře [19].

• **Drahé kovy**

Stěžejní a účinnou skupinou skupinou katalyzátorů jsou kovy – struktury s Fe a poté drahé kovy. Například katalyzátor na bázi platiny má velmi dobrou selektivitu a je vhodný pro nízkoteplotní použití. Jeho provozní teplota činí 175-250 °C [101]. Po překročení daného teplotního rozsahu ztrácí selektivitu [94].

Vůči kyselinám velmi odolný [94] a pro odolnost SO_3 [44] vyhledávaný TiO_2 se často používá jako nosič s aktivní vrstvou z jiných kovů.

Dalším velmi selektivním materiálem je V_2O_5 . Jeho provozní teplota je zhruba 300-450 °C [101]. Nicméně je toxický a podporuje oxidaci SO_2 na SO_3 [94].

Naposlední z používaných drahých kovů je WO_3 , který je vyhledávaný pro velkou selektivitu a zároveň inhibici oxidace SO_2 .

3.3.4 Životnost katalyzátorů

Hlavními indikátory kvality použitých materiálů je jejich aktivita, selektivita a mechanická/chemická stabilita. Selektivita je schopnost katalyzátoru aktivovat pouze vybrané prvky bez vedlejších reakcí. Aktivita katalyzátoru K je definována (za předpokladu chemické reakce 1. řádu) v rovnici (3.13) [94]. Míru stárnutí katalyzátoru lze stanovit pomocí (3.14) [98]. Pomocí K lze dále určit množství potřebného materiálu. Dalším potřebným parametrem je prostorová rychlost v_s v rovnici (3.15) [94] a z ní vyplývající doba setrvání spalin v reakčním prostoru.

$$K = - \frac{\dot{V}_{\text{spaliny}}}{S_{\text{katalyzator}}} \ln(1 - \eta_{\text{denox}}) = - v_a \ln(1 - \eta_{\text{denox}}) \quad (3.13)$$

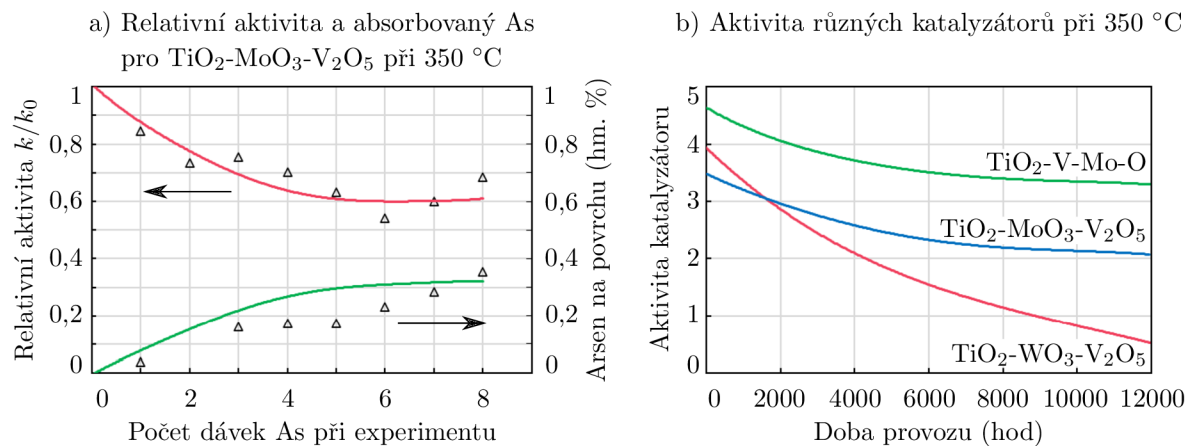
$$K = K_0 \exp\left(\frac{t}{\tau_{\text{katalyzator}}}\right) \quad (3.14)$$

$$v_s = \frac{\dot{V}_{\text{spaliny}}}{V_{\text{katalyzator}}} = \frac{1}{\tau} \quad (3.15)$$

kde:

| | | |
|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| K | (m/h) | aktivita katalyzátoru |
| K_0 | (m/h) | původní aktivita katalyzátoru |
| $S_{\text{katalyzator}}$ | (m^2) | povrch katalyzátoru |
| t | (s) | sledovaný časový úsek |
| v_a | (m/h) | postupová rychlost |
| $V_{\text{katalyzator}}$ | (m^3) | objem katalyzátoru |
| v_s | (1/s) | prostorová rychlost |
| \dot{V}_{spaliny} | (m^3/s) | objemový průtok spalin |
| η_{denox} | (-) | požadovaná účinnost redukce |
| τ | (s) | doba setrvání |
| $\tau_{\text{katalyzator}}$ | (s) | časová konstanta daná výrobcem |

Aktivita katalyzátoru pro typické materiály je zobrazena v grafu 3.16.a, přičemž závislost aktuální aktivity vůči původní na přítomnosti arsenu je v grafu 3.16.b.



Obrázek 3.16: Závislost aktivity katalyzátoru v čase a na přítomnosti arsenu [102]

Stabilita katalyzátorů je ovlivněna zanášením, abrazí, prudkými tepelnými změnami, katalytickými jedy, spékáním, odpařováním aktivní vrstvy a dalšími vlivy. Usazování jiných chemických látek a deaktivace aktivní vrstvy se nazývá otrava katalyzátoru. Použitý katalyzátor lze vyčistit a recyklovat. V případě nevratného poškození vyvstává otázka, jak s ním naložit. Nevratně deaktivovaný katalyzátor se řadí mezi nebezpečné odpady [103] a musí tak s ním být zacházeno.

- **Zanášení**

Z důvodu přítomnosti TZL musí mít katalyzátor (v případě extrudovaného monolitu) vysokou rozteč kanálek, které mají mít dostatečný průtočný průřez, aby nedocházelo k ucpávání a tím k navyšování tlakové ztráty (nicméně musí být bráno v potaz, že se stoupající roztečí klesá míra chemické reakce). Aby se předešlo opotřebení velkého objemu katalyzátoru, lze před jednotlivá patra umístit ochranné patro (obětované) z materiálů s lepšími mechanickými vlastnostmi. Takové patro slouží ke zrovnoměření toku a minimalizaci mechanického opotřebení dalších pater. Náhradní patro se přidává i z důvodu redundance funkce aparátu [40]. Pro snížení zanášení (při uspořádání, ve kterém je reaktor mimo kotel) lze nainstalovat do spalínovodu sekce s náhlým rozšířením. V těchto sekcích klesne rychlost spalín a těžký popílek sedimentuje. Po usazení se rozměry spalínovodu vrátí opět do původních rozměrů [38].

Pro minimalizaci následků odstávky při reaktivaci katalyzátoru ex-situ, může být do reaktoru instalováno prázdné lože. Do něho je vložen náhradní katalyzátor a reaktor tak může nadále fungovat za garantovaných podmínek [104].

- **Katalytické jedy**

Selektivita katalyzátorů obecně klesá s časem, teplotou, množstvím vedlejších reakcí a je ovlivněna tzv. katalytickými jedy (většinou s nevratným poškozením). To jsou prvky negativně ovlivňující aktivní vrstvy a promotory; Pb, Zn, Hg, As, Si, FeO_x , Sn, NaO_2 , K_2O , Rb_2O , Cs_2O , P_2O_5 , NaCl, KCl a HCl [22, 105, 103]. Například oxidy arsenu se vážou na aktivní vrstvy do takové míry, že je již nelze zcela efektivně odstranit [104]. Arsen je často obsažen v hnědém uhlí a proto se musí tento faktor brát v potaz.

3.3.5 Konstrukce katalyzátorů

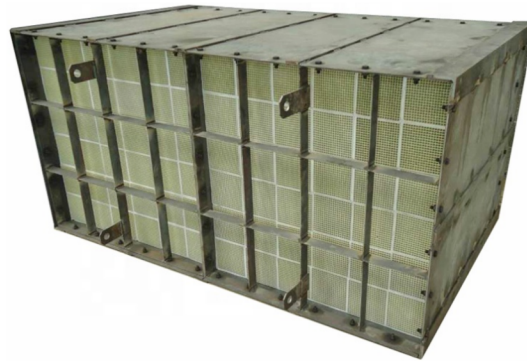
Katalyzátor je anorganická sloučenina, která slouží k aktivování/retardaci chemických reakcí [106]. Obecně se jedná o homogenní materiál, který má kýžené vlastnosti, nebo o porézní strukturu, na kterou je nanášena aktivní vrstva. V tomto případě se jedná o strukturovaně umístěné sloučeniny vzácných kovů na nosič. Na ploše s aktivní vrstvou se mohou nacházet promotory, které upravují její vlastnosti (např. selektivitu) a na které pak dochází ke katalýze selektivní redukce NO_x ve spalínách s redukčním médiem.

Pro vysokou účinnost redukce je zapotřebí vysoký měrný povrch a dostatečný objem katalyzátoru. Ten musí být usazen v takové konstrukci, která zajišťuje jeho snadnou instalaci a údržbu. Z obdobných důvodů se umísťuje do modulů, které jsou po patrech instalovány do reaktoru. Dle nosného skeletu je lze rozdělit na plátové (výhodou deskových katalyzátorů je menší pravděpodobnost zanášení, nízká tlaková ztráta a nízké mechanické opotřebení), blokové s průchozími kanálky (voštinové – honeycomb), vlněné (v podstatě plátové, přičemž střídající se pláty jsou zvlněné) a peletizované (granulát). Kvůli požadavkům na snadnou montáž a údržbu se nejčastěji používají katalyzátory deskové a perforované monobloky.

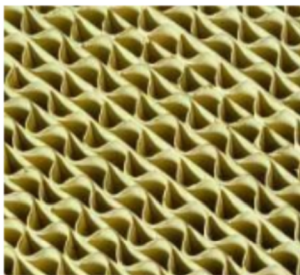
Po celé délce modulu by se mělo nacházet turbulentní proudění [19], a proto často nelze mít pouze jedno dlouhé patro. Pro zajištění dostatečné úrovně redukce NO_x je vhodné zabezpečit dostatečnou dobu zdržení spalin v aktivním prostoru katalyzátoru. Tento požadavek kvantifikuje prostorová rychlost v_s . Základní požadavky na katalyzátory jsou [19, 94]:

- Vysoká míra aktivity v širokém rozsahu teplot.
- Odolnost vůči prudkým změnám teplot.
- Vysoká míra selektivity.
- Chemická odolnost – odolnost vůči katalytickým jedům a erozi.
- Mechanická odolnost – odolnost vůči abrazi.
- Nízká tlaková ztráta – odolnost vůči zanášení.
- Dlouhá životnost obecně.
- Nízká pořizovací cena.
- Likvidita katalyzátoru po skončení jeho životnosti.

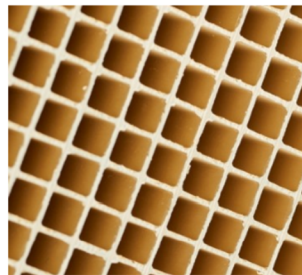
Monobloky bývají vyrobeny z keramiky nebo kovu. Na povrch monobloků je aktivní vrstva nanášena povlakováním. V některých případech je lze vyrobit přímo z katalytického materiálu [78]. U deskového i blokového uspořádání je stěžejní parametr rozteč desek (otvorů). Pro ideální fungování je vhodná co nejmenší hodnota, nicméně s klesající tendencí narůstá riziko ucpávání a zanášení. Obecně tedy lze uvažovat veliké rozteče a otvory do vysokoprašného uspořádání a malé pro nízkoprašné uspořádání SCR. Schématické zobrazení různých tvarů konstrukcí katalyzátorů se nachází v obrázku 3.17. Parametry, které nejvíce ovlivňují správný průběh reakce jsou: rozložení rychlosti spalin v reaktoru, dostatečné promísení spalin a reagentu, jejich teplota a přítomnost ostatních chemických prvků [40].



a) katalytické lože



b) vlnité provedení



c) děrované provedení



d) plátové provedení

Obrázek 3.17: Vizualizace katalyzátorů [107, 108, 109]

Při snaze uspořít co nejvíce místa lze pro menší výkon použít rukávcové filtry s naneseným katalyzátorem nebo keramické svíčky. Často se řadí mezi simultánní metody odstraňování více polutantů v jednom aparátu.

- **Látkové filtry**

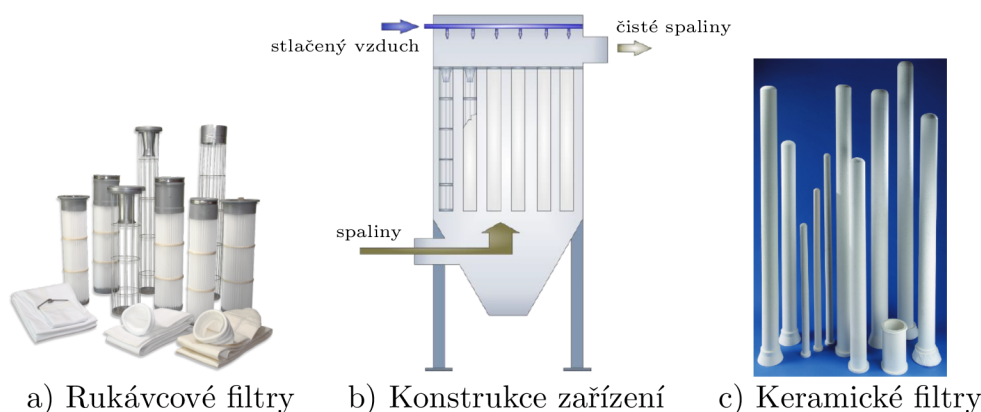
Látkové filtry skýtají výhodu menší tlakové ztráty než u modulového katalyzátoru a poměrně vysoké účinnosti odstranění různých elementů ze spalin (nespornou výhodou je nízkoteplotní použití). Standardně se řadí mezi adsorpční systém odprášení. V případě, že je na rukávec nanesena katalytická vrstva (nebo je aktivní látka jeho integrální součástí), lze v jedné operaci kombinovat odprášení a katalýzu redukce různých polutantů. Jednou z takových metod je nanesení PTFE (PolyTetra-FluorEthylen) a aktivní vrstvy na bázi drahého kovu [20].

Látkové rukávce jsou lehké a usazují se do děrovaného stropu reaktoru, do nichž se posléze zasune drátěná konstrukce zaručující stabilitu filtru. Na rukávcovém vnějším obvodu se při proudění spalin z vně dovnitř usazuje filtrační koláč, který se průběžně odstraňuje stlačeným vzduchem přes integrované dýzy v hrdlech drátěné konstrukce. Padající popílek musí být průběžně odstraňován například pomocí šnekového dopravníku. Při provozu je nutné dbát ohledy na množství vlhkosti ve spalinách (v případě předcházejícího mokrého odsíření) jinak se usazující popílek na rukávcích usadí a vytvoří strukturu, která zabraňuje prostupu spalin a interakce s katalytickou vrstvou. Vizualizace se nachází v obrázku 3.18.

- **Keramické svíčky**

Ekvivalentem látkových filtrů jsou keramické *svíčky*. Ty jsou ve formě tubusu z porézní keramiky, ve které je nanesena aktivní vrstva. Při průchodu spalin svíčkou jsou TZL spolu s polutanty zachytávány na jejím povrchu a odváděny skrze výsypku. Tuto techniku lze použít pro simultánní odstranění více polutantů při různých podmínkách, neboť keramika je odolná širokému spektru teplot a oproti rukávcovým

filtrům poměrně velkému mechanickému opotřebení. Provedení s více simultánními reakcemi (4D = DeDust – odprášení, DeNO_x – denitrifikace, DrySorption – odsíření, DeDiox – odstranění dioxinů [110]) je vhodným řešením pro vysokoteplotní použití a ušetření prostorových požadavků s investičními náklady [20]. Výhodou je mechanická/chemická odolnost a dlouhá životnost. Nevýhodou je tlaková ztráta a křehkost zařízení.



Obrázek 3.18: Příslušenství látkových/keramických filtrů [111, 112, 113]

3.3.6 Redukční médium

Redukční médium pro selektivní redukcí NO_x může mít mnohé podoby (CO, H₂, H₂S, NH₃... [48]), protože nejvíce záleží na použitém katalyzátoru. V praxi převládá čpavková voda [94, 98] z důvodu rychlé reakce na katalyzátoru, nízké energetické náročnosti na odpaření (oproti močovině) a nižší pravděpodobnosti zanášení trysek. Obvykle se skladuje v nádržích a kapalném stavu. Pro vyšší účinnost systému lze využít sestavu *urea-to-ammonia*, ve které se z močoviny získává vodný roztok čpavku nebo jeho čistá složka ještě před dosažením spalovacího prostoru (postupným zkapalňováním a dekompozicí v samostatném aparátu) [38]. Obecný popis jednotlivých látek se nachází v kapitole 3.2.1.

Pro snížení provozních nákladů lze přistoupit k použití čistého čpavku. Ten má při 101,325 kPa bod varu v -33 °C oproti 25% roztoku, který ho má při 38 °C. Mez výbušnosti je pro čpavek od 16 do 25 % obj. par ve vzduchu [135, 38]. Nízká spotřeba redukčního média a s tím spojené nižší čerpací práce jsou kompenzovány bezpečnostními požadavky na skladování a distribuci média do ohniště (čpavek je toxická látka). Spolu s tím jsou pak kladeny vyšší konstrukční nároky na skladovací nádrž, ve které musí být vysoký tlak pro udržování čpavku v kapalném stavu. Tyto nevýhody jsou potlačeny při použití jeho roztoku.

3.3.7 Distribuce média do reaktoru

Reagent v nádržích je v kapalně fázi a poté odpařen ve výparníku. Výparník by neměl být příliš vzdálen kotli kvůli potenciálnímu úniku. Odpaření může být provedeno konvenčními způsoby – parou, elektricky nebo horkou užitou [38]. Po odpaření je směřován se vzduchem (pro nízkotlaké použití) nebo s vodní parou (vysokotlaké použití) před vstřikovacími tryskami a distribuován do spalinovodu.

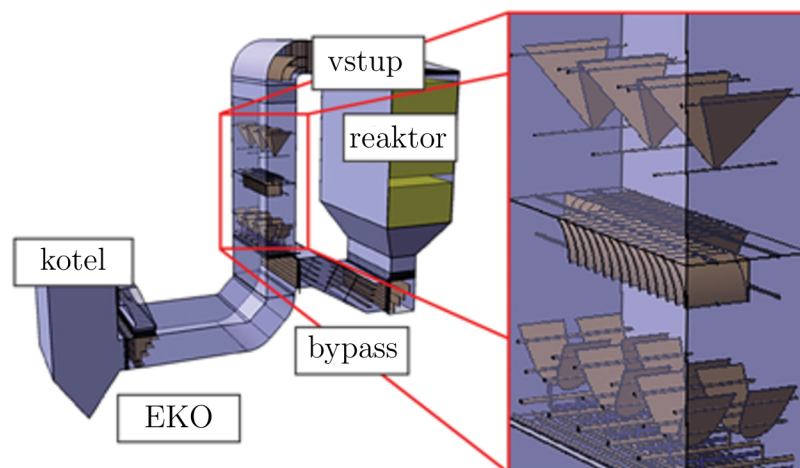
Alternativou ke skladování kapalného čpavku je výroba amoniakální směsi v provozně, tzv. *Onsite Urea-Derived Ammonia Production*. Tato technika produkuje vysoce účinný čpavek přímo v zařízení a eliminuje tak možnosti úniku při manipulaci a skladování. Čpavek se získává buďto hydrolýzou močovinného roztoku, nebo dekompozicí

močoviny spalinami [98]. Tyto techniky mají vysoké investiční náklady dané vysokými energetickými nároky na dekompozici reagentu a konstrukci příslušných aparátů. Výhodou je jednoduchá manipulace se surovým reagentem a jeho nižší spotřeba (z hlediska kupovaného množství – ne ze snížené spotřeby v procesu).

Distribuce média do proudu spalin je zásadní pro správný průběh reakce. Katalyzátor nelze v chodu upravovat a jedinou možností, jak přizpůsobovat provozní parametry, je skrze řízení vstřikování reagentu. Rozsáhlá studie věnovaná optimalizaci provozních parametrů na jednotce o výkonu 150 MW_e je uvedena v [114]. Její výsledky apelují na *tuning* SCR systému dle provozní historie, neboť každý provoz má svá specifika a navržený provozní plán nebývá vždy optimální.

Redukční médium je rozstříkováno soustavou trysek, které tvoří mříž přes celý průřez spalinovodu (AIG – Ammonia Injection Grid). Jedná se o perforované trubky, do kterých jsou nasazeny trysky jejichž parametry (úhel sklonu, šíře paprsku) mohou být pro každou trysku nastaveny před instalací. Při vstupu spalin do reaktoru musí být zajištěna dostatečná rychlost spalin. Obvykle je příliš vysoká na to, aby došlo ke kvalitnímu promísení s reagentem a dostatečně rovnoměrnému zatížení katalyzátoru. Z tohoto důvodu se za vstřikovací mříž vkládá statický směšovač, jehož účelem je turbulizovat proudění natolik, aby se médium v co nejkratší době rovnoměrně smísilo. Dostatečné smísení reagentu a spalin je zásadní pro minimální čpavkový skluz.

V případě, že je reaktor umístěn v samostatné konstrukci, jsou před katalytické lože umístěny usměrňovací lopatky, které mají za účel rovnoměrné rozložení proudu. Statický směšovač a usměrňovací lopatky jsou vyobrazeny v obrázku 3.19. Použití usměrňovačů a vířičů navyšuje životnost katalyzátorů, protože jejich vedlejším efektem je dekompozice agregátů z popílku, které by mohly ucpávat funkční prostory katalyzátoru.



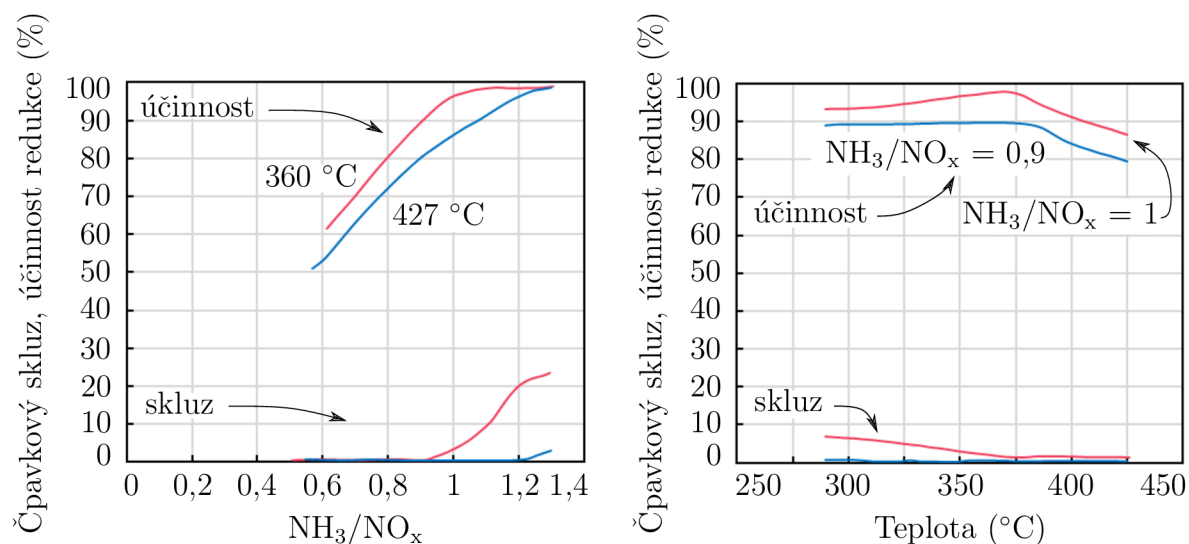
Obrázek 3.19: Vizualizace statických směšovačů [115]

Čištění může být zajištěno in-situ suchými metodami. Suché průběžné čištění katalyzátorových modulů je zajištěno přítomností parních ofukovačů (steam soot blowers) nebo akustickým čištěním (sonic horns) mezi jednotlivými patry katalyzátoru. *Sonic horns* jsou z hlediska investičních a provozních výdajů podstatně levnější variantou než parní ofukovače [96] (není potřeba pára). Lze je používat kdykoli v průběhu procesu a příhodné je velmi časté spouštění (třeba každých 10 minut [96, 98]) k udržení garantovaných podmínek, neboť zpracovávají malé množství stlačeného vzduchu, které není schopno odstranit větší nánosy [116]. Nicméně jsou náchylnější k erozi a ucpání od TZL [96]. Usazené amonné soli lze odstraňovat *vypalováním* – zvýšením teploty a prouděním čistého vzduchu [117].

Ex-situ čištění je provedeno u specializované firmy. Reaktor musí být demontován a katalytické moduly převezeny ke zpracovateli. Ex situ metoda poskytuje kvalitní vyčištění katalyzátoru a snižuje provozní náklady. Většinou se jedná o mechanické čištění, vymývání a znovunanášení aktivní vrstvy [98]. Provozní náklady jsou sníženy z důvodu vyšší životnosti (a vysoké aktivity po delší dobu) katalyzátoru, nicméně výdaje s tím spjaté (odstávka, demontáž, převoz, čištění, instalace) mohou finanční bilanci naklonit do záporných čísel.

3.3.8 Čpavkový skluz

Se zvyšující se mírou deaktivace nebo stárí katalyzátoru klesá účinnost redukce NO_x a stoupá čpavkový skluz [98]. Protože katalyzátory stárnou i při jejich skladování [19], není vhodné je skladovat do zásoby. V grafech 3.20. a, b je zobrazen průběh čpavkového skluzu pro katalyzátor $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ na různých parametrech provozu. Z grafu 3.20. b je patrná citlivost systému na NSR .



Obrázek 3.20: Čpavkový skluz pro $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ při různých teplotách [100]

3.3.9 Příslušenství

Celkové schéma technologie je zobrazeno u jednotlivých typů provedení v obrázcích 3.21 a 3.23. Společné prvky jsou následující:

- **Skladovací nádrž reagentu**

Reagent se skladuje v tlakové nádrži, jejíž konstrukce a okolí musí být přizpůsobeno skladování nebezpečné látky. Společně s ní musí být uvažováno s aktivním a rezervním čerpacím ústrojím.

- **Směšovací modul a distributor reagentu**

Do směšovacího ústrojí musí být přiveden stlačený vzduch z kompresorovny redukční médium, které je odpařeno v odpařovací stanici a případně procesní demivoda. Samotný směšovač je v podobě tlakové nádoby. Vzniklá směs putuje do AIG, ve které je distribuována do spalínovodu, ve kterém se na statickém směšovači dostatečně promísí s proudem spalin. Poměr smísení je důležitý faktor správné funkce SCR.

- **Příhřev spalin**

V případě *low dust* a *tail end* konfigurace jsou spaliny velkých zdrojů ohřívány na provozní teplotu katalyzátoru předřazeným deskovým výměníkem pára-spaliny, nebo hořákem na zemní plyn. Pro zamezení plýtvání energie je po průchodu spalin aktivní vrstvou vkládán do spalinovodu rotační regenerační výměník, který výstupní proud z reaktoru ochlazuje a vstupní ohřívá. V *low dust* a *high dust* konfiguraci je možné uvažovat i s vytvořením vedení *bypass* okolo ekonomizéru. Udržení předepsaných teplot je nezbytné pro úplnou reakci polutantů na katalyzátoru.

- **SCR reaktor**

Reaktor může být v provedení *in-duct* (tj. součástí spalinovodu) nebo v samostatné konstrukci. Při jeho návrhu musí být zohledněna přítomnost čistících elementů katalyzátoru (*sonic horns* nebo *soot blowers*), přítomnost šnekových dopravníků k odstraňování popílku a snadná instalace katalytických modulů – tj. připravené lože, zdvihací zařízení a dostatek manipulačního prostoru. V případě čištění parními ofukovači je nezbytné, aby byla v provozovně k dispozici procesní pára. Celá konstrukce musí být zaizolovaná, aby se zabránilo tepelným ztrátám proudu spalin. Tyto prvky dělají z reaktoru velmi drahou součást mechanismu.

- **Dodatečné spalinové ventilátory**

Protože průchod reaktorem přináší do systému značnou tlakovou ztrátu, je třeba počítat s navýšením výkonu spalinových ventilátorů.

- **Měřicí prvky a kontinuální měření**

Nezbytnou součástí systému je kontinuální vyhodnocování vstupujícího a vystupujícího množství NO_x , NH_3 , teploty a velikosti průtoku spalin. Čpavek se musí sledovat i v prostorech skladování reagentu, přičemž směšovací modul a ústrojí před vstřikem reagentu do spalinovodu má mnoho dalších kontrolních a bezpečnostních okruhů.

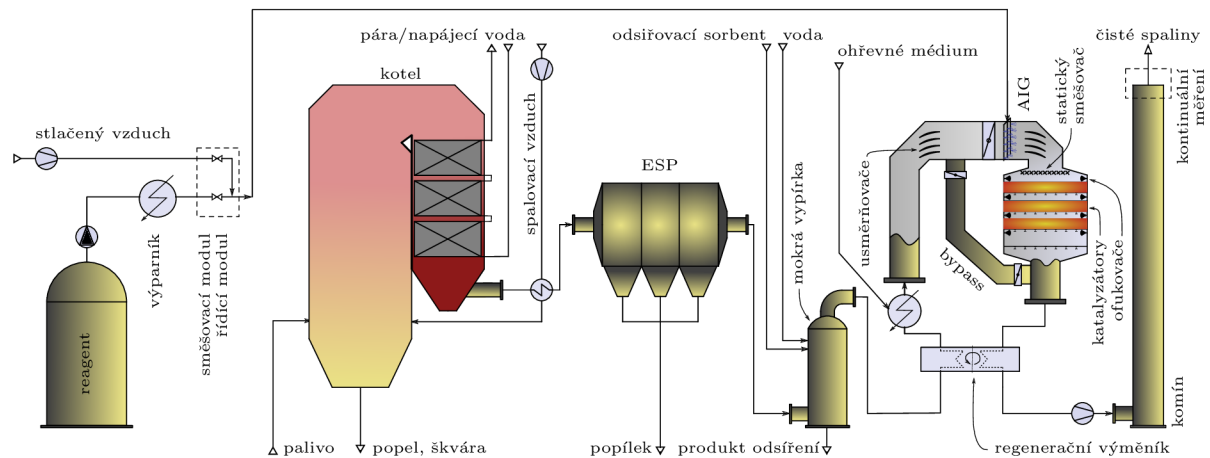
3.3.10 Bezprašné uspořádání – Tail End

V uspořádání *Tail End* je SCR reaktor umístěn před komín. Protože této operaci předchází odprašení, nedochází k velkému zanášení průtočných průřezů. To implikuje nízkou tlakovou ztrátu a delší životnost katalyzátoru z důvodu absence abrazivních složek. Vstupující odprašené spaliny mají nicméně nízkou teplotu (často kvůli předcházejícímu mokrému odsíření), která nebývá dostatečná k řádnému proběhnutí zamýšlených reakcí. Z tohoto důvodu se do reaktoru zavádí příhřev spalin zemním plynem nebo (v případě disponibilní páry) výměníkem. Když není předehřátí dostatečné, musí se mezi vrstvy katalyzátorů umístit dodatečné plynové hořáky, které zvýší efektivitu reakcí.

Před vstup do reaktoru se zařazuje rotační regenerační nebo deskový rekuperační výměník. Do něho vstupují výstupní spaliny o vysoké teplotě, které minimalizují potřebu ohřevu spalin. Ochlazování výstupních spalin je limitováno legislativní minimální teplotou v komíně. V případě, že je použít regeneračního výměníku nepatřičné, lze použít standardní spalinový výměník. Přítomnost ohřevu spalin zajišťuje flexibilitu denitrifikace na různé typy paliv a proměnný výkon zařízení [98]. Vizualizace je v obrázku 3.21.

Toto uspořádání se hodí pro paliva s vysokým obsahem síry, alkalických látek, arsenu, fosforu a jiných katalytických jedů [78]. Vzhledem k absenci prašných částic zde lze použít radiální reaktor ze sypaného katalyzátoru [78], což ale nebývá u velkých spalovacích zařízení běžné a používá se katalyzátor typu honeycomb s vysokou plošnou hustotou kanálků. Značnou výhodou daného uspořádání je dlouhá životnost katalyzátoru. Protože

se za SCR nenachází žádná další operace čištění spalin, je potřeba pečlivě monitorovat vznik amonných solí v katalyzátoru. Z toho důvodu je vhodné zavést kontinuální čištění výměníku oplachováním.



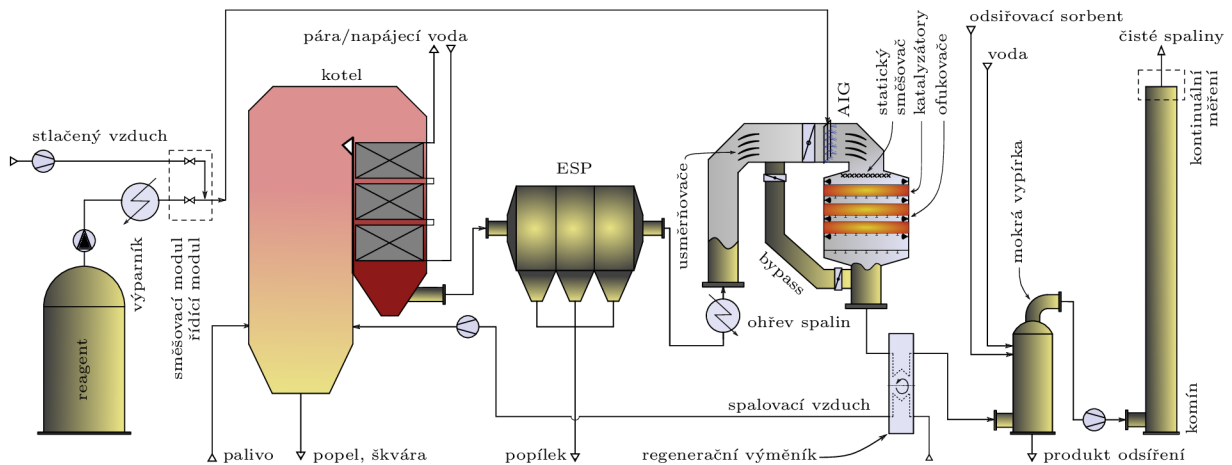
Obrázek 3.21: SCR ve variantě Tail End

Při daném uspořádání lze použít vysoce účinný katalyzátor (ve spalinách se nachází pouze oxidy dusíku bez katalytických jedů), který bývá z platiny nebo zeolitu [38]. Účinnost redukce daného uspořádání je vysoká díky kvalitnímu katalyzátoru, nicméně použitý regenerační výměník ji snižuje kvůli netěsnostem a přenášení poměrného množství spalin na jeho čistou část.

3.3.11 Nízkoprašné uspořádání – Low Dust

Při low dust uspořádání je SCR reaktor umístěn za ESP. TZL jsou z větší části odstraněny, nicméně stále zde působí SO_x , které mohou na katalyzátoru reagovat za vzniku amonných solí. Výhodou je tudíž nižší výskyt zanášení a abraze. Typická teplota použití je v rozmezí 260-450 °C [78]. Zvýšená teplota spalin je dostatečná k reakci v reaktoru, a tudíž často není potřeba dodatečného přehřevu.

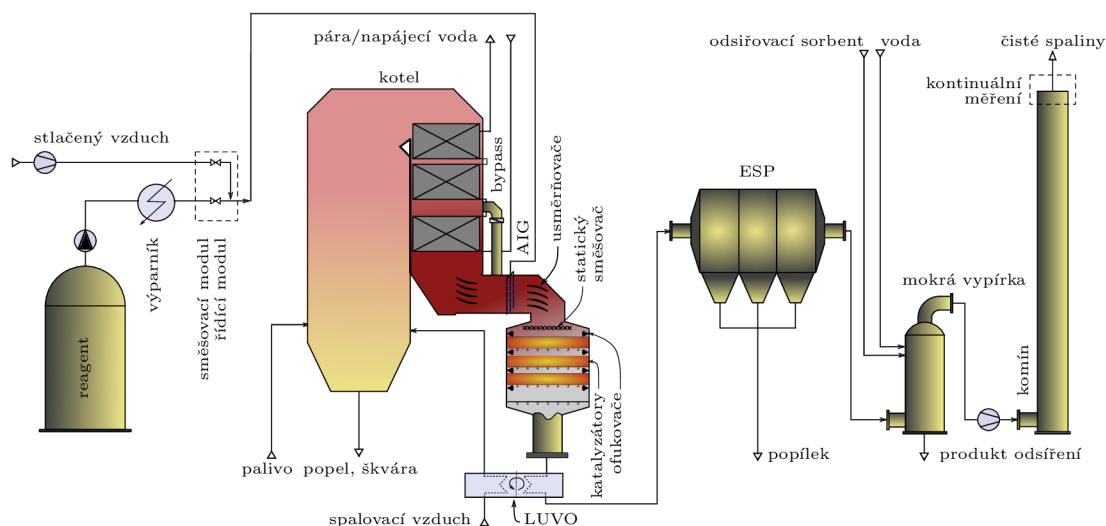
Nevýhodou vyšší teploty může být zvýšená pravděpodobnost *de novo* syntézy dioxinů [94], které jsou jedovaté a musí s nimi být uvažováno i v případě spalování paliv, netypické jejich tvorbou. Kvůli poměrně vysoké teplotě na výstupu je potřeba použít vysokoteplotní ESP [38]. Vhodný katalyzátor je na bázi vanadu, přičemž účinnost v závislosti na teplotě spalin je patrná z grafu 3.15. Vizualizace se nachází v obrázku 3.21.



Obrázek 3.22: SCR ve variantě Low Dust

3.3.12 Vysokoprašné uspořádání – High Dust

Vysokoteplotní uspořádání je charakteristické umístěním katalyzátoru do zpravidla posledního tahu kotle v blízkosti ekonomizéru (reaktor může být umístěn i za kotel, záleží na prostorových možnostech, viz obrázek 3.23). Katalyzátor je zde vystaven zvýšené mechanické a chemické zátěži. Veliké množství TZL v proudu spalin vystavuje katalyzátor značné abrazi, a proto se používají moduly na bázi zeolitu, aby se předešlo zničení drahého katalyzátoru ze vzácného kovu.



Obrázek 3.23: SCR ve variantě High Dust

Vyskytuje se zde větší množství jiných chemických prvků, které mohou na katalyzátoru reagovat v nechtěné produkty (při podkročení zhruba 280 °C oxiduje SO_2 [94]), které způsobují zanášení a potenciální ucpávání. Z toho důvodu je zde vhodné aplikovat katalyzátory deskové, nebo monobloky s nízkou plošnou hustotou kanálků. Zvýšená pozornost musí být věnována jak katalyzátoru, tak nosné konstrukci a nosiči aktivní vrstvy, neboť se jedná o prostředí s kyselými látkami se zvýšeným sklonem ke korozi. Kombinace výše zmíněných faktorů ústí v nízkou životnost použitého katalyzátoru. Rizikem daného použití je zvýšená pravděpodobnost „de novo“ syntézy dioxinů, stejně jako u low dust uspořádání. Výhodou takového umístění je absence potřeby předehřevu spalin a z toho vyplývající nízké prostorové nároky.

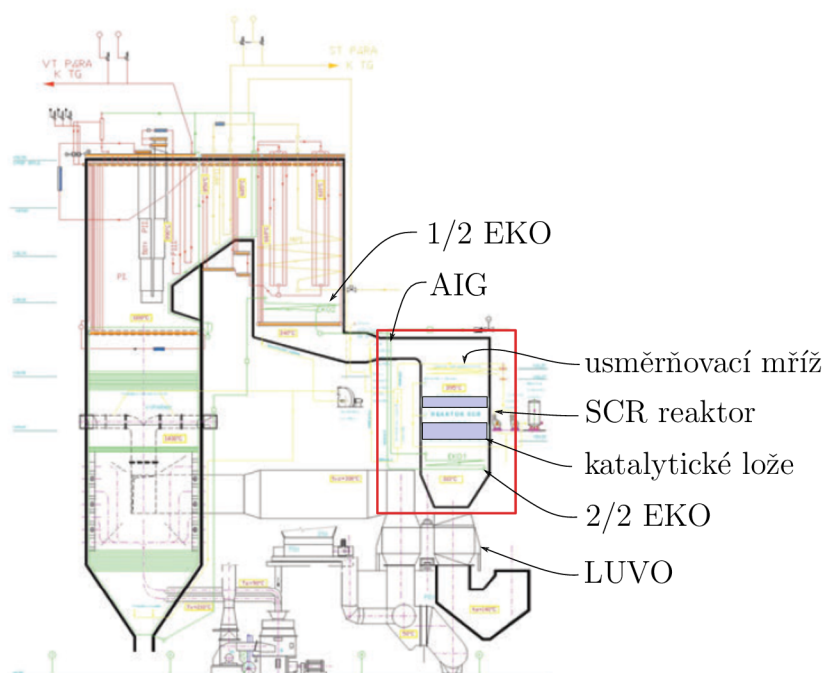
Vzhledem k vysoké teplotě použití a katalyzátoru, který je jí přizpůsoben, je vhodné zabudovat před ekonomizérem *bypass* k zajištění dostatečné teploty i při výkyvech v tepelném výkonu [103]. Přídavný obtok ekonomizéru způsobuje snížení termické účinnosti zařízení a je vhodný spíše pro zařízení menších výkonů, které při kolísání výkonu nemohou zaručit požadovanou teplotu spalin za ekonomizérem [98]. V opačném případě, při příliš vysoké teplotě na vstupu do reaktoru, lze rozšířit ekonomizér a spalinu tak dochladiť. Protože dochází ke zvýšenému nárůstu amonných solí ve spalinovodu, je potřeba tomu přizpůsobit aparáty, které po SCR následují. To je zejména předehříváč spalovacího vzduchu (LUVO), jehož teplosměnné plochy by tomu měly být přizpůsobeny (zvýšené riziko abraze, chemického poškození a usazování) [103]. Protože z kotle vystupují spalinu o nižší rychlosti než tomu standardně bývá, musí na to být dimenzován ESP, neboť se potýká s rozdílným složením spalin (spalinu + redukční médium + amonné soli). V případě použití regeneračního LUVa je potřeba zavést čištění teplosměnných ploch od usazených solí (bez toho by se dostaly do spalovací komory). To lze zajistit kontinuálním smáčením

teplosměnných ploch vodou – navýšení provozních nákladů z důvodu čištění použité vody [103].

Jednou z příkladných instalací je denitrifikace spalin v Elektrárně Dětmarovice (EDĚ). Uspořádání high-dust je tam použito pro snížení emisí NO_x na černouhelných kotlích K3 a K4 (každý o tepelném příkonu zhruba 550 MW_t) z průměrné roční hodnoty 361 a 363 mg/m_N^3 pod hodnotu 200 mg/m_N^3 s projektovanou životností zařízení 20 let [118]. Jako redukční médium se zde využívá 25% čpavková voda (NH_4OH) [119]. V areálu se nachází 2 skladovací nádrže, každá s objemem 75 m^3 . SCR reaktor je umístěn za ekonomizér do externí konstrukce, přičemž kvůli prostorovým nárokům byl EKO rozdělen na dvě části (jedna před a druhá těsně za reaktorem, před LUVem) schéma viz na obrázku 3.24. Katalytická výplň sestává z 2 pater, ve které jsou moduly s deskovými vložkami, mezi kterými je nainstalované akustické čištění. Garantované parametry (při NFP) systému se nachází v tabulce 3.3, přičemž průměrné naměřené množství CO a NH_3 spadá pod polovinou dané hodnoty a spotřeba reagentu je v podobě 100% čpavku v kapalné formě [120].

Tabulka 3.3: Garantované emisní parametry EDĚ [120]

| NO_x | CO | NH_3 (skluz) | spotřeba NH_3 | NH_3 v popílku |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| 200 mg/m_N^3 | 50 mg/m_N^3 | 5 ppm | 41 kg/h | 100 ppm |

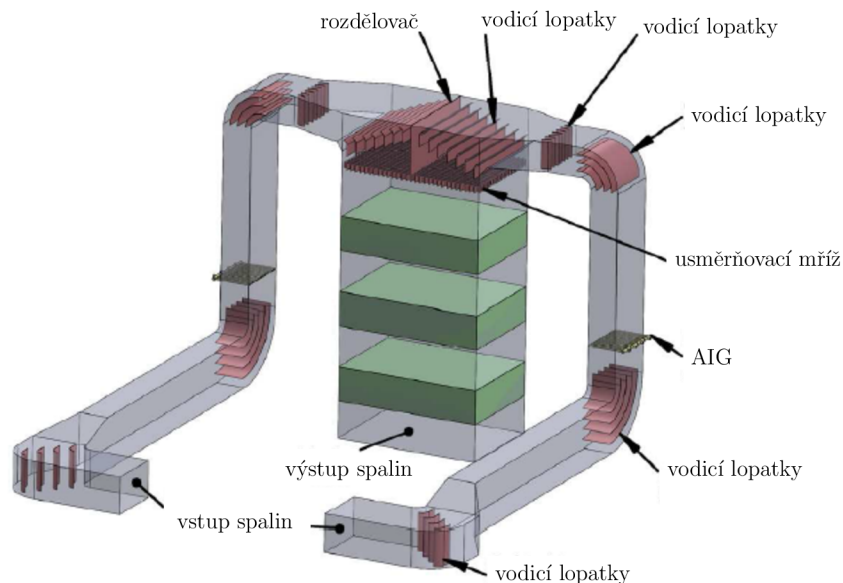


Obrázek 3.24: Schéma SCR v EDĚ [120]

Dalším příkladem je teplárna v Košicích s retrofitem kotle PK4n o tepelném výkonu 94 MW_t . Snížení NO_x je zde z 750 mg/m_N^3 pod hodnotu 200 mg/m_N^3 [121]. Redukční médium je zde 25% čpavková voda, která je skladována ve dvou nádržích o objemu 80 m^3 [122]. Schéma reaktoru je na obrázku 3.25, přičemž garantované hodnoty v tabulce 3.4.

Tabulka 3.4: Garantované emisní parametry PK4n [123]

| NO_x | CO | TZL | SO_2 |
|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| 200 mg/m_N^3 | 250 mg/m_N^3 | 20 mg/m_N^3 | 200 mg/m_N^3 |



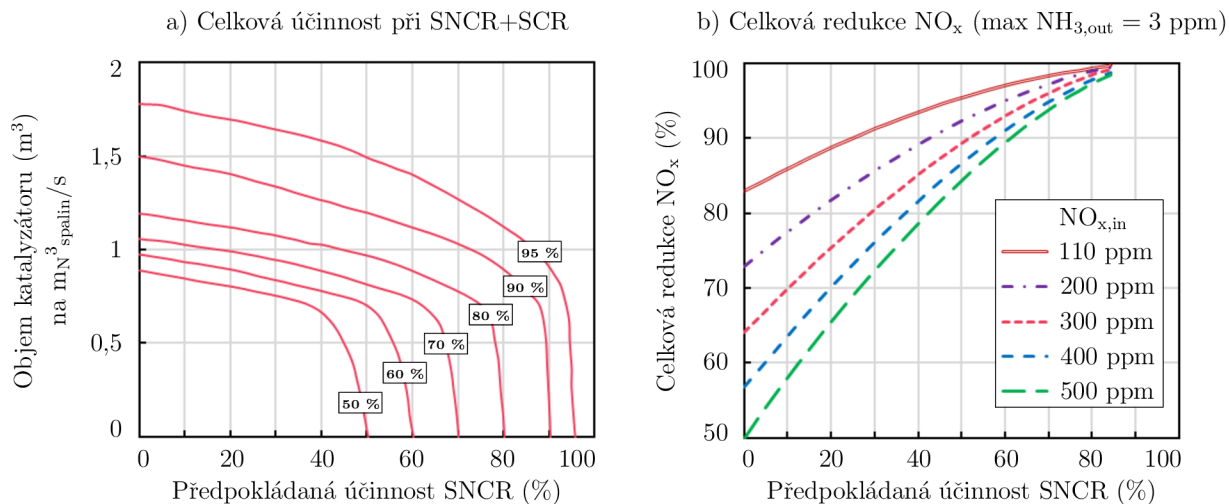
Obrázek 3.25: Vizualizace SCR reaktoru v Košicích [123]

3.3.13 SNCR + SCR

Tzv. hybridní technologie SNCR/SCR vyžaduje vysoké investiční výdaje na katalyzátor, nicméně nižší provozní náklady na spotřebu reagentu [38]. Funkce SNCR je posunuta do nižších teplot pro získání dostatečné minimální účinnosti redukce, avšak nárůstu čpavkového skluzu [40]. Správným množstvím vstříknutého reagentu ve spalovací komoře se minimalizuje NO_x ve spalinách a vzniklý čpavkový skluz se zbylými oxidy dusíku je redukován v SCR. Pro přítomnost malého množství NO_x je potřeba nižšího objemu katalyzátoru. Daná technologie se uvažuje v následujícím základním uspořádání [40]:

- SNCR se standardním SCR reaktorem,
- SNCR s SCR vloženým do spalinovodu (tzv. in-duct),
- SNCR + předehřev vzduchu s katalytickými vložkami,
- SNCR v kombinaci s SCR ve spalinovodu a katalytickým předehřevem vzduchu.

Experimenty prokázaly vysokou citlivost in-duct varianty na teplotu a množství vstříku SNCR a množství reagentu v SCR. Parametry této varianty se nacházejí v grafech 3.26.a, b.



Obrázek 3.26: Závislost objemu katalyzátoru na účinnosti SNCR [124, 125]

3.3.14 Shrnutí SCR

Selektivní katalytická redukce je technologie k odstraňování NO_x ze spalin na katalyzátoru, za přítomnosti redukčního média. Vlastnosti aktivní vrstvy umožňují selektivní redukci probíhat za nižších teplot (zhruba od 300 do 450 °C). Díky aktivní vrstvě, která dodává aktivační energii daným chemickým reakcím, lze dosahovat poměrně vysokých účinností redukce (cca. 70-90 %).

Katalyzátory pro SCR jsou často extrudované monobloky nebo pláty, které jsou povlakovány (TiO_2 , V_2O_5 ...) s promotory jako jsou WO_3 a MoO_3 . Dílčí moduly jsou skládány do konstrukce, ve které jsou do reaktoru vkládány po patrech. Používaná redukční média jsou variací amoniakálních sloučenin – čpavková voda a močovina. Pro aplikaci jsou používány v kapalném nebo plynném stavu, společně se stlačeným vzduchem a případně s demivodou či aditivou. Na základě absence nutnosti vysokých teplot u vstřikování redukčního média jsou zavedeny 3 způsoby konstrukce/umístění reaktorů v systému čištění spalin. Jedná se o bezprašné (nízkoteplotní), nízkoprašné a vysokoprašné (vysokoteplotní) použití.

U zařízení, které je budováno na *zelené louce*, je využíváno bezprašného uspořádání. Díky absenci TZL a katalytických jedů lze použít vysokoúčinný katalyzátor, který díky předčištěným spalinám dosahuje vysoké životnosti. Toto uspořádání je charakteristické umístěním reaktoru před komínem a přítomností systému předehřevu spalin. Vzhledem k příliš nízké teplotě proudu je před reaktor umístěn rotační regenerační výměník s následným dohřevem spalin. V případě velmi vysokých výkonů se přistupuje k dodatečnému ohřevu spalin mezi patry (plynovým hořákem). Přítomnost rotačního regeneračního výměníku snižuje celkovou účinnost redukce, neboť netěsnostmi a únikem znečištěných spalin do proudu vycházejícího z reaktoru dochází k navyšování NO_x v komíně. Proti vysokým investičním nákladům na předehřev spalin a drahý katalyzátor je dlouhá životnost s vysokou účinností katalyzátoru.

U nízkoprašného uspořádání je reaktor umístěn za ESP. Spaliny jsou tak očištěny od TZL, nicméně obsahují v sobě oxidy síry a jiné polutanty (které se odstraňují v FGD – flue gas desulphurization). Přítomné látky v proudu spalin snižují životnost katalyzátoru, nicméně díky stále vyšším teplotám není vždy nutné instalovat dohřev spalin.

Vysokoprašné uspořádání je často voleno pro zařízení, u kterých probíhá retrofit systému. Vzhledem k velké prostorové náročnosti předchozích variant je v tomto případě reaktor umístěn do posledního tahu kotle (nicméně i tak musí být dostatek prostoru v tahu a možnost případně přerušit EKO), nebo do jeho těsné blízkosti. Kvůli vysokému riziku ucpávání katalyzátoru jsou využívány plátové moduly z materiálů, které jsou odolné katalytickým jedům a mechanickému poškození. Vysoká teplota spalin umožňuje absenci předehřevu spalin, nicméně díky přítomnosti oxidů síry a jiných polutantů zde dochází k srážení amonických solí. Ty katalyzátor deaktivují a dále se s nimi musí uvažovat v systému předehřevu spalovacího vzduchu a ESP.

Moduly katalyzátorů jsou často vkládány do reaktoru tak, aby se mohly jednoduše vyměňovat. Při návrhu systému je na základě známých vlastností a pravděpodobného průběhu chodu zařízení vytvořen plán katalytického hospodářství *catalyst management*. V něm je zohledněn interval výměny modulů, závislosti deaktivace materiálu, navyšování čpavkového skluzu a dodržování emisních limitů. Na jeho základě je přistupováno k průběžné výměně jednotlivých pater, nebo všech najednou. Mnohdy se přidává jedno *obětované patro* na počátek reaktoru, které má za cíl zrovnoměnit rychlostní pole spalin a ochránit zbylá patra od mechanického poškození.

Faktory výběru katalyzátoru:

- Prostorová rychlost spalin.
- Vysoká aktivita a selektivita.
- Dlouhá životnost.
- Nízká pravděpodobnost zanášení a ucpávání.
- Nízká tlaková ztráta reaktoru.
- Nízká cena.

Výhodou SCR technologie je vysoká účinnost a univerzálnost použití pro různé druhy paliva. Pozitivem je relativně nízká citlivost na proměnné podmínky chodu kotle. Při výkonových fluktuacích je pro dostatečné zajištění redukce regulováno množství vstříkovaného reagentu, bez rapidního nárůstu čpavkového skluzu. Zrovna tak při správném nastavení systému nedochází ke vzniku dalších polutantů a maximum je jich zachyceno.

Nevýhodou je vždy přítomný čpavkový skluz, který se vyskytuje díky nedokonalosti chemických reakcí a vždy konečnému množství katalyzátoru. Životnost, aktivita a selektivita katalytického materiálu je silně ovlivněna přítomnými chemickými prvky v proudu spalin. Kvůli jejich působení na aktivní vrstvu musí být moduly vyměňovány a čištěny nebo pořizovány nové – to navyšuje investiční náklady. Přítomnost velkého množství elementů v tomto systému s sebou nese potřebu dostatečně tuhé ocelové konstrukce, která je nezanedbatelnou součástí investičních výdajů. Prostorové nároky nadále tvoří součástí systému jako jsou; prostor k přijímání a skladování reagentu, odpařovací stanice, směšovací modul reagentu a dopravníky, které odvádějí zachycené TZL v katalyzátoru. Charakteristickým problémem při používání této technologie je tvorba amonných solí na povrchu katalyzátoru a jejich následný postup systémem čištění spalin (může zapříčinit destrukci/omezení funkčnosti následných aparátů).

3.4 Porovnání SNCR a SCR

SCR a SNCR mají společný základ v selektivní redukci NO_x ve spalinách za přítomnosti redukčního média – močoviny a čpavkové vody. U SCR je charakteristický úzký teplotní rozsah použití, kvůli správnému průběhu chemických reakcí. Při nedodržení teplotního intervalu dochází k navýšení NO_x díky redukci přítomného dusíku a nebo navýšení čpavkového skluzu kvůli nedostatku energie k jeho dekompozici. U SCR vliv teplot pozbývá zásadního významu, neboť přítomný katalyzátor dodává chemickým reakcím aktivační energii.

Z hlediska účinností se dosahuje vyšších hodnot u SCR (kvůli zmíněnému katalyzátoru), nicméně nemělo by se používat pro příliš malé koncentrace znečištění. Z 1. Fickova zákona je patrné, že s malým rozdílem koncentrací klesá hustota toku látky – rychlosti redukce. V porovnání s SNCR má ale stále lepší výsledky při velmi malých vstupních koncentracích a při znečištění větším než $150 \text{ ppm}_{\text{NO}_x}$ účinnost nadále neroste, kvůli zahlcení aktivní vrstvy [98].

Z hlediska konstrukce je SCR výrazně dražší, neboť jeho součástí jsou masivní ocelové konstrukce (reaktor, podpurný systém, spalínovod, AIG, zpracování reagentu, výměník...) Oproti tomu SCR je prostorově nenáročný. Vyžaduje zejména prostor kolem spalovací komory k instalaci vstříkovacích kopí a v provozovně systém na uchovávání a distribuci reagentu.

Při volbě systému je nutné vzít v potaz charakteristiku provozu (výkonové špičky u SNCR znamenají vysoký čpavkový skluz), typ spalovaného paliva (posuv teplotního

profilu je pro SNCR zásadní problém) a přítomnost jiných polutantů (katalytické jedy a vysoká prašnost mají vysoký dopad na provozní výdaje SCR). Následně je potřeba brát ohled na nárůst provozních výdajů vzhledem k tlakové ztrátě SCR reaktoru. SNCR nemá vliv na tlakovou ztrátu systému, nicméně ovlivňuje celkovou energetickou bilanci provozovny vzhledem k chlazení spalin (reagentem nebo lokálním chlazením). Základní porovnání je v tabulce 3.5.

Tabulka 3.5: Porovnání SNCR a SCR

| | SNCR | SCR |
|--------------------------------|---|--|
| Charakteristické prvky | vstřikování reagentu do ohniště | vstřikování reagentu do spalinovodu, přítomnost katalyzátoru |
| Reagent | močovina, čpavková voda | čpavek, čpavková voda |
| Katalyzátor | – | TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Pt/Al ₂ O ₃ ... |
| Teplota použití | 850-1 050 °C | 300-450 °C |
| Účinnost | 30-60 % | 70-90 % |
| Požadavky | úzký teplotní rozsah, malý průřez ohniště, stabilní výkon kotle | veliké prostorové nároky, smísení reagentu se spalinami |
| Problémy | únik čpavku, vznik amonných solí, nebezpečný reagent | vznik amonných solí, nebezpečný reagent, použitý katalyzátor, tlaková ztráta |
| Investiční náklady | vysoké | nižší |
| Provozní náklady | nižší | vysoké |
| Doporučené použití [32] | >1500 h/rok | > 300 MW _t a > 500 h/rok |

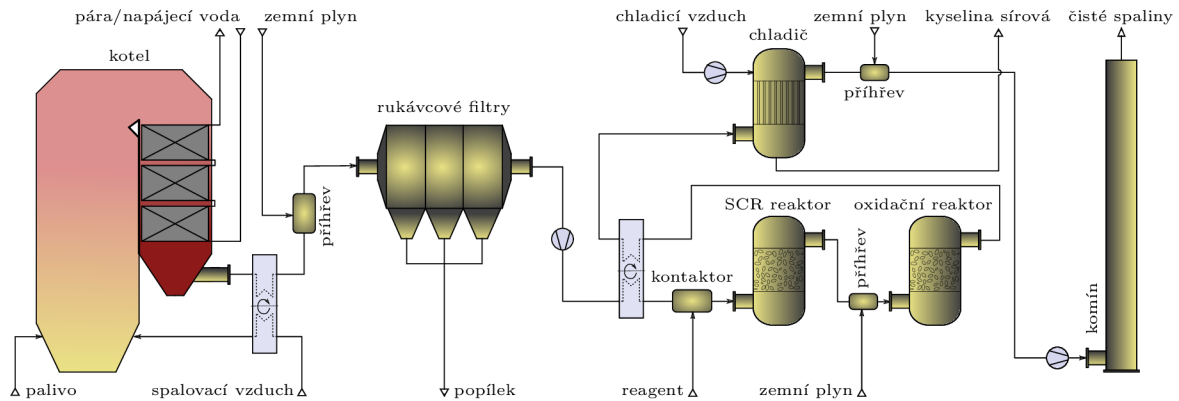
3.5 Ostatní metody

Pro odstraňování NO_x se za různých podmínek osvědčily i další metody, mnohdy techniky simultánního odstraňování více polutantů. V základě je lze rozdělit na mokré a suché.

3.5.1 WSA-SNO_x, DeSONO_x

Metoda SNO_x (obchodní název), někdy též označována Haldar-Topsoe (firma, která tuto techniku uvedla na trh) nebo WSA-SNO_x (Wet Sulphuric Acid) je katalytické metoda čištění spalin. Spaliny odprášené na rukávcovém filtru s aktivní vrstvou z PTFE jsou před reaktorem ohřáty na teplotu 380 °C [19], vhodnou pro katalýzu NO_x s NH₃. Na kovových katalyzátorech proběhne selektivní redukce, přičemž na výstupu z reaktoru jsou spaliny opět přihráty na 420 °C [38]. Přihráté spaliny putují do druhého (oxidačního) reaktoru, ve kterém probíhá katalýza opět na kovovém katalyzátoru. V něm oxidují oxidy síry a po výstupu je díky přítomnosti NH₃ v odparce se vzlínajícím filmem vylučována kyselina sírová. Účinnost odsíření a denitrifikace je vysoká – až 95 % [104] a výhodou procesu je dodatečné odstranění polycyklických aromatických uhlovodíků v odsířovacím reaktoru [38]. Ideové schéma procesu je v obrázku 3.27.

Obdobou je metoda DeSONOx (obchodní název), která intenzifikuje daný proces integrací dvou reaktorů do jednoho. Katalyzátor je uložen ve dvou patrech, přičemž v prvním probíhá SCR a v druhém oxidace síry. Vzhledem k vysokým teplotám v oxidační části reaktoru je u SCR použit katalyzátor na bázi zeolitu [19].

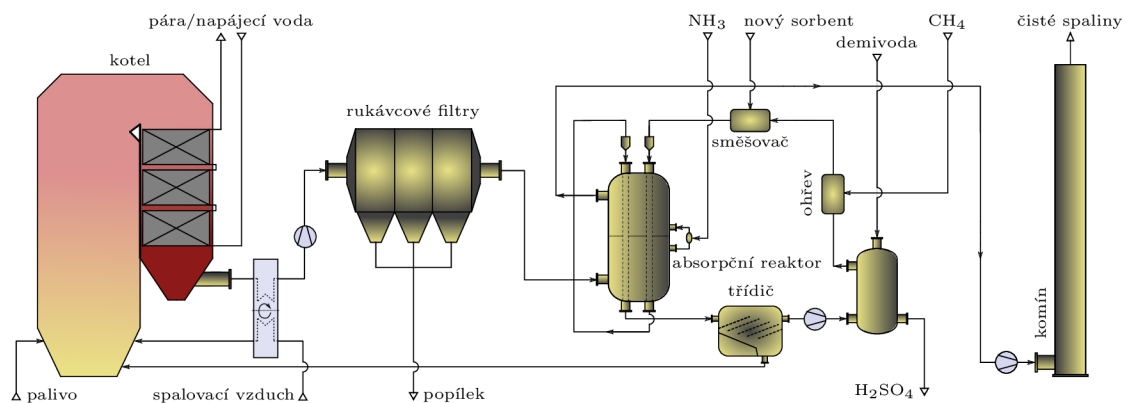


Obrázek 3.27: Ideové schéma procesu WSA-SNOx

3.5.2 Redukce polutantů na aktivním uhlí

Velmi vysokou účinností denitrifikace a odsíření se vyznačuje technologie označována dle firem, které ji zavedly – Bergbau-Forschung-Uhde nebo také activated coke/carbon process, při které do procesu vstupuje aktivní uhlí (AU) a NH_3 . Simultánní operace jsou integrovány do jednoho reaktoru, ve kterém postupuje AU ve směru shora dolů, přičemž v první polovině reaktoru vedou spaliny v křížovém toku k dosáhnutí odsíření, a v druhé polovině (po adici čpavku) dochází taktéž v křížovém toku k denitrifikaci. Použitý sorbent je pak smísen s vodou, přičemž je z něho vypírána kyselina sírová [38].

Výstupní spaliny nemusejí být podrobeny dalšímu čištění, zatímco AU je roztříděn (podsítná frakce putuje do spalovacího prostoru) a poté regenerován vodíkem [104] nebo ohřevem [126]. Vzniklé amonné soli při denitrifikaci, aktivní vrstva zablokovaná sírou a zachycená kyselina sírová je z regenerátoru adsorpčních těles nadále využita k získávání elementární síry [19]. Účinnost redukce NO_x je v širokém rozmezí 60-80 %, SO_2 nad 90 % a Hg je velmi vysoká, která se blíží až 99 % [127]. Ideové schéma procesu je v obrázku 3.28.



Obrázek 3.28: Ideové schéma procesu simultánní operace denox a desox s aktivním uhlím

3.5.3 Denitrifikace na uhelném koksu

Při standardním uspořádání systému čištění spalin (kotel → ESP → FGD → deNO_x) lze použít SCR s hnědouhelným polokoksem jako katalyzátorem. Hnědouhelný polokoks vstupuje do systému v protiproudém SCR reaktoru, ze kterého putuje do FGD systému, ve kterém odstraní rezidua SO_x po mokré vypírce. Po odstranění SO_x putuje na regeneraci, nebo na spálení do kotle. V případě, že by katalyzátor netvořil druhý stupeň odsíření, docházelo by v SCR reaktoru k jeho deaktivaci oxidy dusíku a denitrifikace by tak nemohla proběhnout [19].

Variací této technologie je použití hnědouhelného a černouhelného koksu zároveň [19]. Hnědouhelný koks slouží pouze pro reziduální odsíření a černouhelný cykluje v SCR reaktoru. Intenzifikací této techniky může být technika Pahlmann, ve které jsou spaliny katalyticky čištěny v práškovém adsorbentu na bázi oxidů manganu [128]. V jednom kroku dojde k odstranění rtuti, NO_x, síry a odprášení. Po proběhnutí reakce jde použitý sorbent na regeneraci do mokré vypírky a vzniklý kal na membránovou separaci prvků (výhodou je možnost odběru vzniklých VEP – Vedlejších Energetických Produktů) [129].

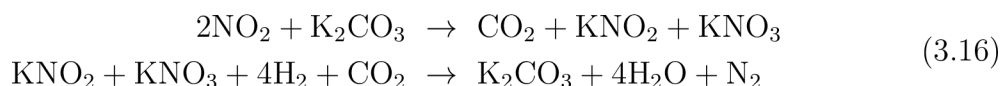
3.5.4 NO_xSO

V technologii NO_xSO (obchodní název) dochází k suché adsorpci oxidů síry a dusíku ve fluidní loži z katalytických tělísek. Katalytická tělíska jsou kulové částice na bázi zeolitu povlakované uhličitanem sodným [104] nebo zeolity, silika gelem či aktivním uhlím [127]. Fluidní absorpční lože se nachází před ESP, přičemž spaliny do ní vstupující jsou zhruba o teplotě 130 °C [130]. Po absorpci polutantů jsou spaliny odprášeny a pokračují do komínu. Znečištěná fluidní vrstva je regenerována vysokoteplotní parou při oddělení NO_x, které putují zpět do hořáku do vícezónového spalování. Oddělení oxidů síry probíhá v regenerátoru, ve kterém je za vysoké teploty s příměsí uhlovodíků ze spalování zemního plynu a vodní páry generován plyn bohatý na H₂S. Vzniklý odplyn lze využít v procesu k získávání elementární síry [131]. Proces je velmi účinný především z hlediska odsíření a kvůli zpracování vedlejších energetických produktů se řadí především mezi odsířovací metody.

Obdobou této techniky jsou katalytická tělíska z oxidu měďnatého povlakovaného mědí, které zachycují SO₂ a za přítomnosti NH₃ selektivně redukuje NO_x [104]. Katalytická tělíska se nenacházejí ve fluidní loži, ale v sypané koloně, ve které jsou za vysoké teploty. Předehřev tělísek probíhá pneumatickým vedením a směšovací výměníku se spalinami.

3.5.5 SCONO_x

Katalytická absorpce, při které jsou simultánně odstraňovány oxidy dusíku, CO a různé uhlovodíky (Simultaneous CO and NO_x reduction – SCONO_x), probíhá s vysokou účinností za nízkých teplot (od 150 do 370 °C) [44]. Aktivní vrstvu katalytické výplně tvoří K₂CO₃, přičemž reakce NO_x na katalyzátoru a jeho pozdější regenerace jsou uvedeny v (3.16) [44]. Charakteristikou systému je reaktor, ve kterém je katalyzátor umístěn do několika modulů. Oddělené vrstvení probíhá z důvodu souběžné regenerace deaktivovaných pater. Katalytické moduly jsou z obou stran obklopeny žaluziemi tak, aby při chodu mohlo probíhat souběžné čištění spalin a katalyzátoru (proudem CO₂ a H₂) [44]. Tato technika se uplatňuje spíše u spalovacích turbín a její nevýhodou je složitá konstrukce reaktoru [80].



3.5.6 SNRB

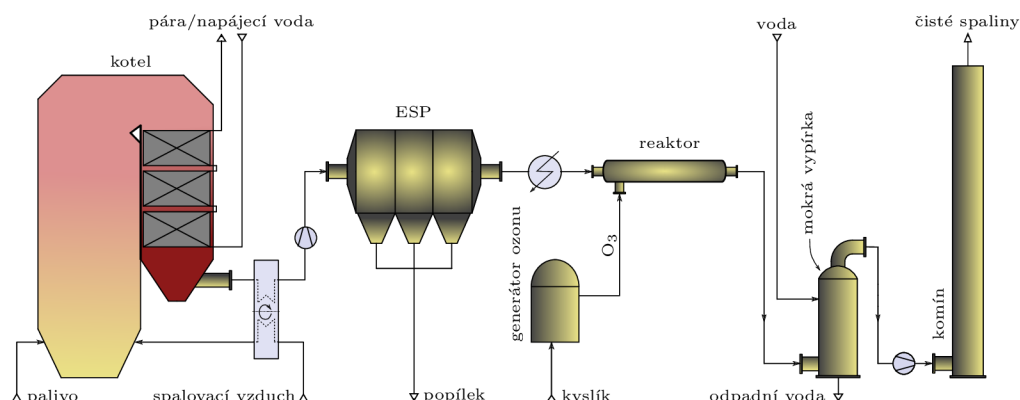
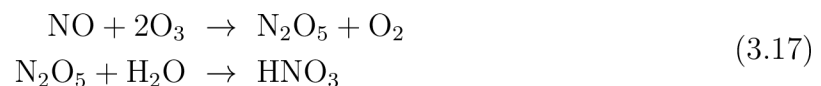
Simultánní odstraňování oxidů síry, dusíku a tuhých znečišťujících látek (Sox-Nox-Rox-Box – SNRB) je ekvivalentem 4D filtrace na keramických svíčkách (viz kapitolu 3.3.5). Před reaktor s filtry je do proudu spalin vstřikován amoniak a sorbent na bázi sodíku. Na katalytické vrstvě pak dojde ke kýžené redukci. Podle použitého nosiče katalyzátoru lze použít nízkoteplotní (rukávcové filtry) a vysokoteplotní (keramické svíčky) provedení. Technologie se vyznačuje nízkou tlakovou ztrátou a provozními výdaji [104]. Účinnost redukce NO_x je dosahována max 90 % a SO₂ zhruba 85 % [127].

3.5.7 Mokrý absorpce

Další simultánní metodou pro odstranění oxidů dusíku a síry je pro odsíření typická mokrá vypírka. NO₂ je ve vodě dobře rozpustná látka, nicméně NO je rezistentní v širokém rozsahu *pH* [127]. K odstranění NO z proudu spalin jsou do vodného roztoku přidávány aditiva typu H₂O₂, KMnO₄, (NH₂)₂CO a O₃ [127], s kterými může oxidovat na NO₂. Přítomný NO₂ je dobře rozpustný ve vodě a zbytek polutantů může reagovat s roztokem za vzniku Na₂SO₃, NaHSO₃ nebo Na₂S [132]. Při provozu s aditivou KMnO₄, (NH₂)₂CO lze dosáhnout účinnosti odsíření a denitrifikace nad 94 % [127]. Nevýhodou jsou vysoké investiční náklady na reaktor, čerpadla, nádrže procesních médií a provozní výdaje z hlediska spotřeby aditiv a vypořádání se znečištěnou vodou.

3.5.8 Nízkoteplotní oxidace

Nízkoteplotní oxidace oxidů dusíku (někdy též označována Walther nebo LoTOx – Low Temperature Oxidation) probíhá při teplotě zhruba 150 °C v přítomnosti s ozonem dle chemických rovnic (3.17) [101]. Aparatura sestává z generátoru ozonu, kontaktoru a napojení na mokrý systém odsíření spalin. V odsíření za přítomnosti vodného roztoku dochází k odstranění vzniklého produktu ve formě HNO₃. Výhodou je vysoká míra redukce oxidů dusíku (u menších výkonů se dosahuje až 99 % [44]), vysoká míra redukce rtuti [128] a relativně nízké investiční náklady, protože v již fungujících komplexech je mokré odsíření častým aparátem. Nevýhodou jsou náklady na generátor ozonu, případně skladování kyslíku (pokud není ozon generován z okolního vzduchu) a přítomnost kyseliny dusičné v odpadní vodě. Ideové schéma procesu je v obrázku 3.29.



Obrázek 3.29: Ideové schéma nízkoteplotní oxidace NO_x

3.5.9 Ozařování elektronovým paprskem

Efektivní metodou k redukci NO_x a SO_x je jejich ozařování elektronovým paprskem (EB-FGT – Electron Beam Flue Gas Treatment, někdy též E-Beam). Spaliny určené k čištění jsou před reaktorem zvlhčeny, což umožní oxidaci SO_2 . Následně je do nich vstříkován čpavkový reagent, který v reaktoru spolu s ionizací proudu spalin a vzniku OH^\bullet , způsobí vysrážení aglomerátů NH_4NO_3 (ledek amonný – cenná komodita) a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [133]. Disociace molekul přítomných v reaktoru se netýká pouze oxidů dusíků, ale i ostatních látek (dobré redukce je dosahováno i u těkavých organických látek). Pro redukci oxidů dusíku je charakteristická vysoká dávka elektronového paprsku a pro odsíření je patrná silná závislost na míře zvlhčení proudu spalin [127].

Výhodou této metody je vytvoření VEP ve formě ledku a siřičitanu sodného bez vzniku jiného odpadu a znečištění odpadní vody. Minimální tlaková ztráta a poměrně vysoká účinnost redukce je kontrována vysokými energetickými požadavky (z důvodu nízké energetické účinnosti elektronových děl [134]), složitosti konstrukce zařízení a potenciálního nebezpečí pro obsluhu. Účinnost redukce NO_x je dosahována max 90 % a SO_2 více než 95 % [127].

3.5.10 Netermální plazma – ECO

Spaliny jsou ionizovány nízkoteplotní plazmou (NonThermal Plasma – NTP) indukovanou elektronovou korónou. Princip reaktoru je obdobný jako u ESP, přičemž elektronové paprsky disociují molekuly v proudu spalin za vzniku volných radikálů, které zapříčiní transformaci NO na N_2O_5 a jiných polutantů [44]. Intenzifikací této metody je technika ECO (Electro Catalytic Oxidation) osvědčená v uhelných elektrárnách [80]. Proces spočívá v oxidaci NO a elementární Hg před mokřým absorbérem, injektáží NH_3 před FGD a poté odstranění SO_2 a NO_2 . Mokřé spaliny posléze pokračují do WESP (WESP – Wet Electro Static Precipitator), ve kterém jsou sbírány aglomeráty HgO , aerosolů a TZL [80]. Znečištěný procesní roztok z FGD putuje do regenerátoru, ve kterém se na AU absorbují nerozpustné znečišťující látky. Očištěná odpadní voda je poté zpracována v odparce, jejíž produktem jsou prodejné VEP [104]. Účinnost redukce NO_x je dosahována max 90 %, SO_2 více než 95 % a rtuti až 99 % [127].

4 Návrh systému redukce oxidů dusíku ve spalinách

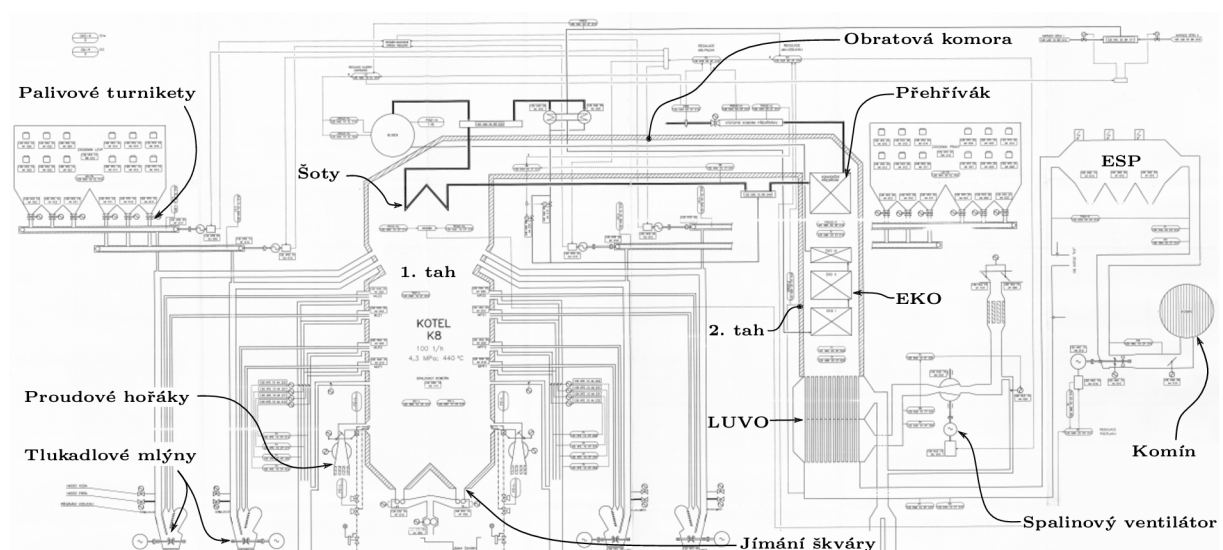
V této kapitole je proveden základní návrh denitrifikace spalin provozovny, která distribuuje elektřinu a teplo do oblasti se zhruba 31 000 obyvateli. V roce 2020 je zde provedena modernizace a ekologizace provozu kotle K8 z důvodu platnosti nových emisních limitů a udržení konkurenceschopnosti. Hlavními prvky této rekonstrukce je instalace nového odsiřovacího zařízení, primárních a sekundárních metod odstranění oxidů dusíku ze spalin. Součástí modernizace provozu je přidání paliv do palivového mixu.

Kotel K8 vyrobený společností ČKD Praha DIZ, a. s. v roce 2003 je koncipovaný jako granulární, dvoutahový, jednobubnový a vodotrubný s přirozenou cirkulací. Jmenovité hodnoty, na které je projektován, jsou zobrazeny v tabulce 4.1. Palivový mix je uvažován z hnědého uhlí, biomasy a zemního plynu jako stabilizačního paliva. Schématický pohled na kotel a přidružené čištění spalin je ve výkresu 4.1.

Tabulka 4.1: Jmenovité parametry kotle K8 před revitalizací

| | | |
|---------------------------------------|---------------------|--------|
| Parní výkon kotle | (t/h) | 115 |
| Tlak páry na výstupu | (bar _g) | 43 |
| Teplota páry | (°C) | 440 |
| Tepelný výkon | (kW) | 98 569 |
| Tepelný příkon | (kW) | 99 520 |
| Účinnost při 100 t _{páry} /h | (%) | 89 |

Nový palivový mix je zde uvažován z hnědého uhlí, biomasy, čistírenských kalů a tuhého alternativního paliva (TAP = RDF – Refused Derived Fuel). Tuhými alternativními palivy se rozumí vytríděný průmyslový a komunální odpad, který často vychází z mechanicko-biologické úpravy jako lehká frakce (výměty) [137]. Čistírenskými kalů se rozumí: *Zbytkový kal ze skladování a čištění splaškových (domovních), městských nebo průmyslových odpadních vod a manipulace s nimi* [138].



Obrázek 4.1: Disproporční schéma kotle K8 a čištění spalin

4.1 Přepočítání na referenční podmínky

Naměřené hodnoty NO_x ve spalinách mohou dosahovat různých hodnot, ale přesto být ekvivalentní. Z toho důvodu se jejich množství přepočítává na; referenční obsah kyslíku (4.1) a na suchý/vlhký nosný plyn (4.2). Rovnice jsou odvozeny ze stavové rovnice pro ideální plyn. Pro přepočítání na NFP (normální fyzikální podmínky) nebo jiné provozní podmínky (PP) slouží vztah (4.3). Referenční množství kyslíku je stanovené legislativně a liší se dle druhu provozu. Veličiny vztažené k suchým spalinám budou nadále označovány spodním indexem SS a vlhké VS.

$$c_{i,ref} (21 - \omega_{\text{O}_2,PP}) = c_{i,PP} (21 - \omega_{\text{O}_2,ref}) \quad (4.1)$$

$$c_{i,VS} = c_{i,SS} (1 - \omega_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4.2)$$

$$c_{i,NFP} T_{NFP} p_{PP} = c_{i,PP} T_{PP} p_{NFP} \quad (4.3)$$

| | | |
|----------|----------------------------|---------------------------------------|
| c_i | (mg/m^3) | koncentrace daného prvku ve spalinách |
| p | (Pa) | tlak |
| T | (K) | teplota |
| ω | (% obj.) | objemová koncentrace |

4.2 Směsný emisní limit pro NO_x

Směsný specifický emisní limit je vypočítán rovnicí (2.4) na straně 15. Dílčí emisní limity sledovaných polutantů vycházejí z tabulky 2.7 na straně 16. Použité palivo pro stabilizaci hoření (ZP) nebo uvádění do provozu tak, jak je definováno provozním řádem zařízení, se neuvažuje do výpočtu směsného limitu [27]. Příslušné hodnoty jsou uvedeny a přepočítány pro 6% obsah kyslíku ve spalinách dle vztahu (4.1) tak, jak jsou uváděny pro velká spalovací zařízení.

Pro stanovení emisního limitu jsou využity hodnoty z BAT-AEL pro spalování odpadu [138] a velká spalovací zařízení [139]. Výsledkem rovnice (2.4) je interval, pro jehož dolní a horní mez jsou použity příslušné emisní meze uvažovaných paliv. Limit je určen pro palivovou směs zadanou energetickými podíly jednotlivých druhů paliv. Hodnoty figurující ve výpočtu se nacházejí v tabulce 4.2. Emisní limit pro NH_3 je stanoven na 3-10 $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$ [139].

Tabulka 4.2: Emisní limity BAT-AEL

| | Podíl LHV (-) | ref O_2 (%) | NO_x ($\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$) | průměr |
|-------------------|------------------|-------------------------|--|--------|
| Hnědé uhlí | 0,5 | 6 | 100-270 | roční |
| Biomasa | 0,2 | 6 | 70-225 | roční |
| TAP | 0,2 | 6 | 75-225 | denní |
| ČK | 0,1 | 6 | 75-225 | denní |
| Směs | - | 6 | 87-248 | - |

Směsné emisní hodnoty v tabulce 4.2 jsou vypočítány z limitů pro denní nebo roční průměr. Z toho důvodu se nejedná o legislativně stanovené limity denní nebo roční, pouze o maximální hodnoty, kterých by mělo být dosahováno. Závazný emisní limit je stanoven v integrovaném povolení k provozu (IPPC).

4.3 Referenční a výchozí hodnoty

Výchozí složení palivového mixu je zadáno a zobrazeno v tabulce 4.3. Směsné hodnoty jsou posléze uváděny pro palivový mix, který je popsán na posledním řádku tabulky.

Tabulka 4.3: Charakteristika palivového mixu

| Charakteristika | Typ paliva | | | | Směs | |
|---|------------|-----------|-----------|-----------|------------|--------|
| | Uhlí | Biomasa | TAP | ČK | | |
| Obsah vody | 28,90 | 50,00 | 15,00 | 8,60 | 30,33 | |
| Obsah inertu (% hm.) | 11,50 | 2,00 | 16,20 | 48,70 | 14,28 | |
| Obsah hořlaviny | 59,60 | 48,00 | 68,80 | 42,70 | 55,38 | |
| Složení hořlaviny (% hm.) | C | 70,81 | 50,42 | 50,00 | 51,99 | 55,38 |
| | H | 5,54 | 6,04 | 7,99 | 7,73 | 6,42 |
| | N | 0,84 | 0,42 | 1,45 | 6,56 | 1,57 |
| | O | 21,48 | 42,92 | 39,53 | 31,38 | 32,30 |
| | S | 1,41 | 0,04 | 1,02 | 2,11 | 1,34 |
| | Cl | 0,01 | 0,01 | 0,84 | 0,07 | 0,07 |
| | F | – | 0,01 | 0,04 | 0,04 | 0,02 |
| Obsah kovů v palivu (% hm.) | Hg | 1,2e-5 | – | 1,0e-4 | 2,2e-4 | 5,1e-5 |
| | Pb | 7,1e-4 | – | 0,04 | 0,03 | 0,011 |
| | Na | – | 0,01 | 0,20 | – | 0,039 |
| | K | – | 0,06 | 0,30 | – | 0,072 |
| | jiné | – | – | – | – | – |
| Výhřevnost paliva LHV (MJ/kg) | 15,98 | 7,79 | 13,71 | 9,18 | 12,13 | |
| Hmotnostní podíl ve směsi (%) | 37,95 | 31,15 | 17,69 | 13,21 | 100 | |
| Podíl na celkové výhřevnosti (%) | 50 | 20 | 20 | 10 | 100 | |

Referenční podmínky pro stanovení emisních hodnot jsou dle vyhlášky č. 415/2012 Sb. stanoveny na 273,15 K a 101,325 kPa. Složení spalin pro dané podmínky je uvedeno v tabulce 4.4.

Tabulka 4.4: Charakteristika spalin při $\alpha = 1,441$

| Charakteristika | Suché spaliny | Vlhké spaliny | |
|--|------------------|---------------|-------|
| Základní složky (% obj.) | O ₂ | 6,500 | 5,538 |
| | CO ₂ | 13,10 | 11,16 |
| | N ₂ | 79,33 | 67,59 |
| | Ar | 0,95 | 0,81 |
| | H ₂ O | – | 14,80 |
| Polutanty (mg/m _N ³) | SO ₂ | 3 212 | 2 737 |
| | HCl | 80,9 | 68,9 |
| | HF | 24,13 | 20,56 |
| Měrná tvorba (m _N ³ /kg) | 4,611 | 5,412 | |
| Množství při 5,538 % O ₂ (m _N ³ /h) | – | 120 000 | |

Koncentrace NO_x ve spalínách je zadána formou dílčích hodnot tvorby oxidů dusíku při spalování 100 % daného paliva v suchém plynu – emisních faktorů. Hodnoty pro hnědé uhlí jsou určeny autorizovaným měřením na kotli K8 a pro biomasu z provozu na obdobném zařízení. Pro TAP a ČK vycházejí z měření při experimentu na ÚPI FSI VUT. Do výpočtu měrné tvorby spalín z palivového mixu vstupují veličiny uvedené v tabulce 4.5.

Tabulka 4.5: Parametry pro výpočet tvorby NO_x

| | Energetický podíl ΔLHV (-) | Hmotnostní podíl G (-) | Tvorba spalín SS (m_N^3/kg) | Emisní faktory Ef ($\text{mg}_{\text{NO}_2}/\text{m}_N^3$) |
|-------------------|---|-----------------------------------|---|--|
| Hnědé uhlí | 0,5 | 0,3795 | 5,841 | 500 |
| Biomasa | 0,2 | 0,3115 | 3,115 | 390 |
| TAP | 0,2 | 0,1769 | 4,961 | 525 |
| ČK | 0,1 | 0,1321 | 3,334 | 800 |

Celkové množství oxidů dusíku ve spalínách při daném palivovém mixu je stanoveno z rovnice (4.4) na $472 \text{ mg}/\text{m}_N^3$. Do rovnice vstupují zadané měrné tvorby spalín pro jednotlivá paliva, které se získají stechiometrickým výpočtem reakcí chemických prvků v palivu a spalovacím vzduchu.

$$c_{\text{NO}_x, \text{in}} = \frac{\sum_{i=1}^m G_i \cdot Ef_i \cdot SS_i}{\sum_{j=1}^n \Delta LHV_j \cdot SS_j} \quad (4.4)$$

Přepočet zadaného stavu spalín a jeho úrovně znečištění vychází z rovnic uvedených v kapitole 4.1. Množství polutantů k odstranění ΔNO_x je stanoveno v (4.5). Požadovaná minimální účinnost redukce η_{denox} je pak určena dle rovnice (4.6).

$$\Delta \text{NO}_x = c_{\text{NO}_x, \text{in}} - Es \quad (4.5)$$

$$\eta_{\text{denox}} = \frac{c_{\text{NO}_x, \text{in}} - Es}{c_{\text{NO}_x, \text{in}}} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Množství vznikajících NO_x je při měření míry znečištění přepočítáváno na hodnotu ekvivalentní NO_2 . To je dáno zejména z důvodu rychlé fotooxidace NO na NO_2 při pobytu v atmosféře [140]. Pro zjištění skutečného množství hlavních oxidů dusíku ve spalínách se postupuje dle rovnic (2.1) a (2.2). Objemový (látkový) poměr množství NO a NO_2 v celkové sumě těchto polutantů je zvolen 95/5 ($0,95 \text{ mol}_{\text{NO}}/\text{mol}_{\text{NO}_2, \text{ekv}}$). Postup přepočtu je zobrazen v rovnicích (4.7) a (4.8).

$$\Delta \text{NO} = 0,95 \Delta \text{NO}_x \quad (4.7)$$

$$\Delta \text{NO}_2 = 0,05 \Delta \text{NO}_x \quad (4.8)$$

Na základě tabulky 4.5 a palivového mixu v tabulce 4.3 je určeno množství oxidů dusíku v suchých spalínách při 6% obsahu O_2 v tabulce 4.6.

Tabulka 4.6: Odstraňované množství NO_x v SS pro 6 % kyslíku

| Výchozí podmínky | | |
|-----------------------------------|---|-----|
| Vstupní koncentrace NO_x | $(\text{mg}_{\text{NO}_2}/\text{m}_{\text{N}}^3)$ | 472 |
| | (ppm) | 230 |
| Horní mez emisního limitu | $(\text{mg}_{\text{NO}_2}/\text{m}_{\text{N}}^3)$ | 248 |
| | (ppm) | 121 |
| Spodní mez emisního limitu | $(\text{mg}_{\text{NO}_2}/\text{m}_{\text{N}}^3)$ | 87 |
| | (ppm) | 42 |
| Množství k odstranění | | |
| Pro horní mez emisního limitu | $(\text{mg}_{\text{NO}_2}/\text{m}_{\text{N}}^3)$ | 225 |
| | (ppm) | 110 |
| Potřebná účinnost denitrifikace | (%) | 48 |
| Pro spodní mez emisního limitu | $(\text{mg}_{\text{NO}_2}/\text{m}_{\text{N}}^3)$ | 386 |
| | (ppm) | 188 |
| Potřebná účinnost denitrifikace | (%) | 82 |

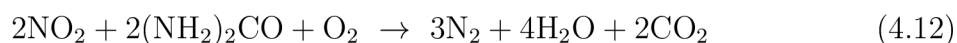
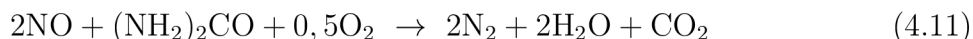
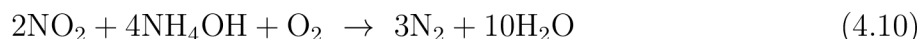
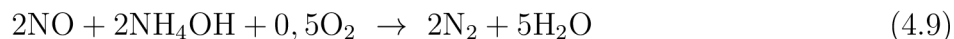
4.4 Návrh SNCR

Výpočet přibližné spotřeby redukčního média pro technologii SNCR vychází ze stechiometrického množství reagentu daným příslušnými chemickými reakcemi. Pro zjednodušení výpočtu je přistoupeno k předpokladu dokonalého promísení média a spalin, úplné dekompozice reagentu a provozu v ideálním teplotním okně. Celkový postup výpočtu je uveden v příloze č. 1, ve které se nachází všechny potřebné hodnoty a mezivýpočty. Zde jsou uvedeny hlavní vztahy s výsledky.

4.4.1 Stechiometrické poměry

Nominální stechiometrický poměr NSR je stěžejní veličinou, která má přímý vliv na spotřebu reagentu, účinnost redukce a velikost čpavkového skluzu. Stanovuje, jaké množství reagentu (ekvivalentu NH_3 , potažmo NH_2) je doručeno do spalovací komory v poměru ku množství NO_x určeného k redukci, viz rovnice (3.10). Zpravidla je vyšší než stechiometrický poměr vycházející z příslušné chemické reakce z důvodů; nedokonalosti chemické konverze, nedostatečného promísení reagentu se spalinami, příliš velké či malé době zdržení reagentu ve spalinách, tvorbě amonných solí, vstříknutí mimo ideální rozsah teplot nebo jiných nepříznivých kinetických a termodynamických podmínek. NSR je voleno na základě zkušeností provozovatele nebo projekční organizace. Se stoupající hodnotou narůstá efektivita procesu, nicméně i čpavkový skluz.

Stechiometrický poměr S_r pro NO a NO_2 udává množství čpavku k jejich odstranění. Vychází z příslušejících chemických reakcí redukce oxidů dusíku s daným redukčním médiem. Pro čpavkovou vodu je reakce zobrazena v (4.9) a (4.10). Pro močovinu $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ v (4.11) a (4.12). S_r pro reagent kvantifikuje množství čpavku, který vznikne dekompozicí reakčního média. Při použití čistého NH_3 nebo roztoku NH_4OH je S_r 1 a při použití močoviny $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ vzniknou v ideálním případě 2 moly čpavku, viz reakce (3.7). Uvažované hodnoty ve výpočtu jsou zobrazeny v tabulce 4.7.



Tabulka 4.7: Hodnoty stechiometrických poměrů pro SNCR

| | | | NH ₄ OH | (NH ₂) ₂ CO |
|--|----------------|---|--------------------|------------------------------------|
| Stechiometrický poměr NH ₃ /NO | Sr_{NO} | (kmol _{NH₃} /kmol _{NO}) | 1 | 0,5 |
| Stechiometrický poměr NH ₃ /NO ₂ | Sr_{NO_2} | (kmol _{NH₃} /kmol _{NO₂}) | 2 | 1 |
| Stechiometrický poměr NH ₃ /reagent | $Sr_{reagent}$ | (kmol _{NH₃} /kmol _{reagent}) | 1 | 2 |
| Přebytek NH ₃ | NSR | (kmol _{NH₃} /kmol _{NH₃}) | 1,1 | 2,8 |

4.4.2 Množství reagentu

Hmotnostní průtok reagentu je specifikován na základě látkové bilance jednotlivých oxidů dusíku a průtoku suchých spalin \dot{V}_{SS} (m_N³/h) s 6% obsahem kyslíku. V rovnici (4.13) je určeno množství, které je nutné odstranit k dosažení meze emisního limitu.

$$\dot{n}_{NOx,in} \left[\frac{\text{kmol}_{NOx}}{\text{h}} \right] = \frac{c_{NOx,in} \dot{V}_{SS}}{10^6 \left[\frac{\text{mg}}{\text{kg}} \right] M_{NO_2}}$$

$$\dot{n}_{\Delta NO} = \frac{0,95 \dot{n}_{NOx,in} \eta_{denox}}{M_{NO}} \quad (4.13)$$

$$\dot{n}_{\Delta NO_2} = \frac{0,05 \dot{n}_{NOx,in} \eta_{denox}}{M_{NO_2}}$$

Pro výsledné množství je poté v rovnici (4.14) určen průtok čpavku, potřebný pro jejich selektivní redukcii.

$$\dot{n}_{NH_3} \left[\frac{\text{kmol}_{NH_3}}{\text{h}} \right] = \dot{n}_{\Delta NO} Sr_{NO} + \dot{n}_{\Delta NO_2} Sr_{NO_2} \quad (4.14)$$

Celková potřeba reagentu (močoviny nebo čpavkové vody) je pak, s přihlédnutím k dostatečnému čpavkovému přebytku NSR , stanovena v rovnici (4.15).

$$\dot{m}_{reagent} \left[\frac{\text{kg}_{reagent}}{\text{h}} \right] = \frac{\dot{n}_{NH_3} NSR M_{reagent}}{Sr_{reagent}} \quad (4.15)$$

Větší než stechiometrické množství čpavku se projeví vyšší účinností selektivní redukcce, nicméně i zvýšením čpavkového skluzu. Množství úniku je vyčísleno v rovnici (4.16)

$$\dot{m}_{NH_3,skluz} \left[\frac{\text{mg}_{NH_3}}{\text{m}_N^3} \right] = \frac{\dot{n}_{NH_3} (NSR - 1) M_{NH_3} Sr_{reagent}}{10^{-6} \left[\frac{\text{kg}}{\text{mg}} \right] \dot{V}_{SS}} \quad (4.16)$$

Při použití roztoku reagentu je hmotnostní průtok stanoven dle rovnice (4.17) a objemový podělením měrnou hmotností (z datasheetů [135, 136]). Výsledky průtoku reagentů (25% čpavková voda a 40% močovina) jsou zobrazeny v tabulce 4.8.

$$\dot{m}_{roztok} \left[\frac{\text{kg}_{roztok}}{\text{h}} \right] = \frac{\dot{m}_{reagent}}{C_{reagent}} \quad (4.17)$$

Tabulka 4.8: Hodnoty průtoku reagentů pro SNCR

| | | | NH ₄ OH | (NH ₂) ₂ CO |
|---|-----------------------|---|--------------------|------------------------------------|
| Objemový průtok spalin | \dot{V}_{SS} | (m _N ³ /h) | 98 832 | |
| Redukované NO _x | ΔNO_x | (kmol _{NO_x} /h) | 0,483 | |
| Spotřeba NH ₃ /NO | $\dot{n}_{NH_3,NO}$ | (kmol _{NH₃} /kmol _{NO}) | 0,459 | 0,229 |
| Spotřeba NH ₃ /NO ₂ | \dot{n}_{NH_3,NO_2} | (kmol _{NH₃} /kmol _{NO₂}) | 0,048 | 0,024 |
| Spotřeba NH ₃ /NO _x | \dot{n}_{NH_3,NO_x} | (kmol _{NH₃} /kmol _{NO_x}) | 0,507 | 0,254 |
| Přebytek čpavku | NSR | (kmol _{NH₃} /kmol _{NH₃}) | 1,1 | 2,8 |
| Celková spotřeba NH ₃ | \dot{n}_{NH_3} | (kmol _{NH₃} /h) | 0,558 | 0,710 |
| Čpavkový skluz | \dot{m}_{skluz} | (mg/m _N ³) | 8,7 | 157,3 |
| Hmotnostní průtok reagentu | $\dot{m}_{reagent}$ | (kg _{reagent} /h) | 19,6 | 42,6 |
| Hmotnostní průtok roztoku | \dot{m}_{roztok} | (kg _{roztok} /h) | 78,2 | 106,6 |
| Hmotnostní průtok vody | \dot{m}_{voda} | (kg _{voda} /h) | 58,7 | 64,0 |

4.4.3 Shrnutí návrhu SNCR

V proběhlém výpočtu spotřeby redukčního média pro SNCR je zásadním krokem volba přebytku čpavku ve vstříkovaném množství média. Pro NH₄OH je zvolen 1,1 z důvodu rychlé a účinné dekompozice roztoku a následné selektivní redukce. Pro (NH₂)₂CO je zvolen 2,8 z důvodu perzistence reagentu v proudu spalin. Uvedené výsledky kalkulují s následujícími zjednodušeními:

1. NO_x je rozděleno na 95 % NO a 5 % NO₂.
2. Množství NH₃ vzniklé z reagentu je zvoleno pro ideální průběh dekompozice.
3. Vstříkování je uvažováno do ideálního rozsahu teplotního okna s maximální mírou promísení a patřičnou dobou zdržení.

Uvedený výpočet je uvažován pro redukcí oxidů dusíku s minimální účinností 52 % (tj. horní mez vypočítaného emisního limitu). Tato hodnota je teoreticky dobře dosažitelná při použití ať už NH₄OH, tak (NH₂)₂CO (viz graf 3.13). Spotřeba čpavkové vody je vyčíslena na 19,6 kg/h, přičemž v 25% roztoku je průtok média 78,2 kg/h. Množství močoviny pro tu samou úroveň redukce činí 42,6 kg/h a ve 40% roztoku 106,6 kg/h. Mimo rozdílné nároky na čerpací práce je pro uvedená redukční média patrný rozdíl ve čpavkovém skluzu. Zatímco pro čpavkovou vodu je limit splněn (8,7 mg/m_N³), u močoviny dochází vlivem vysokého přebytku čpavku k vysokému úniku ve spalinách (157,3 mg/m_N³). Čpavkovému úniku se předchází optimalizací umístění vstříkovačích kopí vůči teplotnímu profilu spalin a použitím adaptivního řízení vstříkování. Odstraňování zbylého amoniaku se provádí například přidáním jedné katalytické vrstvy na konec posledního tahu kotle (slip killer).

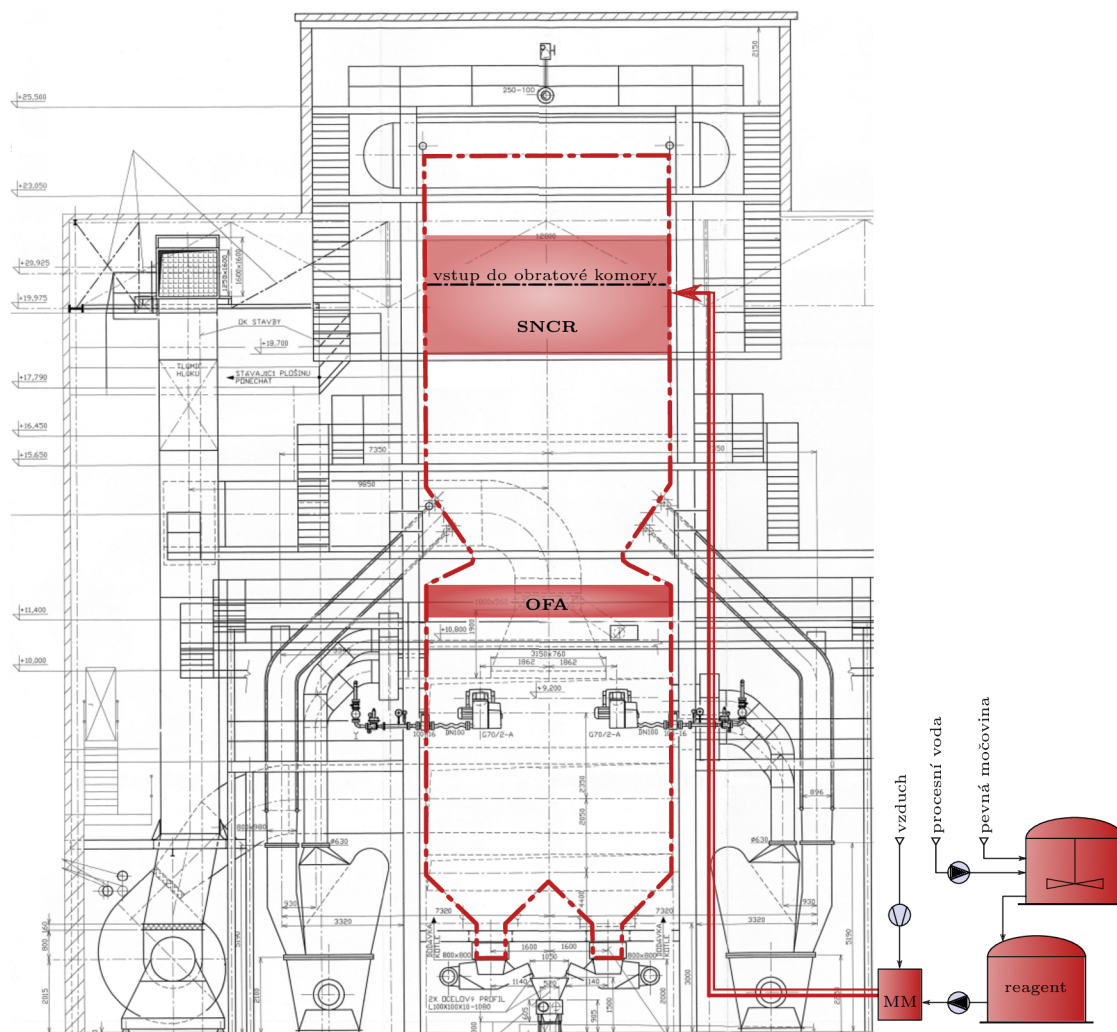
Metoda SNCR se vstříkáváním čpavkové vody se pro daný stupeň redukce jeví jako vhodná z hlediska teoreticky dosažitelných hodnot a nízkých provozních nákladů. Oproti močovíně jsou s ní spojeny vyšší požadavky na investiční náklady, kvůli bezpečnostním požadavkům na zásobování a skladování. Z konstrukčního hlediska musí být brán ohled na teplotní průběh spalin v kotli a jejich dostatečné zdržení v příslušném teplotním pásmu s reagentem. Granulační kotle ve tvaru II jsou charakteristické vysokými teplotami v oblasti šotových přehříváků a dále i za obratovou komoru, kde je umístěn přehřívák konvekční. Vzhledem k nutnosti vstříkovat reagent do prostoru, kde dojde k dobrému promísení se spalinami za patřičných teplot, je reakční prostor často uvažován na konec 1. tahu (oblast šotových přehříváků). V případech kdy jsou ve spalovací komoře velmi

vysoké teploty, je vstřikování čpavkové vody neúčinné, protože se okamžitě odpařuje zatímco močovina vydrží déle. V případě vstřikování do oblastí s výměnkovými svazky může docházet k nedokonalému promísení, dekompozici a následnému pittingu. Nedokonalé smísení vede k nárůstu čpavkového skluzu a příliš velká teplota vede k dodatečné tvorbě NO_x . Pro vstřikování do 1. tahu, kde jsou příliš vysoké teploty, je vhodné uvažovat s lokálním chlazením spalín. To s sebou nese snížení termické účinnosti, nárůst provozních nákladů a potenciální provoz zařízení mimo konstrukční parametry.

4.4.4 Odhad provozních a investičních nákladů na SNCR

Pro odhad provozních nákladů SNCR je vycházeno z 8 000 provozních hodin za rok při nominálním výkonu, pro který je určena spotřeba reagentu v kapitole 4.4.2. Pro atomizaci je použit stlačený vzduch, přičemž atomizace probíhá v hrotu vstřikovacího kopí.

Na obrázku 4.2 je zobrazena dispozice kotle a pásmo umístění současného primárního opatření – dýzy OFA. V dispozici je naznačena oblast vstřikování SNCR při uvažování vhodného teplotního okna na konci 1. tahu.



Obrázek 4.2: Boční náhled na dispozici kotle s ideovým zobrazením SNCR

Tlak v potrubí je odhadnut na základě známého tlaku roztoku reagentu ve vstřikovacím kopí (parametry jsou v tabulce 4.9) a hydrostatického tlaku v potrubí – pro elevaci zhruba 20 m močoviny to je 2,2 bar(g) – na zhruba 5-6 bar(g). Tlakové ztráty

dané prouděním média, místními odpory a regulační aparaturou nejsou kvantifikovány. Především odhad slouží k orientační hodnotě, která je směrodatná pro volbu tlakového rozsahu čerpadla roztoku reagentu. Vzhledem k faktu, že průtok není po celou dobu provozu konstantní, je zvoleno odstředivé, vícestupňové čerpadlo s frekvenčním měničem. Výroba roztoku močoviny je zde realizována smícháním pevných močovinných tablet a vody v míchací stanici, ze které je roztok čerpán do uskladňovací nádrže. Ze skladovací nádoby je reagent distribuován exportním čerpadlem s parametry v tabulce 4.10. Při čerpání reagentu je třeba zohlednit chemickou odolnost čerpadla vůči jeho zásadité povaze. Pro zásobování demivodou je uvažováno identické čerpadlo.

Tabulka 4.9: Popis vstřikovacího kopí firmy Lechler [141]

| | | průtok | | tlak (bar) | |
|--------------------------|----------------------------------|--------|-----|------------|-----|
| | | min | max | min | max |
| reagent | (l/min) | 0,83 | 3,4 | 1,5 | 3 |
| atomizační vzduch | (m _N ³ /h) | 30 | 35 | 1,8 | 3,1 |

Na základě specifikace trysek je zvolena i kompresorová stanice, která stlačuje vzduch určený ke smísení s médiem v ústí trysky. Spotřeba tlakového vzduchu je závislá na požadované účinnosti atomizace. Dle specifikace trysek v tabulce 4.9 a indikativní nabídky firmy MEGTEC TurboSonic Inc. je zvolena na 30 m_N³/h na tlakové úrovni 5 bar(g). Součástí kompresorové stanice musí být regulační ventil s tlakovým ventilem, kvůli variabilitě provozu. Pro dané parametry je zvolen kompresor se specifikacemi v tabulce 4.10.

Tabulka 4.10: Použité aparáty

| | Kompresor | Čerpadlo |
|---------------|------------------------|--------------------------|
| | třída ORL 37 AX1 [142] | třída MXV 25 – 208 [143] |
| Výtlak | 8 bar | 85 m |
| Průtok | 335 m ³ /h | 1 m ³ /h |
| Příkon | 37 kW | 1,5 kW |

Odhad provozních výdajů spočívá v určení roční ceny za dodanou demivodu, reagent a elektřinu za provoz 2 čerpadel (voda, roztok) + kompresorové stanice. Cena demineralizované vody je uvažována identická s cenou v Teplárně Olomouc [144] a závisí na možnostech daného provozu – přítomnost chemické úpravy vod, čistota procesní vody nebo blízkost k distributorovi filtrované vody. Cena reagentu je závislá na kontraktu každého provozovatele. Vybrané ceny se různí – od 3 700 [145], 4 700 [146], 6 000 [147] do 8 300 Kč/t [148] za močovinu. Náklady na močovinu jsou zvoleny na 6 000 Kč/t. Cena čpavkové vody se pohybuje v širokém rozmezí obdobně jako močovina. Zvolena je identická jako v Teplárně Olomouc pro rok 2018 [144]. Cena elektřiny je průměrná hodnota na burze v 1. kvartálu roku 2020 [149]. Provozní výdaje shrnuje tabulka 4.11. Ve skutečnosti by měli být zohledněny další parametry, například zvýšení spotřeby paliva vlivem chlazení spalin (při dodržení stávajících parametrů páry).

Močovinu lze dodávat granulovanou, která je v míchací stanici mísená s vodou. Vzniklý roztok se buď přímo vstřikuje do ohniště, nebo se před vstřikovací kopí zařazuje hydrolyzní jednotka, ve které je močovina ohřata natolik, aby spotřeba tepla v ohništi byla nevýrazná. Vzhledem ke standardnímu, pevnému skupenství močoviny je třeba dodat latentní teplo

na dvě fázové změny a reakční teplo potřebné k disociaci NH_3 – endotermický proces. Samotné redukční reakce NO_x (3.3) ve spalovací komoře jsou exotermické, nicméně vzhledem k jejich malým koncentracím není tento příspěvek uvažován jako významný.

Tabulka 4.11: Provozní výdaje SNCR

| Ceny médií | | |
|------------------------|-----------------|--|
| Cena elektřiny | (Kč/MWh) | 1 119 |
| Cena čpavkové vody | (Kč/t) | 3 426 |
| Cena demivody | (Kč/t) | 22 |
| Cena močoviny | (Kč/t) | 6 000 |
| Provozní výdaje | | |
| Provoz čerpadla | (Kč/rok) | 26 849 |
| Provoz kompresoru | (Kč/rok) | 331 135 |
| | | DeNO_x NO_xOUT |
| Spotřeba demivody | (Kč/rok) | 10 323 11 257 |
| Spotřeba čpavkové vody | (Kč/rok) | 535 841 0 |
| Spotřeba močoviny | (Kč/rok) | 0 2 046 695 |
| Celkem | (Kč/rok) | 904 147 2 415 936 |

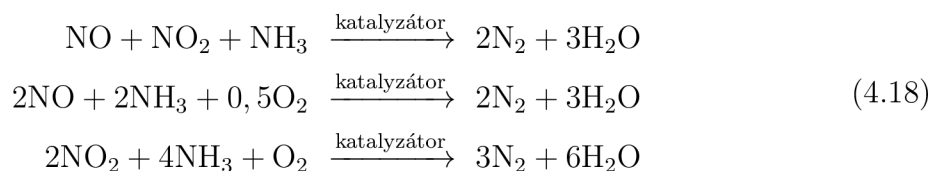
Odhad investičních nákladů se opírá o nabídku české projekční organizace. V ní je určena celková cena za dodávku technologií, a za dodávku *na klíč*. Rozpis položek, které by investiční náklady měly pokrýt se nachází v tabulce 4.12. Položky zde uvedené se v předinvestiční fázi rozdělují procentuálně a samotný položkový rozpočet je vytvářen až při dokumentaci ve stádiu detail design. Například vstřikování předběžně uvažuje s 2 hladinami a celkem 10 vstřikovacími kopími. Vzhledem k ceně zhruba 2 500 €/ks (součást zadání DP) lze počítat s přibližně 680 000 Kč. Přibližná cena za kopí v nabídce firmy Durr Megtec, činí 4 500 USD/ks, to by znamenalo investici zhruba 870 000 Kč.

Tabulka 4.12: Investiční náklady SNCR

| | |
|--|----------------------|
| Zásobní nádrže – reagent, demivoda (včetně napouštěcího příslušenství) (+ případná sestava pro dekompozici močovinových tablet) | |
| Potrubní trasy reagentu a procesní vody + armatury | |
| Hlavní a rezervní <i>exportní</i> čerpadlo roztoku reagentu | |
| MM modul (směšovač a řídicí systém) | |
| Měřicí a regulační prvky po celé potrubní trase | |
| Kompresorová stanice s vedením tlakového vzduchu | |
| Vstřikovací kopí | |
| Kontinuální měřicí a vyhodnocovací systém - NH_3 , NO_x , teplotní pole | |
| Projekční práce (průvodně technická a realizační dokumentace) | |
| | 19 000 000 Kč |
| Inženýring (výběr dodavatelů, technický dozor) | |
| Pomocné ocelové konstrukce | |
| Úprava stávajícího zařízení | |
| Strojní montáž | |
| Elektro montáž | |
| | 6 000 000 Kč |

4.5 Návrh SCR

Výpočet SCR je proveden pro dolní mezní hodnotu emisního limitu NO_x , neboť u něho je minimální požadovaná účinnost redukce 82 % a variantu *tail end*. Celkový postup výpočtu obsahuje příloha č. 1, ve které se nachází všechny potřebné hodnoty a mezivýpočty. Zde jsou uvedeny hlavní vztahy s výsledky. Reakční chemismus (4.18) vychází z chemických rovnic jako SNCR (3.3), přičemž teplotní pole je posunuto výrazně níže, z důvodu přítomnosti katalyzátoru.



4.5.1 Množství reagentu

Princip výpočtu množství reagentu je identický s výpočtem pro SNCR. Jako redukční médium je zvolena 25% čpavková voda. Do 25 % obj. je nehořlavá [90] a oproti močovinně spotřebuje menší množství dodané energie k dekompozici. Kvůli okamžitému procesu rozkladu v NH_3 a H_2O nedochází k zanášení aktivní vrstvy. Přítomnost katalyzátoru zajišťuje vysokou účinnost redukce (vysokou míru selektivity), tudíž lze použít nízké *NSR* 1,02. S nízkým přebytkem NH_3 pak souvisí nízký čpavkový skluz. Hmotnostní průtok redukčního média je určen v rovnici (4.15). Vypočítané hodnoty shrnuje tabulka 4.13.

Tabulka 4.13: Hodnoty průtoku reagentu pro SCR

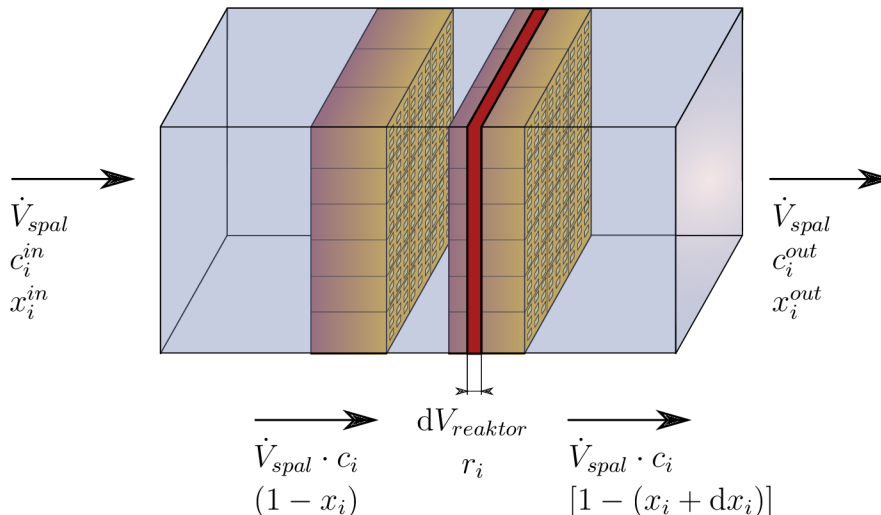
| | | | <u>NH_4OH</u> |
|------------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| Objemový průtok spalin | \dot{V}_{SS} | ($\text{m}_\text{N}^3/\text{h}$) | 98 832 |
| Redukované NO_x | ΔNO_x | ($\text{kmol}_{\text{NO}_x}/\text{h}$) | 0,829 |
| Spotřeba NH_3/NO | $\dot{n}_{\text{NH}_3,\text{NO}}$ | ($\text{kmol}_{\text{NH}_3}/\text{kmol}_{\text{NO}}$) | 0,787 |
| Spotřeba NH_3/NO_2 | $\dot{n}_{\text{NH}_3,\text{NO}_2}$ | ($\text{kmol}_{\text{NH}_3}/\text{kmol}_{\text{NO}_2}$) | 0,083 |
| Spotřeba NH_3/NO_x | $\dot{n}_{\text{NH}_3,\text{NO}_x}$ | ($\text{kmol}_{\text{NH}_3}/\text{kmol}_{\text{NO}_x}$) | 0,870 |
| Přebytek čpavku | <i>NSR</i> | ($\text{kmol}_{\text{NH}_3}/\text{kmol}_{\text{NH}_3}$) | 1,02 |
| Celková spotřeba NH_3 | \dot{n}_{NH_3} | ($\text{kmol}_{\text{NH}_3}/\text{h}$) | 0,888 |
| Čpavkový skluz | \dot{m}_{skluz} | ($\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$) | 3,0 |
| Hmotnostní průtok reagentu | \dot{m}_{reagent} | ($\text{kg}_{\text{reagent}}/\text{h}$) | 31,1 |
| Hmotnostní průtok roztoku | \dot{m}_{roztok} | ($\text{kg}_{\text{roztok}}/\text{h}$) | 124,4 |
| Hmotnostní průtok vody | \dot{m}_{voda} | ($\text{kg}_{\text{voda}}/\text{h}$) | 93,3 |

4.5.2 Katalyzátor

Jako katalyzátor je zvolen extrudovaný monoblok s aktivní vrstvou majoritně z TiO_2 , WO_3 a V_2O_5 s obchodním označením O4-85 firmy BASF [150]. Použití daného typu je preferované v teplotním rozmezí 260-425 °C [151]. Pro výpočet potřebného množství katalytických bloků, jejichž geometrie je upřesněna výrobcem, se vychází z rovnice pro průtočný trubkový reaktor s pístovým tokem (Plug Flow Reactor – PFR), nebo z doporučené prostorové rychlosti. Rovnice pro PFR je bilanční rovnicí (4.19) pro elementární část spalin procházející reaktorem.

$$\text{VSTUP} + \text{ZDROJ} - \text{VÝSTUP} = \text{AKUMULACE} \quad (4.19)$$

Průchod sledovaného množství látky (látkové koncentrace c) systémem je vizualizován v obrázku 4.3. Matematické vyjádření je pak ve vztahu (4.20), přičemž pro bilanční rovnici reaktoru je charakteristickou veličinou reakční rychlost kýžené reakce r (kmol/m³/hod) a stupeň reakce x (-). Čím vyšších nabývají hodnot, tím rychleji se dosahuje rovnovážného stavu v systému a reaktor tak nabývá menších rozměrů.



Obrázek 4.3: Vizualizace průtoku reaktorem

$$\begin{aligned} \text{VSTUP} & & - \text{ÚBYTEK} & & = \text{VÝSTUP} \\ \dot{V}_{spal} c_i^{in} (1 - x_i) & & - r_i dV_{reaktor} dt & & = \dot{V}_{spal} c_i^{out} [1 - (x_i + dx_i)] dt \end{aligned} \quad (4.20)$$

Po algebraických úpravách (4.20) při uvažování $dt = 1$ s, vzejde v platnost vztah (4.21).

$$\frac{r_i}{c_i} = \frac{\dot{V}_{spal} dx_i}{dV_{katalyzator}} \Rightarrow \frac{r_i}{c_i} = \frac{dx_i}{d\left(\frac{V_{katalyzator}}{\dot{V}_{spal}}\right)} \quad (4.21)$$

Z rovnice (4.21) lze vycházet, jestliže jsou známy charakteristické vlastnosti katalyzátoru jako je reakční rychlost a stupeň konverze. Reakční rychlost shrnuje teplotní, koncentrační a kinetické podmínky probíhající heterogenní katalýzy. Pro její správné vyčíslení je zapotřebí znát charakteristické hodnoty reakce pro daný typ katalyzátoru – počáteční aktivita, operační teplotu, tlak, aktivační energii potřebnou k nastartování chemické reakce a stupeň konverze charakteristický pro daný typ aktivní vrstvy. Tyto parametry jsou předmětem know-how projekčních firem a licensorem technologie. Pro ideální návrh je vhodné zvolený typ katalyzátoru podrobit experimentu při zachování podobnostních kritérií s reálným zařízením a na základě těchto dat množství katalyzátoru navrhnout. Při standardním návrhu SCR reaktoru jsou provozní podmínky zaslány výrobcí katalyzátoru, který ho na jejich základě upraví a zašle nabídku s konečnými rozměrovými hodnotami.

Podíl $V_{katalyzator}/\dot{V}_{spal}$ ve vztahu (4.21) je dobou zdržení spalin v reaktoru (s), přičemž převrácená hodnota se nazývá prostorový čas (m³_{spaliny}/m³_{katalyzator}/s). To je tzv. časovou souřadnicí, která daný reaktor charakterizuje. Za předpokladu stejného katalyzátoru a podobných provozních podmínek jí lze použít na předběžný návrh nového zařízení. Pro následující výpočet je vycházeno z prostorové rychlosti 3 018 h⁻¹. Ta je součástí obdobné nabídky firmy BASF [151], příloze č. 2. Ideální množství katalyzátoru je pak vyčísleno z rovnice (4.22).

$$v_s = \frac{\dot{V}_{VS,NFP}}{V_{katalyzator}} \rightarrow V_{katalyzator} = \frac{\dot{V}_{VS,NFP}}{v_s} \quad (4.22)$$

Pro variantu technologie *tail end* je vybrán katalyzátor s geometrickými charakteristikami v tabulce 4.14 [150].

Tabulka 4.14: Charakteristiky vybrané řady katalyzátoru O4-85

| | | | |
|---------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------|
| Specifická plocha | S_{merny} | (m ² /m ³) | 899 |
| Měrná hmotnost | $\rho_{katalyzator}$ | (kg/m ³) | 473 |
| Rozměry elementu | $a_{element}$ | (m) | 0,15×0,15 |
| Počet kanálků | $n_{kanalky}$ | (ks) | 40×40 |
| Délka hrany kanálku | $a_{kanalek}$ | (mm) | 3,16 |

Na základě známých geometrických charakteristik a potřebného minimálního objemu katalyzátoru je stanoven počet extrudovaných elementů, které se vkládají do bloků. Tyto bloky se poté skládají do pater. Pro dosažení potřebné minimální aktivní plochy je zvolen počet elementů, bloků a pater. Po zvolení těchto počtů je přepočítán objem skutečně vloženého katalyzátoru a z něho poté stanoveny rychlostní charakteristiky proudu spalin v reaktoru. Shrnutí výpočtů je v tabulce 4.15.

Tabulka 4.15: Objem katalyzátoru a jeho rozměry

| Veličina | | Hodnota | | Info |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------|-----------|---------|
| Prostorová rychlost | $v_{s,id}$ | (1/h) | 3 018 | [151] |
| Objem katalyzátoru | $V_{katalyzator,id}$ | (m ³) | 39,76 | (4.22) |
| Počet elementů v bloku | $n_{element}$ | (ks) | 5×5 | zvoleno |
| Počet bloků v patře | n_{blok} | (ks) | 5×5 | zvoleno |
| Počet pater | n_{patro} | (ks) | 3 | zvoleno |
| Výška elementů | $l_{element}$ | (m) | 1 | zvoleno |
| Hmotnost katalyzátoru | $m_{katalyzator}$ | (kg) | 19 955 | |
| Šířka patra | a_{patro} | (m) | 3,75×3,75 | |
| Mezera mezi patry | s_{mezera} | (m) | 0,6 | zvoleno |
| Výška reakčního prostoru | l_{SCR} | (m) | 4,8 | |
| Obsah průřezu patra | S_{patro} | (m ²) | 14,1 | |
| Povrch aktivní plochy v kanálcích | $S_{kanalky}$ | (m ²) | 37 920 | |
| Objem katalyzátoru v reaktoru | $V_{katalyzator,real}$ | (m ³) | 42,2 | |
| Prostorová rychlost | $v_{s,real}$ | (1/h) | 2 844 | |
| Zdánlivá rychlost reaktoru | $v_{zdanлива}$ | (m/s) | 2,4 | (4.23) |
| Rychlost v kanálcích | $v_{kanalky}$ | (m/s) | 3,3 | (4.24) |
| Plošná rychlost | v_{plosna} | (m/s) | 3,2 | (4.25) |
| Doba zdržení | τ | (s) | 1,3 | (4.26) |

Celkový objem katalytické výplně při zvolení rozměrů reaktoru vychází o 5,8 % větší než objem ideální. To je v dobré shodě s požadovanou minimální účinností a zohlednění stárnutí katalyzátoru. Do konečných rozměrů bloků a pater nejsou započítány rozměry nosných konstrukcí a výztuže bloků. Ty mohou tvořit až 15% [47] přídavek k celkovému rozměru. Zdánlivá rychlost spalin v reaktoru (*linear velocity*) je stanovena ve vztahu (4.23). Posléze je vyčíslena ideální rychlost spalin v kanálcích dle (4.24). Plošná rychlost

spalin (*area velocity*) vůči aktivní ploše v kanálcích vychází z rovnice (4.25). Nakonec doba zadržetí elementu spalin v katalytickém objemu vychází z (4.26).

$$v_{zdanliva} = \frac{V_{katalyzator,real} v_{s,real}}{S_{patro}} \quad (4.23)$$

$$v_{kanalky} = \frac{\dot{V}_{VS,NFP}}{a_{kanalek}^2 n_{kanalek} n_{element} n_{blok}} \quad (4.24)$$

$$v_{plosna} = \frac{\dot{V}_{VS,NFP}}{S_{kanalky}} \quad (4.25)$$

$$\tau = \frac{V_{katalyzator,real}}{\dot{V}_{spal}} \quad (4.26)$$

4.5.3 Ohřev spalin

Kvůli pracovní teplotě na katalyzátoru zhruba 350 °C je potřeba vstupující proud spalin do SCR reaktoru ohřát. Toho může být docíleno několika způsoby. Zařazením výměníku pára-spaliny před AIG, nebo hořáku na zemní plyn do spalinovodu. Aby se ušetřilo maximum dodaného tepla, může být na výstup z reaktoru zařazen rotační regenerační výměník, který vystupující spaliny ochladí na požadovanou teplotu v komíně (varianta *tail end* je často zařazena jako poslední stupeň systému čištění spalin) a vstupující předejde. Příhřev pomocí dodatečného spalování zemního plynu je efektivní, nicméně je s ním spojen dodatečný vznik NO_x, ostatních polutantů a navýšení objemu spalin. Varianta s výměníkem pára-spaliny neovlivňuje jejich složení, nicméně podstatně navyšuje investiční a provozní náklady. Regenerační výměník je efektivním způsobem k ušetření provozních nákladů na ohřev spalin, avšak jeho princip činnosti nezaručuje dokonalé oddělení chladného (vstupního) a horkého (výstupního) proudu. Vlivem netěsností může docházet k nasávání falešného vzduchu a kvůli možnému únosu spalin z chladného konce na horký může být kontaminován již vyčištěný proud spalin.

Vstupující spaliny do reaktoru jsou o teplotě 80 °C. Ta je dána předchozím mokřým odsířením. Pro výpočet tepelného výkonu, který je potřeba do procesu přivést, je použita entalpická bilance (4.30). Entalpie spalin je vyjádřena pomocí mocninného rozvoje (příslušné koeficienty jsou v tabulce 4.16) měrné tepelné kapacity příslušných složek v ohřivaném plynu, s referenční teplotou 0 °C. Uvedené hodnoty jsou platné v rozsahu 0-1000 °C [152].

Tabulka 4.16: Koeficienty mocninného rozvoje tepelné kapacity [152]

| | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> |
|-----------------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------|
| | J/mol/K | J/mol/K ² | J/mol/K ³ | J/mol/K ⁴ | J/mol·K |
| O₂ | 24,34 | 1,66E-02 | -7,45E-06 | 1,25E-09 | 6,78E+04 |
| CO₂ | 31,96 | 3,57E-02 | -1,53E-05 | 2,31E-09 | -3,76E+05 |
| N₂ | 23,64 | 1,25E-02 | -4,14E-06 | 4,80E-10 | 1,72E+05 |
| Ar | 20,81 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| H₂O | 25,37 | 1,93E-02 | -3,80E-06 | 1,75E-10 | 2,54E+05 |

Entalpie i (kJ/m³) pro ideální plyn vztažená k referenční teplotě bez změny skupenství a při stejném tlaku je vypočítána ze vztahu (4.27). Do uvedené rovnice vstupuje mocninný rozvoj měrné tepelné kapacity c_p (J/mol). Výsledný vztah je uveden v rovnici (4.28). Entalpii plynné (ideální) směsi čítající m složek je stanovena směřovacími pravidly na základě známých látkových/objemových dílčích koncentrací, viz vztah (4.29).

$$\Delta i = \int_{T_{ref}}^T c_p dT \quad \wedge \quad c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \quad (4.27)$$

$$\Delta i = A(T - T_{ref}) + B \left(\frac{T^2 - T_{ref}^2}{2} \right) + C \left(\frac{T^3 - T_{ref}^3}{3} \right) + D \left(\frac{T^4 - T_{ref}^4}{4} \right) - E \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (4.28)$$

$$i_{spaliny} = \sum_{j=1}^m \Delta i_j y_j \quad (4.29)$$

$$\dot{Q}_{SCR} = \dot{V}_{S,SCR} (i_{SCR,in} - i_{reaktor,in}) \quad (4.30)$$

Stanovení vstupní a výstupní entalpie spalin vychází z předcházejících rovnic a jejich složení v tabulce 4.4. Do výpočtu nejsou zahrnuty kovy, NO_x a jiné polutanty jichž je stopové množství. Složky, se kterými je uvažováno, tvoří přes 99 % objemu spalin. Výsledné hodnoty jsou zobrazeny v tabulce 4.17.

Tabulka 4.17: Ohřev spalin na provozní teplotu SCR

| Veličina | Hodnota |
|-----------------------------|---|
| Referenční teplota entalpie | T_{ref} (°C) 0 |
| Vstupní teplota spalin | $T_{reaktor,in}$ (°C) 80 |
| Pracovní teplota reaktoru | $T_{SCR,in}$ (°C) 350 |
| Průtok spalin | \dot{V}_{VS} (m ³) 120 000 |
| Molární objem | V_m (m ³ /kmol) 22,414 |
| Entalpie na vstupu | $i_{reaktor,in}$ (kJ/m ³) 108,6 |
| Entalpie na výstupu | $i_{SCR,in}$ (kJ/m ³) 492,5 |
| Spotřeba tepla | \dot{Q}_{SCR} (MW) 12,8 |

Celkové teplo k ohřevu spalin na požadovanou teplotu činí 12,8 MW. Ohřev lze realizovat zemním plynem (ZP), jehož spotřeba je při LHV 33,5 MJ/m³ stanovena na 206 m³/h. Vzhledem k velké spotřebě ZP je vhodné využít k ohřevu rekuperační výměník (například deskový výměník pára-spaliny) a posléze minimalizovat spotřebu pracovního média výměníkem regeneračním. Míra regenerace vychází z účinnosti výměníku a minimální výstupní teploty vyčištěných spalin. Konečná teplota horkých spalin musí být větší, než teplota rosného bodu H₂O a SO₃. K této teplotě se ještě přidává bezpečnostní rezerva, aby se předešlo kondenzaci par ve spalinovodu při proměnlivých provozních podmínkách. Určení regeneračního výměníku vede k iteračnímu výpočtu, do kterého vstupuje entalpie vstupních spalin, entalpie výstupních spalin, objemový průtok spalin před dohřevem, objemový průtok spalin z plynového hořáku a dodržování rozměrových omezení dané výrobcem výměníku.

4.5.4 Shrnutí návrhu SCR

Pro retrofit zařízení se jako vhodné uspořádání jeví *high dust*. V případě provedení samostatného reaktoru na vyústění 2. tahu kotle je instalace takové konstrukce v daném případě velkým zásahem do stávající technologie (aby se předešlo výraznému prodražení, v okolí kotle musí být dostatek místa k umístění reaktoru, nebo prodloužení 2. tahu). Zároveň je investičně náročnější z důvodu zásahu do tlakového celku, nutné odstávky po dobu instalace nového zařízení a jeho přípravných prací. Zásadním faktorem je teplota spalin za ekonomizérem v 2. tahu kotle, která je v tomto případě nedostačující. Při použití dané varianty by se muselo EKO buď rozdělit, nebo snížit účinnost kotle zabudováním jeho obtoku. Varianta *low dust* by byla vhodná v případě, ve kterém se spalují paliva s nízkou sirtatostí a nedocházelo by tak k časté deaktivaci katalyzátoru. Zároveň by musela být navýšena teplota za ESP a tím pádem zvětšena jeho velikost. Pro danou technologii je zvoleno bezprašné uspořádání *tail end*, zejména z důvodu vysoké životnosti katalyzátoru a jeho účinnosti. Tato varianta je charakteristická nutnou přítomností ohřevu spalin na pracovní teplotu katalyzátoru, a proto má z možných tří variant SCR nejvyšší investiční náklady. Regeneraci katalyzátoru pak lze uskutečnit pravidelným zvyšováním teploty spalin nad provozní teplotu reaktoru – v ZEVO Malešice probíhala regenerace (bez rekuperačního výměníku) přibližně jednou za 30 dní, navýšením teploty nad 300 °C, po dobu 8 hodin.

Návrh spotřeby redukčního média je obdobný jako u varianty SNCR, přičemž v tomto případě je zvoleno vstřikování 25% čpavkové vody s přebytkem čpavku 1,02. Spotřeba reagentu je vyčíslena na 31,1 kg/h a celkového roztoku na 124,4 kg/h. Pro pracovní teplotu 350 °C je zvolen katalyzátor O4-85 s celkovým objemem 42,2 m³. Výpočet objemu katalyzátoru je proveden pro doporučenou prostorovou rychlost spalin v reaktoru zhruba 3 018 h¹ [151]. Pro vypočítaný objem katalyzátoru a zvolené rozměry činí prostorová rychlost 2 844 h¹, s dobou zdržení spalin 1,3 s. Spotřeba tepla při ohřevu spalin z 80 na 350 °C je stanovena na 12,8 MW.

4.5.5 Odhad provozních a investičních nákladů na SCR

Provozní náklady SCR jsou určeny identicky jako u SNCR, pro fond pracovní doby 8 000 hodin/rok. Hlavními aspekty jsou: provoz čerpadla roztoku reagentu a vody, kompresoru a výdaje za spotřebu médií. Provozní náklady by měly také zohlednit tlakovou ztrátu reaktoru a potřebné navýšení výkonu spalínového ventilátoru, změnu účinnosti zařízení kvůli hrozícímu vyššímu chemickému nedopalu a ovlivnění popílku vzhledem k jeho využití jako VEP. Nadále to jsou výdaje spojené s ohřevem reagentu (často používaná redukční média, čpavek nebo čpavková voda se mnohdy vstřikují v plynné formě, aby se spotřeba tepla na rozklad reagentu neprojevila zvýšenou spotřebou paliva) a s výměnou/regenerací katalyzátoru (spotřebou procesní páry a stlačeného vzduchu). Pro výdaje spojené s katalyzátorem se určuje tzv. *catalyst management*, ve kterém je zohledněna jeho deaktivace projevující se snižováním účinnosti denoxu a nárůstem čpavkového skluzu. Tyto faktory jsou sledovány vůči emisním limitům a s ohledem na minimální investice je navržena postupná výměna jednotlivých pater katalyzátoru. Parametry vstřikování, cen energií a aparátů (pro jejich širokou výkonovou variabilitu) jsou zvoleny identické s výpočtem pro SNCR (tabulky 4.9 a 4.11). Za reagent je zvolena čpavková voda (u SCR se často využívá například proto, že méně zanáší trysky AIG). Shrnutí je uvedeno v tabulce 4.18. V případě 100% ohřevu spalin (12,8 MW) zemním plynem jsou provozní výdaje navýšeny o 68 mil. Kč ročně. Cena ZP je zvolena 672,49 Kč/MWh [153]. V daném případě je vhodné instalovat jiný druh ohřevu a maximalizovat tepelnou regeneraci.

Tabulka 4.18: Odhad provozních výdajů SCR

| Ceny médií | | |
|--------------------|----------|-----------|
| Cena čpavkové vody | (Kč/t) | 3 426 |
| Cena demivody | (Kč/t) | 22 |
| Cena elektřiny | (Kč/MWh) | 1 118,70 |
| Cena zemního plynu | (Kč/MWh) | 672,49 |
| Provozní výdaje | | |
| Provoz čerpadel | (Kč/rok) | 26 849 |
| Provoz kompresoru | (Kč/rok) | 331 135 |
| Spotřeba čpavku | (Kč/rok) | 825 674 |
| Spotřeba demivody | (Kč/rok) | 16 426 |
| Celkem | (Kč/rok) | 1 227 084 |

Odhad investičních nákladů se opírá o nabídku české projekční organizace. Cena za dodávku technologie *na klíč* je zhruba 32 mil. Kč. Podstatným faktorem jsou prostorové možnosti stávajícího zařízení. V případě varianty *high dust* se dosahuje vysoké účinnosti, avšak je to doprovázeno vysokou cenou za úpravu zařízení a nižší životností katalyzátoru. V případě uvažované varianty *tail end* se pořizuje drahý katalyzátor, nicméně s vysokou životností. Nevýhodou daného uspořádání je navýšení investičních nákladů o regenerační výměník a dohřev spalin na provozní teplotu katalyzátoru. Cena za 1 m³ katalyzátoru O4-85 firmy BASF činí zhruba 7 000 € (cena je součástí zadání DP) – s určeným objemem 42,2 m³ to činí zhruba 8 mil. Kč.

Tabulka 4.19: Investiční náklady SCR

| | |
|--|----------------------|
| Zásobní nádrže – reagent, demivoda (včetně napouštěcího příslušenství) | |
| Potrubní trasy reagentu a procesní vody + armatury | |
| Hlavní a rezervní <i>exportní</i> čerpadlo roztoku reagentu | |
| MM modul (směšovač a řídicí systém) | |
| Měřicí a regulační prvky po celé potrubní trase | |
| Kompresorová stanice s vedením tlakového vzduchu | |
| Kontinuální měřicí a vyhodnocovací systém – NH ₃ , NO _x , teplotní pole | |
| Ocelové konstrukce (reaktor včetně katalytických loží) | |
| Dohřev spalin (plynový ohřev, nebo regenerační × deskový výměník – není zahrnuto v ceně) | |
| Vstřikovací mříž (AIG) | |
| Statické směšovače | |
| Ofukovače katalyzátoru (<i>steam soot blowers</i> , nebo <i>sonic horns</i>) | |
| Katalyzátor | |
| Projekční práce (průvodně technická a realizační dokumentace) | |
| | 23 000 000 Kč |
| Inženýring (výběr dodavatelů, technický dozor) | |
| Pomocné ocelové konstrukce | |
| Úprava stávajícího zařízení (+ případné rozdělení ekonomizéru v režimu <i>high dust</i> – není zahrnuto v ceně) | |
| Strojní montáž, montáž elektro | |
| | 9 000 000 Kč |

Závěr

Na začátku této diplomové práce jsou popsány mechanismy vzniku NO_x – oxidů dusíku. To je suma NO a NO_2 , přičemž většinu tvoří NO . Vyjadřují se jako ekvivalent NO_2 , zejména z důvodu atmosférické oxidace NO na NO_2 . Obecně vznikají nedokonalým spalováním a oxidací dusíku přítomného v procesu. Z hlediska jejich tvorby jsou rozděleny na promptní, palivové a termické.

Legislativně je vypouštění oxidů dusíku regulováno harmonizací Evropské směrnice 2010/75/EU do Zákona o ochraně ovzduší 201/2012, který je prováděn Vyhláškou o přípustné úrovni znečišťování 415/2012. Emisní limity pro zařízení nad 50 MW a většinu paliv převážně nejsou větší než $200 \text{ mg}_{\text{NO}_2}/\text{m}_N^3$ v suchém plynu s 6% obsahem kyslíku.

Spolehlivými způsoby k odstranění NO_x jsou selektivní katalytická (SCR) a nekatalytická (SNCR) redukce. SNCR charakterizuje vstřikování močoviny $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ nebo čpavkové vody NH_4OH do prostoru spalovací komory za vysokých teplot, které tak omezují aplikační rozsah. To je typicky před úvratí 1. tahu kotle, kde je nutné vyvarovat se vyšší míře únosu reagentu spalinami, aby nedocházelo k opotřebení teplosměnných ploch. Reagent se vstřikuje do oblasti o teplotě zhruba $900\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Uvedený teplotní interval rozšiřuje vzrůstající přebytek čpavku, s jehož růstem je spjata účinnost denitrifikace a také podíl nezareagovaného NH_3 – čpavkový skluz. Dalším negativním jevem je simultánní vznik siričných solí.

Hlavní výhodou SCR oproti SNCR je použití za nižších teplot a dosažení vyšší účinnosti. To je dáno přítomností katalyzátoru, který dodává aktivační energii selektivním reakcím NH_3 s NO_x na úkor vysoké teploty spalin. Aparaturu tak lze umístit mimo spalovací komoru. Rozlišují se tři uspořádání: vysokoprašné, nízkoprašné a nízkoteplotní. U nich se postupně mění míra znečištění a teplota spalin. V případě nízkoteplotního uspořádání je nutné spaliny dohrát. U většiny typických katalyzátorů se dosahuje účinnosti nad 80 % s průměrnou teplotou nad $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Typickými reagenty pro SCR jsou NH_4OH a čistý NH_3 , reagující na aktivní vrstvě z drahých kovů či zeolitu. Nevýhodou je tlaková ztráta spalin, stárnutí katalyzátoru a čpavkový skluz.

V závěrečné fázi této práce je určena spotřeba reagentu pro SNCR a SCR na základě stechiometrické spotřeby NH_3 . Stěžejní proměnnou je přebytek čpavku, který je u SNCR zvolen 2,8 pro močovinu, 1,1 pro čpavkovou vodu a 1,02 pro čpavkovou vodu v SCR. K výslednému průtoku jsou stanoveny provozní výdaje za doprovodná média a za provoz čerpadla s kompresorem. Pro metodu SCR je nadále stanoven objem katalyzátoru ze zadané objemové rychlosti spalin. Investiční náklady jsou předloženy z nabídky projekční kanceláře zabývající se danou problematikou. Provedený výpočet potvrzuje obecně předkládané tvrzení, že metoda SNCR má nižší investiční náklady oproti SCR, zatímco SCR operuje s poměrně nižšími provozními náklady.

Pro spalovací zdroj s produkcí $120\,000 \text{ m}_N^3/\text{h}$ vlhkých spalin je dle budoucí legislativy uvažován směsný limit v rozmezí 87 a $248 \text{ mg}/\text{m}_N^3$. Redukce NO_x na horní mez je dosaženo technologií SNCR s účinností 48 %, vstřikováním $78 \text{ kg}/\text{h}$ 25% NH_4OH , nebo $107 \text{ kg}/\text{h}$ 40% $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. U močoviny je nutné dodatečně řešit čpavkový skluz, který přesahuje emisní limit. Provoz SNCR s použitím čpavkové vody vyjde na 900 000 Kč a s močovinou na 2,4 mil. Kč za rok. Počáteční investice činí zhruba 25 mil. Kč za dodávku na klíč.

Redukce NO_x na spodní mez směsného limitu je dosaženo aplikací SCR s účinností 82 %, vstřikováním $124,4 \text{ kg}/\text{h}$ 25% NH_4OH za přítomnosti $42,2 \text{ m}^3$ katalyzátoru s aktivní vrstvou z TiO_2 a WO_3 . Roční provoz tohoto uspořádání vyjde na 1,2 mil. Kč, přičemž pořízení na klíč stojí zhruba 32 mil. Kč.

Seznam použitých zdrojů

- [1] FRASER, Cain. Composition of the Earth's Atmosphere. In: *Universe today* [online]. 2009. [cit. 2020-17-01]. Dostupné z: www.universetoday.com/26656/composition-of-the-earths-atmosphere
- [2] Air pollution statistics - emission inventories: Nitrous oxides. *Eurostat* [online]. July 2019 [cit. 2020-17-01]. ISSN 2443-8219. Dostupné z: www.ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Air_pollution_statistics_-_emission_inventories&oldid=447076#Nitrous_oxides
- [3] EVROPSKÁ UNIE. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/50/ES ze dne 21. května 2008 o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu. *Úřední věstník* L 152 ze dne 11. 6. 2008.
- [4] KIELY, Gerard. *Environmental Engineering*. Boston: McGraw-Hill, 1997. ISBN 0-07-116424-3.
- [5] MYHRE, G, D. SHINDELL a kol. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In: *Intergovernmental Panel on Climate Change* [online]. Cambridge: Cambridge university, 2013 [cit. 2020-17-01]. Dostupné z: www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_Chapter08_FINAL.pdf
- [6] SCHWEDT, Georg. *The Essential Guide to Environmental Chemistry*. Chichester: Wiley, 2001. ISBN 0-471-89954-2.
- [7] Oxid dusný. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. CENIA [cit. 2020-17-01]. Dostupné z: www.irz.cz/node/76
- [8] Greenhouse gasses: Nitrous Oxide. *ICOS: Integrated carbon observation system* [online]. Helsinki [cit. 2020-17-01]. Dostupné z: www.icos-ri.eu/greenhouse-gases/nitrous-oxide
- [9] VÍDEN, Michal. *Chemie ovzduší*. Praha: VŠCHT, 2005. ISBN 80-7080-571-4.
- [10] HŮNOVÁ, Iva. *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*. Praha: Karolínium, 2004. ISBN 80-246-0796-4.
- [11] GARDINER, W. C. *Gas-Phase Combustion Chemistry*. New York: Springer, 2000. ISBN 978-1-4612-7088-1.
- [12] COOPER, C. David a F. C. ALLEY. *Air pollution control: A design approach*. Waveland, 2011, 4th ed. ISBN 978-1-57766-678-3.
- [13] COLANNINO, Joseph. *Modeling of combustion systems: a practical approach*. Boca Raton: CRC; Taylor, 2006. ISBN 0-8493-3365-2.
- [14] SVOBODA, Karel a František KEPÁK. *Energetika a životní prostředí*. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí, 1998. ISBN 80-7044-214-X.
- [15] FENIMORE, C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Symposium (International) on Combustion*. 1971, **13**(1), 373-380. DOI: 0082-0784(71)80040-1. ISSN 0082-0784.

- [16] SKÁCEL, František a Viktor TEKÁČ. *Analýza ovzduší*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2019. ISBN 978-80-7592-038-6.
- [17] ČÍK, Gabriel a Juraj LESNÝ. *Technológia ochrany ovzdušia*. 2. rozš. vydání, Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2017. ISBN 978-80-227-4670-0.
- [18] ZELDOVICH, Y. B. *The Oxidation of Nitrogen in Combustion Explosions*. 1946. 21: 577–628. ISSN: 1434-6001
- [19] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Praha: VŠCHT, 2003. ISBN 80-7080-517-X.
- [20] STEHLÍK, Petr. *Up-to-date waste-to-energy approach: from idea to industrial application*. Switzerland: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-15466-4.
- [21] VALLERO, Daniel A. *Fundamentals of Air Pollution*. 4th ed. Elsevier, 2007. ISBN 0123736153.
- [22] IBLER, Zbyněk. *Technický průvodce energetika. [1. díl]*. Praha: BEN - technická literatura, 2002. ISBN 80-7300-026-1.
- [23] HARRISON, Roy M. *Pollution: causes, effects and control*. 4th ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2001. ISBN 0-85404-621-6.
- [24] MILLER, Bruce G. *Coal Energy Systems*. Elsevier, 2004. DOI: 10.1016/B978-0-12-497451-7.X5000-1. ISBN 0124974511.
- [25] ČESKÁ REPUBLIKA. Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 13. 6. 2012. ISSN 1211-1244.
- [26] EVROPSKÁ UNIE. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění). In: *Úřední věstník L 334* ze dne 17. 12. 2010.
- [27] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 30. 11. 2012. ISSN 1211-1244.
- [28] *Přechodný národní plán České Republiky* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 10. 4. 2015 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/prumysl_energetika/\\$FILE/000-PNP_CR_2014-11_17_REV_vestnik-20190715.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/prumysl_energetika/$FILE/000-PNP_CR_2014-11_17_REV_vestnik-20190715.pdf)
- [29] *Metodický pokyn: ke sčítání jmenovitých tepelných příkonů spalovacích stacionárních zdrojů* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/prumysl_energetika/\\$FILE/000-MP_scitani-20190815.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/prumysl_energetika/$FILE/000-MP_scitani-20190815.pdf)
- [30] ČSN EN 303-5. *Kotle pro ústřední vytápění – Část 5 – Terminologie, požadavky, zkoušení a značení*. Praha: Český normalizační institut, 2012. 72 s. Třídící znak 075303.

- [31] EVROPSKÁ UNIE. Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442 ze dne 31. července 2017, kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení. In: *Úřední věstník* L 212 ze dne 17. srpna. 2017.
- [32] Závěry o BAT pro velká spalovací zařízení. In: *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. 18. 8. 2017 [cit. 2020-02-24]. Dostupné z: www.mpo.cz/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/aktuality/zavery-o-bat-pro-velka-spalovaci-zarizeni---231318/
- [33] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 117/1997 Sb., kterou se stanovují emisní limity a další podmínky provozování stacionárních zdrojů znečišťování a ochrany ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 1. 6. 1997. ISSN 1211-1244.
- [34] ČESKÁ REPUBLIKA. Nařízení č. 352/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 14. 8. 2002. ISSN 1211-1244.
- [35] EVROPSKÁ UNIE. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2016/2284/EU o snížení národních emisí některých látek znečišťujících ovzduší. In: *Úřední věstník* L 334 ze dne 17. 12. 2016.
- [36] *Národní program snižování emisí České Republiky*. Ministerstvo životního prostředí ČR, 2. prosince 2015 [cit. 2020-02-10] Dostupné z: [www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/strategicke_dokumenty/\\$FILE/000-NPSE_final-20190621.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/strategicke_dokumenty/$FILE/000-NPSE_final-20190621.pdf)
- [37] NEZVALOVÁ, Jana a kol. *Aktualizace Národního programu snižování emisí České republiky: Oznámení Koncepce* [online]. Amec Foster Wheeler, 27. 5. 2019 [cit. 2020-02-09]. Dostupné z: http://portal.cenia.cz/eiasea/detail/SEA_MZP264K
- [38] Reference documents under the IPPC Directive and the IED: Large Combustion Plants. *European IPPC Bureau* [online]. December 2017 [cit. 10. 2. 2020]. Dostupné z: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/JRC_107769_LCPBref_2017.pdf
- [39] BALÁŠ, Marek. *Odstraňování NOx*. Brno: Energetický ústav FSI VUT, 2017. Studijní podklady do předmětu Ochrana životního prostředí.
- [40] MILLER, Bruce. *Fossil Fuel Emissions Control Technologies: Stationary Heat and Power Systems*. Butterworth-Heinemann, 2015. ISBN 9780128015667.
- [41] Air Pollution Control Equipment Services, Boilers, Coal: NOx Reduction Strategy. *Power engineering* [online]. 1. 1. 2010, 114(1) [cit. 2020-02-13]. Dostupné z: www.power-eng.com/2010/01/01/nosubx-sub-reduction-strategy
- [42] CORNWELL, Steve, John GOLDRING a James DENNIS. NOx emissions reduction on a tangentially fired boiler. In: *Kotle a energetická zařízení*. Hotel Voroněž, Brno, 2016, s. 37.
- [43] COOMBS Kristopher, Jay CRILLEY a Bryan HIGGINS. SCR Levels of NOx Reduction with ROFA and Rotamix (SNCR) at Dynegy's Vermilion Power Station. In: *Stack Emissions Symposium*. 2004: Clearwater Beach, July 28-30. Dostupné z: http://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/rofa_rotamix_at_vermilion.pdf

- [44] SCHNELLE, B. Karl, Russel F. DUNN a Mary E. TERNES. *Air Pollution Control Technology Handbook*. CRC Press, 2017. 2nd ed. ISBN 9781138747661.
- [45] SARKAR, Dipak. *Thermal Power Plant: Design and Operation*. Elsevier, 2015. ISBN 9780128015759.
- [46] GAVASCI, Renato a Sarantuyaa ZANDARYAA. *Environmental Engineering and Renewable Energy*. Ulaanbaatar: Elsevier, 1998. ISBN 978-0-08-043006-5.
- [47] RANDALL, D. David, Carrie R. FRY a Karen S. SCHAFFNER. Selective Noncatalytic Reduction. In: *EPA Air Pollution Control Cost Manual*. Research Triangle Park: U.S. Environmental Protection Agency, 2019, 391-437. 6. vydání. [cit. 2020-02-19] Dostupné z: www.epa.gov/economic-and-cost-analysis-air-pollution-regulations/cost-reports-and-guidance-air-pollution
- [48] BHASKAR, Nath a Georgi S. CHOLAKOV. *Pollution Control Technologies - Volume II*. Oxford: Eolss, 2009. ISBN 978-1-84826-567-7.
- [49] Substance Infocard: Ammonia. In: *European chemicals agency* [online]. [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: www.echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/128870
- [50] Substance Infocard: Ammonia, anhydrous. In: *European chemicals agency* [online]. [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: www.echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/11196
- [51] HLAVOVÁ, Jitka a Tomáš BLEJCHAR. Inženýrské služby a realizované dodávky technologie SNCR společnosti ORGREZ, a. s. *All for power* [online]. 2018 [cit. 2020-02-21]. ISSN 1802-8535. Dostupné z: www.allforpower.cz/clanek/inzenyrske-sluzby...-spolecnosti-orgrez-a-s
- [52] Substance Infocard: Cyanuric acid. In: *European chemicals agency* [online]. [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: www.echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/111762
- [53] Substance Infocard: Urea. In: *European chemicals agency* [online]. [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: www.echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/10451
- [54] WANG, Denghui, Shien HUI a Changchun LIU. Mass loss and evolved gas analysis in thermal decomposition of solid urea. *Fuel* [online]. 2017, **207**, 268-273 [cit. 2020-03-07]. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.117>
- [55] NING, Dong, Niu YANQING a Shien HUI. A review of urea pyrolysis to produce NH₃ used for NO_x removal. *Journal of Chemistry* [online]. 2019, vol. 2019 [cit. 2020-03-07]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1155/2019/6853638>
- [56] Substance Infocard: Methanol. In: *European chemicals agency* [online]. [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: www.echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/37212

- [57] Emissions solutions: LOTOX. In: *Linde Gas* [online]. Linde, 2020 [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: www.linde-gas.com/en/processes/emissions_solutions/lotox/index.html
- [58] Substance Infocard: Ozone. In: *European chemicals agency* [online]. [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: www.echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/162997
- [59] PRNOBIS, Marek, Robert WEJKOWSKI, Katarzyna JAGODZINSKA a Tomasz KRESS. Simplified method for calculating SNCR system efficiency. In: *E3S Web of Conferences* [online]. 2017 **14**(02003). Dostupné z: <http://doi.org/10.1051/e3sconf/20171402003>
- [60] ROBIN, M. A. I., H. J. PRICE a R. T. SQUIRES. Tailoring NH₃ based SNCR for installation on power plants boilers. In: *Joint EPA/EPRI Symp. on Stationary Combustion NO_x Control*. 1991, Springfield, 99–118.
- [61] JAVED, M. Tayyeb, Naseem IRFANN a B. M. GIBBS. Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction. *Journal of Environmental Management* [online]. 2007, **83**(3), 251-289 [cit. 2020-02-26]. ISSN 0301-4797. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.03.006>
- [62] LYON, R. K. Method for the reduction of the concentration of NO in combustion effluents using NH₃. 1975, US Patent 3900554.
- [63] LYON, R. K. a J. E. HARDY. Discovery and development of thermal DeNO_x process. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals*. 1986, **25**(1), 19–24.
- [64] ZHAO, Jing, Xiaolin WEI, Teng LI a Sen LI. Effect of HCl and CO on nitrogen oxide formation mechanisms within the temperature window of SNCR. *Fuel*. 2020, **267**(117231). ISSN 0016-2361. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117231>
- [65] DAO Quang D., L. GASNOT, El BAKALI a J. F. PAUWELS. No reduction by selective noncatalytic reduction using ammonia – effects of additives. In: *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2009, **10**(1-4), 121-133. ISSN 2150-3621. Dostupné z: www.researchgate.net/publication/259756366_NO_reduction_by_selective_noncatalytic_reduction_using_ammonia-effects_of_additives
- [66] MUZIO, L. J., G. C. QUARTUCY a J. E. CICHANOWICZ. Overview and status of post combustion NO_x Control: SNCR, SCR and hybrid technologies. *International Journal of Environment and Pollution*. 2002, **17**(1/2), 4–30.
- [67] LYON, R. K. a D. BENN. Kinetics of the NO-NH₃-O₂ Reaction. In: *17th Symposium (International) on Combustion*. 1978, Pittsburgh. pp. 601–610.
- [68] YANG, Weijuan, Junhu ZHOU, Zhijun ZHOU, Zhenchao CHEN, Jianzhong LIU a Kefa CEN. Action of oxygen and sodium carbonate in the urea-SNCR process. In: *Combustion and Flame*. 2009, **156**(9), 1785-1790. ISSN 0010-2180. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.06.008>

- [69] HAO, Jiangtao, Wei YU, Ping LU, Yufei ZHANG a Xiuming ZHU. The effects of Na/K additives and flyash on NO reduction in a SNCR process. In: *Chemosphere*. 2015, **122**, 213-218. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.11.055>
- [70] HEIDE, Bernard. Advanced SNCR Technology for Power Plants. In: *POWER-GEN* [online]. Las Vegas, 2011 [cit. 2020-02-24]. Dostupné z: www.ms-umwelt.de/wp-content/uploads/downloads/denox/en/Advanced_SNCR_Technology_for_Power_Plants_Power_Gen_Las_Vegas_2011.pdf
- [71] HEIDE, Bernard. NOx Reduction for the Future with the SNCR Technology for Medium and Large Combustion Plants. In: *Power engineering and environment VŠB - Technická univerzita Ostrava*. 2010.
- [72] VACULA, Petr. *Modelování rozstříku reagentu a chemizmu technologie SNCR*. Ostrava, 2014. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava, Fakulta strojní, Katedra hydromechaniky a hydraulických zařízení. Vedoucí práce Blejchař Tomáš.
- [73] BLEJCHAŘ, T., J. PECHÁČEK, J. TOMČALA, R. MALÝ a M. MAIER. Možnosti optimalizace trysek u SNCR na základě CFD simulací. In: *Energetika a životní prostředí*. 2010, Ostrava
- [74] Urea SNCR Systems - NOXOUT and HERT. In: *Fuel Tech* [online]. Chicago, 2020 [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: www.ftek.com/en-US/products/productssubapc/urea-sncr
- [75] GE Power. Umbrella-SNCR: Nová technologie selektivní nekatalické redukce emisí NOx. In: *Kotle a energetická zařízení*. Hotel Voroněž, Brno, 2016, s. 375.
- [76] CHAUHAN, Sunil. Boiler Emission Control - NOx. In: *SOxNOx*. New Delhi, 2016. Dostupné z: <http://soxnox.missionenergy.org/presentations/GE-Sunil%20Chauhan.pdf>
- [77] SNCR+RRI: NOX Reduction Process. In: *Fuel Tech* [online]. Warrenville, 2010 [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: <http://fueltechkc.co.kr/brochure/6Rich%20Reagent%20Injection.pdf>
- [78] MILLER, Bruce. *Clean Coal Engineering Technology*. Burlington: Butterworth-Heinemann, 2016. 2. vydání. ISBN 978-1-85617-710-8
- [79] DENOx Engineering for SCR and SNCR Systems: Injection lances. In: *M.A.L. Umwelttechnik* [online]. [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: www.denox.at/en/202/injection-lances
- [80] EASTERN RESEARCH GROUP. Electricity framework 5 year review: Control technologies review. In: *Legislative Assembly of Alberta: Alberta Legislature Library* [online]. 2009 [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: www.assembly.ab.ca/lao/library/egovdocs/2009/ca6/casa/173276.pdf
- [81] MOBOTEC. ROTAMIX: Advanced Selective Noncatalytic Reduction System. In: *Environmental XPRT* [online]. [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: www.environmental-expert.com/products/rotamix-model-...-selective-non-catalytic-reduction-system

- [82] DYNOR®. DeNox systems. In: *Hitachi Zosen INOVA* [online]. 2019, [cit. 2020-03-07]. Dostupné z: www.hz-inova.com/cms/en/home?page_id=252#dynor
- [83] SIGG, Fred, Roland HALTER a Peter R. CHROMECC. DyNOR DeNOx Performance Confirmed in Further MSW Plants. In: *18th Annual North American Waste-to-Energy Conference* [online]. Orlando: NAWTEC18-3504, 2010 [cit. 2020-03-07]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1115/NAWTEC18-3504>
- [84] THOMÉ-KOZMIENSKY, J. Karl a Michael BECKANN. Das DyNOR-SNCR-Verfahren – Betriebserfahrungen von Vaasa [online]. 2014: Neuruppin. ISBN 978-3-944310-06-0. Dostupné z: www.vivis.de/wp-content/uploads/EaA11/2014_EaA_601_608_Gablinger
- [85] OPRAVIL, Tomáš, František ŠOUKAL a Petr PTÁČEK. Redukce oxidů dusíku ve spalínách selektivními metodami SCR a SNCR. In: *Vápno Cement Ekologie* [online]. 2016 [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: www.vumo.cz/wp-content/uploads/2016/05/13-vyuzivani-popilku-po-zavedeni-sncr.pdf
- [86] MACHŮ, Mario. Analýza metod denitrifikace spalin ze vztahu k životnímu prostředí. Ostrava, 2017. Dizertační práce. VŠB-TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství. Vedoucí práce Klečková, Zuzana.
- [87] Matouš, D. *Rekonstrukce kotle K9 za účelem dodržení nových technických limitů*. Ostrava, 2019. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky. Vedoucí práce Matoušek, Jan.
- [88] PECHÁČEK, J. *Snížení emisí NOx na granulárním kotli o výkonu 135 t/h pomocí SNCR a posouzení vlivu technologie na účinnost kotle*. Ostrava, 2019. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky. Vedoucí práce: Staňa, Michal.
- [89] HEGER, L. *Vliv technologie SNCR na účinnost kotle*. Ostrava, 2011. Bakalářská práce. VŠB-TU Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky. Vedoucí práce: Staňa, Michal.
- [90] KULICH, Martin a Jaroslav STONAWSKI. Provozní rizika související s přítomností složky NH₃ u sekundárních technologií DeNOx. In: *Technologie pro elektrárny a teplárny na tuhá paliva*. 2016: Hotel Medlov, Nové Město na Moravě.
- [91] MATOUŠEK, Jan. Měření teplot ve spalovací komoře kotlů K2 a K3 spalovny SAKO v Brně. *All for power* [online]. [cit. 2020-02-23]. ISSN 1802-8535. Dostupné z: www.allforpower.cz/UserFiles/files/2011/mereni_teplot_sako.pdf
- [92] AGAM. In: *Bonnenberg & Drescher* [online]. Aldenhoven, 2018 [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: www.budi.de/en/agam-2d-gas-temperature-measurement.html
- [93] HANF, Alexander. Optimization results with advanced process control in combination with flame analysis. In: *International solid waste association* [online]. 2010 [cit. 2020-02-23]. Dostupné z: www.iswa.org/uploads/tx_iswaknowledgebase/Hanf.pdf
- [94] LOSCHAU, Margit. *Air Pollutant Emissions and their Control – with the focus on waste incineration facilities*. Neuruppin: Vivis, 2017. ISBN 978-3-944310-36-7

- [95] LIU, Fudong, Hong HE, Changbin ZHANG, Wenpo SHAN a Xiaoyan SHI. Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over environmental-friendly iron titanate catalyst. *Catalysis today*. 2011, **175**(1) [online]. 18-25. [cit. 2020-03-16]. ISSN 0920-5861. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.049>
- [96] CICHANOWICZ, Ed. J., Lawrence J. MUZIO a Michael C. HEIN. The First 100 GW of SCR in the U.S. – What Have We Learned? In: *Mega symposium* [online]. 2006. [cit. 2020-03-16]. Dostupné z: <http://ferco.com/Files/Paper129.pdf>
- [97] CHEN, Wanmio, Yongpeng MA, Naiqiang YAN a kol. The co-benefit of elemental mercury oxidation and slip ammonia abatement with SCR-Plus catalysts. *Fuel* [online]. **133**. 2014, [cit. 2020-03-16]. 263-269. ISSN 0016-2361. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.086>
- [98] RANDALL, D. David, Carrie R. FRY a Karen S. SCHAFFNER. Selective Catalytic Reduction. In: *EPA Air Pollution Control Cost Manual*. Research Triangle Park: U.S. Environmental Protection Agency, 2019, 443-503. 6. vydání. [cit. 2020-02-19] Dostupné z: www.epa.gov/economic-and-cost-analysis-air-pollution-regulations/cost-reports-and-guidance-air-pollution
- [99] SARKAR, K. Dipak. *Thermal power plant: Design and operation*. Amsterdam: Elsevier, 2015. ISBN: 978-0-12-801575-9.
- [100] HECK, M. Ronald, Robert J. FARRAUTO a Suresh T. GULATI. *Catalytic air pollution control: Commercial technology*. Hoboken: Wiley, 2009. 3rd ed. ISBN 978-0-470-27503-0.
- [101] BAUKAL, Charles E. Jr. *The John Zink Hamworthy Combustion Handbook: Volume 1 – Fundamentals*. BOCA RATON: CRC Press, 2013. 2nd ed. ISBN: 978-1-4398-3963-8.
- [102] HUMS, E. a G. W. SPITZNAGEL. Deactivation Behavior of Selective Catalytic Reduction DeNO_x Catalysts: Basis for the Development of a New Generation of Catalysts. *Reduction of Nitrogen Oxide Emissions*. San Diego: 1994. 50-63. ISSN 0097-6156.
- [103] *IECM Technical documentation: Pulverized Coal-Fired Power Plants and Air Pollution Controls*. Carnegie: U.S. Department of Energy's National Energy Technology Laboratory, 2019 [online]. [cit. 2020-03-01] Dostupné z: www.cmu.edu/epp/iecm/documentation/2019Mar_IECMPCAPC_RevA.pdf
- [104] SRIVASTAVA, Ravi K., Robert E. HALL, Sikander KHAN, Kevin CULLIGAN a Bruce W. LANI. Nitrogen Oxides Emission Control Options for Coal Fired Electric Utility Boilers. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. **55**(9), 1367-1388. Dostupné z: <http://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464736>
- [105] BRUMMER, Vladimír. *Zařízení pro zneškodňování odpadních plynů katalytickou oxidací*. Brno, 2017. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ladislav Bébar.

- [106] KIZLINK, JuraJ. *Technologie chemických látek a jejich využití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. Brno: VUTIUM, 2011. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [107] BEIHAI KAITE CHEMICAL PACKING. SCR denitration honeycomb catalyst, SCR denitrification catalyst, SCR denitrifying catalyst. In: *Alibaba.com* [online]. [cit. 2020-03-20]. Dostupné z: www.alibaba.com/product-detail/SCR-denitration-honeycomb-catalyst-SCR-denitrification_60398653959.html
- [108] SHARP, Craig. McIlvaine Hot Topic Hour: Air pollution control for gas turbines. In: *McIlvaine Company* [online]. Haldor Topsoe, 19 september 2013 [cit. 2020-03-20]. Dostupné z: www.mcilvainecompany.com/Universal_Power/Subscriber/PowerDescriptionLinks/CraigSharp,HaldorTopsoe-9-19-13.pdf
- [109] STRASSNER, Volker. Cement Manufacturing. In: *Johnson Matthey Stationary Emissions Control* [online]. 2020 [cit. 2020-03-20]. Dostupné z: www.jmsec.com/industries/cement-manufacturing/
- [110] STEJSKAL, Bohdan. Srovnání koncepce tradičního a moderního zařízení na energetické využívání komunálních odpadů. In: *Sustainability – Environment – Safety*. Bratislava: 2016. 60-66. ISBN 978-80-89753-08-6.
- [111] Baghouse Filters. In: *Baghouse.com* [online]. Las Vegas, 2018 [cit. 2020-03-20]. Dostupné z: www.baghouse.com/products/baghouse-filters/
- [112] KOTAS, Dan. *Moderní technologie čištění spalin pro energetické využití zdravotnických odpadů*. Brno, 2019. VUT v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí diplomové práce Tomáš Krejčí.
- [113] UNIFRAX. Ceramic filters for gasification. *Filtration + Separation*. 2014, **51**(5), 12-13, [cit. 2020-03-15]. ISSN 0015-1882. Dostupné také z: [http://doi.org/10.1016/S0015-1882\(14\)70179-X](http://doi.org/10.1016/S0015-1882(14)70179-X)
- [114] ROMERO, E. Carlos, Eugenio SCHUSTER, Fengqi SI a Zheng YAO. *Optimization of SCR control technology for reduced NOx emissions, improved performance and reduced operating expenses* [online]. Bethlehem: Energy research centre, 2009. [cit. 2020-03-12]. Dostupné z: www.nyserda.ny.gov/-/media/Files/Publications/Research/Environmental/optimization-of-SCR-control-technology.pdf
- [115] OLIVIERA, Paulo a Larry CZARNECKI. SCR Development for Enhanced Performance. *Power Engineering*. 2015, **11**(119), [cit. 2020-03-15]. Dostupné také z: www.power-eng.com/2015/12/02/scr-development-for-enhanced-performance/
- [116] PATIL, Virendra. NOx Reduction with Pulverized Coal. In: *SOxNOx*. New Delhi, 2016. Dostupné z: <http://soxnox.missionenergy.org/presentations/thermax-B&W-Virendra%20Patil.pdf>
- [117] BĚBAR, Ladislav. Technologické linky zpracovatelského průmyslu: Spalování odpadů a postupy čištění spalin vznikajících při spalování odpadů. Brno: Ústav procesního inženýrství FSI VUT v Brně, 2018. Doprovodný text k přednáškám.
- [118] TESO spol. s r. o. Snížení emisí NOx v elektrárně Dětmarovice. *Informační systém EIA* [online]. Oznámení dle zákona č. 100/2001 Sb. o posuzování vlivů na životní prostředí (dle přílohy č. 3, zákona) [cit. 2020-03-16]. Dostupné z: http://portal.cenia.cz/eiasea/detail/EIA_MSK1819

- [119] KONTRIK, Vlastimír. V Elektrárně Dětmárovice bez problémů funguje metoda denitrifikace SCR. V České republice se jedná o první použití uvedené metody. *All for power* [online]. 2016, 48-49, [cit. 2020-03-15]. ISSN 1802-8535. Dostupné z: www.allforpower.cz/UserFiles/file/kontrik.pdf
- [120] FIALA, Libor a Viktor PELIKÁN. Denitrifikace Elektrárny Dětmárovice pomocí technologie selektivní katalytické redukce. *All for power* [online]. 2016, 51-55, [cit. 2020-03-15]. ISSN 1802-8535. Dostupné z: www.allforpower.cz/autori/detail/id/40/
- [121] VÁŇOVÁ, Kateřina. *SCR katalyzátor kotle PK₄N v Teplárně Košice, a.s. uveden do zkušebního provozu* [online]. Brno: Provyko, 2015, [cit. 2020-03-15]. Dostupné z: <http://provyko.cz/cs/clanky/scr-katalyzator-kotle-pk4n-v-teplarni-kosice>
- [122] Hybridné – dopředné riadenie denitrifikácie spalín kotlov. *All for power* [online]. 2017. [cit. 2020-03-15]. ISSN 1802-8535. Dostupné z: <http://www.allforpower.cz/clanek/hybridne-dopredne-riadenie-denitrifikacie-spalin-kotlov/>
- [123] HARGAŠ, Tomáš. Ekologizácia prevádzky teplárne: Tepláreň Košice. In: *Energeticky efektívne nízkouhlíkové hospodárstvo a ochrana ovzdušia* [online]. Pribylina, Grand Hotel Permon, 2015. [cit. 2020-03-12]. Dostupné z: www.siea.sk/materials/files/poradenstvo/aktuality/2015/konferencia_ovzdušie/05_Hargas_Ekologizacia_teplarne_TEKO_konferencia_Podbanske_ovzdušie_SIEA_2015_AM.pdf
- [124] WENDT, O. L. Jost, William P. LINAK, Paul W. GROFF a Ravi K. SRIS-TAVA. Hybrid SNCR-SCR Technologies for NO_x Control: Modeling and Experiment [online]. *AIChE Journal*. 2001, **47**(11), 2603-2617, [cit. 2020-03-12]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1002/aic.690471123>
- [125] GULLETT, K. Brian, Paul W. GROFF, M. Linda LIN a James M. CHEN. NO_x Removal with Combined Selective Catalytic Reduction and Selective Noncatalytic Reduction: Pilot-Scale Test Results. *Air & Waste* [online]. **44**(10), 1188-1194, [cit. 2020-03-17]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1080/10473289.1994.10467313>
- [126] BAUMBACH, Gunter. *Air Quality Control: Formation and Sources, Dispersion, Characteristics and Impact of Air Pollutants - Measuring Methods, Techniques for Reduction of Emissions and Regulations for Air Quality Control*. Stuttgart: Springer, 1996. ISBN: 978-3-642-79001-0.
- [127] GHOLAMI, Fatemeh, Martin TOMAS, Zahra GHOLAMI a Mohammadtaghi VAKILI. Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. *Science of The Total Environment* [online]. **714**, 2020 [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136712>
- [128] Controlling Fine Particulate Matter Under the Clean Air Act: A Menu of Options. In: *4cleanair.org* [online]. State and Territorial Air Pollution Program Administrators, Association of Local Air Pollution Control Officials, March 2006 [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: www.4cleanair.org/PM25Menu-Final.pdf
- [129] TAVOULAUREAS, E. Stratos a Wojciech JOZEWICZ. Multipollutant emission control technology options for coal fired power plants. In: *U.S. Environmental Protection Agency* [online]. Research Triangle Park: 2005 [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=90150M00.txt>

- [130] LUNT, Richard R. a John D. CUNIC. *Profiles in Flue Gas Desulfurization*. Wiley, 2010. ISBN 9780470935439.
- [131] PAREKH, B. K. a J. G. GROppo. *Processing and Utilization of High-Sulfur Coals V: proceedings of the Fifth International Conference on Processing and Utilization of High-Sulfur Coals*. Lexington: Elsevier, 1993. ISBN 0-444-81476-0.
- [132] GUO, Ruitang a Xiang GAO. Simultaneous Removal of SO₂ and NO₂ by Wet Scrubbing Using Aqueous Limestone Slurry. *Electrostatic Precipitation* [online]. 602-605, 2009 [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-89251-9_124
- [133] LICKI, J., A. G. CHMIELEWSKI, Pawelec ANDRZEJ, Zimek ZBIGNIEW a Witman SYLWIA. (2014). Electron beam treatment of exhaust gas with high NO_x concentration. *Physica Scripta* [online]. **161**, 1-4, 2014 [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1088/0031-8949/2014/T161/014067>
- [134] PARK, Jun-Hyeong, Ji-Won AHN, Ki-Hyun KIM a Youn-Suk SON. Historic and futuristic review of electron beam technology for the treatment of SO₂ and NO_x in flue gas. *Chemical Engineering Journal* [online]. **355**, 351-366, 2019 [cit. 2020-03-21]. Dostupné z: <http://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.103>
- [135] Safety datasheet: Ammonia solution 24,9 %. In: *Fred Holmberg & Co AB* [online]. 2014 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: www.holmberg.se/upload/product/files/sds-ammonia-solution-249-eng-2014-02-06---703.pdf
- [136] Safety datasheet: NO_xAMID 45. In: *Mehldau & Steinfath Umwelttechnik GmbH* [online]. 2004 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: www.ms-umwelt.de/wp-content/uploads/downloads/reduktionsmittel/en/Safety-data-sheet-NOxAMID-45_EN.pdf
- [137] ERNST & YOUNG. 4.6 Analýza přechodu komunálního odpadu (skupina 20 Katalogu odpadů) na palivo z odpadu. In: *Ministerstvo životního prostředí ČR* [online]. [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: [www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013/\\$FILE/OODP-4_6_MZP_FIN-20160810.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013/$FILE/OODP-4_6_MZP_FIN-20160810.pdf)
- [138] EVROPSKÁ UNIE. Provděcí rozhodnutí Komise (EU) 2019/2010: Závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro spalování odpadu. *Úřední věstník* L 312/55 ze dne 12. 11. 2019.
- [139] EVROPSKÁ UNIE. Provděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442: Závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení. *Úřední věstník* L 212/1 ze dne 31. 7. 2017.
- [140] STEWART, Duncan. Monitoring Quick Guide 5: SM-QG-05-Monitoring oxides of Nitrogen. In: *Scottish Environment Protection Agency* [online]. [cit. 2020-04-21]. Dostupné z: www.sepa.org.uk/media/156002/qg5_monitoring_nox_sepa_version_1.pdf

- [141] Reference trysky Lechler: Redukce NO_x – rozstřík roztoku močoviny. In: *O. Z. HYDRO-TECH: HENNLICH s.r.o.* [online]. [cit. 2020-05-02]. Dostupné z: https://hydro-tech.hennlich.cz/fileadmin/user_upload/KATEGORIEN/Referenzen_D%C3%BCsentechnik_HCZ/Redukce_NOx_-_rozst%C5%99ik_roztoku_mo%C4%8Doviny.pdf
- [142] Šroubové kompresory ORL. In: *ORLÍK-KOMPRESORY: Šroubové kompresory 4-90 X* [online]. [cit. 2020-05-02]. Dostupné z: www.orlik.cz/wp-content/uploads/2019/03/%C5%A0K-X.pdf
- [143] Calpeda MXV: Vertikální IN-LINE článková čerpadla z oceli INOX. In: *PUMPA, a.s.* [online]. [cit. 2020-05-02]. Dostupné z: www.pumpa.cz/cz/calpeda-mxv-vertikalni-in-line-clankova-cerpadla-z-oceli-inox
- [144] LOLLEK, Vladimír. Ekonomické zhodnocení dosažení úrovně emisí spojených s BAT. In: *Veolia Energie ČR, a. s.: Teplárna Olomouc* [online]. 2020, 3. 8. 2018 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: <http://edeska.olomouc.eu/eDeska/download.jsp?idPriloha=95437>
- [145] TYRPEKL, Pavel. *Technicko-ekonomické vyhodnocení návrhu optimalizace provozní fáze investičního projektu* [online]. Ostrava, 2018 [cit. 2020-06-01]. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut ekonomiky a systémů řízení. Vedoucí práce Tomášková Yveta. Dostupné z: <http://dspace.vsb.cz/handle/10084/130221>
- [146] GROŇ, Tomáš. *Dopad legislativy na ceny tepla od dodavatele tepla Dalkia Česká republika, a.s. pro odběratele tepla jako koncové zákazníky a na konkurenceschopnost těchto cen tepla v roce 2020 a 2027* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2020-06-01]. Diplomová práce. VŠB – TU Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra ekonomiky a managementu v metalurgii. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/99072>
- [147] ENERGETICKÁ AGENTURA VYSOČINY. *Analýza možností energetického využívání odpadů v kraji Vysočina* [online]. Jihlava, 2014 [cit. 2020-06-01]. Dostupné z: www.kr-vysocina.cz/assets/File.ashx?id_org=450008&id_dokumenty=4058562
- [148] SKÁLOVÁ, Lucie. *Tvorba emisí N₂O z nekatalických denitrifikačních procesů při energetickém využívání komunálního odpadu* [online]. Liberec, 2007 [cit. 2020-06-01]. Diplomová práce. TU Liberec, Fakulta strojní, Katedra energetických zařízení. Dostupné z: <http://dspace.tul.cz/handle/15240/148288>
- [149] Elektrina - ceny a grafy elektřiny, vývoj ceny elektřiny 1 KWh: od 01.01.2020 do 30.04.2020. In: *Kurzy.cz, spol. s r.o.* [online]. 2020 [cit. 2020-05-10]. Dostupné z: www.kurzy.cz/komodity/cena-elektriny-graf-vyvoje-ceny/1kwh-czk-3-mesice?dat_field=01.01.2020&dat_field2=30.04.2020
- [150] Product Data Sheet: BASF Catalyst O4-85. In: *BASF Corporation* [online]. [cit. 2020-04-10]. Dostupné z: http://catalysts.basf.com/files/literature-library/BASF_04-85_Datasheet_Rev.2019-05_US.pdf
- [151] *BASF DeNO_x/DeDioxin Technology: Main catalyst types*. Interní dokument. 2016.

- [152] JELÍNEK, J. *Výzkum a vývoj modernizovaných bloků konverze metanu – doporučené postupy pro výpočet látkových vlastností*. VÚCHZ Brno, výzkumná zpráva č. 1/010/86. Brno, 1986.
- [153] Indexy cen průmyslových výrobců - duben 2020: Příloha I Průměrné čtvrtletní ceny elektřiny a zemního plynu za dodávky pro průmysl celkem a za pásma v České republice. In: *Český statistický úřad* [online]. 2020 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: www.czso.cz/csu/czso/indexy-cen-prumyslovych-vyrobcu-duben-2020

Seznam použitých symbolů

| Symbol | Rozměr | Veličina |
|------------------|-------------------------|---------------------------------|
| A | $1/K^4, J/mol/K$ | koeficient polynomu |
| a | m | délkový rozměr |
| B | $1/K^3, J/mol/K^2$ | koeficient polynomu |
| C | $1/K^2, J/mol/K^3$ | koeficient polynomu |
| c | $mg/m_N^3, ppm$ | koncentrace |
| c_p | J/mol | měrná tepelná kapacita |
| D | $1/K, J/mol/K^4$ | koeficient polynomu |
| E | –, J/mol·K | koeficient polynomu |
| E_f | mg/m_N^3 | emisní faktor |
| E_s | mg/m_N^3 | specifický emisní limit |
| FPD | h/rok | fond pracovní doby |
| G | – | hmotnostní podíl |
| i | J/m^3 | entalpie |
| K | m/h | aktivita katalyzátoru |
| K | – | rovnovážná konstanta |
| K_0 | m/h | původní aktivita katalyzátoru |
| K_{palivo} | 1/K | palivová konstanta |
| LHV | $J/kg, J/m_N^3$ | výhřevnost paliva |
| M | g/mol | molární hmotnost |
| m | kg | hmotnost |
| \dot{m} | kg/s | hmotnostní průtok |
| N^r | kg/kg | obsah dusíku v palivu |
| NSR, R | mol_{NH_3}/mol_{NH_3} | nominální stechiometrický poměr |
| n | ks | počet |
| \dot{n} | mol/h | látkový průtok |
| P | W | tepelný příkon |
| p | Pa | tlak |
| pH | – | potenciál vodíku |
| $r_{regenerace}$ | % | míra regenerace tepla |
| \dot{Q} | W | tepelný výkon |
| R^2 | – | koeficient determinace |
| r | $mol/m^3/h$ | reakční rychlost |
| S | m^2 | povrch |
| s | m | délkový rozměr |
| S_{merny} | m^2/m^3 | specifická plocha |
| S_r | mol/mol | stechiometrický poměr |
| SS | m_N^3/kg | měrná tvorba spalin |
| T | K, °C | teplota |
| t | s | čas |

| Symbol | Rozměr | Veličina |
|----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| v | m/s | rychlost |
| v_a | m/s | postupová rychlost |
| V | m ³ /kg, m ³ | měrný a absolutní objem |
| V_m | m ³ /kmol | molární objem |
| v_s | m/s | prostorová rychlost |
| \dot{V} | m _N ³ /s | objemový průtok |
| y | mol/mol | molární zlomek |
| x | – | stupeň reakce |
| α | m ³ /m ³ | součinitel přebytku vzduchu |
| Δh_f^o | J/mol | standardní slučovací entalpie |
| ΔH | J/mol | reakční entalpie |
| Δi | J/mol | rozdíl entalpií |
| ΔLHV | – | energetický podíl |
| ΔNO_x | mg/m _N ³ | redukované množství NO _x |
| η_{denox} | – | účinnost redukce NO _x |
| ρ | kg/m ³ | měrná hmotnost |
| τ | s | doba setrvání |
| $\tau_{katalyzator}$ | s | časová konstanta katalyzátoru |
| ϕ | m ³ /m ³ | ekvivalenční poměr |
| ω | % obj. | objemová koncentrace |

Seznam použitých zkratk

| Zkratka | Význam |
|-------------|--|
| AEL | associated emission levels |
| AGAM | acoustic gas temperature measurement |
| AIG | ammonia injection grid |
| air | vzduch |
| akt | aktuální podmínky |
| ANCR | adaptive noncatalytic reduction |
| ASC | ammonia slip catalyst |
| ASŘ | automatický systém řízení |
| ATA | acoustic temperature analysis |
| AU | aktivní uhlí |
| BAT | best available techniques |
| BBS | biased burner firing |
| BREF | best available techniques reference document |
| BOFA | boosted overfire air |
| BOOS | burners out of service |
| CCOFA | close-coupled overfire air |
| CFD | computational fluid dynamics |
| CZT | centrální zdroj tepla |
| ČK | čistírenský kal |
| demivoda | demineralizovaná voda |
| DeDiox | odstranění dioxinů |
| DeDust | odprášení |
| DeNOx | redukce oxidů dusíku čpavkem |
| DrySorption | odsíření |
| DyNOR | dynamic NOx reduction |
| EBFGT | electron beam flue gas treatment |
| ECO | electro catalytic oxidation |
| EDĚ | Elektrárna Dětmarovice |
| EKO | ekonomizér |
| ekv | ekvivalent |
| ES | evropské společenství |
| ESP | electrostatic precipitator |
| EU | evropská unie |
| FGD | flue gas desulphurization |
| FGR | flue gas recirculation |
| FSI | Fakulta strojního inženýrství |
| GWP | global warming potential |
| HERT | high energy reagent technology |
| IBC | intermediate bulk container |

| Zkratka | Význam |
|----------------------|---|
| IČ | infračervené spektrum |
| id | ideální |
| in | veličina na vstupu |
| IPPC | integrated pollution prevention and control |
| kat | katalyzátor |
| LEA | low excess air firing |
| L-H | Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus |
| LoTOx | low temperature oxidation |
| LUVO | luftvorwärmer |
| max | maximální hodnota |
| min | minimální hodnota |
| MNLs | multiple nozzle lances |
| MM | míchací a měřicí |
| MŽP | ministerstvo životního prostředí |
| NFP | normální fyzikální podmínky |
| NO _x | souhrnné označení pro NO a NO ₂ |
| NO _x AMID | močovina s aditivou |
| NO _x OUT | redukce oxidů dusíku močovinou |
| NO _y | všechny dusíkaté polutanty v ovzduší |
| NO _z | dusíkaté polutanty v ovzduší mimo NO _x |
| NTP | nonthermal plasma |
| OFA | overfire air |
| OSC | off-stoichiometric combustion |
| out | veličina na výstupu |
| PAN | polyakrylonitril |
| PFR | plug flow reactor |
| PM | particulate matter |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| R-E | Eley-Riedalův mechanismus |
| RAPo | reduced air preheat operation |
| RAPRENO _x | rapid reduction of nitrogen oxides |
| RDF | refused derived fuel |
| real | skutečné podmínky |
| ref | referenční podmínky |
| RFR | reduced firing rate |
| ROFA | rotating opposed fire air |
| RUFA | rotating underfire air |
| RRI | rich reagent injection |
| Sb | sborník zákonů |

| Zkratka | Význam |
|----------------------|--|
| SCONO _x | simultaneous CO and NO _x reduction |
| SI | le système international d'unités |
| SNCR | selective noncatalytic reduction |
| SNRB | simultánní odstraňování oxidů dusíku, síry a TZL |
| SOFA | separated overfire air |
| SO _x | souhrnné označení pro oxidy síry |
| spal | spaliny |
| SS | suché spaliny |
| SZ | stacionární zdroj |
| TAP | tuhé alternativní palivo |
| TSC | two stages combustion |
| TZL | tuhé znečišťující látky |
| Twin–NO _x | vstřikování močoviny se čpavkovou vodou |
| USNCR | umbrella selective noncatalytic reduction |
| ÚPI | Ústav procesního inženýrství |
| VEP | vedlejší energetické produkty |
| VS | vlhké spaliny |
| VUT | Vysoké učení technické |
| WESP | wet electro static precipitator |
| WSA | wet sulphuric acid |
| ZP | zemní plyn |
| ŽP | životní prostředí |

Seznam obrázků

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Průběh vzniku NO _x [11] | 3 |
| 1.2 | Závislost vzniku NO _x ve formě NO ₂ na teplotě hoření | 4 |
| 1.3 | Závislost konverze dusíku na palivové NO _x pro vybraná paliva [12] | 5 |
| 1.4 | Závislost tvorby NO _x na α a času pro předehřátý vzduch na 350 °C [12] | 6 |
| 1.5 | Typická tvorba NO _x pro různé typy paliva [19] | 7 |
| 1.6 | Průběh závislostí vzniku různých polutantů | 8 |
| 3.1 | Závislost redukce NO _x na různých parametrech | 21 |
| 3.2 | Různé typy nízkoemisních hořáků [44] | 22 |
| 3.3 | Redukce NO _x technikou SNCR [47] | 22 |
| 3.4 | Závislost redukce oxidů dusíku a jednotlivých redukčních médií [11] | 23 |
| 3.5 | Efekt různých aditiv na proces SNCR | 27 |
| 3.6 | Typická závislost teplotního okna a čpavkového skluzu | 28 |
| 3.7 | Průběh odpaření kapek různých médií (upraveno z [70]) | 28 |
| 3.8 | Standardní vstřikovací kopí | 29 |
| 3.9 | U-SNCR [75, 76] | 30 |
| 3.10 | Pohyblivé vstřikovací kopí [79] | 30 |
| 3.11 | Vizualizace DyNOR [84] + oblast působení [83] | 31 |
| 3.12 | Vizualizace SNCR | 34 |
| 3.13 | Teplotní okno SNCR pro různé reagenty [94] | 34 |
| 3.14 | Znázornění katalýzy na vybraných katalyzátorech [95] | 36 |
| 3.15 | Účinnost katalyzátorů v závislosti na teplotě spalin [100] | 37 |
| 3.16 | Závislost aktivity katalyzátoru v čase a na přítomnosti arsenu [102] | 39 |
| 3.17 | Vizualizace katalyzátorů [107, 108, 109] | 41 |
| 3.18 | Příslušenství látkových/keramických filtrů [111, 112, 113] | 42 |
| 3.19 | Vizualizace statických směšovačů [115] | 43 |
| 3.20 | Čpavkový skluz pro V ₂ O ₅ /TiO ₂ při různých teplotách [100] | 44 |
| 3.21 | SCR ve variantě Tail End | 46 |
| 3.22 | SCR ve variantě Low Dust | 46 |
| 3.23 | SCR ve variantě High Dust | 47 |
| 3.24 | Schéma SCR v EDE [120] | 48 |
| 3.25 | Vizualizace SCR reaktoru v Košicích [123] | 49 |
| 3.26 | Závislost objemu katalyzátoru na účinnosti SNCR [124, 125] | 49 |
| 3.27 | Ideové schéma procesu WSA-SNOx | 53 |
| 3.28 | Ideové schéma procesu simultánní operace denox a desox s aktivním uhlím | 53 |
| 3.29 | Ideové schéma nízkoteplotní oxidace NO _x | 55 |
| 4.1 | Disproporční schéma kotle K8 a čištění spalin | 57 |
| 4.2 | Boční náhled na dispozici kotle s ideovým zobrazením SNCR | 64 |
| 4.3 | Vizualizace průtoku reaktorem | 68 |

Seznam tabulek

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Horní a dolní mez pro posuzování imisních koncentrací NO _x | 10 |
| 2.2 | Kategorizace energetických zdrojů [25] | 12 |
| 2.3 | Specifické emisní limity NO _x (mg/m ³) pro stacionární zdroje do 50 MW [27] | 13 |
| 2.4 | Specifické emisní limity NO _x (mg/m ³) pro SZ avizované do 7. 1. 2013 [27] | 13 |
| 2.5 | Specifické emisní limity NO _x (mg/m ³) pro SZ avizované po 7. 1. 2013 [27] | 14 |
| 2.6 | Denní průměry limitů NO _x (mg/m _N ³) pro spalování odpadu [27] | 14 |
| 2.7 | Emisní limity BAT-AEL pro NO _x od roku 2021 [31] | 16 |
| 3.1 | Koeficienty polynomu účinnosti (3.9) [59] | 25 |
| 3.2 | Srovnání nejpoužívanějších redukčních medií [94] | 35 |
| 3.3 | Garantované emisní parametry EDĚ [120] | 48 |
| 3.4 | Garantované emisní parametry PK4n [123] | 48 |
| 3.5 | Porovnání SNCR a SCR | 52 |
| 4.1 | Jmenovité parametry kotle K8 před revitalizací | 57 |
| 4.2 | Emisní limity BAT-AEL | 58 |
| 4.3 | Charakteristika palivového mixu | 59 |
| 4.4 | Charakteristika spalín při $\alpha = 1,441$ | 59 |
| 4.5 | Parametry pro výpočet tvorby NO _x | 60 |
| 4.6 | Odstraňované množství NO _x v SS pro 6 % kyslíku | 61 |
| 4.7 | Hodnoty stechiometrických poměrů pro SNCR | 62 |
| 4.8 | Hodnoty průtoku reagentů pro SNCR | 63 |
| 4.9 | Popis vstřikovacího kopí firmy Lechler [141] | 65 |
| 4.10 | Použité aparáty | 65 |
| 4.11 | Provozní výdaje SNCR | 66 |
| 4.12 | Investiční náklady SNCR | 66 |
| 4.13 | Hodnoty průtoku reagentu pro SCR | 67 |
| 4.14 | Charakteristiky vybrané řady katalyzátoru O4-85 | 69 |
| 4.15 | Objem katalyzátoru a jeho rozměry | 69 |
| 4.16 | Koeficienty mocninného rozvoje tepelné kapacity [152] | 70 |
| 4.17 | Ohřev spalín na provozní teplotu SCR | 71 |
| 4.18 | Odhad provozních výdajů SCR | 73 |
| 4.19 | Investiční náklady SCR | 73 |

Seznam příloh

| | |
|---|--------------------------|
| 1 | Návrh SCR a SNCR.xlsx |
| 2 | Příklad nabídky BASF.pdf |