



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO  
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL  
ENGINEERING

# METODY PRO POTLAČENÍ TVORBY EMISÍ OXIDŮ DUSÍKU

METHODS FOR SUPPRESSING NO<sub>x</sub> FORMATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

VÍT POŘÍZEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

ING. PETR BĚLOHRADSKÝ, PH.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2011/12

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Vít Pořízek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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

### **Metody pro potlačení tvorby emisí oxidů dusíku**

v anglickém jazyce:

#### **Methods for suppressing NOx formation**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

S rychlým rozvojem průmyslu současně roste množství emisí vypouštěných do atmosféry. Z tohoto důvodu je nezbytné se touto problematikou intenzivně zabývat. Velké procento emisí při spalování plyných paliv tvoří oxidy dusíku, které patří mezi hlavní polutanty vznikající při procesu spalování. Úkolem studenta je provést rešerši metod pro snížení tvorby oxidů dusíku, které se uplatňují v průmyslové praxi.

Cíle bakalářské práce:

1. Mechanismy tvorby oxidů dusíku.
2. Metody pro potlačení tvorby oxidů dusíku.
3. Klady a zápory jednotlivých metod.

Seznam odborné literatury:

1. Baukal C.E., Industrial Combustion, Pollution and Control, USA, Marcel Dekker, 2004, ISBN 0-8247-4694-5.
2. Rafidi N., Blasiak W., Heat transfer characteristics of HiTAC heating furnace using regenerative burners, Applied Thermal Engineering 2006; 26:2027-2034.
3. Georgiew A., Wüning J.G., Bonnet U., Regenerative burners for double-P radiant tubes in vertical galvanizing lines, Heat Processing 2008; 6:43-46.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Petr Bělohradský, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/12.

V Brně, dne 19.11.2010



prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.  
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.  
Děkan

## **Abstrakt**

Předmětem bakalářské práce jsou emise oxidu dusíku vznikající při spalování. Práce se zabývá potlačením jejich tvorby a možnostmi jejich odstranění ze vzniklých spalin. V první části práce jsou rozebrány emisní limity oxidů dusíku pro všechny zdroje znečišťování a zároveň také současná platná legislativa Evropské unie i České republiky vztahující se k emisním limitům. Dále se práce zaměřuje na samotné oxidy dusíku, jejich charakteristiku, dopad na životní prostředí a v neposlední řadě také na mechanismy jejich vzniku. V poslední části jsou rozebrány a popsány metody pro potlačení emisí oxidů dusíku, jak primární tak i sekundární metody.

## **Klíčová slova**

Oxidy dusíku, emisní limity pro oxidy dusíku, metody pro potlačení tvorby oxidů dusíku.

## **Abstract**

The subject of this bachelor thesis are emissions of nitrogen oxides. The work deals with the suppressing their formation and with the possibilities of their elimination directly from the flue gas. The first part of the work analyses NO<sub>x</sub> emission limits for all stationary sources of pollution as well as the current effective legislation regarding emission limits of both European Union and the Czech Republic. Further part focused on nitrogen oxides themselves, their characteristics, impact on environment and last but not least on their formation mechanisms. Finally NO<sub>x</sub> reduction techniques are analysed and described, both primary and secondary.

## **Key words**

Nitrogen oxides, emission limits for nitrogen oxides, low NO<sub>x</sub> techniques.

## **Bibliografická citace**

POŘÍZEK, V. *Metody pro potlačení tvorby emisí oxidů dusíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 60 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Bělohradský, Ph.D.

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Petra Bělohradského, Ph.D. s použitím zdrojů uvedených v seznamu.

V Brně dne 25. 5. 2012

.....

Vít Pořízek

## **Poděkování**

Tímto chci poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Bělohradskému, Ph.D. za cenné rady a připomínky. Dále děkuji své rodině a především své mamince za trpělivost a velkou podporu při psaní práce.

## Obsah

1	Úvod.....	10
1.1	Cíle práce.....	12
2	Legislativa a emisní limity.....	13
2.1	Legislativa .....	13
2.2	Emisní limity .....	14
2.2.1	Zvláště velké zdroje znečišťujících látek.....	16
2.2.2	Velké a střední zdroje znečišťujících látek .....	18
2.2.3	Malé zdroje znečišťujících látek .....	18
2.2.4	Emisní limity pro plynové turbíny .....	19
2.2.5	Emisní limity dle evropské směrnice .....	20
3	Oxidy dusíku.....	22
3.1	Vlastnosti jednotlivých NO a NO <sub>2</sub> .....	22
3.1.1	Oxid dusnatý NO.....	22
3.1.2	Oxid dusičitý NO <sub>2</sub> .....	22
3.2	Dopady na životní prostředí .....	22
3.3	Dopady na zdraví člověka .....	23
4	Vznik NO <sub>x</sub> .....	24
4.1	Faktory ovlivňující tvorbu NO <sub>x</sub> .....	24
4.2	Mechanismy vzniku oxidů dusíku.....	24
4.2.1	Termické NO.....	25
4.2.2	Promptní NO .....	27
4.2.3	Palivové NO .....	27
4.2.4	Přebytek spalovacího vzduchu .....	28
4.2.5	Tvorba NO <sub>2</sub> .....	29
5	Metody pro potlačení tvorby emisí NO <sub>x</sub> .....	31
5.1	Snižování NO <sub>x</sub> pomocí primárních metod.....	31
5.1.1	Vícestupňové spalování.....	31
5.1.2	Recirkulace spalin .....	35
5.1.3	Kyslíkové spalování .....	37
5.1.4	Regenerační spalování s vysoce přehřátým vzduchem .....	38
5.1.5	Nízký přebytek vzduchu.....	42
5.1.6	Snížené teploty spalovacího vzduchu .....	42

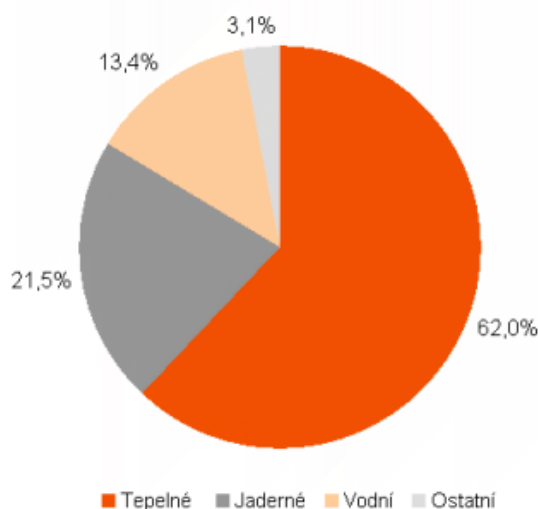


5.1.7	Nástřik vody/páry .....	43
5.1.8	Technologie Dry low NO <sub>x</sub> .....	43
5.1.9	Srovnání některých primárních metod .....	44
5.2	Snižování NO <sub>x</sub> pomocí sekundárních opatření.....	45
5.2.1	Selektivní katalytická redukce .....	45
5.2.2	Selektivní nekatalytická redukce.....	47
5.2.3	Radiační metoda .....	49
5.2.4	Srovnání selektivní katalytické a nekatalytické redukce.....	50
6	Závěr .....	51
	Seznam použité literatury .....	53
	Seznam použitých zkratk a symbolů .....	57
	Seznam chemických sloučenin a prvků .....	58
	Seznam obrázků .....	59
	Seznam tabulek .....	60

# 1 Úvod

Celý svět dnes mluví o ekologii a globálním oteplování. Je to zapříčiněno velkým množstvím vypouštěných škodlivých emisí do ovzduší díky zejména rostoucí populaci a vzrůstající životní úrovni, která vede k rychle se zvyšující spotřebitelské náročnosti nejen na energii, ale i na produkty veškerého průmyslu.

Zajištění přísunu energie pro neustále rostoucí populaci a její ještě rychleji rostoucí energetické nároky je jedním z nejvíce diskutovaných témat ve společnosti po celém světě. Rozvojové země a země třetího světa čeká rozsáhlá elektrifikace spojená s velkou spotřebou energie [1] a nejen tuto bude potřeba rychle pokrýt novými zdroji. V současné době se na výrobě elektrické energie nejvíce podílí spalování fosilních paliv. Konkrétně v roce 2010 tvořil podíl tepelných elektráren 62% světové výroby elektřiny (obr. 1), což bylo jen o jedno procento méně než v roce 2005 [2]. I přes všechna upozornění na neustále se snižující zásobu neobnovitelných zdrojů lze předpokládat, že ani v budoucnu se nesetkáme s výrazným snížením výroby energie prostřednictvím procesu spalování fosilních zdrojů, zejména černého a hnědého uhlí [3]. Jak uvedla Mezinárodní agentura pro energii [4], "fosilní paliva zůstanou podle našeho referenčního scénáře dominantním zdrojem primární energie po celém světě a na celkovém růstu spotřeby energie mezi lety 2007 a 2030 se budou podílet více než třemi čtvrtinami".



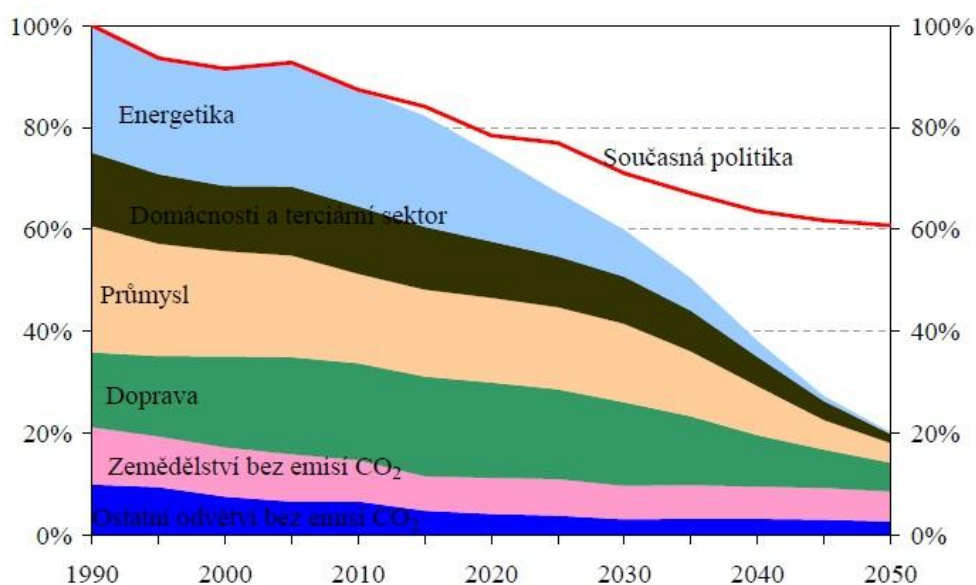
Obr. 1: Struktura světové výroby elektřiny v zemích OECD v roce 2010 [5].

Avšak tepelné elektrárny nejsou jediným zdrojem škodlivých látek. Nesmíme zapomenout na dopravní průmysl, který je společně s tepelnou energií největším zdrojem emisí. Dále pak spalovny a v neposlední řadě chemický průmysl. Všechny tyto zdroje mají však jedno společné, a to produkci škodlivých emisí při procesu spalování.

Tento proces s sebou přináší velký globální problém v podobě vypouštění velkého množství škodlivých emisí do ovzduší, což má velký vliv na životní prostředí. Jedná se především o látky  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_x$ , TZL, dioxidy a furany [6]. Tyto látky mají přímý vliv na globální oteplování a některé na tzv. fotochemický smog [7]. Z tohoto důvodu se stále řeší jakým způsobem nejvíce, ale také nejlevněji omezit vypouštění těchto látek do ovzduší.

Za poslední čtyři roky se množství vypouštěných emisí u nás i v Evropě navýšilo. Příčinou je konec hospodářské krize. Na hospodářské oživení čekali všichni, což se do dnešní doby povedlo. Opětovné nastartování průmyslu v Evropské unii v roce 2010 s sebou ovšem přineslo nárůst emisí, a to v průměru o 3,25 % od roku 2008 [8]. Podle Statistické ročenky životního prostředí České republiky 2011 [9] vydané začátkem tohoto roku bylo v roce 2010 do vzduchu vypuštěno cca 1,164 milionu tun emisí, z čehož zhruba 239 tisíc tun činil oxid dusíku [6]. I přesto se Česká republika vešla do limitů stanovených pro roky 2008 –2012 [10].

V březnu roku 2012 Evropský parlament přijal plán přechodu na nízkouhlíkové hospodářství v EU do roku 2050 (KOM(2011) 112) [11]. Součástí plánu jsou i cíle snižování emisí skleníkových plynů dle obr. 2: o 40 % do roku 2030, o 60 % do roku 2040 a o 80 % do roku 2050 oproti stavu v roce 1990 [12]. Plán odhaduje, že současné politiky jsou schopny do roku 2050 snížit emise skleníkových plynů jen o 40 %, tudíž jen o polovinu plánu. Plán zahrnuje také původní sdělení Evropa 2020 – Strategie pro inteligentní a udržitelný růst podporující začlenění (KOM (2010) 2020) [13] s cílem snížit emise do roku 2020 o 20%, které zůstává prioritou. Někteří poslanci dokonce chtěli snížení do roku 2020 o 30%. Proto mnoho poslanců i z ČR hlasovalo proti přijetí nového plánu. "Čím více učiníme dnes, tím snadnější to bude v budoucnu. Bud' budeme v prosazování nízkouhlíkového hospodářství hrát vedoucí roli, nebo zůstaneme pozadu," řekl po hlasování liberál Chris Davies z Velké Británie. Mezi největší znečišťovatele v EU patří Německo a Velká Británie. ČR patří osmá příčka.



Obr. 2: Projekce 80% snížení domácích emisí skleníkových plynů v EU (100 % =1990) [12].

## **1.1 Cíle práce**

Tato práce je zaměřena na jednu ze znečišťujících látek, na oxidy dusíku. Práce se zabývá potlačením jejich tvorby a možnostmi jejich odstranění ze vzniklých spalin.

V práci jsou rozebrány emisní limity oxidů dusíku pro všechny zdroje znečišťování a zároveň také současná platná legislativa Evropské unie i České republiky vztahující se k emisním limitům. Cílem bylo na tyto stále se zpřísnující limity upozornit.

Stěžejní částí práce pak bylo provést rešerši technologických metod, které buď potlačují tvorbu emisí oxidů dusíku, nebo se zabývají jejich následnou redukcí ze spalin. V práci jsou podrobně rozebrány principy těchto metod a dále pak porovnány jejich jednotlivé vlastnosti, jako např. účinnost nebo vhodnost použití. Práce také přehledně sumarizuje a mapuje výhody a nevýhody jednotlivých metod.

Při snižování emisí oxidů dusíku ve spalinách se používají primární opatření, které redukují vznik emisí při spalování, např. stupňovité spalování nebo recirkulace spalin. Dále se používají sekundární opatření, která odstraňují emise z již vzniklých spalin. K těm patří např. selektivní katalytická redukce.

## 2 Legislativa a emisní limity

### 2.1 Legislativa

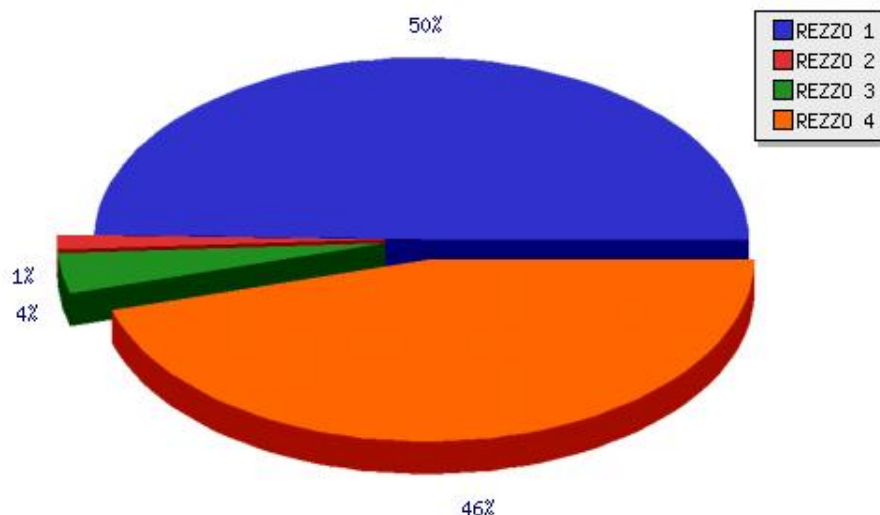
Snaha o snížení emisí znečišťujících životní prostředí a ekonomičtější provoz spalovacích zařízení se projevuje ve formě vydaných zákonů, nařízení, vyhlášek a směrnic.

Ochrana ovzduší je v České republice řešena zákonem č. 86/2002 Sb. [14] a na něj navazujícími nařízeními [15], v rámci Evropské unie směrnicí o průmyslových emisích 2010/75/EU [16]. Členské státy mají povinnost uvést v účinnost právní a správní předpisy nových ustanovení směrnice do 7. ledna 2013. Směrnice o průmyslových emisích nahradí směrnici 2008/1/ES o integrované prevenci a omezování znečištění (IPPC). Kromě nových, přísnějších emisních limitů bude mít zavedení směrnice 2010/75/EU za následek mnoho změn v dosavadním rozdělení zdrojů znečištění v ČR, řízeného dosud dle stávajícího zákona č. 86/2002 Sb. (viz. kap. 2.2).

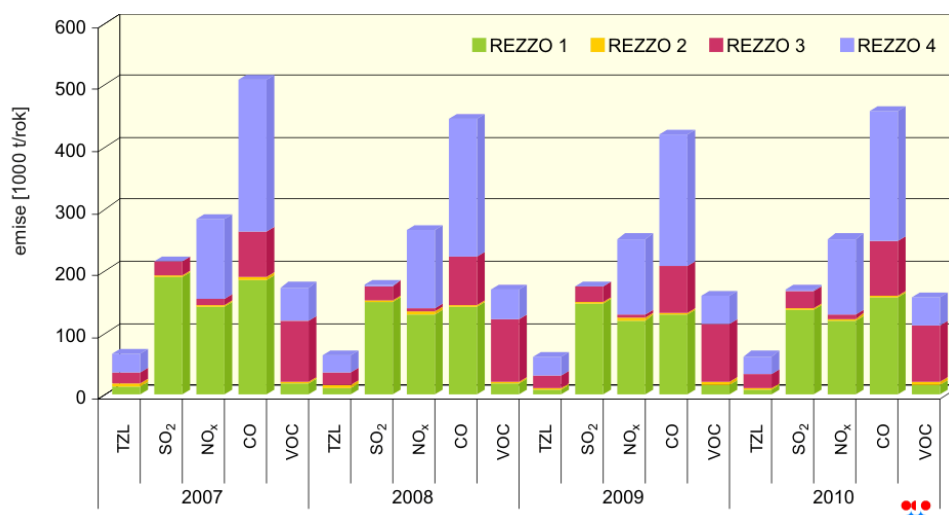
Kromě látek znečišťujících ovzduší jsou zákonem stanoveny i zdroje znečišťujících látek, které jsou rozděleny následovně [3]:

- ✓ **REZZO 1** – velké stacionární zdroje znečišťování  
Jedná se o zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu vyšším než 5 MW a zařízení zvláště závažných technologických procesů, např. velké elektrárny, spalovny a další bodové zdroje. Tyto zařízení se sledují jednotlivě. Provozovatelé těchto zdrojů jsou povinni aktualizovat databázi každoročním odevzdáním formulářů dle nařízení [15].
- ✓ **REZZO 2** – střední stacionární zdroje znečišťování  
Jedná se o zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu od 0,2 do 5 MW, zařízení závažných technologických procesů, uhelné lomy a plochy s možností hoření, zapaření nebo úletu znečišťujících látek. Sledují se jednotlivě, stejně jako u zdrojů typu REZZO 1.
- ✓ **REZZO 3** – malé stacionární zdroje znečišťování  
Jedná se o zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu nižším než 0,2 MW, zařízení nespádající do kategorie velkých a středních zdrojů, plochy, na kterých jsou prováděny práce, které mohou způsobovat znečišťovaná ovzduší, skládky paliv, surovin, produktů a odpadů. Dále stavby, zařízení a činnosti výrazně znečišťující ovzduší.
- ✓ **REZZO 4** – Mobilní zdroje znečišťování  
Jedná se o pohyblivé zařízení se spalovacími nebo jinými motory, zejména silniční motavá vozidla, železniční kolejová vozidla, plavidla a letadla.

Z obr. 3 a 4 vyplývá, že velmi významné množství oxidů dusíku vzniká při pohonu motorových vozidel. Jejich podíl ve vyspělých zemích je obvykle vyšší než podíl emisí ze stacionárních zdrojů. V ČR mají zatím emise NO<sub>x</sub> pocházející z velkých stacionárních zdrojů znečišťování nepatrnou převahu nad mobilními zdroji.



Obr. 3: Podíl jednotlivých kategorií zdrojů znečištění na celkové emisi oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>) v roce 2006 [7].



Obr. 4: Porovnání meziročního vývoje údajů o emisích v jednotlivých kategoriích v letech 2007 – 2010 [17].

## 2.2 Emisní limity

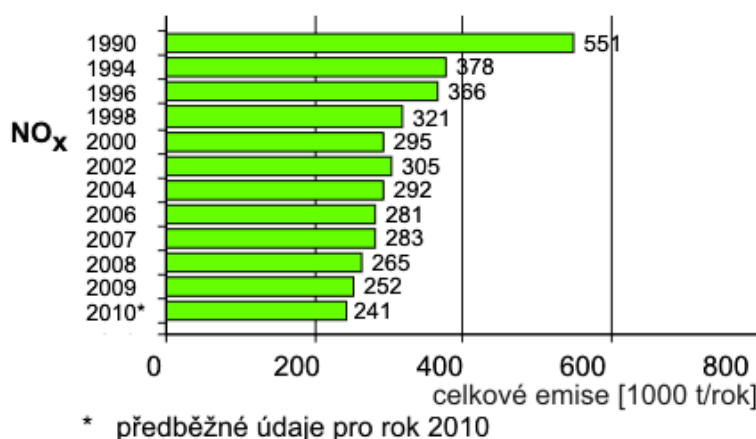
Oxidy dusíku dělají největší problém v dodržení emisních limitů. Některé státy EU mají podle Evropské agentury pro životní prostředí (EEA) [18] dlouhodobě velký problém tyto limity dodržet.

Na počátku 90. let patřilo znečištění ovzduší k nejzávažnějším problémům životního prostředí České republiky [3]. Emise všech hlavních znečišťujících látek patřily k nejvyšším na světě. Z těchto důvodů přijala ČR rozsáhlý a ve světě ojedinělý plán na snížení emisí. Jeho cílem a později i výsledkem bylo razantní snížení emisí všech základních znečišťujících látek do roku 2000 [3]. Na základě obr. 5, který ukazuje vypouštění emisí do ovzduší v České republice od roku 1990, lze vidět výrazné snížení emisí oxidů dusíku, a to o více než 50%. Od roku 2000 ale stav snižování emisí stagnuje. Do roku 2010 se emise snížili zhruba jen o 10 až 20 %. Národní emisní strop stanovený od roku 2008 pro NO<sub>x</sub>, který je 286 kt/rok [10], však nebyl v ČR překročen ani v roce 2010.

Tabulka 1: Celkové množství emisí, emisní projekce a národní emisní stropy pro rok 2010 [10].

Znečišťující látka	Emise 2000 (kt)	Emise 2005 (kt)	Emise 2007 (kt)	Emise 2008 (kt)	Emise 2009 (kt)	Emise 2010 (kt)	2010 Emisní strop
<b>SO<sub>2</sub></b>	225	217	217	177	175	171	<b>265 (283)</b>
<b>NO<sub>x</sub></b>	293	286	284	265	254	239	<b>286</b>
<b>VOC</b>	205	182	174	166	164	156	<b>220</b>
<b>NH<sub>3</sub></b>	89	82	80	80	75	69	80 (101)

Dle oficiálních údajů EEA [18] došlo v roce 2010 ve dvanácti členských státech EU k překročení emisních stropů stanovených směrnicí Evropského parlamentu a Rady č. 2001/81/ES, o národních emisních stropích pro některé látky znečišťující ovzduší [19]. Je to zapříčiněno růstem emisí NO<sub>x</sub> v důsledku většího hospodářského růstu, než jaký se předpokládalo. Na celkových emisích NO<sub>x</sub> se silniční doprava v EU podílí v průměru 40 % [18].



Obr. 5: Celkové emise NO<sub>x</sub> znečišťujících ovzduší v ČR, 1990 - 2010 [17].

Dle Zákona o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb. [14] a nařízení vlády 146/2007 Sb. ze dne 30. května 2007 o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší ve znění pozdějších předpisů (Nařízení vlády: 476/2009 Sb.) [15] se v současné době zdroje emisí rozdělují do tří kategorií podle výkonu: na zvlášť velké spalovací zdroje, velké a střední spalovací zdroje a malé zdroje. Zvláště velké zdroje se poté rozdělují dle stavebního povolení do tří kategorií, a to: stávající zdroje se stavebním povolením do roku 1987, zdroje se stavebním povolením do roku 2002 a nové zdroje se stavebním povolením od roku 2003. Dále se emisní limity dělí podle typu zdroje a používaného paliva. Přehled emisních limitů pro jednotlivé zdroje je uveden v následujících kapitolách.

Hodnoty jsou vyjádřeny v  $\text{mg/m}_N^3$  (tj. jsou vztaženy k normálním podmínkám) při referenčním obsahu kyslíku v suchých spalínách 6 % pro tuhá paliva a 3 % pro kapalná a plynná paliva.

Nelze-li při spalování paliva ve fluidních kotlích dosáhnout emisního limitu při únosném přídavku aditiva, musí být koncentrace snížena alespoň na 25 % původní hodnoty.

### ***Přechodná ustanovení zákona***

Pro zvláště velké spalovací zdroje podle § 54 odst. 7 a 8 zákona [14]:

- ✓ spalující tuhá paliva, jejichž jmenovitý tepelný příkon je 400 MW a vyšší a které nebudou do 31. prosince 2015 v provozu více než 2000 hodin ročně a od 1. ledna 2016 v provozu více než 1500 hodin ročně, přičemž roční počet hodin je vypočten z klouzavého průměru za 5 let, platí pro oxid siřičitý emisní limit  $800 \text{ mg/m}_N^3$ .
- ✓ spalující tuhá paliva s obsahem prchavé hořlaviny menším než 10 %, které byly v provozu nejméně 12 měsíců do 1. ledna 2001, platí do 1. ledna 2018 pro oxidy dusíku emisní limit  $1200 \text{ mg/m}_N^3$ .
- ✓ spalující tuhá paliva, jejichž jmenovitý tepelný příkon je 500 MW a vyšší a které nebudou od 1. ledna 2016 v provozu více než 1500 hodin ročně, přičemž roční počet hodin je vypočten z klouzavého průměru za 5 let, platí pro oxidy dusíku emisní limit  $450 \text{ mg/m}_N^3$ .

### **2.2.1 Zvláště velké zdroje znečišťujících látek**

Zvlášť velké spalovací zdroje jsou zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a více [20].

Emisní limity v tab. 2, jsou uvedeny podle nařízení vlády 146/2007 Sb. ze dne 30. května 2007 ve znění pozdějších předpisů 476/2009 Sb.

Vláda tímto nařizuje, že u všech zvláště velkých zdrojů (>500 MW) se nejpozději od 1. 1. 2016 musí přejít na emisní limit  $200 \text{ mg/m}_N^3$  a od 1. ledna 2008 musely spalovací zdroje se stavebním povolením do roku 1987 přejít na emisní limity nových zdrojů s povolením od 2003.



Tabulka 2: Emisní limity  $NO_x$  pro zvlášť velké a velké zdroje [15].

Druh paliva a topeniště	Stávající zdroje do roku 1987 <sup>7)</sup>			Zdroje s povolením do roku 2002			Nové zdroje po roce 2003		
	<50/>	50 - 300 MW	>300 MW	50 - 100 MW	>100 - 500 MW	>500 MW	50 - 100 MW	>100 - 300 MW	>300 MW
Tuhé palivo ve fluidním topeništi	400	400	400	400	400	400 200 <sup>6)</sup>	400	200	200
Tuhé palivo ve výtavném topeništi	1100	1100	1100	600	600	500 200 <sup>6)</sup>	400	200	200
Tuhé palivo v ostatních topeništích	650	650	650	600	600	500 200 <sup>6)</sup>	400	200	200
Kapalná paliva	450	450	450	450	450	400	400 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>
Plynné palivo obecně	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>
Zemní plyn							150 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>	100 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>	100 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>
Plynné palivo mimo paliv z VDS <sup>2)</sup> a koksárenský plyn	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>	200 300 <sup>1)</sup>						
Koksárenský plyn a plyny z OP <sup>5)</sup>				300	300	200	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>
Vysokopecní plyn				300	300	200	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 120 <sup>4)</sup>
Zkapalněný plyn	300	300	300	300	300	200	200 <sup>3)</sup>	200 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>	200 <sup>3)</sup> 50 <sup>4)</sup>

Poznámky:

1) Při spalování propanu či butanu nebo jejich směsí

2) VDS = veřejné distribuční síť

3) Nevztahuje se na plynové turbíny

4) Vztahuje se pouze na zdroje s jedinou plynovou turbínou se jmenovitým tepelným příkonem  $\geq 50$  MW a na provozní stavy, při kterých je překročeno 70 % instalovaného tepelného příkonu. Tyto limity se nevztahují na plynové turbíny určené pro použití v mimořádných případech, jsou-li v provozu méně než 500 hodin za rok. Provozovatel každoročně předkládá krajskému úřadu a inspekci průkaznou informaci o využití provozní době. V případě spalování kapalných paliv se stanovený emisní limit vztahuje jen na plynové turbíny spalující lehké a střední frakce zpracování ropy.

5) Plyny vznikající v ocelářském průmyslu, které lze využít jinde.

6) Platí od 1. ledna 2016. Pro zdroje  $> 500$  MW

7) Od 1. ledna 2008 musí spalovací zdroje se stavebním povolením do roku 1987 přejít na emisní limity nových zdrojů s povolením od 2003.

### 2.2.2 Velké a střední zdroje znečišťujících látek

Velké spalovací zdroje jsou zdroje o jmenovitém tepelném výkonu od 5 MW do 50 MW. Střední spalovací zdroje jsou zdroje o jmenovitém tepelném výkonu od 0,2 MW do 5 MW.

Jmenovité tepelné výkony se u těchto zdrojů mohou sčítat, jsou-li u téhož provozovatele a jsou-li umístěny ve stejné místnosti, stavbě nebo provozním celku. Dále pak musí všechna zařízení spalovat stejný druh paliva a vypouštět spaliny společným komínem [15].

Tabulka 3: Emisní limity NO<sub>x</sub> pro velké a střední zdroje [15].

Druh paliva a topeniště	0,2 - 1 MW	>1 - 5 MW	> 5 - 50 MW
Tuhé palivo ve fluidním topeništi	650	650	400
Tuhé palivo ve výtavném topeništi	1100	1100	1100
Tuhé palivo v ostatních topeništích	650	650	650
Kapalná paliva	500	500	450
Plynné palivo obecně	200	200	200
Plynné palivo mimo veřejné distribuční síť	200	200	200
Propan, butan a jejich směsi	300	300	300
Dřevotřísky, překližka, dřevovláknitá deska nebo jiné lepené dřevo	650	650	650

Poznámky:

1) Těž granulární nebo roštové kotle s přiřazenými fluidními reaktory, jejich kombinace s fluidními ohništi nebo tyto kotle s využitím prvků fluidní techniky.

### 2.2.3 Malé zdroje znečišťujících látek

Malé zdroje znečišťujících látek jsou zdroje o jmenovitém tepelném výkonu nižším než 0,2 MW. U malých zdrojů jsou udávány limitní hodnoty koncentrace oxidu uhelnatého a provádí se jednorázové měření účinnosti spalování, měření množství vypouštěných látek a kontrola stavu spalinových cest postupem, který udává vládní nařízení č. 146/2007 [15].

Tabulka 4: Limitní hodnoty koncentrace oxidu uhelnatého [15].

Druh paliva	Výkon [kW]	Max.povolené množství CO <sub>ref</sub> [mg.m <sub>N</sub> <sup>-3</sup> ]	Referenční obsah kyslíku [%]
Tuhá paliva obecně	>15	5.000	6
Dřevo	>15	5.000	11
Kapalná paliva	>11	1.000	3
Plynná paliva	>11	500	3

Hodnota koncentrace  $CO_{ref}$  se vypočítá z následujícího vztahu [15]:

$$CO_{ref} = CO_{měr} \times 1,25 \times \frac{21 - O_{2ref}}{21 - O_{2měr}} \quad (2.1)$$

$CO_{ref}$ .....množství CO - referenční (přepočtené na referenční obsah  $O_2$ )

$CO_{měr}$ ..... množství CO - měřené (naměřené množství CO ve spalínách)

$O_{2ref}$ ..... množství  $O_2$  - referenční

$O_{2měr}$ ..... množství  $O_2$  - měřené (naměřené množství  $O_2$  ve spalínách)

1,25 .....hustota CO (g/l)

Tabulka 5: Limitní hodnoty účinnosti spalování pro malé spalovací zdroje - kotle spalující kapalná a plynná paliva pro uvedený výkonový rozsah [15].

Jmenovitý tepelný výkon [kW]	Minimální účinnost spalování podle data výroby malého spalovacího zdroje		
	do 31.12.1982	od 01.01.1983 do 31.12.1989	od 01.01.1990
11-50	86 %	87 %	89 %
> 50	87 %	88 %	90 %

Tabulka 6: Limitní hodnoty účinnosti spalování pro malé spalovací zdroje spalující tuhá paliva pro uvedený výkonový rozsah [15].

Jmenovitý tepelný výkon [kW]	Minimální účinnost spalování podle data výroby malého spalovacího zdroje		
	do 31.12.1982	od 01.01.1983 do 31.12.1989	od 01.1.1990
15-50	68 %	70 %	72 %
> 50	72 %	73 %	74 %

Poznámka:

Povolená tolerance chyby měřením je 2 %.

## 2.2.4 Emisní limity pro plynové turbíny

Emisní limity uvedené v tabulce se vztahují na plynové turbíny, které jsou zvláště velkými spalovacími zdroji podle § 54 odst. 7 a 8 zákona, a na plynové turbíny, které jsou velkými a středními zdroji.

Tabulka 7: Emisní limity  $NO_x$  pro plynové turbíny [15].

Objemový tok spalín [ $m^3/h$ ]	Emisní limit v $mg/m_N^3$ vztahený na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku 15 %
	$NO_x$
<60/>	350
e 60 000	300

## 2.2.5 Emisní limity dle evropské směrnice

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU [16] o průmyslových emisích ze dne 24. listopadu 2010 vešla v platnost 6. ledna 2011. Nejpozdější termín transpozice do národní legislativy je 7. ledna 2013. S tímto datem musí také plnit požadavky nová zařízení. Od 7. ledna 2014 musí plnit požadavky směrnice stávající zařízení, která byla v působnosti předchozí směrnice (2008/1/ES), a od 7. července 2015 všechna ostatní zařízení.

1. ledna 2016 bude zrušena směrnice 2001/80/ES o velkých spalovacích zařízeních.

V současné době se vládě předkládá návrh novely zákona o integrované prevenci, který zpracovávala odborná skupina od února 2011.

Pro spalovací zařízení, kterým bylo uděleno povolení nebo jejichž provozovatelé podali úplnou žádost o povolení před 7. lednem 2013 a současně pokud je takové zařízení uvedeno do provozu do 7. ledna 2014, platí tyto emisní limity:

Tabulka 8: Mezní hodnoty emisí (v  $\text{mg}/\text{m}_N^3$ ) pro  $\text{NO}_x$  pro spalovací zařízení využívající pevná nebo kapalná paliva, s výjimkou plynových turbín a plynových motorů [16].

Celkový jmenovitý tepelný příkon (MW)	Černé a hnědé uhlí a další pevná paliva	Biomasa a rašelina	Kapalná paliva
50–100	300 450 v případě spalování práškového hnědého uhlí	300	450
100–300	200	250	200
> 300	200	200	150

Tabulka 9: Mezní hodnoty emisí (v  $\text{mg}/\text{m}_N^3$ ) pro  $\text{NO}_x$  pro spalovací zařízení spalující plyn [16].

	$\text{NO}_x$
Spalovací zařízení spalující zemní plyn, s výjimkou plynových turbín a plynových motorů	100
Spalovací zařízení spalující vysokopecní plyn, plyn z koksárenských pecí nebo plyny ze zplyňování rafinérských zbytků s nízkou výhřevností, s výjimkou plynových turbín a plynových motorů	200
Spalovací zařízení spalující jiné plyny, s výjimkou plynových turbín a plynových motorů	200
Plynové turbíny (včetně CCGT) využívající jako palivo zemní plyn	50
Plynové turbíny (včetně CCGT) využívající jako palivo jiné plyny	120
Plynové motory	100

Pro všechny ostatní zařízení platí následující emisní limity:

Tabulka 10: Mezní hodnoty emisí (v  $\text{mg}/\text{m}_N^3$ ) pro  $\text{NO}_x$  pro spalovací zařízení využívající pevná nebo kapalná paliva, s výjimkou plynových turbín a plynových motorů [16].

Celkový jmenovitý tepelný příkon (MW)	Černé a hnědé uhlí a další pevná paliva	Biomasa a rašelina	Kapalná paliva
50–100	300 400 v případě spalování práškového hnědé uhlí	250	300
100–300	200	200	150
> 300	150 200 v případě spalování práškového hnědé uhlí	150	100

Tabulka 11: Mezní hodnoty emisí (v  $\text{mg}/\text{m}_N^3$ ) pro  $\text{NO}_x$  pro spalovací zařízení spalující plyn [16].

	$\text{NO}_x$
Spalovací zařízení jiná než plynové turbíny a plynové motory	100
Plynové turbíny (včetně CCGT)	50
Plynové motory	75

## 3 Oxidy dusíku

Do skupiny oxidu dusíku se řadí mnoho látek, ale jen sedm z nich se považuje za látky znečišťující ovzduší. Jedná se o NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [22]. Mezi nejčastěji se vyskytující a nejvíce nebezpečné patří oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO<sub>2</sub>, které jsou souhrnně označovány jako NO<sub>x</sub>. Ostatní oxidy dusíku se vyskytují v malém množství a nepředstavují významné riziko.

### 3.1 Vlastnosti jednotlivých NO a NO<sub>2</sub>

#### 3.1.1 Oxid dusnatý NO

Za normální teploty bezbarvý, nepáchnoucí plyn, pro člověka jedovatý a za přítomnosti vlhkosti leptavý. Zajímavostí je, že má poměrně významnou biologickou roli v organismu.

Po chemické stránce je silným oxidovadlem reagujícím s kovy, organickými látkami a řadou jiných chemických sloučenin. Snadno se oxiduje volným kyslíkem na oxid dusičitý.

Je důležitým meziproduktem při výrobě kyseliny dusičné.

#### *Role v organismu*

Zajímavostí je, že NO má poměrně významnou biologickou roli v organismu. Konkrétně účinkem na hladké svalstvo a cévy způsobuje tzv. vazodilataci (rozšíření cév) a také uvolnění svalstva v trávicí soustavě, což hraje roli ve schopnosti střev posunovat potravu dále. Mimo to dochází k tvorbě oxidu dusnatého i v samotné centrální nervové soustavě, kde má zřejmě jistou roli v učení a vzniku paměti. Mimo to byl oxid dusnatý identifikován i v dalších tkáních, jako je srdeční i kosterní svalovina.

#### 3.1.2 Oxid dusičitý NO<sub>2</sub>

V plynném stavu jde o červenohnědý, agresivní, prudce jedovatý plyn, v kapalném stavu je to žlutohnědá látka, která tuhne na bezbarvé krystaly.

Kapalným oxid dusičitý se používá v dvousložkových pohonných látkách jako okysličovadlo v raketových motorech.

### 3.2 Dopady na životní prostředí

Oxidy dusíku jako NO a NO<sub>2</sub> ve vyšších koncentracích poškozují rostliny a mohou způsobit jejich větší náchylnost k negativním vlivům okolí, jako je mráz či plísně. Konkrétně oxid dusičitý (NO<sub>2</sub>) se podílí na vzniku takzvaných kyselých dešťů, kdy oxid dusičitý reaguje s hydroxylovými radikály (OH) za vzniku kyseliny dusičné:

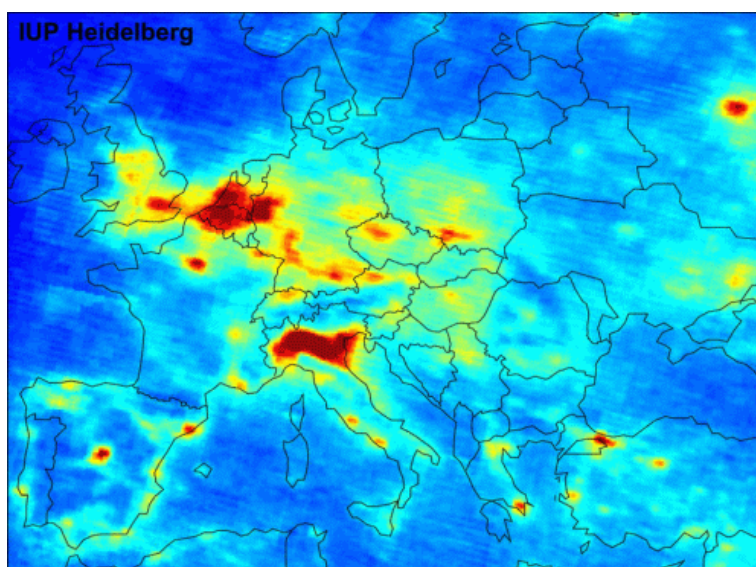


Jeho koncentraci v ovzduší nad Evropou lze vidět na obr. 6. Dále společně s kyslíkem a těkavými organickými látkami přispívá k tvorbě přízemního ozonu a vzniku tzv. fotochemického smogu.

Oxid dusnatý (NO) je jedním ze skleníkových plynů. Kumuluje se v atmosféře a společně s ostatními skleníkovými plyny, jako je např. CO<sub>2</sub>, absorbuje infračervené záření zemského povrchu, které by jinak uniklo do vesmírného prostoru. Tento efekt pak vede ke vzniku tzv. skleníkového efektu a následně ke globálnímu oteplování planety.

### 3.3 Dopady na zdraví člověka

Oxidy dusíku negativně působí na zdraví člověka především ve vyšších koncentracích, které se však běžně v ovzduší nevyskytují. Vdechování vysokých koncentrací nebo dokonce čistých plynů vede k závažným zdravotním potížím a v krajních případech může způsobit i smrt. Předpokládá se, že se oxidy dusíku váží na krevní barvivo a zhoršují tak přenos kyslíku z plic do tkání. Hlavním toxickým účinkem oxidu dusičitého je dráždění sliznice, dlouhodobější expozice může vyvolat respirační onemocnění či např. zvýšit kazivost zubů.



Obr. 6: Rozložení koncentrace NO<sub>2</sub> v ovzduší nad Evropou (červená = zvýšená koncentrace [21]).

## 4 Vznik NO<sub>x</sub>

Emise oxidů dusíku vznikají při každém procesu spalování, přičemž podíl NO na celkovém obratu je přibližně 95 % a zbytek tvoří NO<sub>2</sub>. Těsně po vzniku spalin obsah NO převažuje nad NO<sub>2</sub>. V důsledku dalšího ochlazování spalin dochází k postupné oxidaci NO na NO<sub>2</sub>. Vznik NO lze rozdělit do tří mechanismů (viz. kap. 4.2) a lze jej ovlivnit celou řadou faktorů.

### 4.1 Faktory ovlivňující tvorbu NO<sub>x</sub>

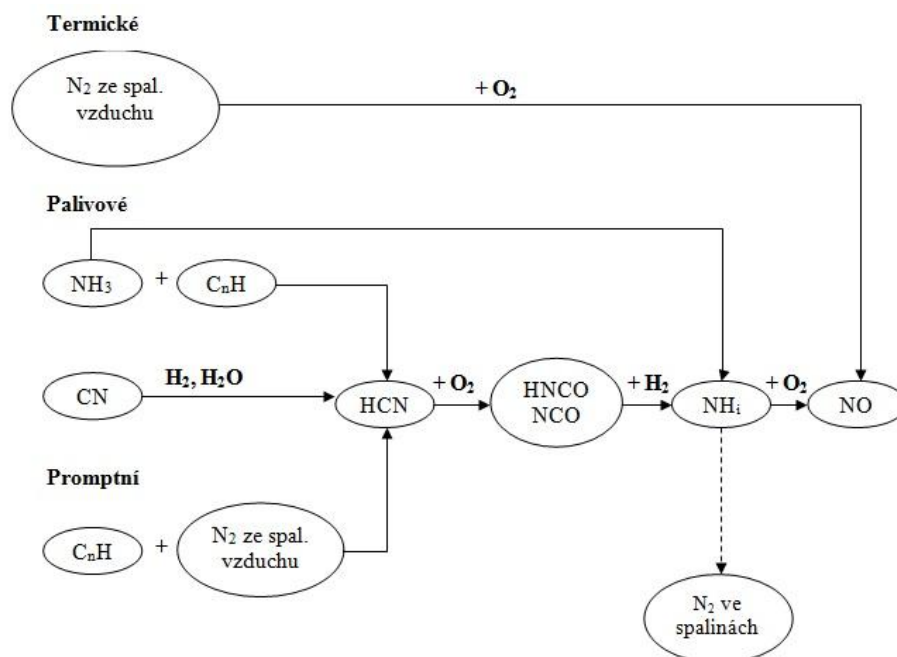
Faktory ovlivňující tvorbu NO<sub>x</sub> lze shrnout následovně [22], [20]:

- ✓ rozložení teplot v plameni,
- ✓ reakční doba,
- ✓ poměr vzduch/palivo (přebytek spalovacího vzduchu),
- ✓ druh paliva,
- ✓ konstrukční uspořádání topeniště resp. hořáků.

### 4.2 Mechanismy vzniku oxidů dusíku

Způsob vzniku NO je rozděleno do tří základních mechanismů [23]:

- ✓ **Termický NO** – vzniká oxidací dusíku ze spalovacího vzduchu za vysoké teploty
- ✓ **Promptní NO** – vzniká přeměnou molekulárního dusíku v oblasti plamene bohaté na palivo za přítomnosti meziproduktů uhlovodíkových sloučenin [24]
- ✓ **Palivový NO** – vzniká oxidací chemicky vázaného dusíku v palivu



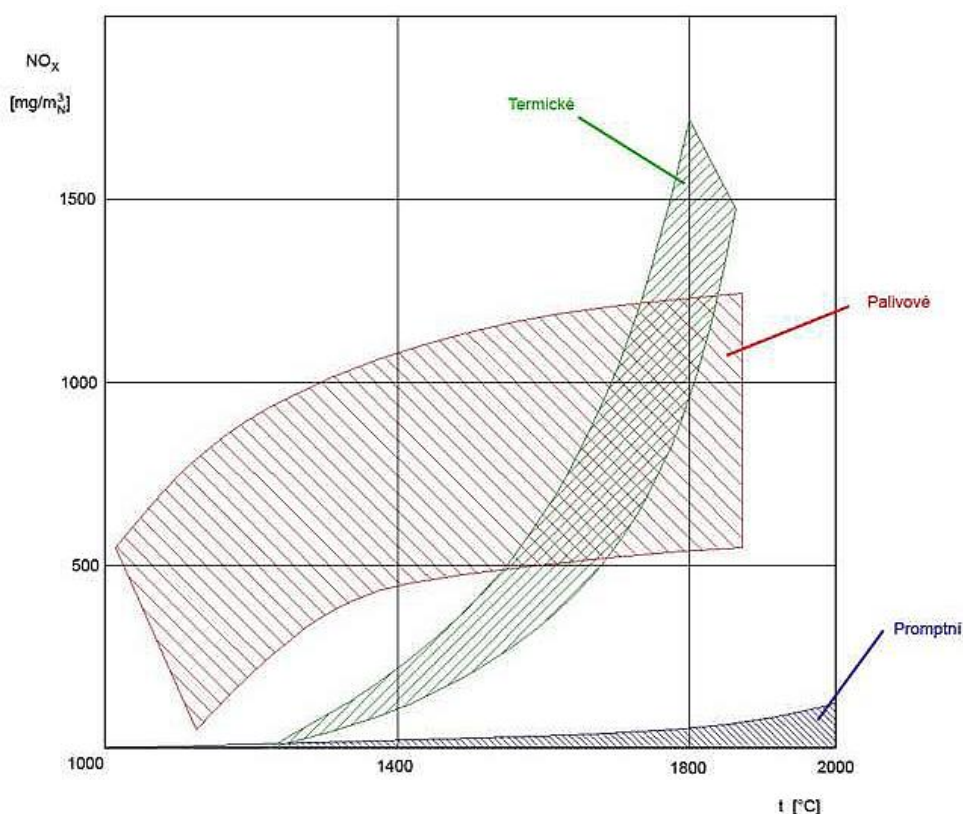
Obr. 7: Mechanismy tvorby NO<sub>x</sub> [3].



Při spalování fosilních paliv se na emisích  $\text{NO}_x$  podílejí všechny tři výše uvedené  $\text{NO}$ , jejich podíl na vyprodukovaných emisích je však velmi odlišný a závisí na již výše zmiňovaných faktorech.

Tvorba termických  $\text{NO}_x$  je dominantní reakcí, při které se tvoří  $\text{NO}_x$  hlavně v zařízení na plynná a destilovaná kapalná paliva. Množství vytvořených palivových  $\text{NO}_x$  je větší v zařízení na uhlí a těžký topný olej, protože ta mají větší množství paliva s vázaným dusíkem [24]. Mechanismus tvorby promptních  $\text{NO}$  vzniká výrazněji až při vyšších teplotách a i zde je téměř zanedbatelný.

Na obr. 8 lze vidět závislost tvorby  $\text{NO}_x$  na teplotě při spalování uhlí. Je zde zřetelné, že dominují palivové  $\text{NO}$ , ale při vyšších teplotách mají jasnou převahu termické  $\text{NO}$ .



Obr. 8: Závislost tvorby  $\text{NO}_x$  na teplotě při spalování uhlí [20].

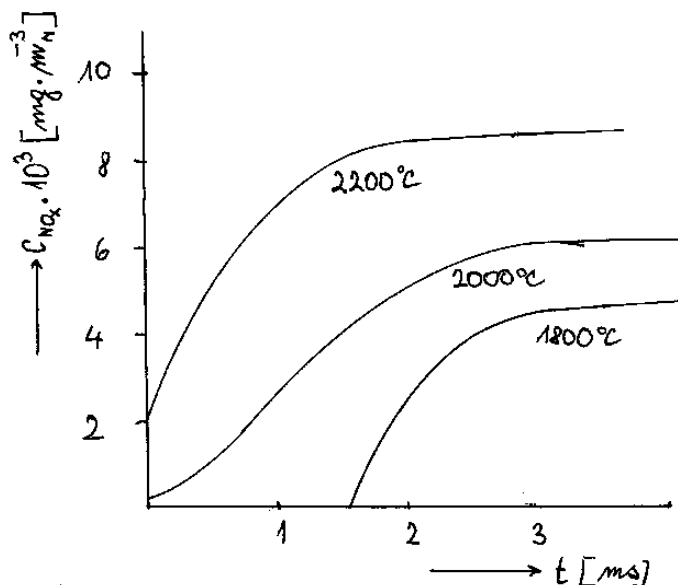
#### 4.2.1 Termické $\text{NO}$

Termický  $\text{NO}$  vzniká oxidací molekul  $\text{N}_2$  obsažených ve vzduchu při spalování. K oxidaci dochází za vysokých teplot, z pravidla vyšších než  $1100^\circ\text{C}$ , a v oblasti nedostatku paliva ve spalovacím prostoru [25]. Množství termického  $\text{NO}$  také závisí na době setrvání ve spalovací komoře [3].

Tabulka 12: Závislost tvorby vysokoteplotních oxidů dusíku na teplotě [27].

Teplota, [ $^\circ\text{C}$ ]	700	900	1200	1600	1800
Konc. $\text{NO}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	14	90	555	2537	4361

Obr. 9: Tvorba termických  $\text{NO}_x$  v závislosti na čase spalování [26].



Na základě Zeldovičova mechanismu [27] probíhají při tvorbě termických NO tyto reakce:

✓ při přebytku kyslíku:



✓ při přebytku paliva:



Společně s rovnicí 4.3 se jedná o takzvaný modifikovaný Zeldovičův mechanismus [25], který zohledňuje vliv hydroxylových radikálů.

Díky vysoké aktivační energii 540 kJ/mol a citlivosti na teplotu je řídicí rovnicí rovnice 4.1 [3]. Proto lze říci, že množství vzniklých NO je především závislé právě na této rovnici. Při zanedbání zbylých dvou rovnic lze tedy matematicky zapsat rovnici vzniku termických NO v následujícím tvaru [27]:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k [N_2][O], \quad (4.4)$$

kde [NO], [O], [N<sub>2</sub>] jsou molární koncentrace [mol/m<sup>3</sup>],  $t$  je doba reakce [s] a  $k$  je rychlostní konstanta reakce (m<sup>3</sup>/mol.s.K) závisající na teplotě.

### 4.2.2 Promptní NO

Promptní oxid dusnatý vzniká tak, že molekulární dusík reaguje s uhlovodíkovými radikály a mění se na NO v oblasti plamene bohaté na palivo [25].

Tyto reakce popsal C. P. Fenimore, když zjistil, že v oblastech plamene dochází k výraznému zvýšení tvorby NO, který se nedal popsat pomocí Zeldovičova mechanismu pro tvorbu termických NO [25].



Produkty těchto reakcí jsou oxidovány na NO. Tyto reakce vznikají velmi rychle.

Snížit emise promptního NO při spalování je obtížné, ale např. z obr. 8 lze pozorovat, že promptní NO výrazně vzniká až při 2000°C a i při těchto teplotách vzniká v zanedbatelném množství.

### 4.2.3 Palivové NO

Palivové NO<sub>x</sub> vznikají z dusíku chemicky vázaného v palivu. Z obr. 10 je zřejmé, že palivové NO nevznikají přímo, ale postupnými reakcemi – první rychlou reakcí s uhlovodíkovými radikály NH<sub>2</sub> za vzniku kyanovodíku HCN a pak pomalejší reakcí na NH<sub>3</sub>. Následnou oxidací vzniká NO nebo při výskytu redukční atmosféry se NH<sub>3</sub> redukuje na molekulární dusík, tzv. NO<sub>x</sub> – recycling [3]. Na NO se však přeměňuje jen část palivového dusíku a konverze roste s přebytkem vzduchu a klesá s množstvím obsaženého dusíku v palivu. Palivové NO hrají významnou roli při spalování uhlí (zejména hnědého) při nepříliš vysokých teplotách, kdy je ještě tvorba termických NO malá. Např. při teplotě 1300°C může tvorba palivových NO<sub>x</sub> představovat až 75% z celkového množství [28]. Naopak při spalování plyných paliv (zemní plyn, propan) jsou palivové NO nevýznamné, protože většinou dusík neobsahují.

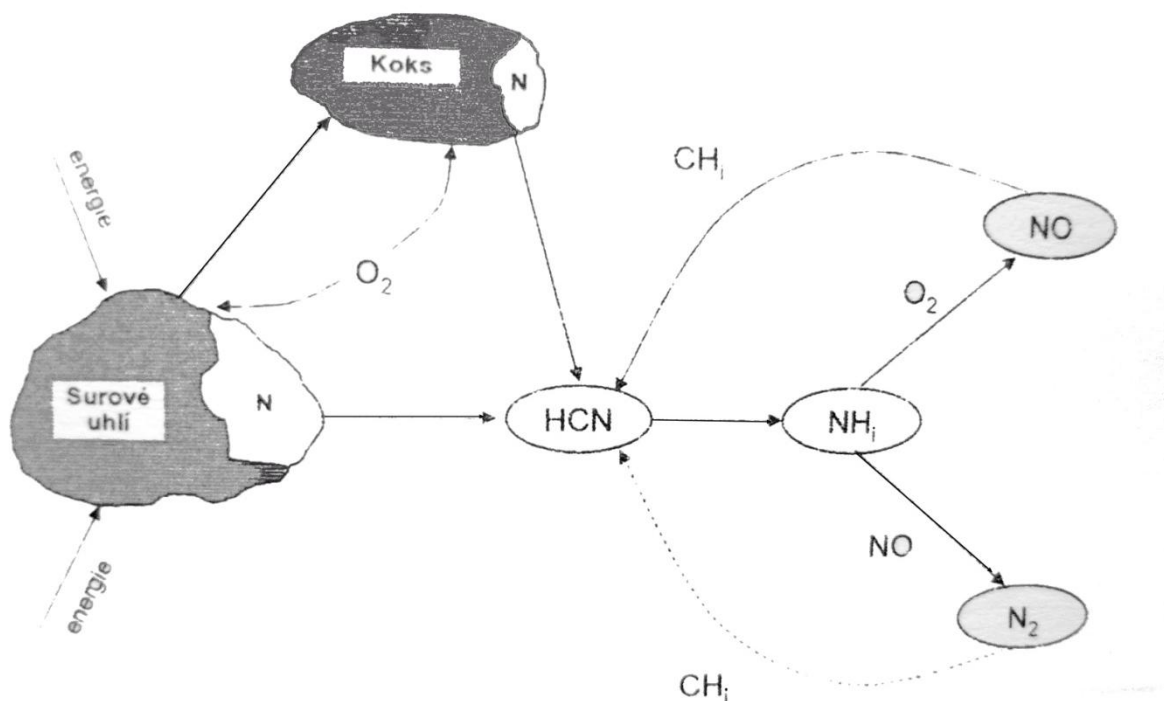
Tabulka 13: Obvyklé obsahy N v palivech [24].

Palivo	Dusík vázaný v palivu (% hmot.)
Uhlí	0,5 – 2
Biomasa (dřevo)	< 0,5
Rašelina	1,5 – 2,5
Topný olej	< 1,0
Zemní plyn	< 0,1
Odvozené plyny	0,1 – 1 (>> 1 – chemické zdroje)

Mechanismus přeměny dusíku obsaženého v uhlí na palivový NO je následující:

- ✓ Při odplynění dusíku v uhlí;
- ✓ při spalování vzniklého plynu;
- ✓ spalování koksu (heterogenní proces).

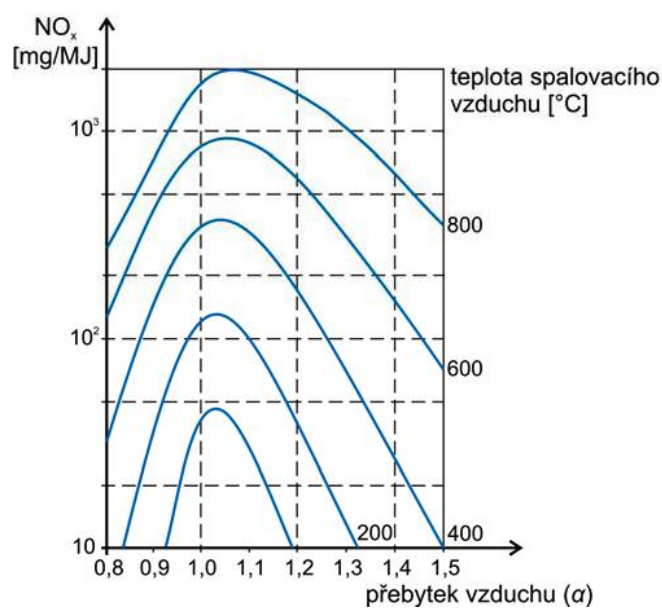
Rychlost přeměny dusíkatých látek obsažených v hořlavině paliva na NO roste s teplotou ohřevu. Obsah NO takto vzniklého je asi 2,5x vyšší než dusík vzniklý heterogenním spalováním odplyněného paliva.



Obr. 10: Redukce NO uhlovodíkovými radikály [3].

#### 4.2.4 Přebytek spalovacího vzduchu

Z obr. 11 je zřejmé, že množství vzniklých NO také závisí na přebytku spalovacího vzduchu, který se udává součinitelem přebytku vzduchu  $\alpha$ . Ten vyjadřuje poměr množství vzduchu přivedeného do spalovací komory a vzduchu potřebného k dokonalému spalování.



Obr. 11: Závislost tvorby termického NO na přebytku a teplotě spalovacího vzduchu [25].

Součinitel přebytku spalovacího vzduchu je zjednodušeně odvozen pro dokonalé spalování z objemu volného kyslíku ve spalinách  $\omega_{O_2}$ , který lze stanovit měřením této hodnoty vhodným kyslíkovým analyzátozem spalin. Mezi  $\alpha$  a  $\omega_{O_2}$  platí vztah: [29]

$$\alpha = \frac{21}{21 - \omega_{O_2}} \quad (5.6)$$

Od stechiometrického poměru  $\alpha = 1$  se při rostoucím množství spalovacího vzduchu tvoří více NO s maximem při  $\alpha = 1,05 - 1,1$  [25]. Regulací přebytku spalovacího vzduchu lze také dosáhnout snížení tvorby  $NO_x$ , podrobněji v kap. 5.1.5. Z obr. 11 lze také dobře zpozorovat závislost teploty spalovacího vzduchu na tvorbě termického NO.

#### 4.2.5 Tvorba $NO_2$

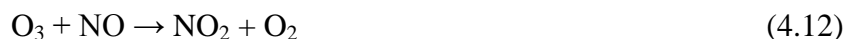
Obsah  $NO_2$  ve spalinách kotlů před jejich vypuštěním komínem do ovzduší je v porovnání s obsahem NO nízký a činí obvykle jen několik málo procent z celkového obsahu  $NO_x$  ve spalinách. Pokud vznikne malé množství  $NO_2$ , je to důsledek prudkého ochlazení spalin. Např. u plynových turbin  $NO_2$  vzniká následujícím mechanismem:



Dále pak NO oxiduje v komíně a kouřovodech, pokud teplota spalin klesne pod  $65^\circ C$  a je-li k dispozici dostatečný přebytek  $O_2$  a doba prodlení:



Po ochlazení v ovzduší se  $NO_2$  tvoří za součinnosti slunečního světla následujícím mechanismem, kde  $h$  je Planckova konstanta a  $\nu$  frekvence při vlnové délce  $\lambda < 400$  nm:



Reakce je podporována  $O_2$ , intenzitou slunečního světla, dobou styku obou reagujících fází a rovněž i některými nečistotami v ovzduší.

Tabulka 14: Vznik NO a NO<sub>2</sub> při spalování [27], [23].

Složka	Místo vzniku	Reakce	Veličiny ovlivňující reakci
NO	Termické Plamen, dohořivací zóna  Spaliny	Zeldovič: a) Přebytek O <sub>2</sub> $O + N_2 \leftrightarrow NO + N$ $N + O_2 \leftrightarrow NO + O$ b) Přebytek paliva $N + OH \leftrightarrow NO + H$	Koncentrace radikálů kyslíku, $t > 1100^\circ$ , doba setrvání
	Promptní Plamen	Fenimor: $CH + N_2 \rightarrow HCN + N$ $CN + H_2O \rightarrow HCN + OH$ $CN + H_2 \rightarrow HCN + H$	Koncentrace radikálů kyslíku ze spalovacích reakcí, přebytek vzduchu $\alpha$
	Palivové Plamen	CN <sup>-</sup> – vazby, částečně neznámý	Koncentrace O <sub>2</sub> , doba setrvání
NO <sub>2</sub>	Plamen	Fenimor: $NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	Rychlé ochlazení spalin
	Kouřovod Komín	Bodenstein: $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	$t < 650^\circ C$ , koncentrace O <sub>2</sub> , doba setrvání
	Atmosférické	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	Koncentrace O <sub>2</sub> , intenzita slunečního záření, doba setrvání, znečištění vzduchu

## 5 Metody pro potlačení tvorby emisí NO<sub>x</sub>

Metod snižování emisí NO<sub>x</sub> existuje celá řada a lze je rozdělit do dvou hlavních skupin lišících se způsobem snižování emisí, účinností a cenou:

- ✓ Primární techniky – vycházejí z potlačení vzniku oxidů dusíku při spalování
- ✓ Sekundární techniky – zabývají se odstraněním již vzniklých NO<sub>x</sub> ve spalinách

Pro dodržení emisních limitů NO<sub>x</sub> jsou ve výhodě nové a budoucí zdroje, protože jejich návrhy a stavba bude uskutečněna s ohledem na požadovaný emisní limit NO<sub>x</sub> [15]. Oproti tomu staré a stávající zdroje budou mít s dosažením emisního limitu problém. Tyto zařízení budou čekat velké úpravy a rekonstrukce s cílem zavést v maximální možné míře primární opatření. Většina zařízení ovšem nebude schopna ani po zavedení primárních opatření dosáhnout požadovaného limitu a budou se muset aplikovat sekundární metody.

### 5.1 Snižování NO<sub>x</sub> pomocí primárních metod

Podstatou těchto opatření je ovlivňování faktorů podporujících vznik NO<sub>x</sub> v průběhu spalovacího procesu převážně přímo ve spalovací komoře. Týká se to především následujících faktorů [25]:

- ✓ Teplota plamene a teplota uvnitř spalovací komory,
- ✓ koncentrace kyslíku v prostoru spalovací komory,
- ✓ doba prodlení hořící směsi v pásmu vysokých teplot.

Primární opatření jsou progresivní tím, že po instalaci působí na zařízení trvale, mají až na výjimky poměrně nízké provozní náklady a většinou mají nízké nároky na místo resp. zastavěný prostor.

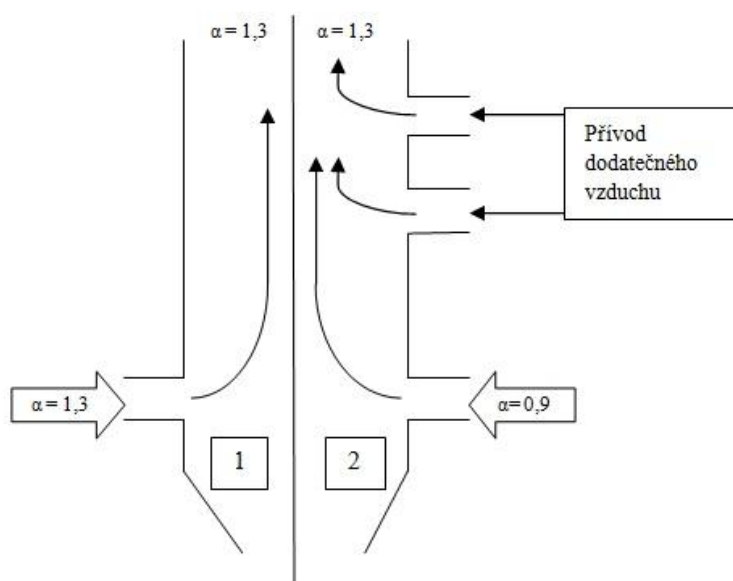
Jejich negativní stránkou jsou naopak vysoké pořizovací náklady a u některých metod relativně nízká účinnost, která se pohybuje v mezích 10 – 70% [24] podle velikosti spalovacího zařízení a použité metody.

#### 5.1.1 Vícestupňové spalování

Vícestupňové spalování je jednou z velmi účinných a, dá se říct, i jednoduchých metod jak snížit emise NO<sub>x</sub>. Obecně existují dva způsoby stupňovitěho spalování [3]:

- ✓ stupňovitý přívod spalovacího vzduchu
- ✓ stupňovitý přívod paliva

Stupňovitým přívodem spalovacího vzduchu lze dosáhnout snížení  $\text{NO}_x$  vytvořením dvou rozdílných spalovacích zón, do kterých se postupně přivádí spalovací vzduch, a to na primární zónu s nedostatkem kyslíku ( $\alpha = 0,9$ ) a sekundární zónu spalování s přebytkem kyslíku ( $\alpha = 1,3$ ), abychom zajistili úplné spálení. Do primární zóny se přivádí přibližně 70 – 90 % spalovacího vzduchu. Podstechiometrické podmínky v primární zóně vedou ke snížení teplotních špiček a k potlačení konverze dusíku v palivu na  $\text{NO}$ . V sekundární zóně se pak přivede zbytek spalovacího vzduchu (10% - 30%) nad zónu spalování a tím se dokončí spalovací proces, avšak za snížené teploty, což vede k poklesu tvorby  $\text{NO}_x$  o 20 až 50%. Tato metoda je v anglické literatuře známá jako Two stage flames [30] nebo OFA – Over Fire Air [3], [31].

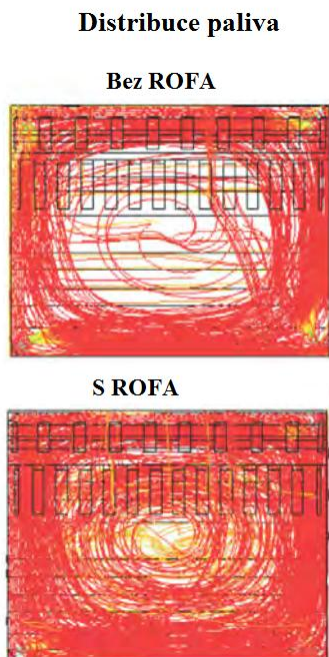


Obr. 12: Schéma běžného a stupňovacího přívodu spalovacího vzduchu [28].

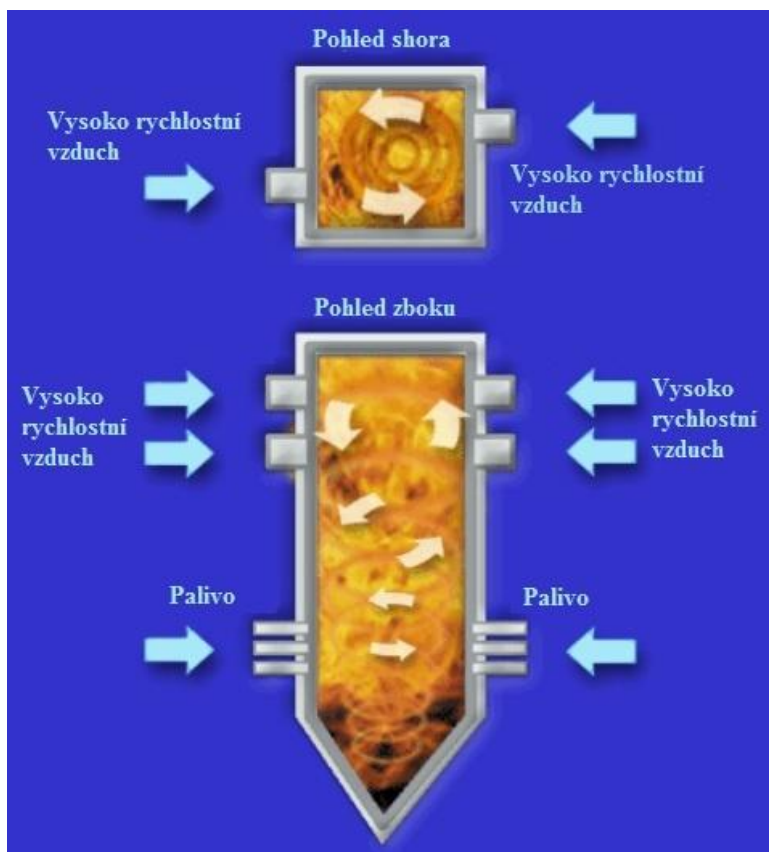
Jednou z nevýhod této metody je nestabilita plamene. Problematiku a optimalizaci metody popsal J. Ballester [30].

V současné době je komerčně dostupná vylepšená verze OFA přívodu vzduchu, tzv. ROFA (Rotating Opposed Fire Air) [1]. ROFA je patentovaná metoda americké firmy Nalco Mobotec Global [32]. Při aplikaci ROFA systému je 25 až 40 % z celkového množství vzduchu vstříkováno velmi vysokou rychlostí do horní části pece přes speciální asymetricky umístěné vzduchové trysky. Tím dochází k rozvíření spalin turbulentním prouděním, což zaručí lepší promísení spalin se vzduchem a rovnoměrnější rozložení paliva v kotli (obr. 13). Snížení  $\text{NO}_x$  dosahuje u ROFA od 45 do 65 % bez chemických přísad [32]. ROFA je komplexní řešení zlepšení spalování, které nabízí zvýšení tepelné účinnosti a v mnoha případech sníží provozní náklady.



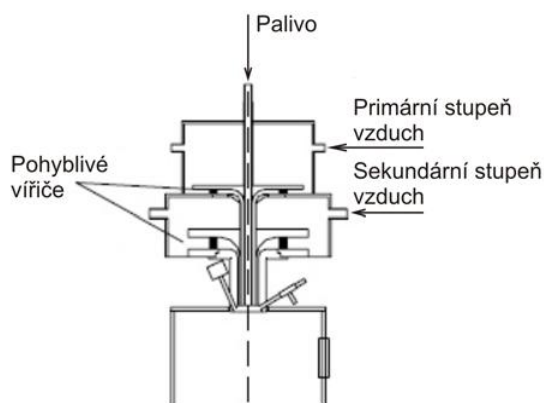


Obr. 13: Rozložení paliva v kotli bez systému ROFA a se systémem [33].

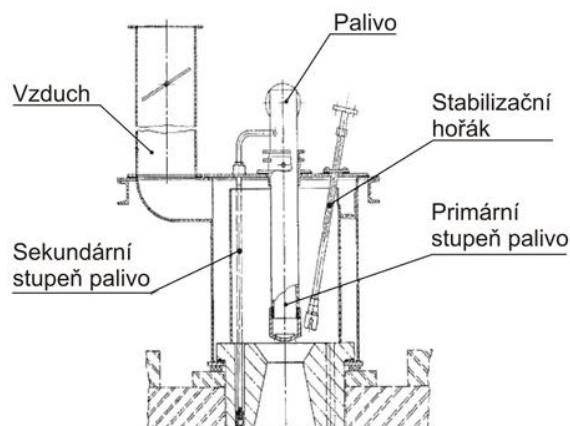


Obr. 14: Princip systému ROFA [34].

Další možností je stupňovitý přívod paliva, který je obdobný jako stupňovitý přívod spalovacího vzduchu. Hořák s dvoustupňovým přívodem paliva je na obr. 16.



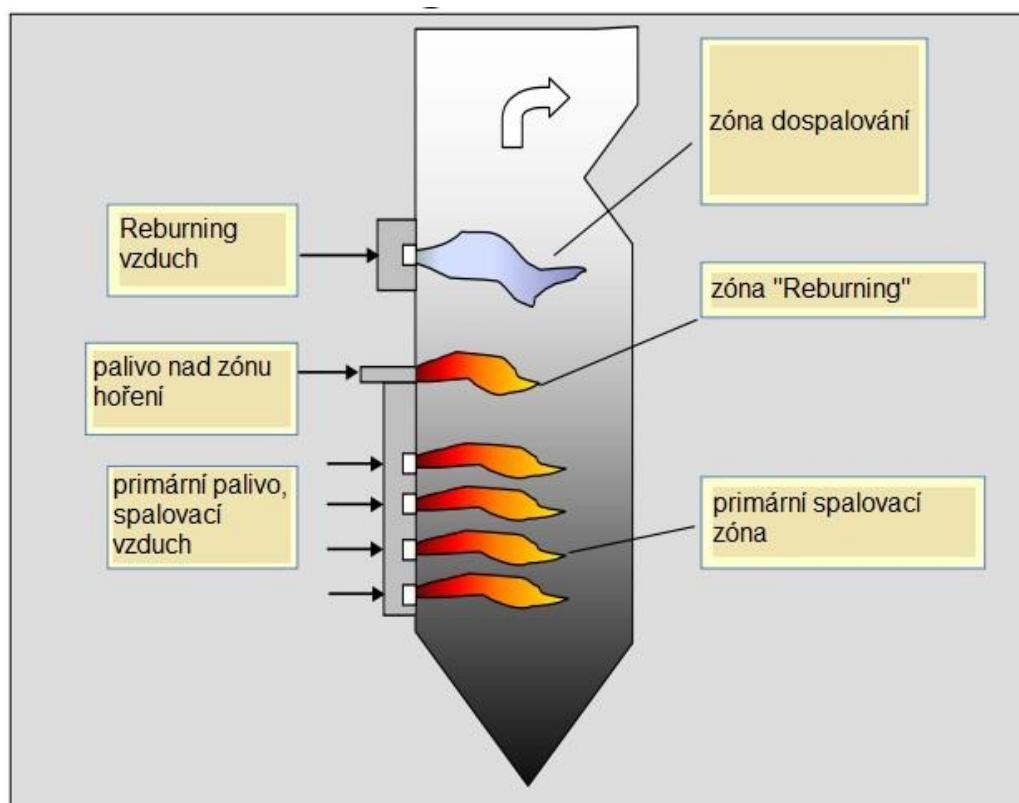
Obr. 16: Hořák s dvoustupňovým přívodem spalovacího vzduchu [25].



Obr. 15: Hořák s dvoustupňovým přívodem paliva [25].

Podobná metoda ke stupňovitému přívodu paliva je Reburning. Při této metodě se dodatečné palivo přivádí nad zónu hoření, kde je již teplota spalin nižší. Reburning je modifikace technologie spalování, která odstraňuje vzniklé  $\text{NO}_x$  ze spalování použitím paliva jako

redukujícího reagentu [3]. Nástřikem paliva reagují hydrokarbonové částice s NO na molekulární  $N_2$  a CO. Na obr. 17 lze vidět, že Reburning probíhá ve třech zónách. V primární zóně se odehrává spalování za přebytku spalovacího vzduchu se vznikem NO. V zóně „Reburning“, kde se vstříkuje „Reburning“ palivo, dochází ke vzniku oblasti bohaté na palivo, uhlovodíkové radikály zde reagují s NO a vzniká dusík a ostatní rovněž nežádoucí těkavé sloučeniny dusíku, jako je čpavek. Sekundární „Reburning“ palivo může být stejné jako primární palivo, ale i jiné. Obvykle se používá zemní plyn pro jeho přirozené vlastnosti. Na obr. 18 je vidět jeho výhoda oproti ostatním primárním palivům. Ve třetí dospalovací zóně se spalování dovrší přidáním sekundárního spalovacího „Reburning“ vzduchu. Redukce emisí  $NO_x$  dosahuje 30 – 70 %. Účinnost závisí na aplikaci, primárním palivu a vlastnostech kotle.

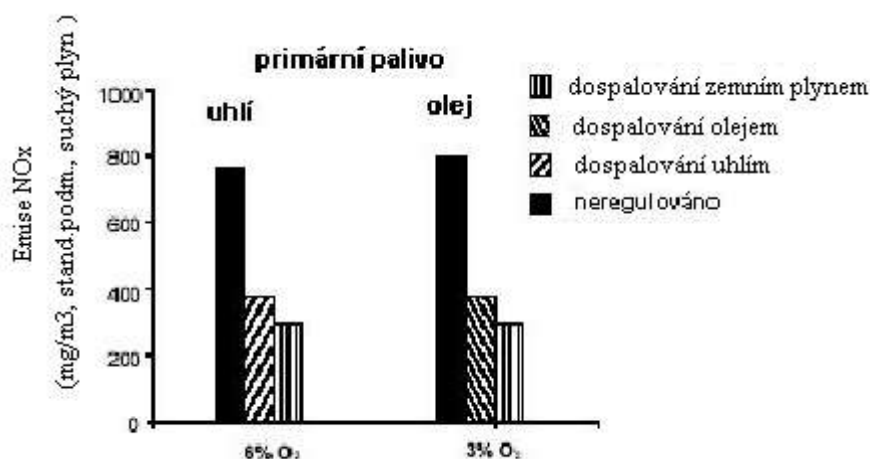


Obr. 17: Ukázka spalovacích zón v kotli s využitím „Reburning“ [24].

Tato metoda pro potlačení emisí, která je velmi atraktivní u nových kotlů, potřebuje velkoobjemové komory, abychom předešli velkému množství nespáleného uhlíku.

Proto není metoda Reburning vhodná pro rekonstrukce u stávajících zdrojů z důvodu náročnosti na prostor. Jinak se metoda hodí ke všem typům kotlů.

V současné době se metody vícestupňového spalování objevují ve spojení s různými modifikovanými sekundárními metodami – například s technologií ROTAMIX® [35], což je tzv. „vylepšená selektivní nekatalická redukce“. Nebo „vylepšený reburning, kterým se zabývá L. D. Smoot [48] a jehož podstatou je nástřik čpavku či močoviny do oblasti s mírným přebytkem paliva. Tyto metody dosahují redukce  $NO_x$  až 90 % [33], [36].

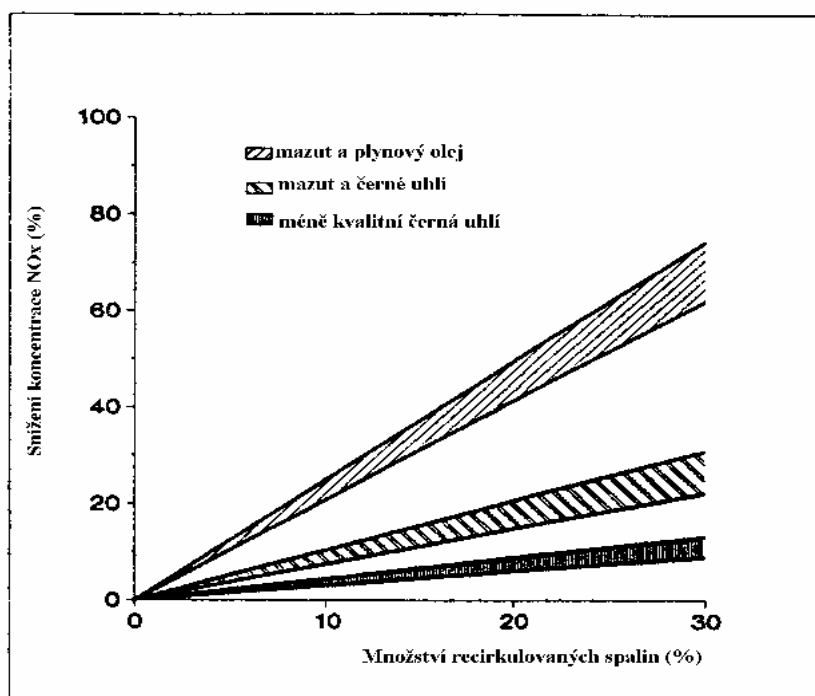


Obr. 18: Výhoda zemního plynu při dospalování paliva [26].

### 5.1.2 Recirkulace spalin

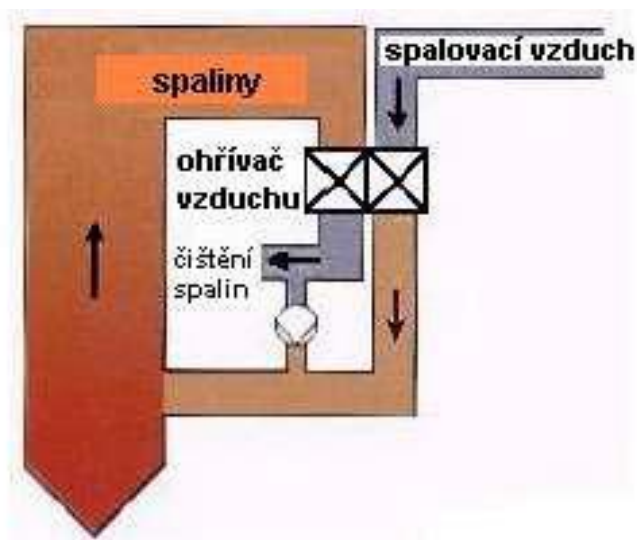
Recirkulace spalin patří do skupiny metod, které jsou založeny na principu chlazení plamene. Je z této skupiny nejúčinnější metodou [25].

Princip recirkulace spalin je ve snížení obsahu kyslíku, který je k dispozici ve spalovací zóně. To má za následek přímý pokles teplotního maxima plamene, který omezí přeměnu jak dusíků vázaného v palivu, tak i tvorbu termických NO. Tato metoda je vhodná pro vysokoteplotní spalovací systémy, jako jsou výtavné kotle a zařízení na olej nebo plyn. Naopak u nekvalitního uhlí a hnědého uhlí tato metoda ztrácí účinnost (obr. 18).



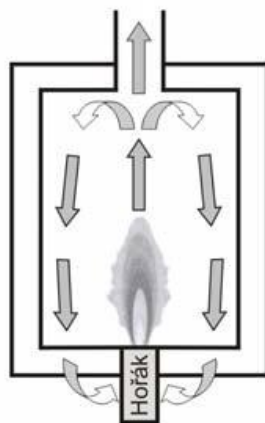
Obr. 19: Vliv recirkulace spalin na NOx [26].

Existují dva typy recirkulace spalin, vnější a vnitřní recirkulace spalin. Na obr. 20 je schematicky znázorněna metoda vnější recirkulace spalin.



Obr. 20: Vnější recirkulace spalin [24].

Spaliny jsou odvedeny ven ze spalovací komory a část z nich, asi 20 – 30 % o teplotě kolem 350 – 400 °C [24], je odtažena a vpravena pomocí ventilátoru zpět do komory nebo k sání hořáku [25]. Recirkulované spaliny se mohou mísit se spalovacím vzduchem v hořáku nebo s postupně dávkovaným vzduchem [24]. Na druhé straně při vnitřní recirkulace spalin (obr. 21) se část spalin vhná zpět k hořáku přímo ve spalovací komoře pomocí ejekčního účinku spalovacího vzduchu. I když jsou recirkulované spaliny stále horké, mají výrazně chladnější teplotu než plamen [37].



Obr. 21: Schéma vnitřní recirkulace spalin [37].

Množství recirkulovaných spalin by nemělo překročit 30 % celkových spalin. Nadměrné množství recirkulovaných spalin vede k mnoha problémům, např. k problémům s korozí, ke zvýšené spotřebě energie ventilátoru v případě vnější recirkulace spalin aj. Studie také prokázaly [38], že u velkého množství recirkulovaných spalin (nad 32 %) začíná být plamen nestabilní a má tendenci se utrhnout.

V případě aplikace u stávajících kotlů musí být vzat v úvahu vliv zvýšeného průtoku, změny v přestupu tepla a z nich plynoucí možné dopady na kotel a ekonomizér. Množství recirkulovaných spalin by nemělo překročit 10 % [24].

### 5.1.3 Kyslíkové spalování

Kyslíkové spalování je proces spalování paliva s čistým kyslíkem namísto atmosférického vzduchu jako primárního oksyličovadla. Vzduch obsahuje jen 21 % kyslíku a zhruba 78 % dusíku, který se spalování neúčastní a ve spalovací komoře je balastní. To má za následek mnoho nepříznivých důsledků, např. tvorbu  $\text{NO}_x$ , ochlazování plamene i kotle a snížení účinnosti zařízení.

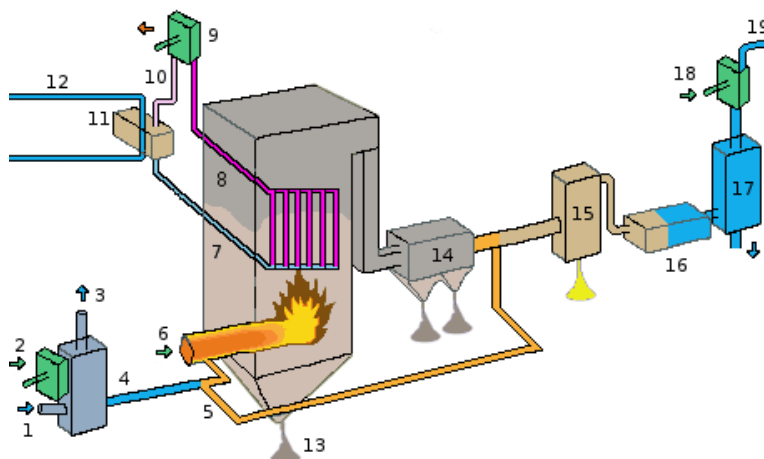
Při kyslíkovém spalování paliva vzniká přibližně o 75% méně spalin než při spalování se vzduchem a vzniklé spaliny se skládají převážně z  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  [39].

Nicméně spalování paliv se 100 % kyslíkem je při nynějších možnostech nemožné. Vysoké teploty při takovém spalování by dnešní zařízení neunesla. Existuje však metoda Oxygen enhanced combustion (OEC) založená na principu mírného zvýšení koncentrace kyslíku z původních 21 % na přibližně 24 %. To má za následek zvýšení účinnosti zařízení za stále stejných množství emisí  $\text{NO}_x$ . Např. teplota spalování zemního plynu se při zvýšené koncentraci kyslíku zvýší o cca  $200^\circ\text{C}$  [49].

V současné době je výzkum spalování s kyslíkem obohacené směsi prováděn v elektrárnách v kotlích na fosilní paliva. Téměř veškerý dusík je odstraněn ze vstupního vzduchu, čímž se získá směs, která obsahuje přibližně 95 % kyslíku. Jelikož spalování paliva takovou směsí by mělo za následek příliš vysokou teplotu plamene přesahující možnosti kotle, ředí se směs recyklovanými spalinami.

Pokud shrneme výhody kyslíkového spalování, bude mezi ně patřit [40]:

- ✓ hmotnost a objem spalin jsou sníženy o přibližně 75 %.
- ✓ méně spalin = méně tepelných ztrát ve spalinách.
- ✓ velikost zařízení kouřových plynů může být snížena o 75 %.
- ✓ ve spalinách je především  $\text{CO}_2$ , který je vhodný pro odlučování a zpracování
- ✓ žádný dusík při spalování, proto je vznik oxidů dusíku výrazně snížen



- |                                    |  |
|------------------------------------|--|
| 1 - přívod vzduchu                 | 9 - parní turbína                          |
| 3 - výstup dusíku                  | 10 - výstup páry                           |
| 4 - výstup kyslíku                 | 11 - parní kondenzátor                     |
| 5 - přívod recyklovaných spalin    | 12 - chladičí potrubí parního kondenzátoru |
| 6 - přívod paliva (např. uhlí,...) | 13 - popel                                 |
| 7 - potrubí se studenou vodou      | 14 - odstranění popílku                    |
| 8 - přívodní parní trubka          |  |

Obr. 22: Schéma zařízení využívající kyslíkové spalování [40].

### 5.1.4 Regenerační spalování s vysoce přehřátým vzduchem

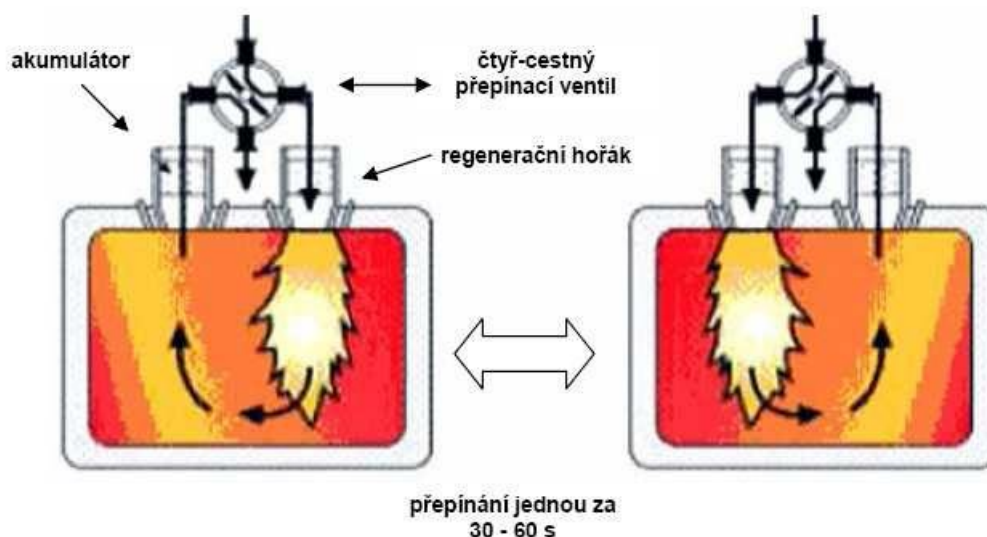
Regenerační spalování v přehřátém vzduchu se stává stále více populárním kvůli rostoucím cenám energií. Výhody ve snížení tvorby  $\text{NO}_x$  umožnily snížit emise v nových zařízeních i přes vysoké teploty přehřívání vzduchu. Spalování v přehřátém vzduchu je neefektivnějším způsobem, jak zvýšit účinnost u většiny pecí.

Tyto metody lze rozdělit na několik částí podle výrobce a principu [25]:

- ✓ HiTAC (Spalování s vysoce přehřátým vzduchem)
- ✓ FLOX<sup>®</sup> (bezplamenná oxidace)

Vyšších teplot přehřevu, a tudíž vyšší účinnosti, je možné dosáhnout pomocí regeneračních hořáků různých typů, umístění a provedení.

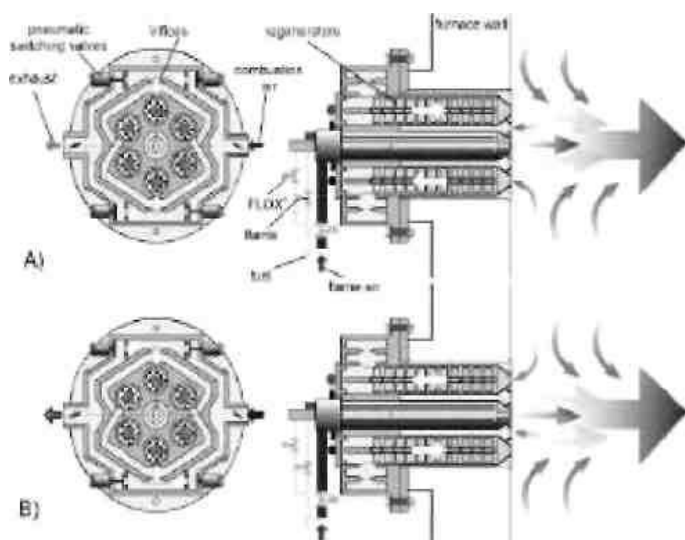
Pro větší kapacity hořáků jsou obvyklé párové hořáky. Jak je znázorněno na obr. 23, dva hořáky jsou spojeny a hoří střídavě. Spaliny a spalovací vzduch jsou směřovány přes regenerátory, které jsou vyrobeny z keramických materiálů. Regenerátory ze spalin dokážou převzít až 90 % tepelné energie, kterou může být spalovací vzduch přehřán až na velmi vysokou teplotu řádově o 100 – 150 °C nižší, než je provozní teplota kotle [41]. Tím lze snížit spotřebu paliva až o 60 %.



Obr. 23: Princip regeneračních hořáků [41].

Tyto dva hořáky jsou umístěny na stěně kotle a pracují v tandemu, z nichž střídavě jeden pracuje jako topný a druhý plní funkci odtahu spalin a tzv. regeneruje [41]. Sada ventilů mění směr proudění vzduchu a spalin v čase přepínání. Obvykle je instalováno několik párů hořáků, které jsou provozovány společně.

Pro menší kapacity umožňuje stejně vysokou účinnost samoregenerační hořák, ale s výhodou řešení spočívajícího v jednom hořáku. Není tak zapotřebí přepínat z jednoho hořáku na druhý. V podstatě samoregenerační hořák může hořet nepřetržitě, stejně jako rekuperační hořák. To je umožněno zapojením všech přepínacích ventilů a regenerátorů do jedné kompaktní jednotky, jak je znázorněno na obr. 24 a 25.



Obr. 24: Samoregenerační hořák [42].



Obr. 25 REGEMAT® (WS GmbH) [42].

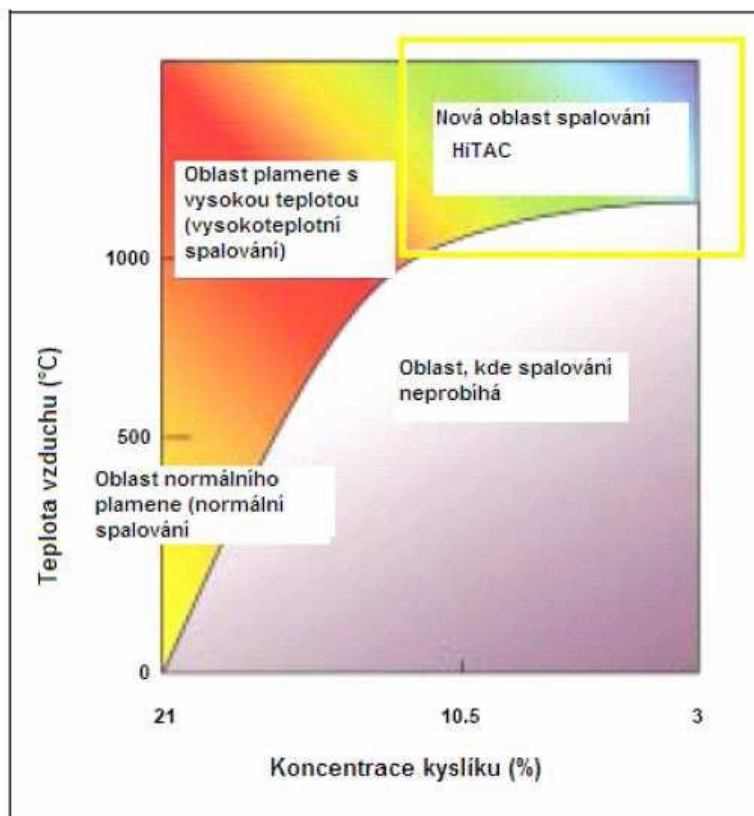
Úspora paliva u samoregeneračních hořáků se pohybuje ve srovnání se rekuperačními hořáky v rozmezí 10 až 20 %, ale bylo dosaženo i 50 % a více v porovnání se systémy chladného spalovacího vzduchu. Spalování s nízkými hodnotami  $\text{NO}_x$  je možné dosáhnout pomocí bezplamenné oxidace, FLOX® [42] (registrovaná obchodní značka WS Wärmeprozessechnik, Renningen, Německo).

#### 5.1.4.1 HiTAC - Spalování s vysoce předehřátým vzduchem

Spalování s vysoce předehřátým vzduchem (HiTAC) je typické pro reaktanty o vysoké teplotě a nízké koncentraci kyslíku (obr. 26). Mnozí výzkumní pracovníci dosáhli nedávno významných úspor energie, snížení emisí  $\text{NO}_x$  a rovnoměrnosti přenosu tepla v průmyslových ohřívacích pecích, které se zakládají na tomto novém způsobu spalování [43].

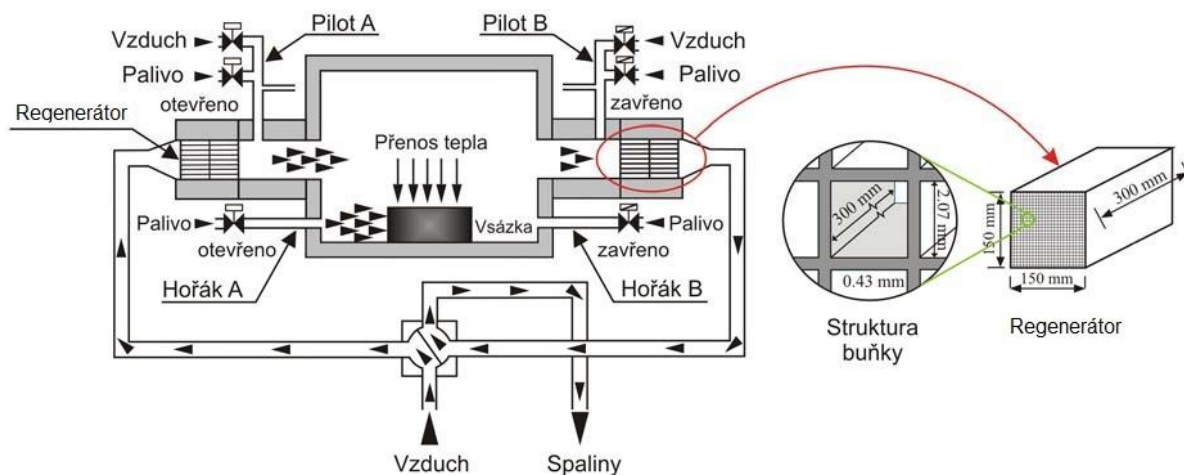
V praktickém použití cyklické regenerační hořáky fungují na principu krátkodobého nahromadění tepla v keramických regeneračních výměnících tepla, které tato technologie využívá. V technologii HiTAC je spalovací vzduch předehřán na velmi vysokou teplotu před přívodem do pecí. Vysoká teplota spalovacího vzduchu umožňuje dokonalé spálení paliva za velmi nízkých úrovní kyslíku, kterých je dosaženo vysokou recirkulací spalin 85 – 90 %. Dosud panovalo přesvědčení, že za těchto úrovní je dokonalé spalování nemožné (viz. kap. 3.1.2) [41].

Metoda HiTAC prodlužuje plamen, zpomaluje rychlost hoření a udržuje teploty spalování na nižší úrovni ve srovnání s běžnými vysokoteplotními spalovacími pecemi. Tak je dosaženo nižších emisí  $\text{NO}_x$  a současně rovnoměrné distribuce teploty plamene. Plamen má v průběhu procesu výrazně bledé zelené zbarvení [41].



Obr. 26: Nová oblast spalování HiTAC v závislosti koncentrace kyslíku ve spalovacím vzduchu na teplotě spalovacího vzduchu [41].

Na obr. 27 je vyobrazeno podrobné schéma technologie HiTAC dvouplamenného regeneračního hořáku a způsobem jeho reverzaci.



Obr. 27: Schéma HiTAC spalovacího zařízení a regenerátoru [25].

Měření odhalují, že spalování s vysoce předehřátým vzduchem má tyto výhody ve srovnání s konvenčním spalováním [43]:

- ✓ Zvýšení teploty ve spalovacím prostoru a rovnoměrný teplotní tok.
- ✓ Kolísání teploty hodně zaostává za kolísáním teploty u konvenčního spalování.



- ✓ Charakteristika HiTAC hořáků: nízká intenzita spalování, větší objem a vyšší koncentrace radikálů a sloučenin meziproductů zintenzivňuje tepelné záření od hořáku, na rozdíl od mírného nárůstu teploty u HiTAC hořáků.
- ✓ Snížená hladina NO je zapříčiněna rovnoměrnými teplotními profily, mírným nárůstem teploty, což je zapříčiněno spalováním ředěného vzduchu a paliva a nízkým kolísáním teplot. Ve skutečnosti se asi 80 % celkového oxidu dusičného tvoří v krátké vzdálenosti od vstupu paliva. To naznačuje, že při procesu HiTAC spalování se NO převážně tvoří promptním způsobem.
- ✓ A nakonec, tyto hořáky dodávají vysoce předehřátý spalovací vzduch při vysoké teplotě a nízké koncentraci kyslíku, a tím činí ze spalování s vysoce předehřátým vzduchem jedinečný fenomén.

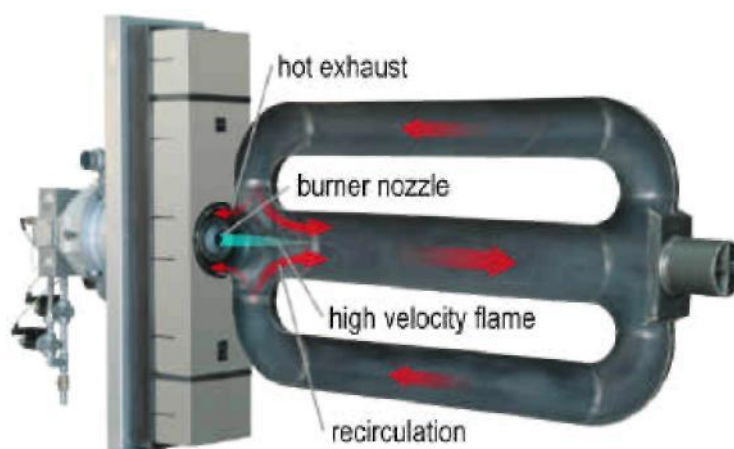
#### 5.1.4.2 FLOX® - bezplamenná oxidace

Bezplamenná oxidace FLOX® byla vyvinuta s cílem potlačit tvorbu termických NO ve vysokoteplotních procesech i v případě použití vysoce předehřátého spalovacího vzduchu [44]. Definice bezplamenné oxidace [45]:

Bezplamenná oxidace je stabilní spalovací proces bez plamene a s vymezenou recirkulací horkých spalin.

Technologie FLOX si našla využití u sálavých trubek, kde spalování probíhá v uzavřeném prostoru a je zde z různých technologických důvodů vyloučen styk spalin s vsádkou, např. kontaminace zpracovávaného materiálu spalinami.

Sálavé trubky tvaru P a dvojitého-P s jednoduchým zakončením jsou obvykle ohřívány samoregeneračními hořáky. Protiproudový výměník tepla, který je umístěn ve stěně pece, umožňuje vysoké teploty předehřevu vzduchu a není zapotřebí žádného potrubí na horký vzduch mimo pec. Na obr. 28 je zobrazena trubka ve tvaru dvojitě P se samoregeneračním hořákem. Výsledkem vysoké rychlosti spalování je dobrá rovnoměrnost teploty a vnitřní recirkulace umožňuje použít bezplamennou oxidaci FLOX® jako účinnou metodu pro snížení tvorby termických NO<sub>x</sub>.

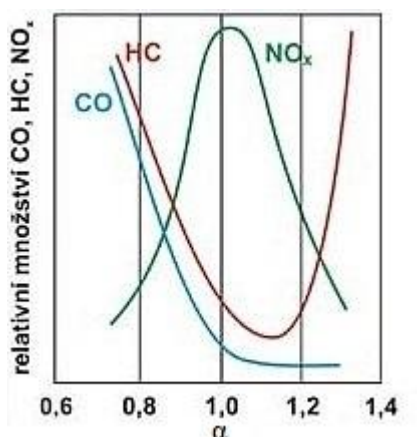


Obr. 28: Trubka tvaru dvojitého P se samoregeneračním hořákem [42].

Brzdou rozšíření těchto metod jsou investiční náklady. Růst cen energie a stále větší nároky na snížení emisí  $\text{NO}_x$  však bude stále výrazněji ovlivňovat rozhodování ve prospěch těchto zařízení [41].

### 5.1.5 Nízký přebytek vzduchu

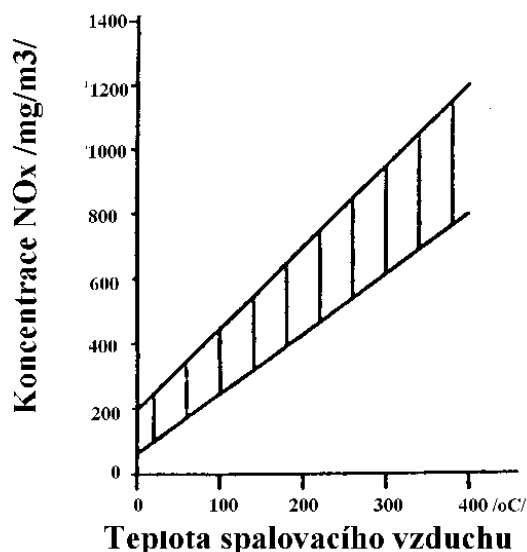
Metoda nízkého přebytku vzduchu je poměrně jednoduchá a snadno proveditelná. Toto opatření nevyžaduje konstrukční změny v kotli a lze jeho aplikaci i zvýšit účinnost kotle. Vliv přebytku spalovacího vzduchu na emise je znázorněn na obr. 29, kde je vidět jedna z jeho hlavních nevýhod. Musí se zvolit správný poměr  $\alpha$ . Tam kde jsou emise  $\text{NO}_x$  minimální, zase narůstá množství ostatních škodlivých látek.



Obr. 29: Závislost součinitele spalovacího vzduchu na relativním množství emisí  $\text{CO}$ ,  $\text{HC}$  a  $\text{NO}_x$  [28].

### 5.1.6 Snížené teploty spalovacího vzduchu

Jak bylo uvedeno v kap. 2.2.1, vznik termických  $\text{NO}$  silně závisí na teplotě. Proto jejich tvorbu lze potlačit předehřátím spalovacího vzduchu na nižší teplotu. V důsledku toho dojde ke snížení teplotního maxima v primární spalovací zóně (obr. 30).



Obr. 30: Vliv nižšího předehřátí spalovacího vzduchu [26].

Toto opatření s sebou nese dvě zásadní nevýhody. Za prvé, v některých kotlích je zapotřebí vysoká teplota spalovacího vzduchu. Druhou nevýhodou je, že přehřev vzduchu nelze aplikovat na stávajících kotlích, neboť vede ke snížení účinnosti zejména vyšší spotřebou paliva.

### 5.1.7 Nástřik vody/páry

Nástřik vody nebo páry je metoda používající se u turbín. V poslední době dosáhlo Technologie DLN (viz. kap. 3.1.8) přijatelného stavu vývoje a proto je využití nástřiku vody/páry v Evropě minimální. Nicméně u stávajících zařízení je to nejsnadněji proveditelná metoda a lze ji využít ve spojení s dalšími opatřeními ke snižování  $\text{NO}_x$ . Např. v Kanadě je více než polovina turbín vybavena právě touto metodou.

Nástřik se může provádět buď injektáží směsi paliva a vody/páry nebo injektáží dýzami přímo do spalovací komory. Teplota plamene potom klesá v důsledku potřebné energie na odpaření vody nebo přehřátí páry. S poklesem teploty plamene klesá i tvorba termických  $\text{NO}$ . Dává se ale přednost první metodě injektáží směsi paliva a vody, z důvodu velkého namáhání materiálu při přímé injektáží vody vlivem teplotního šoku.

Nevýhodou této metody je potřeba velkého množství vody/páry, řádově stejně nebo i více jak paliva, a v případě použití vody musí být voda ve vysoké čistotě. Zvýší se také emise  $\text{CO}$  a uhlovodíků, sníží se tepelná účinnost a samozřejmě se zvýší spotřeba paliva.

Touto metodou lze dosáhnout 60 - 80 % účinnosti snížení emisí oxidů dusíku [24].

### 5.1.8 Technologie Dry low $\text{NO}_x$

Tato technologie pomalu nahrazuje výše zmíněný nástřik vody a páry. V současné době se uplatňuje u velkých plynových turbín, ale očekává se, že do budoucna se rozšíří i na malá zařízení [24].

Principem Dry low  $\text{NO}_x$  (DLN) je, že se palivo se vzduchem smíchá ještě před spalováním. Díky mísení spalovacího vzduchu a paliva před spalováním získáme homogenního rozprostření teploty a nižší teplotu plamene při spalování, což sníží emise  $\text{NO}_x$ .

Tato metoda se zkouší i na topném oleji, nicméně zatím se nedosáhlo výsledků jako u zemního plynu. Dokonce se testuje i varianta dvojího paliva (plyn a plynový olej).

Spalovací komory DLN jsou velmi účinné a spolehlivé a dnes jsou téměř všechny turbíny touto technologií vybaveny.

### 5.1.9 Srovnání některých primárních metod

Tabulka 15: Porovnání primárních metod pro potlačení emisí  $NO_x$  [20], [23], [24].

Metoda	Výhody	Nevýhody	Snížení tvorby $NO_x$ o [%]	
			Průměrně	maximálně
<b>Vícestupňové spalování (obecně)</b>	Použitelné u všech paliv, kompatibilita s ostatními typy primárních opatření ke snižování $NO_x$ , užitím zemního plynu jako dospalujícího paliva se také sníží tuhé částice	nestabilita plamene a nedokonalé spálení	50 – 60 (může snížit 70 – 80 % $NO_x$ vytvořeného v primární zóně spalování) 45 – 65 % s ROFA	
<b>OFA</b>	Účinné	Riziko vysokoteplotních korozi, struskování, možnost snížení účinnosti, nákladné	15 – 35 %	35 – 50 %
<b>Reburning</b>	Účinné, žádný negativní vliv na spalovací zařízení, efektivní v širokém rozsahu výkonu	Nutnost přesné regulace, nákladné, možné jen u kotlů větších výkonů	20 – 35 %	35 – 70 %
<b>Kyslíkové spalování</b>	Hmotnost a objem spalin jsou sníženy o přibližně 75%. Méně spalin = méně tepelných ztrát ve spalinách.	Velmi nákladné	Záleží na poměru kyslíku/dusík ve spalovacím vzduchu.	
<b>Regenerační spalování s vysoce předehřátým vzduchem</b>	Vysoká účinnost, vysoká úspora paliva, rovnoměrný tepelný tok	Velmi nákladné	O více než 50 %	
<b>Nízký přebytek vzduchu</b>	Jednoduché, možné zvýšení účinnosti, použitelné u všech typů spalovacích zařízení	Vzrůst emisí CO, možné zanášení struskování, koroze, zvětšení mechanického nedopalu, snížení stability hoření	10 – 20 %	25 – 44 %
<b>Snížené předehřátí spalovacího vzduchu</b>	Jednoduché	Možné snížení účinnosti, snížení stability hoření, Nevhodné pro výtavné kotle spalující uhlí	5 – 20 %	20 – 30 %

Metoda vstřikování vody/páry a technologie DLN jsou vhodné jen pro turbíny a jsou popsány včetně výhod a nevýhod v kap. 5.1.7 a 5.1.8.

## 5.2 Snižování NO<sub>x</sub> pomocí sekundárních opatření

Další možností, jak snížit emise oxidů dusíku je jejich odstranění přímo ze vzniklých spalin. Jedná se o koncová čištění, která spočívají v chemickém odstranění již vzniklých emisí NO<sub>x</sub>. Tyto metody jsou ve většině případů nezbytným doplňkem primárních opatření k dosažení emisních limitů.

Výhody sekundárních metod [3]:

- ✓ Vysoká účinnost redukce NO<sub>x</sub> ve spalinách až 90 %,
- ✓ životnost a provozní perioda metod nemusí být přímo svázána s provozem hlavního zařízení,
- ✓ relativně nízké provozní náklady a nároky na prostor (až na výjimečné případy).

Nevýhody sekundárních metod [3]:

- ✓ Vyšší provozní náklady ve vazbě na redukční činidlo,
- ✓ dodatečné náklady na likvidaci odpadního produktu, pokud nejsou bezodpadní.

Většina sekundárních technologií je založena na vstřikování redukčního činidla, nejčastěji amoniaku, do proudu spalin za vzniku dusíku a vodní páry. Reakce probíhající mezi amoniakem a oxidy dusíku při zvýšených teplotách se nazývá selektivní redukce [26], která je dvojího typu. [24]:

- ✓ **katalytická** – použití při nižších teplotách (170 – 510 °C) za přítomnosti různých katalyzátorů
- ✓ **nekatalytická** – použití při vysokých teplotách (850 – 1100 °C) bez přítomnosti katalyzátorů

### 5.2.1 Selektivní katalytická redukce

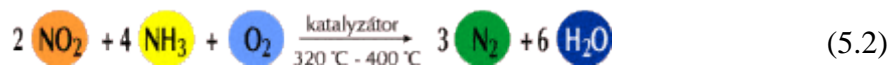
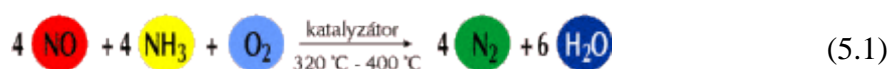
Metoda selektivní katalytické redukce (SCR) byla koncem minulého století nejvhodnější dostupnou sekundární metodou pro redukcí emisí NO<sub>x</sub>. Z toho důvodu je instalována na většině stávajících zařízení po celém světě.

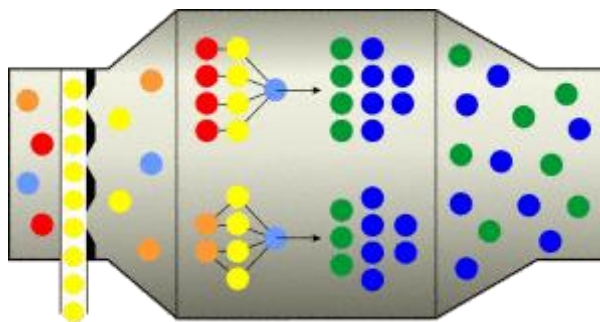
SCR je katalytickým procesem, při kterém se redukují oxidy dusíku reakcí s amoniakem (NH<sub>3</sub>) nebo močovinou (NH<sub>2</sub>) za přítomnosti katalyzátoru. Redukční činidlo je vstřikováno do proudu spalin o teplotě 170 – 510 °C, kdy následně na povrchu katalyzátoru pak dochází k redukci NO<sub>x</sub> na N<sub>2</sub>.

Aby se docílilo maximální účinnosti redukce NO<sub>x</sub>, je důležité dosáhnout ideálního stechiometrického poměru NO<sub>x</sub>/redukční činidlo [24].

Redukce NO<sub>x</sub> probíhá podle následujících rovnic:

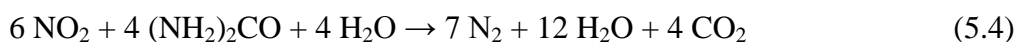
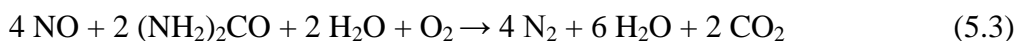
- ✓ Amoniak jako redukční činidlo:





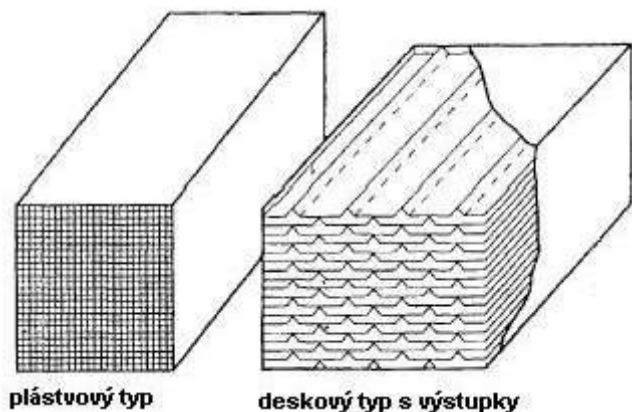
Obr. 31: Princip metody selektivní katalytické redukce  $\text{NO}_x$  [46].

- ✓ Močovina jako redukční činidlo [24]:



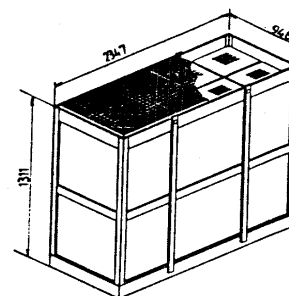
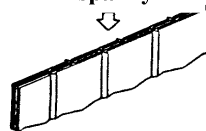
Katalyzátory se rozdělují podle struktury a použitého materiálu. Používají se katalyzátory blokové v podobě medových pláství, desek anebo také jako palety např. aktivní uhlí [24]. Druhy katalyzátorů lze vidět na obr. 32 a 33.

Plástvové katalyzátory se skládají vedle sebe na keramické nosné podložky (obr. 33). Deskové katalyzátory se skládají z kovové mřížky (obr. 33), na které je nanesen vlastní katalyzátor. Hlavním geometrickým parametrem je vzdálenost mezi dvěma deskami, která se mění podle obsahu popílku ve spalinách [26]. Jejich nevýhodou však je, že podléhají abrazi.

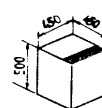


Obr. 32: Katalyzátor plástvový a deskový [24], [46].

**Deskový  
katalyzátor**  
spaliny



**Blokový  
katalyzátor**



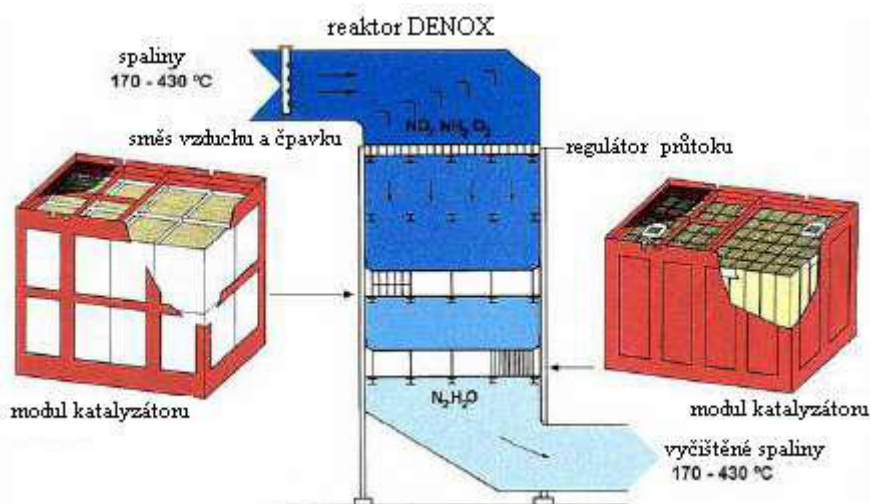
Jednotka blok. kat.

Obr. 33: Nosná struktura užívaných katalyzátorů [26].

Jako katalyzátory se používají tyto materiály [24]:

- ✓ oxidy železitých kovů, jejichž základ tvoří  $\text{TiO}_2$  společně s aktivními složkami vanadu, wolframu a molybdenu
- ✓ zeolity, což jsou krystalické, vysoce porézní přírodní nebo syntetické aluminosilikáty využívající se v rozmezí teplot 350 až 600 °C
- ✓ oxidy železa, které obsahují částice oxidů železa v tenkém krystalickém obalu fosforečnanů železa
- ✓ aktivní uhlí, jež obsahuje buď práškové černé, nebo hnědé uhlí namíchané s inertními prvky a zpracované do spečených pelet; následkem tepelné nestability aktivního uhlí při vyšších teplotách se vyžadují nízké provozní teploty 100 – 220 °C

Konečná velikost katalyzátoru závisí na požadovaných schopnostech katalyzátoru a provozních podmínkách, např. objemu spalin, požadovaném snížení  $\text{NO}_x$ , složení plynu, teplotě spalin, atd. Celý katalyzátor je potom sbalen do formy modulu, který se rovnou instaluje do zařízení podle obr. 34.



Obr. 34: Uspořádání reaktoru s katalyzátorem, znázornění prvku, modulu a vrstev [24].

V současné době se životnost katalyzátoru u jednotek spalujících uhlí odhaduje na 6 – 10 let a u jednotek na olej a plyn na 8 – 12 let. K prodloužení životnosti katalyzátoru se u nových průmyslových zařízení nyní využívá regenerace, ačkoliv nelze očekávat, že bude ve všech případech úspěšná. Selektivní katalytickou redukcí lze dosáhnout účinnosti snížení emisí  $\text{NO}_x$  o více než 90 % [24].

### 5.2.2 Selektivní nekatalytická redukce

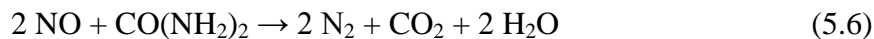
Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) byla vyvinuta jako alternativní selektivní metoda snižování  $\text{NO}_x$  po objevení prvních nedostatků a problémů se SCR, jako např. otrávení nebo znečištění katalyzátorů SCR [3]. SNCR se provozuje se bez katalyzátoru při vysokých teplotách mezi 850 °C a 1100 °C, kdy je redukční činidlo přiváděno do proudu horkých spalin systémem vstřikovacích kopí a trysek. Vzhledem k uvedeným vysokým teplotám se nástřík provádí přímo do spalovací komory. Dané teplotní rozmezí je značně závislé na použitém redukčním činidlo (amoniak, močovina, hydroxid amonný).

Reakce probíhající u SNCR jsou následující [26]:

- ✓ Amoniak jako redukční činidlo:



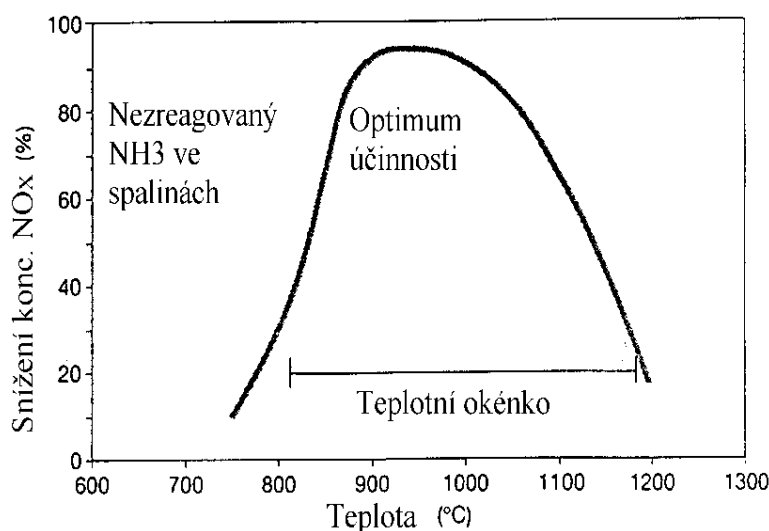
- ✓ Močovina jako redukční činidlo:



Dodržení rozsahu teplot 850 °C a 1100 °C je velmi důležité. Pokud nástřik probíhá v místě nižší teploty, probíhají uvedené reakce velice pomalu. V důsledku toho je úroveň denitrifikace nízká a nezreagovaný amoniak uniká ven se spalinami do ovzduší. Na druhé straně při vyšší teplotě dominuje v reakcích následující nežádoucí rovnice, kdy amoniak oxiduje na NO [24]:



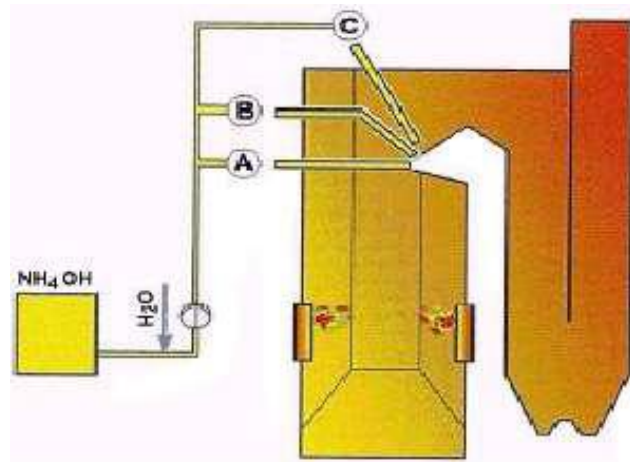
Teplotní rozmezí je pro čpavek 850 – 1000 °C s optimální teplotou 870 °C a pro močovinu je (800 – 1100 °C) s optimální teplotou 1000 °C.



Obr. 35: Závislost účinnosti SNCR na teplotě spalin [26].

Na obr. 35 lze vidět závislost účinnosti SNCR na teplotě spalin, kde ideální rozsah teplot pro SNCR se nazývá teplotní okénko. Toto okénko je v kotli v určité vzdálenosti od hořáku, a to podle výkonu zařízení. Při nižších výkonech je teplotní okénko blíže k hořáku a při vyšším se zase vzdaluje. V praxi se tento problém, do kterých míst přesně vstříknout činidlo, řeší více úrovnovým nástřikem podle obr. 36.





Obr. 36: Proces selektivní nekatalytické redukce [24].

U procesu selektivní nekatalytické redukce se může použít primárních opatření, při kterých se stává přehřátý vzduch nebo recirkulované spaliny nosiči reakčního činidla. Většina problémů u zařízení SNCR se týká nerovnoměrného rozložení reakčního činidla uvnitř spalovací komory. Proto je zapotřebí systém trysek a vstřikovacích kopí optimalizovat [47].

Účinnost procesu SNCR se uvádí okolo 40 – 75 % podle výrobce. Investiční náklady na SNCR činí cca 20 % nákladů na SCR [26].

### 5.2.3 Radiační metoda

Radiační metoda je obdobou SCR, pouze je funkce katalyzátoru nahrazena působením urychlených částic. Ozáření spalin urychlenými elektrony má za následek vytvoření radikálů, jejichž kombinací s přídatným čpavkem a s přítomným kyslíkem vzniká síran amonný a dusičnan amonný. Metoda byla zkoušena a ověřována v Japonsku a prokázala vysokou účinnost snížení  $\text{NO}_x$  o 80 % [48]. Nevýhodou této však je vysoká energetická náročnost. V ČR se metoda prozatím nevyužívá.

## 5.2.4 Srovnání selektivní katalytické a nekatalytické redukce

Tabulka 16: Porovnání selektivní katalytické a nekatalytické redukce [24].

Metoda	Snížení tvorby NO <sub>x</sub> [%]	Ostatní parametry provedení		Výhody, nevýhody, poznámky
		Parametr	Hodnota	
Selektivní katalytická redukce (SCR)	80 - 95 %	Provozní teplota	350 – 450 °C (VP)	<p>Výhody SCR:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Spolehlivé dosahování výsledků</li> <li>- Dobrý odhad účinnosti</li> <li>- Celá řada zkušeností s jejich provozem</li> <li>- Nízké náklady s porovnáním některých primárních metod</li> </ul> <p>Nevýhody SRC:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Asi desetkrát vyšší pořizovací náklady než jsou u metody SNCR</li> <li>- Kvůli výšce většiny kotlů, váze katalyzátoru a kvůli ocelové konstrukci by mohly nastat problémy se statikou</li> </ul>
			170 – 300 °C (KP)	
			280–510 °C (plynové turbíny)	
			210–510 °C (Dieslový motory)	
		Redukční činidlo	Čpavek, močovina	
Poměr NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>	0,8 – 1,0			
Unik NH <sub>3</sub>	< 5mg/Nm <sup>3</sup>			
Spotřeba energie	0,5 % pro všechny typy použití			
Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)	30 - 50 %	Provozní teplota	850 - 1050 °C	<p>- Ačkoliv někteří výrobci uvádějí účinnost redukce NO<sub>x</sub> 80 %, je společným názorem, že metody SNCR jsou obecně schopny odstranit 30-50 % NO<sub>x</sub> jakožto průměr při různých podmínkách provozu. Další snížení NO<sub>x</sub> lze získat u speciálních kotlů, někdy i u stávajících zařízení tam, kde jsou dobré podmínky, stejně jako nižší hodnoty tam, kde jsou podmínky špatné [19]</p> <p>- Neúplná reakce NH<sub>3</sub> s NO<sub>x</sub> může vést k tvorbě síranů amonných, které se ukládají na dále umístěných zařízeních, tj. katalyzátoru a ohříváku vzduchu, zvyšuje se množství NH<sub>3</sub> v odpadní vodě z odsiřování spalin, čisté vodě z ohříváku vzduchu a zvyšuje se koncentrace NH<sub>3</sub> v popílku.</p> <p>- SNCR nelze použít u plynových turbin nebo motorů</p>
		Redukční činidlo	čpavek, močovina	
		Poměr NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub>	1,5 - 2,5	
		Unik čpavku	< 10 mg/Nm <sup>3</sup>	
		Spotřeba energie	0,1 - 0,3 %	

## 6 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo provést rešerši metod potlačujících tvorbu emisí oxidů dusíku a snížení již vzniklých emisí ze spalin. Oxidů dusíku existuje mnoho, ale jen některé mají vliv na životní prostředí a zdraví člověka a jen dva z nich vznikají lidskou příčinou ve větším množství. Je to oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO<sub>2</sub>. Pro tyto dvě sloučeniny byl ustálen pojem NO<sub>x</sub>.

V první části se práce zabývá stávajícími, ale i budoucími emisními limity všech zdrojů pro oxidy dusíku. Od roku 1990 se v ČR daří významně snižovat produkci NO<sub>x</sub>. Je to dáno nejen zaváděním opatření potlačujících jejich vznik, ale i větším zájmem širší veřejnosti o prostředí, ve kterém žijeme. Tento zájem je stále větší a klade se na něj mnohem vyšší důraz než dříve. Díky tomu je snaha o snížení emisí nejen na straně státního aparátu, ale i soukromých investorů. Na prvním místě zájmu však zůstávají hlavně emise CO<sub>2</sub>, jejichž problém je ve velké míře medializován z důvodu přímého vlivu na globální oteplování. Oxidy dusíku však představují stejnou, ne-li větší hrozbu jak pro životní prostředí, tak i pro zdraví člověka. Dodržování emisních stropů pro oxidy dusíku je v poslední době velice obtížné. Ve dvanácti státech Evropské unie byly v roce 2010 překročeny emisní stropy. Je to způsobeno stále rychlejším hospodářským růstem v čele s automobilní dopravou, která se na emisích NO<sub>x</sub> v Evropě podílí více než 40 %. V ČR je emisní strop stanovený pro roky 2008 – 2012 286 kt/rok a zatím nikdy nebyl překročen. Avšak není známo, jaký emisní strop vláda určí do nového období. Čemu se stát ale nevyhne je povinnost pro většinu spalovacích zdrojů znečištění přejít od 7. ledna 2013 na požadavky nové směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích, která udává emisní limity v průměru 200 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> pro kapalná a pevná paliva a pro velice rozšířená plynná paliva dokonce i méně, např. pro spalovací zařízení spalující zemní plyn je strop stanoven na 100 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>.

V práci jsou zpracovány mechanismy vzniku oxidů dusíku. Při spalování vzniká především termický NO, a to převážně oxidací dusíku obsaženého ve vzduchu při vysokých teplotách nad 1100 °C. Dále vznikají palivové NO postupnými reakcemi z dusíku obsaženého v palivu. Třetí mechanismus se nazývá promptní. Promptních NO vzniká ve srovnání s termickými a palivovými NO zanedbatelné množství. Vzniklé NO poté v atmosféře oxidují na NO<sub>2</sub>, který se podílí na vzniku kyselých dešťů.

Na vznik NO má vliv rozložení teplot v plameni, reakční doba, přebytek spalovacího vzduchu, druh paliva a konstrukční uspořádání topeniště resp. hořáků. Všechny tyto faktory lze ovlivňovat, a tím snižovat tvorbu NO při spalování. Nicméně takové snížení je pro dodržení emisních stropů nedostatečné, proto vznikly a stále vznikají další účinné metody pro potlačení tvorby NO<sub>x</sub>.

Zvláštní důraz byl kladen na rozbor těchto metod, které potlačují emise oxidů dusíku. Snižování NO<sub>x</sub> lze dosáhnout buď pomocí primárních metod, které mají za úkol potlačit vznik emisí přímo při spalování, nebo pomocí sekundárních opatření, které redukuje množství již vzniklých emisí ve spalinách chemickou cestou pomocí redukčního činidla.

Z primárních metod lze vytyčit metodu vícestupňového spalování, která má v dnešní době mnoho variant a hodí se na veškeré zařízení i pro všechna paliva. Je sama o sobě účinná a lze ji kombinovat s jinými metodami.

Dalšími metodami, které nelze opomenout, jsou metody regeneračního spalování s vysoce přehřátým vzduchem. Tyto metody jsou unikátní svým způsobem spalování, jejichž hořáky dodávají vysoce přehřátý spalovací vzduch při vysoké teplotě a nízké koncentraci kyslíku,

a tím činí z této technologie jedinečný fenomén. Tyto metody jsou velmi účinné, ale hlavně úsporné. Dokážou uspořit až 50 % paliva. Spalování s předehřátým vzduchem je nejefektivnější způsob, jak zvýšit účinnost u většiny pecí. Brzdou rozšíření těchto metod jsou investiční náklady. Avšak růst cen energie a stále větší nároky na snížení emisí  $\text{NO}_x$  bude stále výrazněji ovlivňovat rozhodování ve prospěch těchto zařízení.

Aby bylo možné bránit se proti rostoucím cenám energií a ekologickým předpisům, je nezbytná úzká spolupráce mezi koncovým uživatelem, konstruktérem pecí a výrobcem hořáků, což umožní vybrat si co nejlepší možné uspořádání s ohledem na výkon, energetickou účinnost, nízké emise, přiměřenou údržbu a samozřejmě ne vyšší investiční náklady, než je nutné.

Sekundární metody jsou ve většině případů nezbytným doplňkem primárních opatření. Například selektivní katalytická redukce spočívá v nástřiku redukčního činidla, nejčastěji čpavku, do proudu spalin, kde emise  $\text{NO}_x$  reagují s činidlem na neškodné látky.

Budoucnost odstraňování emisí  $\text{NO}_x$  při spalování není v objevování nových metod snižování znečišťujících látek, ale ve zvyšování účinnosti metod stávajících. Především se jedná o intenzivní vývoj v oblasti katalyzátorů, které se velkou měrou podílejí na úspěšném odstranění emisí  $\text{NO}_x$  ze spalin.

## Seznam použité literatury

- [1] Emise oxidu uhličitého dosáhly rekordní úrovně, limit pro oteplování je ohrožen. In: *Novinky.cz - nejčtenější zprávy na českém internetu* [online]. 30. května 2011 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.novinky.cz/zahranicni/svet/234850-emise-oxidu-uhliciteho-dosahly-rekordni-urovne-limit-pro-oteplovani-je-ohrozen.html?ref=boxE>
- [2] Výroba elektřiny v Evropě a ve světě. In: *Skupina ČEZ* [online]. 2011 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/cs/pro-media/cisla-a-statistiky/energetika-ve-svete.html>
- [3] GRÝCMANOVÁ, Markéta. *Výzkum možnosti aplikace technologie SNCR pro denitrifikaci kotle K4 v Elektrárně Opatovice: Research of possibility for the application of SNCR technology for denitrification in the power boiler K4 Opatovice*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2011, 37 s. ISBN 978-80-248-2437-6.
- [4] IEA - Home. *International Energy Agency* [online]. © 2012 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.iea.org/>
- [5] Výroba elektřiny v Evropě a ve světě. In: *Skupina ČEZ* [online]. 2011 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.cez.cz/cs/pro-media/cisla-a-statistiky/energetika-ve-svete.html>
- [6] Potenciál snižování emisí znečišťujících látek v České republice k roku 2020 Více zde: <http://www.tretiruka.cz/news/potencial-snizovani-emisi-znecistujich-latek-v-ceske-republice-k-roku-2020/>. In: *Třetí ruka - více času na podstatné!* [online]. 2012 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/news/potencial-snizovani-emisi-znecistujich-latek-v-ceske-republice-k-roku-2020/>
- [7] Emise oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>). In: *Informační systém statistiky a reportingu* [online]. 2011 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=102>
- [8] PONCAROVÁ, Jana. Jak jsme na tom s vypouštěním emisí?. In: *Úspory energie, izolace, zdravý životní styl, biopotraviny, ekologie | Nazeleno.cz* [online]. 2011 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.nazeleno.cz/nazelenoplus/emise-co2/jak-jsme-na-tom-s-vypoustenim-emisi.aspx>
- [9] *Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2011* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí a Český statistický úřad, 2012 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.cenia.cz/rocenka2011>
- [10] Národní program snižování emisí České republiky. In: *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Ministerstvo životního prostředí, 2007 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/cz/narodni\\_program\\_snizovani\\_emisi](http://www.mzp.cz/cz/narodni_program_snizovani_emisi)
- [11] Plán přechodu na konkurenceschopné nízkouhlíkové hospodářství do roku 2050. In: *KOM(2011) 112*. Brusel, 2011. Dostupné z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2011:0112:FIN:CS:PDF>
- [12] Europoslanci vyzvali k výraznému snižování emisí skleníkových plynů. In: *Ekolist.cz: životní prostředí, příroda, ekologie, klima, biodiverzita, energetika, krajina, doprava i cestování* [online]. 20.3.2012 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/europoslanci-vyzvali-k-vyraznemu-snizovani-emisi-sklenikovyh-plynu>

- [13] EVROPA 2020 - Strategie pro inteligentní a udržitelný růst podporující začlenění: Sdělení komise. In: *KOM(2010) 2020*. Brusel, 2010. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/cz/narodni\\_program\\_snizovani\\_emisi](http://www.mzp.cz/cz/narodni_program_snizovani_emisi)
- [14] Česká republika. Zákon č. 86/2002 Sb. - o ochraně ovzduší a související předpisy. In: č. 38/2002. 2002. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/ED2986242760AF40C125754B003BB44A/\\$file/86-02%20ovzdu%C5%A1%C3%AD.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/ED2986242760AF40C125754B003BB44A/$file/86-02%20ovzdu%C5%A1%C3%AD.pdf)  
[http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/ED2986242760AF40C125754B003BB44A/\\$file/86-02%20ovzdu%C5%A1%C3%AD.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/ED2986242760AF40C125754B003BB44A/$file/86-02%20ovzdu%C5%A1%C3%AD.pdf)
- [15] Česká republika. Nařízení č. 146/2007 Sb. o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. In: č. 53/2007. 2007. Dostupné z: <http://www.inisoft.cz/strana/narizeni-146-2007-sb>
- [16] Směrnice 2010/75/EU o průmyslových emisích (IED). In: *Ministerstvo životního prostředí* [online]. 2011 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.mzp.cz/www/ippc.nsf/cc554be906d1d9b6c1256d52004d27cd/df503f0543cb860ec125785300285162?OpenDocument>
- [17] Celkové emise základních druhů látek znečišťujících ovzduší v České republice, 1990–2010. In: *Portál ČHMÚ* [online]. 2011 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr10cz/sezobr.html>
- [18] Air pollutant emission limits exceeded in twelve EU Member States. In: *European Environment Agency (EEA)* [online]. 2012 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/highlights/air-pollutant-emission-limits-exceeded>
- [19] Emisní stropy pro látky znečišťující ovzduší překročeny ve dvanácti členských státech EU. In: *Resort životního prostředí* [online]. 2011 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: [http://www.cenia.cz/\\_C12571B20041E945.nsf/\\$pid/CENAXG9DGF5F](http://www.cenia.cz/_C12571B20041E945.nsf/$pid/CENAXG9DGF5F)
- [20] BOŠKA, M. *Vznik a snižování emisí NOx*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Chlápek.
- [21] Oxidy dusíku (NOx/NO2). In: *Irz.cenia.cz* [online]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/79>
- [22] RUBÍN, Miroslav. *Spalování paliv a hořlavých odpadů v ohništích průmyslových kotlů*. 2. přepracované vyd. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1985. ISBN 04-227-85.
- [23] IBLER, Zbyněk. *Technický průvodce energetika*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2002, 615 s. ISBN 80-730-0026-1.
- [24] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC): Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro VELKÁ SPALOVACÍ ZAŘÍZENÍ. In: *Informační portál Ministerstva průmyslu a obchodu* [online]. 2010 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <http://www.ippc.cz/index.php?m=docs&a=getActiveFile&ffid=357>
- [25] BĚLOHRADSKÝ, P. *Metody pro určování charakteristických parametrů procesů spalování na bázi experimentů a modelování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 143 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.

- [26] VEJVODA, J., P. MACHAČ a P. BURYAN. Vysoká škola Chemicko-technologická Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany prostředí. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů* [online]. Praha, 2002, 87 - 164 [cit. 2012-05-08]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/skriptaOOaCOP/87-164.doc>
- [27] *Emise oxidů dusíku u spalovacích procesů a možnosti jejich snižování: Sborník*. 1. vyd. Brno: Dům techniky ČSVTS, 1990, 50 s. ISBN 80-020-0117-6.
- [28] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2002, 62 s. ISBN 80-248-0204-X.
- [29] HEMERKA, Jiří a František HRDLIČKA. Emise z kotelen a ochrana ovzduší (III). In: *Tzb-info* [online]. 3.1.2005 [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/2309-emise-z-kotelen-a-ochrana-ovzdusi-iii>
- [30] BALLESTER, J, A. SANZ a M.A. GONZÁLEZ. Investigation of the characteristics and stability of air-staged flames. *Experimental Thermal and Fluid Science* [online]. 2008, č. 32 [cit. 2012-05-23]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177707001343>
- [31] EL-MAHALLAWY, Fawzy. *Fundamentals and technology of combustion* [online]. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2002, 839 s. [cit. 2012-05-16]. ISBN 00-804-4106-8. Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=arX33f6-YioC&lpg=PA666&dq=Over%20fire%20air%20-%20%20OFA&hl=cs&pg=PA666#v=onepage&q=Over%20fire%20air%20-%20%20OFA&f=false>
- [32] ROFA® Technology. In: *Essential Expertise in Air Protection Technologies - Nalco Mobotec Homepage* [online]. [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: <http://www.nalcomobotec.com/mb/technology/rofa-technology.htm>
- [33] Solutions for NOx Control (B-1261). In: *Nalco Mobotec Global* [online]. 2012 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: [http://www.nalcomobotec.com/mb/documents/Brochures/B-1261\\_Folder\\_NOx.pdf](http://www.nalcomobotec.com/mb/documents/Brochures/B-1261_Folder_NOx.pdf)
- [34] SUTHAPONG, W. Practical Solutions to Air Pollution Control Challenges. In: *APEC EGCFE* [online]. 2008 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: [http://www.egcfe.ewg.apec.org/publications/proceedings/CleanerCoal/HaLong\\_2008/Day%201%20Session%20B%20-%20Weerasak%20Suthapong%20Practical%20Solutions.pdf](http://www.egcfe.ewg.apec.org/publications/proceedings/CleanerCoal/HaLong_2008/Day%201%20Session%20B%20-%20Weerasak%20Suthapong%20Practical%20Solutions.pdf)
- [35] ROTAMIX® Advanced SNCR. In: *Essential Expertise in Air Protection Technologies - Nalco Mobotec Homepage* [online]. [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.nalcomobotec.com/mb/technology/rotamix-system.htm>
- [36] SMOOT, L.D., S.C. HILL a H. XU. NOx control through reburning,. *Progress in Energy and Combustion Science*. 1998, č. 24.
- [37] BAUKAL, Charles E. *Industrial Combustion Pollution and Control*. New York: Marcel Dekker, 2004, 904 s. ISBN 08-247-4694-5.
- [38] BALTASAR, J., M.G. CARVALHO, P. COELHO a M. COSTA. Flue gas recirculation in a gas-fired laboratory furnace: measurements and modelling. *Fuel* [online]. 1997, vol. 76, no. 10 [cit. 2012-05-17]. DOI: 919-929.

- [39] Oxy Fuel Combustion Method. In: *Power Plant Carbon Capture, Storage, CO2 Sequestration - Power Plant CCS* [online]. [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://www.powerplantccs.com/ccs/cap/con/of/of.html>
- [40] Oxy-fuel combustion process. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2010 [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: [http://en.wikipedia.org/wiki/Oxy-fuel\\_combustion\\_process](http://en.wikipedia.org/wiki/Oxy-fuel_combustion_process)
- [41] POVÝŠIL, Roman. *Energeticky efektivní spotřebitelské systémy – účinný nástroj snižování skleníkových plynů*. In: *MPO Efekt* [online]. 2006 [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: [http://www.mpo-efekt.cz/upload/7799f3fd595eeee1fa66875530f33e8a/Energeticky\\_efektivni\\_spotrebitelske\\_systemy.pdf](http://www.mpo-efekt.cz/upload/7799f3fd595eeee1fa66875530f33e8a/Energeticky_efektivni_spotrebitelske_systemy.pdf)
- [42] WUENNING, J. G. Regenerative Burners for Heat Treating Furnaces. In: *WS: flox.com* [online]. 2008 [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: [http://flox.com/documents/08\\_Infub.pdf](http://flox.com/documents/08_Infub.pdf)
- [43] RAFIDI, N. Heat transfer characteristics of HiTAC heating furnace using regenerative burners. In: *Applied thermal engineering* [online]. 2006 [cit. 2012-05-16]. ISBN 1359-4311ISSN 1359-4311. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135943110600007X>
- [44] MILANI, A a J. W. WÜNNING. *New Regenerative Burner for Flameless Oxidation in Radiant Tubes*. [online]. 2009 [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://143.225.115.225/proc/proc2009/data/IV/IV-4.pdf>
- [45] WÜNNING a MILANI. *Handbuch der Brennertechnik für Industrieöfen: Grundlagen, Brennertechniken, Anwendungen*[online]. Essen: Vulkan-Verl, 2007 [cit. 2012-05-16]. ISBN 978-380-2729-386. Dostupné z: [http://books.google.cz/books?id=EzwP2Nq11Y4C&printsec=frontcover&hl=zh-CN&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.cz/books?id=EzwP2Nq11Y4C&printsec=frontcover&hl=zh-CN&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- [46] Snižování emisí NOx. In: *Energy web* [online]. [cit. 2012-04-30]. Dostupné z: [http://www.energyweb.cz/web/index.php?display\\_page=2&subitem=1&ee\\_chapter=2.5.7](http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=2.5.7)
- [47] VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, Fakulta Strojní. *Energetika a životní prostředí: moderní energetické technologie a obnovitelné zdroje ; 15. a 16. listopad 2004 = Power engineering and environment*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2011. ISBN 978-80-298-2456-7.
- [48] Ochrana ovzduší: Pomocné texty ke studiu předmětu. In: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava: VŠB - Technical University of Ostrava : 1849-1999* [online]. Ostrava, 1999 [cit. 2012-05-17]. Dostupné z: [http://homel.vsb.cz/~lih90/\\_soubory/oo/](http://homel.vsb.cz/~lih90/_soubory/oo/)
- [49] Oxygen-Enhanced Combustion. In: *Air Products and Chemicals, Inc. - Manufacturer of industrial gases and specialty chemicals* [online]. [cit. 2012-05-25]. Dostupné z: <http://www.airproducts.com/industries/GlassMinerals/Non-metallic-Mineral-Product-Manufacturing/product-list.aspx?itemId=%7B9F9E84FC-53A5-4E1C-8CD3-B2FD92F3BEC2%7D>



## Seznam použitých zkratk a symbolů

### Zkratky

OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development (Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj)
IEA	International energy agency (Mezinárodní agentura pro energii)
CO <sub>x</sub>	oxidy uhlíku
NO <sub>x</sub>	oxidy dusíku
SO <sub>x</sub>	oxidy síry
TZL	tuhé znečišťující látky
VOC	volatile organic compounds (těžké organické látky)
EU	Evropská unie
ČR	Česká republika
IPPC	Integrovaná prevence a omezování znečištění
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší
EEA	European environment agency (Evropská agentura pro životní prostředí)
VDS	veřejné distribuční síť
OFA	Over fire air
ROFA	Rotating Opposed Fire Air
HiTAC	High Temperature Air Combustion
FLOX	Flameless oxidation
DLN	Dry low NO <sub>x</sub>
SCR	Selektivní katalytická redukce
SNCR	Selektivní nekatalytická redukce
DENOX	Denitrifikace
CCGT	Combined cycle gas turbine

### Symboly

CO <sub>ref</sub>	množství CO - referenční (přepočtené na referenční obsah O <sub>2</sub> )	[%]
CO <sub>měr</sub>	množství CO - měřené (naměřené množství CO ve spalínách)	[%]
O <sub>2ref</sub>	množství O <sub>2</sub> – referenční	[%]

$O_{2\text{měř}}$	množství $O_2$ - měřené (naměřené množství $O_2$ ve spalínách)	[%]
$\alpha$	součinitel přebytku spalovacího vzduchu	[-]
$\omega_{O_2}$	objem volného kyslíku ve spalínách	[%]
$t$	doba reakce	[s]
$k$	rychlostní konstanta reakce	[m <sup>3</sup> /mol.s.K]
$h$	Planckova konstanta rovna $6.626 \cdot 10^{-34}$	[J.s]
$\nu$	frekvence	[Hz]
$\lambda$	vlnová délka	[mm]

## Seznam chemických sloučenin a prvků

NO	oxid dusnatý
NO <sub>2</sub>	oxid dusičitý
N <sub>2</sub> O	oxid dusný
NO <sub>3</sub>	peroxid nitrosylu
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxid dusitý
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	oxid dusičitý, dimer NO <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	oxid dusičný
OH <sup>-</sup>	hydroxylový radikál
HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	peroxidový radikál
HNO <sub>3</sub>	kyselina dusičná
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
O	radikál kyslíku
O <sub>2</sub>	atmosférický kyslík
O <sub>3</sub>	ozon
N <sub>2</sub>	dusík
H <sub>2</sub>	vodík
HCN	kyanovodík
H <sub>2</sub> O	voda

CN <sup>-</sup>	kyanidový aniont
CH <sup>•</sup>	uhlovodíkový radikál
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	močovina
NH <sub>3</sub>	amoniak

## Seznam obrázků

- Obr. 1: Struktura světové výroby elektřiny v zemích OECD v roce 2010.
- Obr. 2: Projekce 80% snížení domácích emisí skleníkových plynů v EU (100 % =1990).
- Obr. 3: Podíl jednotlivých kategorií zdrojů znečištění na celkové emisí oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>) v roce 2006.
- Obr. 4: Porovnání meziročního vývoje údajů o emisích v jednotlivých kategoriích v letech 2007 – 2010.
- Obr. 5: Celkové emise NO<sub>x</sub> znečišťujících ovzduší v ČR, 1990 - 2010.
- Obr. 6: Rozložení koncentrace NO<sub>2</sub> v ovzduší nad Evropou (červená = zvýšená koncentrace).
- Obr. 7: Mechanismy tvorby NO<sub>x</sub>.
- Obr. 8: Závislost tvorby NO<sub>x</sub> na teplotě při spalování uhlí.
- Obr. 9: Tvorba termických NO<sub>x</sub> v závislosti na čase spalování.
- Obr. 10: Redukce NO uhlovodíkovými radikály.
- Obr. 11: Závislost tvorby termického NO na přebytku a teplotě spalovacího vzduchu.
- Obr. 12: Schéma běžného a stupňovacího přívodu spalovacího vzduchu.
- Obr. 13: Rozložení paliva v kotli bez systému ROFA a se systémem.
- Obr. 14: Princip systému ROFA.
- Obr. 15: Hořák s dvoustupňovým přívodem spalovacího vzduchu.
- Obr. 16: Hořák s dvoustupňovým přívodem paliva.
- Obr. 17: Ukázka spalovacích zón v kotli s využitím „Reburning“.
- Obr. 18: Výhoda zemního plynu při dospalování paliva.
- Obr. 19: Vliv recirkulace spalin na NO<sub>x</sub>.
- Obr. 20: Vnější recirkulace spalin.
- Obr. 21: Schéma vnitřní recirkulace spalin.
- Obr. 22: Schéma zařízení využívající kyslíkové spalování.
- Obr. 23: Princip regeneračních hořáků.
- Obr. 24: Samoregenerační hořák.
- Obr. 25 REGEMAT® (WS GmbH).
- Obr. 26: Nová oblast spalování HiTAC v závislosti koncentrace kyslíku ve spalovacím vzduchu na teplotě spalovacího vzduchu.
- Obr. 27: Schéma HiTAC spalovacího zařízení a regenerátoru.
- Obr. 28: Trubka tvaru dvojitého P se samoregeneračním hořákem.
- Obr. 29: Závislost součinitele spalovacího vzduchu na relativním množství emisí CO,HC a NO<sub>x</sub>.
- Obr. 30: Vliv nižšího předehřátí spalovacího vzduchu.

Obr. 31: Princip metody selektivní katalytické redukce NO<sub>x</sub>.

Obr. 32: Katalyzátor plástvový a deskový

Obr. 33: Nosná struktura užívaných katalyzátorů.

Obr. 34: Uspořádání reaktoru s katalyzátorem, znázornění prvku, modulu a vrstev.

Obr. 35: Závislost účinnosti SNCR na teplotě spalin.

Obr. 36: Proces selektivní nekatalytické redukce.

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Celkové množství emisí, emisní projekce a národní emisní stropy pro rok 2010.

Tabulka 2: Emisní limity NO<sub>x</sub> pro zvlášť velké a velké zdroje.

Tabulka 3: Emisní limity NO<sub>x</sub> pro velké a střední zdroje.

Tabulka 4: Limitní hodnoty koncentrace oxidu uhelnatého.

Tabulka 5: Limitní hodnoty účinnosti spalování pro malé spalovací zdroje - kotle spalující kapalná a plynná paliva pro uvedený výkonový rozsah.

Tabulka 6: Limitní hodnoty účinnosti spalování pro malé spalovací zdroje spalující tuhá paliva pro uvedený výkonový rozsah.

Tabulka 7: Emisní limity NO<sub>x</sub> pro plynové turbíny.

Tabulka 8: Mezní hodnoty emisí (v mg/Nm<sup>3</sup>) pro NO<sub>x</sub> pro spalovací zařízení využívající pevná nebo kapalná paliva, s výjimkou plynových turbín a plynových motorů.

Tabulka 9: Mezní hodnoty emisí (v mg/Nm<sup>3</sup>) pro NO<sub>x</sub> pro spalovací zařízení spalující plyn.

Tabulka 10: Mezní hodnoty emisí (v mg/Nm<sup>3</sup>) pro NO<sub>x</sub> pro spalovací zařízení využívající pevná nebo kapalná paliva, s výjimkou plynových turbín a plynových motorů.

Tabulka 11: Mezní hodnoty emisí (v mg/Nm<sup>3</sup>) pro NO<sub>x</sub> pro spalovací zařízení spalující plyn.

Tabulka 12: Závislost tvorby vysokoteplotních oxidů dusíku na teplotě.

Tabulka 13: Obvyklé obsahy N v palivech.

Tabulka 14: Vznik NO a NO<sub>2</sub> při spalování.

Tabulka 15: Porovnání primárních metod pro potlačení emisí NO<sub>x</sub>.

Tabulka 16: Porovnání selektivní katalytické a nekatalytické redukce.