

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

Fakulta strojní



Bakalářská práce

**Problematika koncentrací NO_x ve spalinách
po spalování pevných fosilních paliv**

Autor: Jan RŮZHA

Rok zpracování: 2019

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Růzha** Jméno: **Jan** Osobní číslo: **458411**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Strojírenství**
Studijní obor: **Energetika a procesní technika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Problematika koncentrací NO_x ve spalinách po spalování pevných fosilních paliv

Název bakalářské práce anglicky:

NO_x concentration in flue gas after solid fossil fuel combustion

Pokyny pro vypracování:

Bakalářská práce bude zahrnovat

- Komplexní zhodnocení legislativy - jednak 415/2012 Sb. ale i budoucích emisních limitů platných po roce 2021
- Palivová základna - paliva spalovaná v České republice, budeme brát ale jen tuzemská uhlí
- Analýza palivové základny
- Technologie dostupné pro snížení koncentrace oxidů dusíku, primární a sekundární opatření, specifika, podmínky a i problémy obou technologií pro snížení koncentrace dusíků
- Popis pilotní jednotky určené pro snížení koncentrace oxidů dusíku pomocí katalytické vrstvy
- Experimentální měření na pilotní jednotce SCR

Seznam doporučené literatury:

Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants
Výpočty kotlů a spalinových výměníků. Skriptum ČVUT 2006
Projekt pilotní jednotky

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Lukáš Pilař, Ph.D., ústav energetiky FS

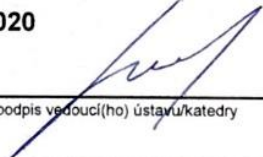
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **17.04.2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **05.06.2019**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2020**

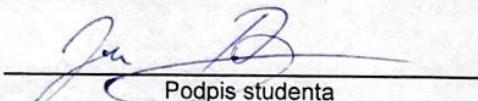

Ing. Lukáš Pilař, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.


Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci zpracoval samostatně a souhlasím s tím, že její výsledky mohou být dále využity dle uvážení vedoucího této práce Ing. Lukáše Pilaře, Ph.D. jako jeho spoluautora. V případě publikace si přeji být uveden jako spoluautor.

Datum..... Podpis.....

Anotační list

| | |
|------------------------------|--|
| Jméno autora: | Jan Růzha |
| Název BP: | Problematika koncentrací NO _x ve spalinách po spalování pevných fosilních paliv |
| Anglický název: | NO _x concentration in flue gas after solid fossil fuel combustion |
| Akademický rok: | 2018/2019 |
| Ústav: | Ústav energetiky |
| Vedoucí BP: | Ing. Lukáš Pilař, Ph.D. |
| Bibliografické údaje: | Počet stran:44 Počet obrázků:18 Počet tabulek:15 Počet grafů:6 |
| Klíčová slova: | Emise, oxidy dusíku, životní prostředí, snižování emisí, primární opatření, sekundární opatření, selektivní nekatalytická redukce, selektivní katalytická redukce |
| Keywords: | Emissions, nitric oxides, environment, emission reduction, primary measures, secondary measures, selective non-catalytic reduction, selective catalytic reduction |
| Anotace: | Práce se zabývá vlastnostmi oxidů dusíku, jejich dopadem na životní prostředí, legislativou emisí v současnosti a budoucnu, vznikem jednotlivých typů oxidů dusíku, snižováním emisí oxidů dusíku pomocí primárních opatření a v samostatné kapitole je rozebrána problematika sekundárních opatření snižování emisí oxidů dusíku. |
| Abstract: | This bachelor thesis deals with properties of nitric oxides, their influence on the environment, emissions legislation at present and in the future, creation of individual types of NO _x , emissions reducing with primary measures and in a separate chapter it solves secondary measures of reducing emissions of nitric oxides. |

Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat všem, kteří mi při vytváření této práce pomáhali. Především děkuji svému vedoucímu bakalářské práce, Ing. Lukáši Pilařovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky při vedení mé bakalářské práce.

OBSAH:

| | |
|---|----|
| 1. Úvod | 4 |
| 2. Oxidy dusíku | 5 |
| 3. Emise oxidů dusíku | 6 |
| 3.1 Limity NO _x dle BAT 2017 a dle vyhlášky 415/2012 sb. pro spalování hnědého a/nebo černého uhlí | 8 |
| 4. Druhy uhlí těžené v České republice | 9 |
| 4.1 Těžba hnědého uhlí a lignitu | 9 |
| 4.1.1 Společnosti a jejich jednotlivá uhlí | 10 |
| 5. Základní typy oxidů dusíku rozlišované dle BAT | 12 |
| 5.1 Vysokoteplotní NO _x | 12 |
| 5.1.1 Rovnice popisující vznik vysokoteplotních NO _x : | 12 |
| 5.2 Palivové NO _x | 13 |
| 5.2.1 Mechanismus vzniku v případě uhlí jako paliva | 14 |
| 5.3 Promptní NO _x | 15 |
| 5.3.1 Vznik jednotlivých NO _x v závislosti na teplotě | 17 |
| 6. Vliv oxidů dusíku na životní prostředí | 18 |
| 6.1 Kyselé deště | 18 |
| 6.2 Dopady na zdraví člověka | 19 |
| 7. Techniky ke snížení emisí NO _x a/nebo CO do ovzduší dle BAT 2017 | 20 |
| 7.1 Primární opatření | 20 |
| 7.1.1 Pokročilý řídicí systém | 20 |
| 7.1.2 Postupný přívod vzduchu | 20 |
| 7.1.3 Kombinované techniky pro snížení emisí NO _x a SO _x | 21 |
| 7.1.4 Optimalizace Spalování | 21 |
| 7.1.5 Suché nízkoemisní hořáky | 21 |
| 7.1.6 Recirkulace spalin či výfukových plynů | 21 |
| 7.1.7 Výběr paliva | 22 |
| 7.1.8 Postupný přívod paliva | 22 |
| 7.1.9 Koncept a zdokonalený koncept spalování chudé směsi | 22 |
| 7.1.10 Nízkoemisní hořáky | 23 |
| 7.1.11 Koncept spalování s nízkými emisemi NO _x v dieslových motorech | 23 |
| 7.1.12 Snížení teploty spalovacího vzduchu | 23 |
| 7.1.13 Přidávání vody/páry | 24 |
| 7.2 Sekundární opatření | 24 |
| 7.2.1 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) | 24 |

| | | |
|-------|---|----|
| 7.2.2 | Selektivní katalytická redukce (SCR) | 24 |
| 8. | Technologie SCR a SNCR | 25 |
| 8.1 | Selektivní nekatalytická redukce (SNCR) | 25 |
| 8.1.1 | Mechanismy popisující selektivní redukcí: | 25 |
| 8.1.2 | Teplotní okno | 26 |
| 8.1.3 | Účinnost | 26 |
| 8.1.4 | Využití | 27 |
| 8.2 | Selektivní katalytická redukce (SCR) | 27 |
| 8.2.1 | Mechanismy popisující průběh reakce | 28 |
| 8.2.2 | Účinnost | 28 |
| 8.2.3 | Typy katalyzátorů podle uspořádání | 28 |
| 8.2.4 | Typy katalyzátorů podle složení | 30 |
| 8.2.5 | Životnost katalyzátorů | 31 |
| 8.2.6 | Vedlejší reakce SCR | 32 |
| 8.2.7 | Režimy zapojení katalyzátoru | 32 |
| 8.3 | Porovnání selektivních redukcí | 35 |
| | Typ technologie a umístění | 35 |
| 9. | Pilotní jednotka | 37 |
| 9.1 | Popis pilotní jednotky | 37 |
| 9.1.1 | Parametry pilotní jednotky | 37 |
| 9.1.2 | Důležité části pilotní jednotky: | 38 |
| 9.1.3 | Fotodokumentace | 39 |
| 9.1.4 | Výkresová dokumentace pilotní jednotky | 40 |
| 10. | Vlastní výpočet spotřeby NH ₃ pro redukcí NO _x ve spalínách | 41 |
| 10.1 | Vstupní hodnoty | 41 |
| 10.2 | Výchozí vztahy | 41 |
| 10.3 | Dílní výpočty | 42 |
| 10.4 | Vypočtené hodnoty | 43 |
| 11. | Závěr | 44 |
| 12. | Přílohy | 46 |

1. Úvod

Nejen emise oxidů dusíku, ale také dalších chemických látek jako je síra, perzistentní organické prvky (POP), tuhé znečišťující látky (TZL), rtuť, oxid uhličitý a další jsou předmětem zkoumání. Jak se mění doba, roste průmysl, energetika i doprava, což jsou největší zdroje znečištění ovzduší a vodstva. Zároveň však roste i důraz na odstraňování nebo aspoň snižování emisí znečišťujících látek.

Zatímco na konci 20. století se v podstatě teprve začínala řešit regulace emisí všech možných látek, dnes máme již k dispozici velmi pokročilé technologie pro snížení znečištění. Každý jednotlivý polutant má ovšem svá specifika a ke snížení emisí s ním spojených je vždy vyžadován trochu odlišný přístup. Někdy se dokonce stane, že pro snížení emisí dvou různých látek je potřeba uplatnit zcela protichůdná opatření a v tomto případě nám nezbývá než bilancovat a prakticky přistupovat ke kompromisům.

V této práci se budu blíže věnovat oxidům dusíku a emisím s nimi spojenými. Nejdříve se pokusím rozebrat problematiku samotných oxidů dusíku, zjistit o co se jedná, jak a kde mohou vznikat. Dále se budu zběžně věnovat legislativě spojené s emisemi NO_x, dusíku v palivu a problematice vlivů emisí oxidů dusíku na životní prostředí. Podrobněji se budu zabývat konkrétními typy NO_x a jejich vznikem. Poté se budu věnovat technikám potřebným ke snížení emisí NO_x, které jsou dvojího typu: primární, o těch se zmíním spíše zběžně a sekundární, které se pokusím rozebrat více do detailu. Jednotlivé metody sekundárních opatření rozeberu a porovnáám.

Součástí práce je také výpočet množství amoniaku potřebného k redukci NO_x na atmosférický dusík N₂ + vodní páru H₂O při zadaných parametrech spalování s opatřením SCR v konfiguraci „Tail-end“ – experimentální jednotky v laboratořích ČVUT.

Část zadání týkající se experimentu na pilotní jednotce v laboratoři nebylo zpracováno, jelikož jednotka nebyla včas dokončena a nebylo možné uskutečnit zadané měření v době psaní této BP možné. Teoretický výpočet by však měl kopírovat výpočet, který by proběhl s tím rozdílem, že výchozí hodnoty nebyly naměřeny ale zadány vedoucím práce.

2. Oxidy dusíku

Z pohledu emisí ze spalování fosilních paliv, výroby kyseliny dusičné HNO_3 a dalších průmyslových procesů existují dva základní oxidy dusíku, tedy sloučeniny kyslíku O a dusíku N. Jsou jimi oxid dusnatý NO a oxid dusičitý NO_2 . Tyto dvě sloučeniny se často označují společně jako NO_x . NO je bezbarvý plyn bez zápachu a chuti, zatímco NO_2 je červenohnědý plyn se štiplavým zápachem a nakyslou chutí. [1]

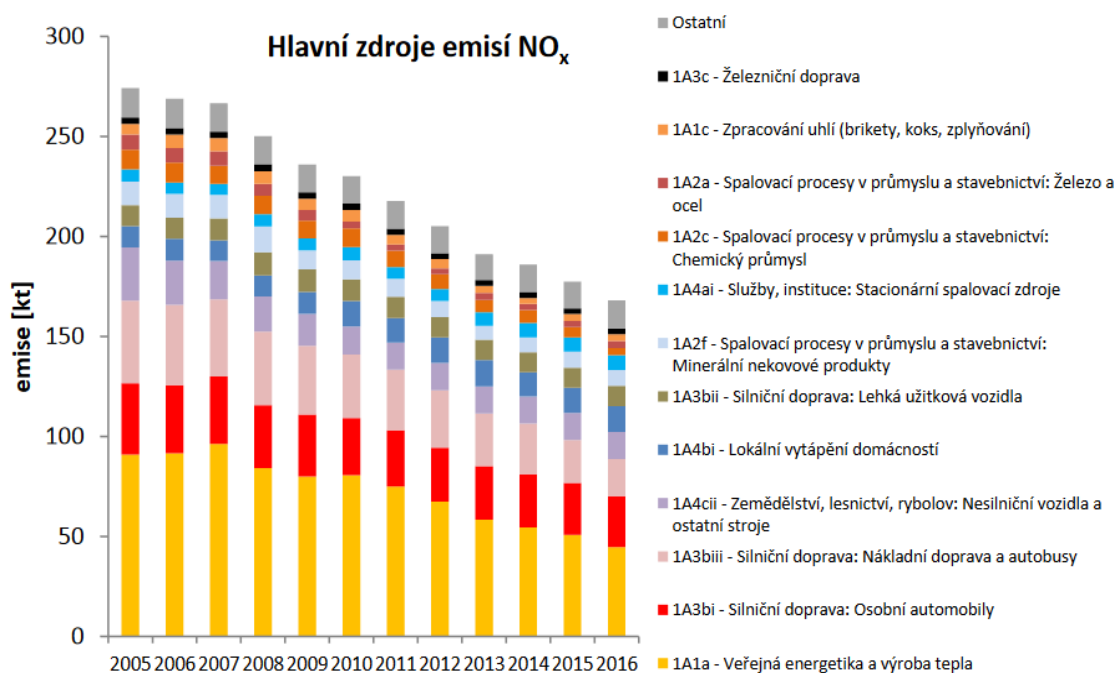
Spalováním paliva vznikají především NO a NO_2 , přičemž NO_2 vzniká asi jen z 1 – 10% při spalování kapalných paliv vstupního dusíku, při spalování tuhých paliv potom pouze 1 – 5%. Z 90 – 99%, respektive 90 – 95% vzniká NO. V této koncentraci odchází spaliny komínem do atmosféry. Přesto se často množství emisí NO_x značí také jako množství NO_2 , a to z toho důvodu, že vzniklý NO není stabilní a po ochlazení v kouřovodu z něj v atmosféře rychle vzniká převážně NO_2 , který je již stabilní a při zvýšení obsahu NO_x v atmosféře by byla změna vidět právě v obsahu NO_2 . NO_2 spolu s vodní parou vytváří kyselinu dusičnou HNO_3 a kyselinu dusitou HNO_2 , které jsou obsahem kyselých dešťů. [1], [2]

Spolu s nimi vznikají také další oxidy dusíku, například oxid dusný N_2O , oxid dusitý N_2O_3 , oxid dusičný N_2O_5 . [2]

Jedním ze specifik NO_x je také to, že v převážné míře nepocházejí ze stacionárních zdrojů. Z měření v roce 1998 můžeme vidět, že z celkově vyprodukovaných 413kt NO_x na území ČR bylo asi 249kt (cca 60%) právě z mobilních zdrojů.

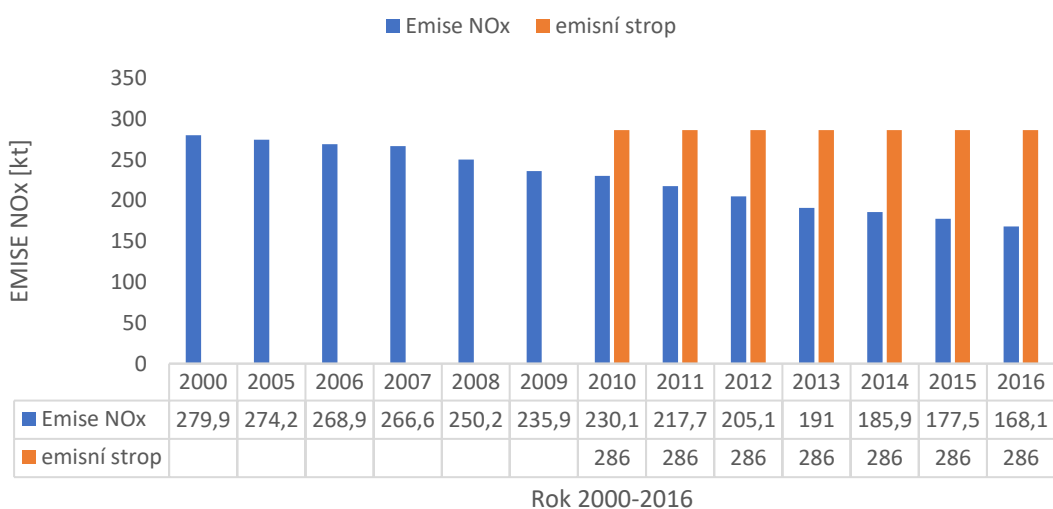
Podíl vypuštěných NO_x mezi jednotlivými sektory sice kolísá, ale zásadně se jejich produkce nemění. [2]

3. Emise oxidů dusíku



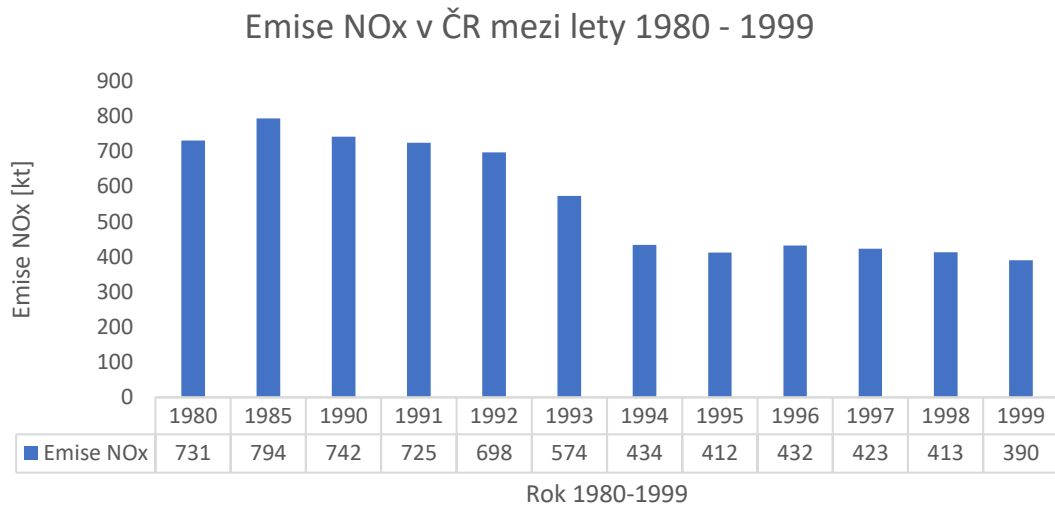
Graf 1. Podíl zdrojů NO_x v EU mezi lety 2005 až 2016. Z diagramu je patrný pokles emisí NO_x o cca 39% během tohoto období. [3]

Emise NO_x v ČR mezi lety 2000 - 2016



Graf 2. Množství emisí NO_x v kt na území ČR od roku 2000 do roku 2016 v porovnání s aktuálním emisním stropem platným 2010 – 2019. V grafu je znázorněn až od r. 2010, protože v tomto roce vešel emisní strop v platnost. [4]

Pro srovnání množství emisí v současnosti, kdy všechna zařízení produkující emise podléhají legislativním omezením, s emisemi v minulé době, kdy na emise nebyl prakticky brán zřetel, je zde uveden graf emisí NO_x v letech 1980 – 1999.



Graf 3. Množství emisí NO_x v kt na území ČR od roku 1980 do roku 1999. [5]

| Emisní stropy NO _x v [kt/rok] | |
|--|-------|
| 2010 - 2019 | 286 |
| 2020 - 2024 | 178,2 |
| 2025 - 2029 | 138,5 |
| 2030 - 20XX | 98,7 |

Tabulka 1. Vývoj emisních stropů na území ČR mezi lety 2010 – 2030 a dále. [6]

3.1 Limity NO_x dle BAT 2017 a dle vyhlášky 415/2012 sb. pro spalování hnědého a/nebo černého uhlí

Veškerá výroba ať již v průmyslu či energetice používající fosilní paliva podléhá legislativním omezením. V současné době platí vyhláška 415/2012 sb., která omezuje emise NO_x. Od roku 2021 však vejdou v platnost limity stanovené nejlepšími dostupnými technikami, tzv BAT (Best available techniques).

| Úrovně emisí povolených nejlepšími dostupnými technikami - BAT a vyhláškou 415/2012 sb. Pro spalování hnědého a/nebo černého uhlí | | | | | |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------------|--|
| Celkový jmenovitý tepelný příkon spalovacího zařízení (MW _{th}) | BAT - AEL (mg/Nm ³) | | | | EL dle vyhlášky 415/2012 sb. (mg/Nm ³) |
| | Roční průměr | | Denní průměr (nebo průměr za interval odběru) | | |
| | Nové zařízení | Stávající zařízení ⁽¹⁾ | Nové zařízení | Stávající zařízení ^{(2) (3)} | |
| < 100 | 100 - 150 | 100 - 270 | 155 - 200 | 165 - 330 | 300 |
| 100 - 300 | 50 - 100 | 100 - 180 | 80 - 130 | 155 - 210 | 200 |
| ≥ 300, spalování ve fluidním loži spalující černé a/nebo hnědé uhlí a kotel s práškovým spalováním hnědého uhlí | 50 - 85 | < 85 - 150 ^{(4) (5)} | 80 - 125 | 140 - 165 ⁽⁶⁾ | 150 - 200 ^{(1), (4)} |
| ≥ 300, kotel s práškovým spalováním černého uhlí | 65 - 85 | 65 - 150 | 80 - 125 | < 85 - 165 ⁽⁷⁾ | 150 - 200 ^{(1), (3)} |

1) Vyšší hodnota platí pro zařízení uvedená do provozu nejpozději 7. ledna 2014
2) Vyšší hodnota platí pro kotle se spalováním ve fluidním loži uvedené do provozu nejpozději 7. ledna 2014 a pro kotle s práškovým spalováním
3) Kotel s práškovým spalováním
4) Kotel s fluidním ložem
5) Kotel s práškovým spalováním uvedený do provozu nejpozději 7. ledna 2014
6) Platí pro používání technologie SCR a/nebo SNCR pro snížení emisí NO_x
7) Vyšší hodnota platí pro paliva s vyšším obsahem chloru 1000 mg/kg (dry) a vyšším nebo kotle se spalováním ve fluidním loži
8) Zařízení vybavená mokřým odsířením spalin a následným výměníkem spalin nebo tepla
9) Zařízení vybavená mokřým odsířením spalin a následným výměníkem spalin nebo tepla nebo kotle se spalováním ve fluidním loži
10) Pro znečišťující látky HCl, HF, Hg a NH₃ se emisní limit posuzuje jako roční průměr vzorků odebraných v průběhu jednoho roku

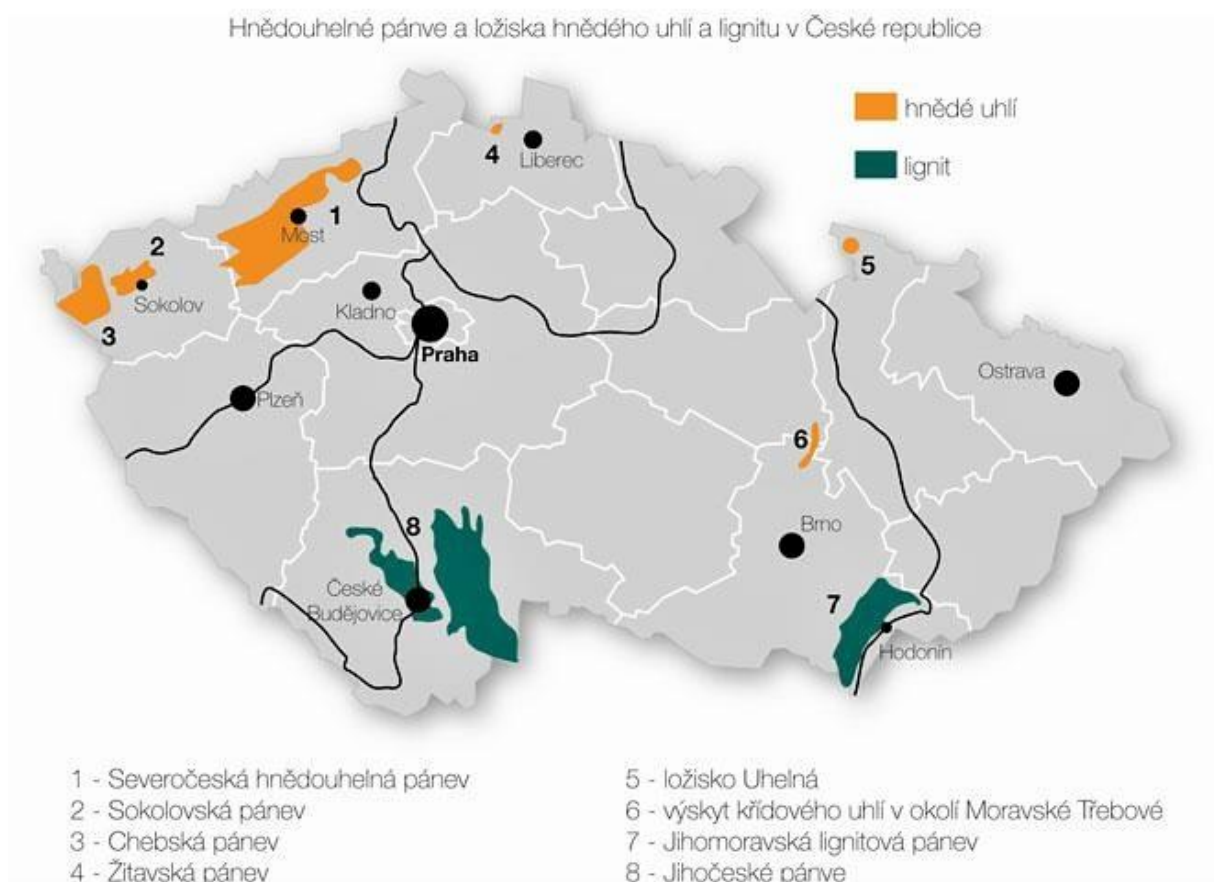
Tabulka 2. Limity emisí oxidu dusíku podle BAT – nejlepších dostupných Technik, tedy limity platné od roku 2021, do té doby platí červeně zvýrazněná část tabulky, tedy limity zakotvené ve vyhlášce 415/2012 sb. [7]

4. Druhy uhlí těžené v České republice

V České republice se každý rok vytěží zhruba 60 mil. tun uhlí. Z toho je asi 60% hnědé uhlí, 37% černé uhlí a 3% lignitu. [8]

4.1 Těžba hnědého uhlí a lignitu

V energetice hraje největší roli hnědé uhlí, jelikož je ho na území ČR dostatek. K vytěžení se v Česku nachází asi 880 milionů tun uhlí, z nichž přes 90% je hnědé uhlí. To jsou zásoby, které by měly vystačit zhruba do roku 2050. Těžba černého uhlí v posledních letech upadá. [9]



Obr.1. Ložiska HU a lignitu na mapě [10]

| Název pánve | Společnost | Název dolu |
|-------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Sokolovská pánve | Sokolovská uhelná, a.s. | Jiří |
| Severočeská pánve | Czech Coal | ČSA |
| | | Vršany |
| | Severočeské doly, a.s. | Bílina Nástup - Tušimice |

Tabulka 3. 3 hlavní společnosti pro těžbu uhlí v ČR, jejich místo působnosti a název dolu. [11]

4.1.1 Společnosti a jejich jednotlivá uhlí

Podle regionu těžby má každá společnost svůj katalog nabízených uhlí, uvedené v následujících podkapitolách.

4.1.1.1 Společnost Sev.en group

Jedná se o energetickou a těžební skupinu zahrnující společnosti Vršanská uhelná, a.s. Dále zahrnuje společnosti jako elektrárna ve Chvaleticích Sev.en EC, a.s. a Czech Coal Power, s.r.o. Sev.en group těží v dole ČSA a Vršanech a je smluvně zavázána zásobovat elektrárnu Počerady až do vyuhlení. [12]

| Společnost Sev.en Group | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|
| Druh uhlí | Zrnitost [mm] | Výhřevnost [MJ/kg] Q_r | Obsah popela [%] A^d | Obsah vody [%] W^r | Prchavá hořlavina [%] V^{daf} | C^{daf} [%] | H^{daf} [%] | S^{daf} [%] | N^{daf} [%] |
| p | 0-10 | 18,7 | 11,5 | 26 | 54 | 72 | 6,2 | 2,4 | 1,1 |
| hp 1 | 0-10 | 16,5 | 20,5 | 28 | 53 | 72 | 6,2 | 2,4 | 1,1 |
| hp 2 | 0-10 | 13,5 | 33 | 27,5 | 54 | 69 | 6 | 1,9 | 1,1 |
| ps 1 | 0-40 | 15,5 | 27 | 26,5 | 54 | 70 | 6,2 | 2,2 | 1,1 |
| ps 2 | 0-40 | 14,5 | 28,5 | 27 | 54 | 70 | 6,2 | 2,2 | 1,1 |
| ps 3 | 0-40 | 11,1 | 42 | 26,5 | 55 | 70 | 6,2 | 1,8 | 1,1 |
| ts 1 | 0-40 | 18,2 | 17 | 26 | 53 | 73 | 6,2 | 2,4 | 1,1 |
| ts 2 | 0-40 | 15,7 | 26 | 27 | 54 | 70 | 6,2 | 2,2 | 1,1 |
| Základní vlastnosti uhlí | | | | | | Prvkové složení uhlí | | | |

Tabulka 4. Paliva společnosti Sev.en Group [13]

4.1.1.2 Společnost Severočeské doly, a.s.

Společnost je aktivní v těžbě uhlí v oblasti Bílina a Tušimice. Doly Bílina obsahují uhlí s nízkým obsahem síry. Na základě usnesení vlády by měly doly Bílina ukončit těžbu v roce 2035, ale společnost předpokládá těžbu do roku 2055. Důl Nástup Tušimice má povolení hornické činnosti do roku 2029, ale předpokládá se až v roce 2040. [14], [15]

| Severočeské doly, a.s. | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|
| Druh uhlí | Zrnitost [mm] | Výhřevnost [MJ/kg] Q_i^r | Obsah popela [%] A^d | Obsah vody [%] W^r | Prchavá hořlavina [%] V^{daf} | C^{daf} [%] | H^{daf} [%] | S^{daf} [%] | N^{daf} [%] |
| hp 1 | 0-10 | 17 | 13,1 | 29 | 49 | 70,8 | 6,2 | 2,4 | 0,87 |
| ps 1 | 0-40 | 15 | 22,5 | 27 | 51 | 70,3 | 6,2 | 2,4 | 0,9 |
| ps 2 | 0-40 | 11,5 | 40 | 25 | 53 | 68,5 | 6 | 1,9 | 0,84 |
| Základní vlastnosti uhlí | | | | | | Prvkové složení uhlí | | | |

Tabulka 5. Paliva společnosti Severočeské doly, a.s. [16]

4.1.1.3 Společnost Sokolovská uhelná, a.s.

Většina těžby společnosti se odehrává v dolu Jiří. V rámci společnosti je přes polovinu uhlí dále zušlechťována. V rámci ČR jde o hnědé uhlí s nejnižším obsahem síry. [17]

| Sokolovská uhelná, a.s. | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------------|
| Druh uhlí | Zrnitost [mm] | Výhřevnost [MJ/kg] Q_i^r | Obsah popela [%] A^d | Obsah vody [%] W^r | Prchavá hořlavina [%] V^{daf} | C^{daf} [%] | H^{daf} [%] | S^{daf} [%] | N^{daf} [%] |
| hp 1 | 0-12 | 13,75 | 19 | 39 | 51,5 | 74,14 | 5,71 | 0,56 | 1 |
| ps 1 | 0-40 | 11,75 | 30 | 36,5 | 53,5 | 72,31 | 6,03 | 1,1 | 0,84 |
| ps 2 | 0-40 | 11,25 | 33 | 36 | 56 | 70,28 | 6,18 | 1,04 | 0,64 |
| ps 3 | 0-40 | 10,75 | 36,5 | 35 | 57,5 | 72,62 | 5,98 | 1,43 | 0,8 |
| ps 1 | 0-40 | 11,75 | 31 | 35,5 | 55 | 72,77 | 6,14 | 1,21 | 0,84 |
| ps 2 | 0-40 | 11,25 | 34,5 | 34 | 55,5 | 71,69 | 5,96 | 1,5 | 0,81 |
| ps 3 | 0-40 | 10,75 | 38,5 | 33 | 57 | 70,29 | 6,45 | 1,15 | 0,74 |
| ps 1 | 0-40 | 11,75 | 28 | 38 | 52,5 | 71,7 | 5,83 | 0,71 | 1,02 |
| ps 2 | 0-40 | 11,25 | 32 | 37,5 | 53 | 71,87 | 5,86 | 0,78 | 0,87 |
| ps 3 | 0-40 | 10,75 | 34 | 37 | 55 | 71,46 | 5,89 | 0,87 | 0,87 |
| ts 2 | 0-40 | 9,75 | 38 | 35,5 | 53 | 71,18 | 5,88 | 0,45 | 0,85 |
| hp1 | 0-12 | 13,75 | 19 | 39 | 52 | 73,7 | 5,96 | 0,54 | 1,06 |
| ps 1 | 0-40 | 11,75 | 28 | 37,5 | 55 | 73,7 | 5,96 | --- | 1,06 |
| ps 3 | 0-40 | 10,75 | 38,5 | 33 | 57 | 73,7 | 5,96 | --- | 1,06 |
| HU prach | 0-0,5 | 21,5 | 22 | 4,5 | 50,5 | 73,42 | 5,67 | 0,73 | 1,03 |
| Základní vlastnosti uhlí | | | | | | Prvkové složení uhlí | | | |

Tabulka 6. Paliva společnosti Sokolovská uhelná, a.s. [18]

5. Základní typy oxidů dusíku rozlišované dle BAT

- Vysokoteplotní NO_x
- Palivové NO_x
- Promptní NO_x

[1]

5.1 Vysokoteplotní NO_x

Vznik vysokoteplotních oxidů dusíku velice záleží na teplotě. Začínají se tvořit okolo teploty 1000°C a při teplotě 1200°C je již většina NO_x vzniklých právě působením vysoké teploty. Zdrojem vzniklých oxidů dusíku je **spalovací vzduch**.

Mechanismus tvorby vysokoteplotních NO_x spočívá v oxidaci dusíku ze spalovacího vzduchu. Vlivem vysoké teploty při spalování se atmosférické molekuly dusíku N₂ štěpí na atomární dusík, který následně reaguje s atomy kyslíku. Vznik vysokoteplotních NO_x tedy závisí na teplotě, koncentraci atomárního kyslíku ve vzduchu a době styku reaktantů. [19]

Vznik termických NO_x popisuje tzv. Zeldovičův mechanismus:

$$[NO] = k_1 \times e^{\frac{-k_2}{T}} \times [N_2] \times [O_2]^{0,5} \times t$$

Kde t = čas, T = Termodynamická teplota

$$K_1 = 5,74 \cdot 10^{14}$$

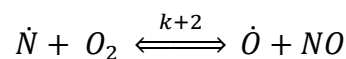
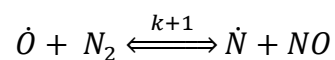
$$K_2 = 6447,65 \text{ K}$$

[19]

5.1.1 Rovnice popisující vznik vysokoteplotních NO_x:

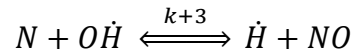
Tvorbu vysokoteplotních NO_x popisuje množství teplotně závislých rovnic známých jako rozšířený Zeldovičův mechanismus. Hlavní rovnice vzniku NO_x jsou tyto:

Při přebytku kyslíku:



Třetí rovnice platí zejména při téměř stechiometrických podmínkách, kdy přebytek vzduchu $\alpha \approx 1$ nebo při bohaté směsi, kdy přebytek vzduchu $\alpha < 1$:

Při přebytku paliva:



Kde:

$$k_1 = 1,8 \times 10^8 e^{-38370/T}$$

$$k_2 = 1,8 \times 10^4 T e^{-4680/T}$$

$$k_3 = 7,1 \times 10^7 e^{-450/T}$$

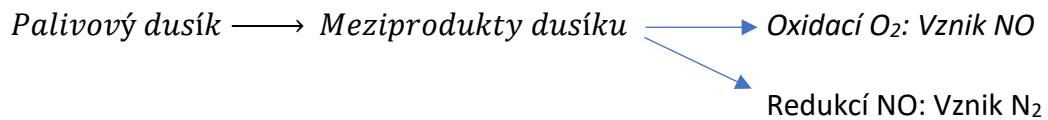
Přičemž teplota T je termodynamická teplota, tedy v kelvinech.

Tvorba vysokoteplotních NO_x je dominantní cestou, jíž se NO_x vytváří v zařízeních používajících plynná a kapalná paliva. Množství emisí NO_x je větší v zařízeních používajících uhlí a těžký topný olej, protože mají větší množství dusíku vázaného v palivu. [1], [19]

5.2 Palivové NO_x

Tvorba palivových NO_x závisí na obsahu dusíku v palivu a koncentraci kyslíku ve spalovacím vzduchu. Množství vzniklých emisí NO_x je větší v zařízeních používajících uhlí, protože má ve své struktuře větší množství dusíku než jiné druhy paliva. Zdrojem oxidů dusíku je tedy **dusík vázaný v palivu**. [20]

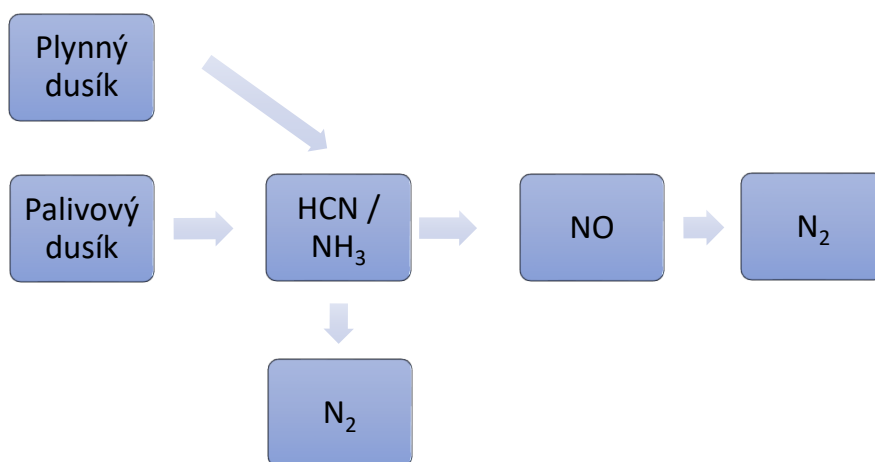
Rozsah přeměny palivového dusíku na NO_x závisí na lokálních vlastnostech spalování a počáteční koncentraci sloučenin vázaných na dusík. Sloučeniny obsahující dusík, který je vázán v palivu se uvolňují v plynnou fázi, když se částice paliva zahřívají a probíhá odplyňování. Z tepelného rozkladu těchto sloučenin (anilinu, pyridinu, pyrrolů atd.) v reakční zóně mohou vzniknout radikály jako HCN, NH_3 , N, CN a NH a mohou zapříčinit vznik NO_x . Tyto volné radikály (tj. Sekundární meziproductové sloučeniny dusíku) popisuje tzv. dvojitá dráha kompetitivní reakce. Přesto, že cesta vzniku a zániku NO_x byla mnohokrát zkoumána, přesně popsána není. Vědci se však vesměs shodují na následujícím zjednodušeném modelu:



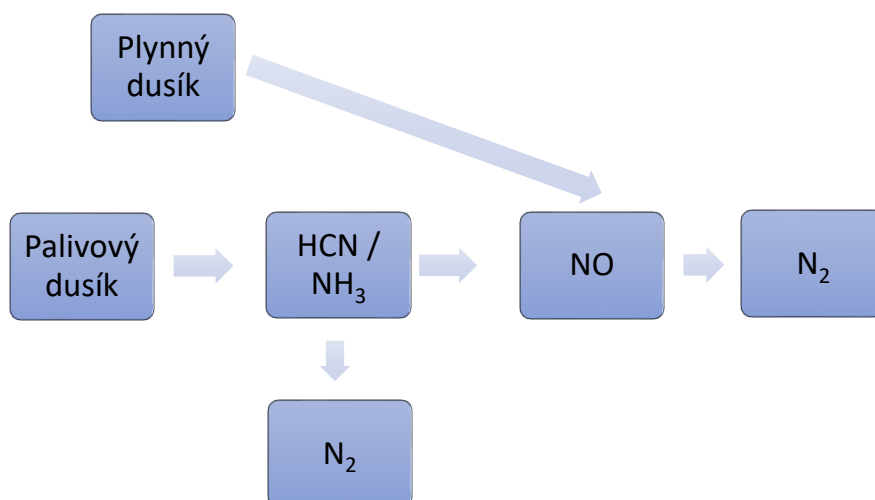
[20]

Ukazuje se, že výsledné produkty velice závisí na výchozí formě dusíkatých sloučenin. V případě, že palivový dusík je ve formě cyklické nebo aromatické sloučeniny, hlavním meziproductem bude kyanovodík. V případě, že je však dusík v palivu ve formě alifatických aminů, hlavním meziproductem bude pravděpodobně amoniak. [20]

5.2.1 Mechanismus vzniku v případě uhlí jako paliva



Obr. 2. Všechny plynný dusík se spolu s dusíkem vázaným v palivu podílí na vzniku HCN/NH₃, jehož spalování má teprve za následek vznik NO, respektive N₂. [20]



Obr. 3. Zde plynný dusík nefiguruje jako výchozí látka pro vznik HCN/NH₃, ale vstupuje do reakce při vzniku NO. Druhý mechanismus vzniku palivových NO_x produkuje větší množství emisí NO_x. [20]

S teplotou ohřevu paliva, resp. dusíkatých látek v hořlavině paliva obsažených roste rychlost přeměny. Mechanismus přeměny dusíku N na NO se odehrává ve 3 krocích:

- V uhlí, při odplynění N
- Spalováním N obsaženého ve spalinách
- Spalováním N v koksu

V palivu obsažený dusík se nepřemění na NO všechno, ale pouze částečně. Pro určení podílu dusíku přeměněného, který přechází do spalin v podobě NO, a dusíku obsaženého v palivu je zaveden podíl v :

$$v = \frac{N_v \text{ palivu přeměněný na NO}}{N_v \text{ palivu}} < 1$$

Čím vyšší je obsah dusíku vázaného v palivu, tím se podíl v snižuje. [20]

| Palivo | Vázaný dusík [%] * |
|----------------|--------------------|
| Uhlí | 0,5 – 2 |
| Biomasa | < 0,5 |
| Rašelina | 1,5 – 2,5 |
| Topný olej | < 1 |
| Zemní plyn | 0 |
| Plyn. Deriváty | 0,1 – 1 |

*Množství dusíku na hořlavinu – palivo ve stavu DAF

Tabulka 7. Orientační množství dusíku vázaného v palivu. [1]

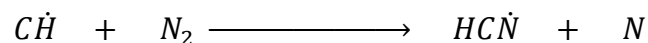
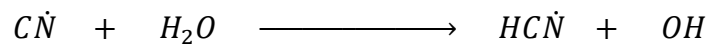
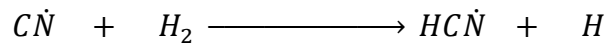
5.3 Promptní NO_x

Promptní přeměnou vznikne v poměru k prvním dvěma způsobům mnohem menší množství NO_x, což je dobře, protože vznik promptních NO_x je obtížné snížit. Promptní NO_x se týkají především plyných a kapalných paliv, kde nedojde k dokonalému promíchání paliva se vzduchem, u pevných paliv se sice vyskytují, ale nehrají zde tak důležitou roli. Při spalování uhlovodíkových paliv může rychlost vzniku promptních NO_x přesáhnout rychlost vzniku NO_x z přímé oxidace molekulárního dusíku (vysokoteplotní

NO_x). Největší podíl promptních NO_x je při nízké spalovací teplotě a krátké době zdržení. V současnosti není podíl promptních NO_x v porovnání s ostatními příliš významný, ale v budoucnosti díky snižování emisí vysokoteplotních a palivových NO_x vzroste relativní podíl promptních NO_x a jejich význam tak již nebude zanedbatelný. Množství vzniklých promptních NO_x nezávisí na tom, jaký uhlovodík je výchozím prvkem reakce. Produkce se úměrně zvyšuje s narůstajícím množstvím uhlovodíkových radikálů. Zdrojem oxidů dusíku je tedy **spalovací vzduch**, stejně jako v případě vysokoteplotních NO_x. [20]

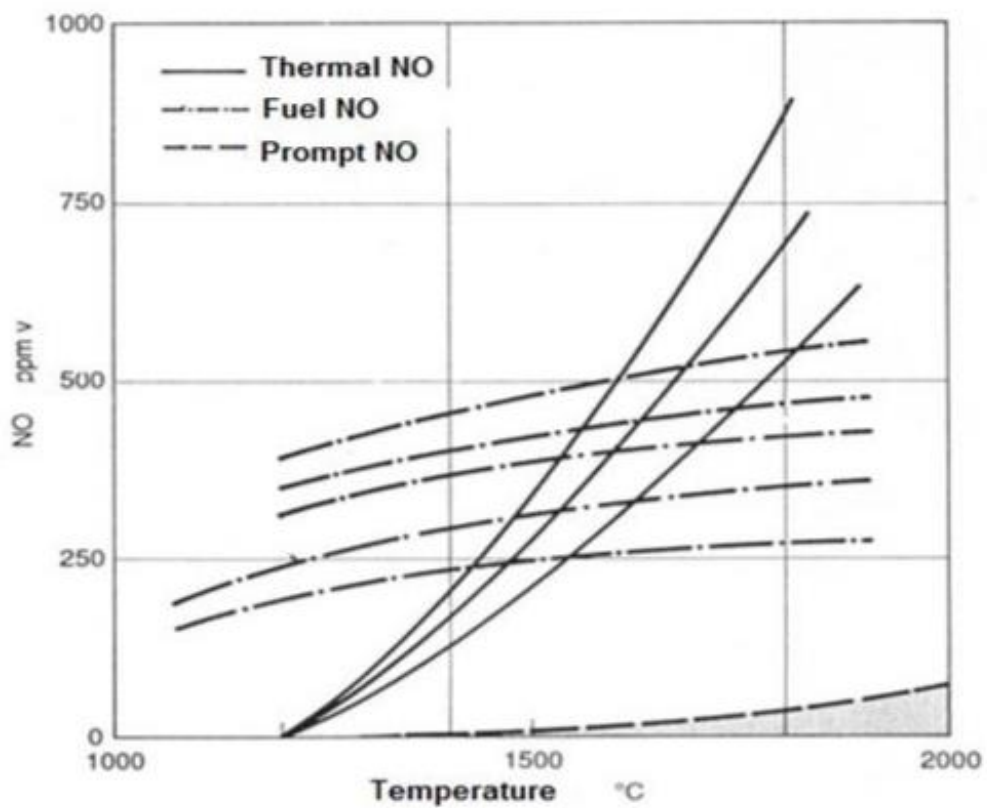
Promptní NO_x vznikají konverzí molekulárního dusíku v přední části plamene přes meziprodukty uhlovodíkových sloučenin. Nejvíce převládají v bohatých plamenech.

Mechanismy vzniku meziproduktů pro vznik NO_x:



Přeměna meziproduktu HCN na NO již závisí na teplotě a stechiometrii, tj. na poměru vstupních látek reakce. [20]

5.3.1 Vznik jednotlivých NO_x v závislosti na teplotě

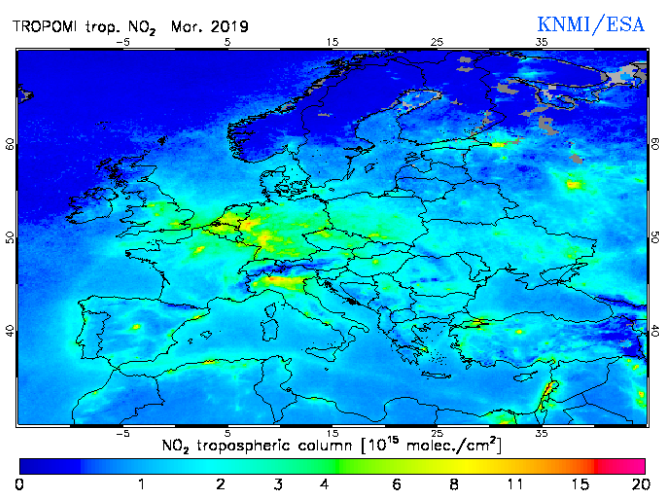


Graf 4. Znárodnění změny množství vzniklých termických, palivových a promptních NO_x. Je patrné, že nejvíce (exponenciálně) je vlivem teploty zatížen nárůst vzniku termických NO_x. Na rozdíl od nich množství promptních NO_x s rostoucí teplotou sice roste také, ale výrazně pomaleji. Množství palivových NO_x se také zvyšuje s rostoucí teplotou, avšak rychlost nárůstu klesá. [21]

6. Vliv oxidů dusíku na životní prostředí

Dusík je v základní podobě biogenním prvkem, tedy prvkem, který je pro některé organismy nezbytný. Je například jednou ze složek hnojiv pro rostliny a v hojné míře je tedy přidáván do půdy. Oxidy dusíku, zvláště pak NO_x jsou ale na druhou stranu pro rostliny škodlivé, a to hlavně ve vyšších koncentracích. Rostliny, které byly poškozeny NO_x mohou vykazovat zvýšenou náchylnost vůči plísním či mrazu. [23]

Rozložení NO_2 v atmosféře nad Evropou v r. 2019:



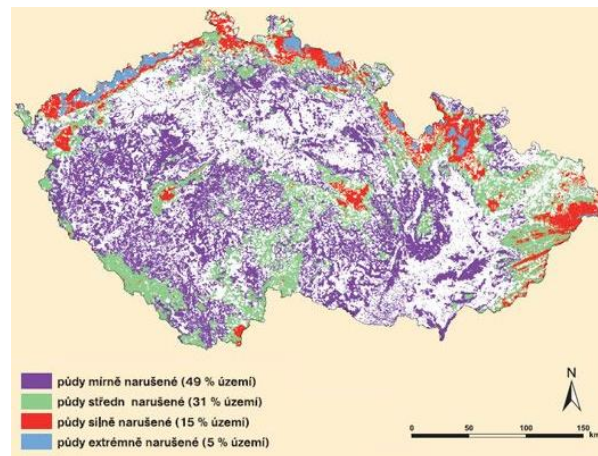
Obr.4. Úroveň emisí NO_2 na území Evropy za Březen 2019, v 10^{15} molekul / cm^2 . [22]

6.1 Kyselé deště

NO_2 je spolu s oxidy síry součástí kyselých dešťů. Ty mají neblahé účinky nejen na vegetaci, ale poškozují také stavby, urychlují korozi, okyselují půdu a vodní toky a plochy. Kyselé deště se nazývají kyselé proto, že mají skutečně snížené pH, a to pod 5,6, někdy pH klesne i na 3,5. Kyselé deště nevznikají pouze spalováním paliv, ale také například sopečnou činností, či biologickými procesy. Vždy mají ale hlavní 2 složky: SO_x a NO_x , potažmo kyselinu sírovou H_2SO_4 a dusičnou HNO_3 . Voda z kyselých dešťů dokáže například vázat hliník, ať už z vody s obsahem hliníku nebo z hliníkového potrubí, což je nebezpečné proto, že hliník v lidském těle snižuje produkci tzv. dopaminu, což může vést až k rozvinutí Alzheimerovy choroby. U rostlin způsobují zpomalování růstu kořenů, takže rostlina nemá možnost dostatečně vyživovat zbytek těla a následně může zakrnět. Porušují voskový film na listech, což činí rostliny (převážně zelené) náchylné k mrazu, houbám, plísním, či hmyzu. Zpomaluje fotosyntézu rostli, což by v budoucnu mohlo mít nepříjemný dopad na obnovu kyslíku spolu s odlesňováním. V půdě kyselé deště váží

ionty kovů a odvádí je spolu do vody, což vede k zamořování ložisek prvky jako je draslík, vápník nebo hliník. V některých oblastech, kde jsou kyselé deště časté se kyselost půdy za posledních 100 let rapidně změnila, a to ze 6,0 na 4,6. Kyselé deště jsou také velice nebezpečné pro ryby. Některé druhy jako například pstruzi snášejí zvýšenou kyselost velmi špatně. Pstruh potřebuje k uniknutí z vajíčka produkci enzymu, který je ale právě v důsledku kyselých dešťů potlačen. Kyselé deště také váží hliník a v důsledku toho se rybám tvoří nadbytek slizu, který je okolo žáber a ztěžuje tak rybám dýchání. V neposlední řadě také snižuje růst fytoplanktonu, kterým se některé druhy živí takřka výhradně. [23]

Zamoření kyselými dešti v ČR v roce 2009:



Obr.5. Narušení ČR kyselými dešti v r. 2009 [24]

6.2 Dopady na zdraví člověka

Negativní účinky na zdraví člověka mají NO_x hlavně ve vyšších koncentracích, které ale běžně v ovzduší nejsou, takže bezprostřední nebezpečí hrozí prakticky jen při vdechování vysokých koncentrací nebo přímo čistého plynu například při úniku v průmyslovém závodě. Takové vdechování vede k závažným zdravotním potížím a způsobuje i smrt. Oxidy dusíku se v těle váží na tzv. hemoglobin, krevní barvivo, které váže v plicích kyslík, a ten distribuuje po těle při krevním oběhu. Pokud je na hemoglobin vázán dusík, kyslík se na něj již navázat nemůže, takže i když krev projde plícemi, do těla žádný kyslík neroznáší a člověk se tak může udusit i když vdechuje již čistý vzduch. Chemická vazba hemoglobin-dusík je totiž pevnější než vazba hemoglobin-kyslík, takže přirozeně není možné opět navázat kyslík. Intoxikaci dusíkem je nutné neprodleně léčit v tzv. hyperbarické (přetlakové) komoře. Dále se také uvažuje, že oxidy dusíku hrají svou roli při nádorových onemocněních. Jejich vdechování také dráždí dýchací cesty. [25]

7. Techniky ke snížení emisí NO_x a/nebo CO do ovzduší dle BAT

2017

Techniky pro snížení emisí jsou dvojího typu. První, tzv. primární opatření se snaží předejít vzniku emisí, tzn. úpravou vstupních parametrů dokáží upravit množství vzniklých emisí. Na druhou stranu sekundární opatření se nesnaží snížit vznik emisí, ale již vzniklé zachytávají nebo přeměňují pomocí chemických reakcí na méně škodlivé. Pokud bychom byli schopni dosáhnout požadovaných výsledků použitím buď primárních nebo sekundárních opatření, mohli bychom kvalitativně porovnat výhody a nevýhody těchto dvou odlišných způsobů snížení emisí.

Primární opatření nepotřebuje filtry a odlučovače za technologií, ale může způsobit snížení účinnosti spalování. Sekundární opatření naopak účinnost spalování nezhoršují, ale za technologií je třeba instalovat zařízení pro záchyt či přeměnu emisí.

7.1 Primární opatření

Opatření předcházející vzniku oxidů dusíku, vycházející ze znalostí o vzniku NO_x a jejich analýzy.

7.1.1 Pokročilý řídicí systém

Pro vyhodnocování kvality spalovacího procesu se použije automatický počítačový systém, který bude monitorovat účinnost spalování a v reálném čase je schopen zasahovat do procesu a upravovat parametry spalování jako prevenci či snížení spalín.

[26]

7.1.2 Postupný přívod vzduchu

Ve spalovací komoře se vytvoří několik spalovacích zón. Ty budou mít různý obsah kyslíku, aby se zajistilo dokonalé spalování a zamezilo se vzniku emisí NO_x. Toho lze dosáhnout přívodem vzduchu či paliva. V primární zóně bude probíhat tzv. substechiometrické spalování (spalování s nedostatkem vzduchu, tedy přebytkem vzduchu $\alpha < 1$). V této zóně se palivo spaluje nedokonale, charakteristickým znakem je velké množství vzniklého kouře – pevné částice a oxid siřičitý. V sekundární zóně bude naopak docházet k postupnému přívodu paliva (přebytek vzduchu), což povede k dokonalejšímu spalování. Také se zvyšuje doba zdržení. Nevýhodou je vytváření velkých koncentrací oxidu uhelnatého, pokud není sání sekundárního vzduchu správně

umístěno. Zvyšuje se množství nespáleného uhlíku, když je technika realizována ve stávajících kotlích, protože tím se snižuje prostor mezi spalovací zónou a výměníkem tepla. [26] , [27]

7.1.3 Kombinované techniky pro snížení emisí NO_x a SO_x

Použití složitých a integrovaných technik ke snižování emisí za účelem kombinovaného snížení NO_x, SO_x a často i dalších znečišťujících látek ze spalin, např. postupy využívající aktivní uhlí a proces DeSONOx. Mohou být použity samostatně nebo v kombinaci s jinými primárními technikami v kotlech s práškovým spalováním černého uhlí. [26]

7.1.4 Optimalizace Spalování

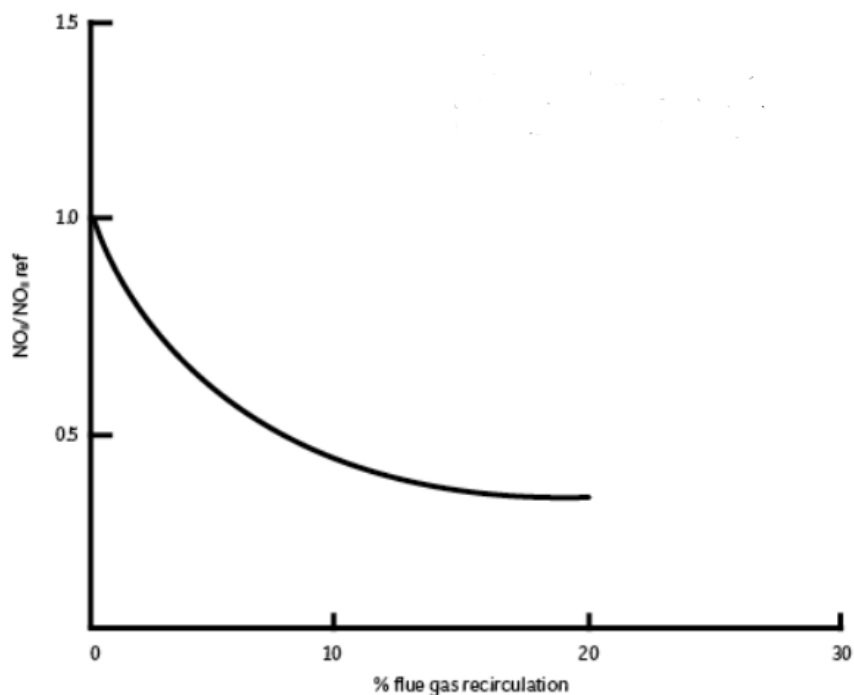
S cílem minimalizovat emise NO_x a zejména CO byla přijata opatření maximalizující účinnost. V případě spalování paliva se jedná hlavně o správnost konstrukce celého spalovacího zařízení, spalovací teploty, množství paliva, poměr palivo/spalovací vzduch a dodržení setrvání ve spalovací zóně. Tyto parametry mohou být zajištěny pomocí pokročilého řídicího systému. [26]

7.1.5 Suché nízkoemisní hořáky

U plynových turbín. Před vstupem do turbíny se palivo smísí se vzduchem, což povede k homogenizaci spalované směsi, teplota uvnitř bude rozložena rovnoměrně, díky čemuž nebude teplota plamene tak vysoká. Emise NO_x klesnou spolu s teplotou. [26]

7.1.6 Recirkulace spalin či výfukových plynů

Do spalovací komory budou zpět přiváděny části spalin, ty nahradí část čerstvého spalovacího vzduchu. To má za následek jak snížení teploty, tak omezení obsahu O₂, který oxiduje s dusíkem N obsaženým v palivu za vzniku NO_x. Používají se speciální hořáky či jiná opatření uzpůsobená pro danou techniku. Recirkulace tedy jednak snižuje teplotu spodní části plamene a obsah O₂ pro reakci s dusíkem. Snížení emisí NO_x tak probíhá dvojnásobem. [26]



Graf 5. Diagram znázorňující velikost podílu $NO/NO_{\text{referenční}}$ na rostoucí teplotě. [28]

7.1.7 Výběr paliva

Různá paliva se liší svým složením, takže lze zvolit palivo s nižším obsahem dusíku.

[26]

7.1.8 Postupný přívod paliva

Tato technika má za cíl snížení teploty plamene a horkých míst ve spalovací komoře.

Toho dosahuje vytvořením několika zón ve spalovací komoře, kde bude docházet k různým úrovním vstřikování paliva i vzduchu. [26]

7.1.9 Koncept a zdokonalený koncept spalování chudé směsi

Spalování chudé směsi má za následek snížení teploty, potažmo emisí NO_x .

Je primárním konceptem pro omezení NO_x v plynových motorech. V zónách, kde vznikají NO_x se uměle snižuje poměr palivo/vzduch, tím se sníží teplota i emise NO_x . Zdokonalený koncept spalování chudé směsi je stejná, avšak zdokonalená technika. [26]

7.1.10 Nízkoemisní hořáky

Tato technika je založena na snížení maximální teploty plamene. Hořáky jsou konstruovány, aby zpomalily spalování, ale zároveň ho zdokonalily a zvýšily přenos tepla (tzv. emisivita plamene). Mísením vzduchu s palivem ve spalovací komoře se sníží dostupnost kyslíku a tedy i maximální teplota plamene, takže proces přeměny dusíku z paliva na NO_x se zpomalí, přičemž zůstane vysoká účinnost spalování. Hořáky s mimořádně nízkou úrovní NO_x kombinují postupný přívod vzduchu spolu s recirkulací plynů z topeniště (tzv. vnitřní recirkulace spalin). [26]



Obr.6. Plamen při použití konvenčního hořáku (vlevo) a Low- NO_x hořáku (vpravo).

[29]

7.1.11 Koncept spalování s nízkými emisemi NO_x v dieslových motorech

Spočívá v optimalizaci vnitřní stavby motoru, např. spalování a vstřikování paliva, tím je myšleno velmi pozdní vstřik paliva a zároveň velmi brzké zavírání ventilů vzduchu, přeplňování motoru turbodmychadlem nebo Millerově cyklu. [26]

7.1.12 Snížení teploty spalovacího vzduchu

Spalovací vzduch se nebude předehřívat v regenerativním předehříváku vzduchu. Všechny typy NO_x vznikají úměrně s rostoucí teplotou, takže její snížení bude mít vždy za následek snížení emisí oxidů dusíku. Na druhou stranu to s sebou může nést i některá rizika, jako například zvýšení spotřeby paliva, nemožnost využití určitých paliv, protože vyžadují určité teploty a také se nevyužije tepelná energie obsažená ve spalinách, jelikož se nebude ohřívat napájecí voda. [26] ,[30]

7.1.13 Přidávání vody/páry

Voda nebo pára jsou přiváděny ke snížení teploty, a tím ke snížení NO_x při vysokých teplotách. Existují dva způsoby: buď je voda či pára přimíchána v palivu (zvlhčování, sycení nebo palivová emulze) nebo je vstřikována přímo do spalovací komory. [26]

7.2 Sekundární opatření

Odstraňování již vzniklých látek ze spalin pomocí filtrů, odlučovačů, katalyzátorů atd.

7.2.1 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Selektivně snižuje obsah oxidů dusíku NO_x močovinou nebo amoniakem bez použití katalyzátoru. Technika funguje na základě redukce NO_x reakcí s amoniakem NH_3 nebo močovinou při vysoké teplotě. Optimální reakce je při této technice dosaženo v rozmezí teplot mezi 800 až 1000°C. [26]

7.2.2 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Selektivně snižuje obsah oxidů dusíku NO_x močovinou nebo amoniakem za použití katalyzátoru. Technika je založena na principu redukce NO_x na dusík v katalytickém loži, většinou za použití vodného roztoku amoniaku. Optimální provozní teplota pro technologii SRC je v rozmezí 350 až 450°C. Pro zlepšení snížení NO_x lze použít více vrstev katalyzátoru. Technika může být navržena jako modulární. Pro nižší zatížení nebo větší rozsah teplot spalin lze použít k tomu uzpůsobené katalyzátory. Použití techniky SNCR s navazujícím SCR snižuje objem nezreagovaného amoniaku z úseku SNCR, což vede k dalšímu snížení emisí NO_x . [26]

8. Technologie SCR a SNCR

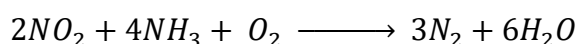
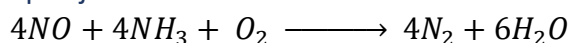
Selektivní katalytická (SCR) a nekatalytická (SNCR) redukce jsou dvě nejpoužívanější sekundární opatření pro snížení emisí oxidu dusíku. Princip obou metod je takřka stejný, pouze SNCR nevyužívá katalyzátor, takže je energetická náročnost látkových přeměn v technologii vyšší než u SCR a v praxi se projevívá tím, že pro svůj provoz vyžadují SNCR mnohem vyšší provozní teploty, kdežto u SCR stačí přibližně třetinová teplota při porovnání obou metod. [31]

8.1 Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Při selektivní nekatalytické redukci se do spalin vznikajících ve spalovací komoře přivádí redukční činidlo. Jako nejpoužívanější se uvádí amoniak NH_3 a nebo močovina $(\text{NH}_2)\text{OH}$. Ideální teplota pro tato dvě redukční činidla je 930 – 980 respektive 950 – 1050°C.

[30]

8.1.1 Mechanismy popisující selektivní redukci:



Pokud se použije jako redukční činidlo močovina, je po vstřikování termicky rozložena za vzniku NH_3 , který nadále účinkuje při zmíněných reakcích. Reakce mají 3 hlavní parametry pro optimální funkci:

- Teplota
- Molární poměr NH_3/NO_x
- Doba zdržení

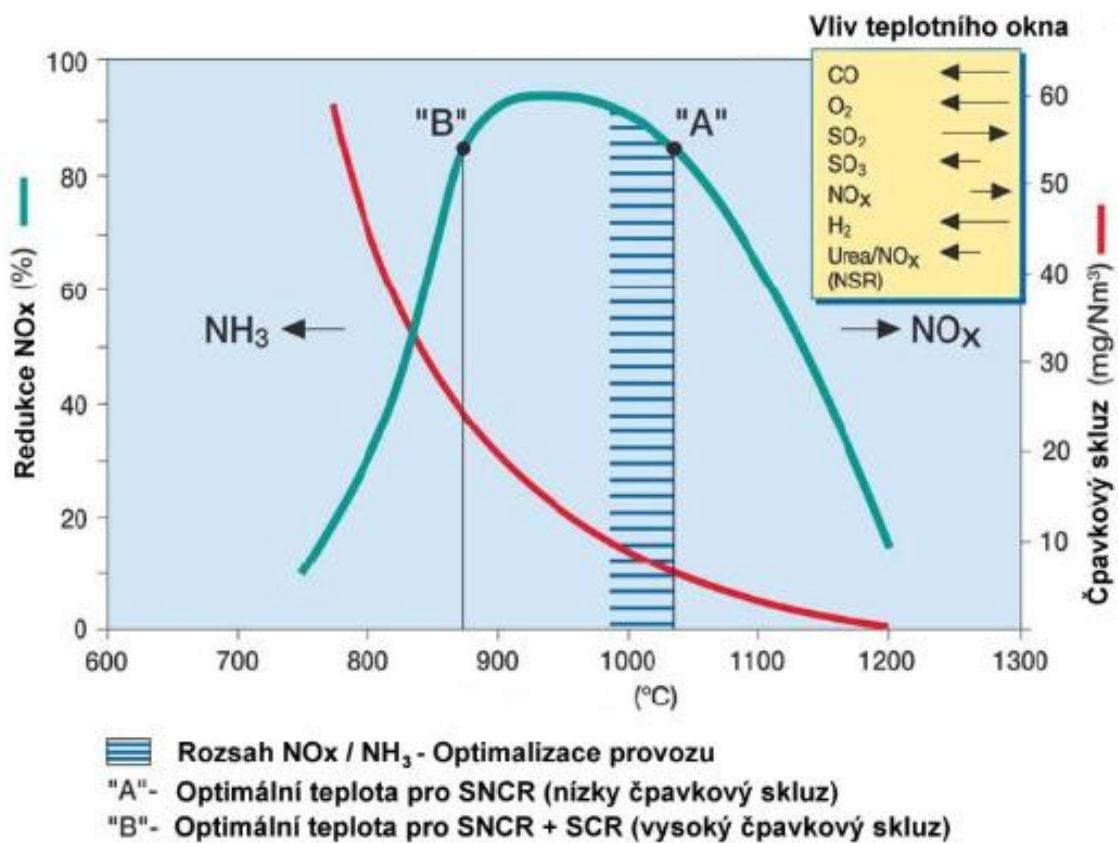
Při nízké teplotě existuje riziko, že ne všechny amoniak zreaguje a může uniknout do ovzduší – tzv. **čpavkový skluz**. V tom případě hovoříme o NH_3 -úniku. [30]

Pro optimální reakci je vyžadován určitý molární poměr amoniak – NO_x . Většinou se pohybuje v rozmezí 0,5 – 0,9. Při nižším poměru nedojde k reakci dostatečného množství spalin, což vede ke zvýšení emisí NO_x . Pokud je naopak poměr vyšší, může amoniak unikat do ovzduší nebo mohou vznikat nežádoucí sloučeniny jako chlorid či síran amonný.

Při nedodržení potřebného času k reakci se nepřemění všechny amoniak a uniká do ovzduší spolu se spalinami. [30]

8.1.2 Teplotní okno

Mezi jednu z největších nevýhod metody SNCR patří tzv. teplotní okno. Jedná se o rozmezí teplot optimální pro provoz SNCR technologie, jehož nedodržení má obrovský vliv na efektivitu procesu. Teplotní okno je velice malé, takže je účinnost přeměny NO_x velmi ohrožen jakoukoli teplotní výchytkou. Také se jedná o poměrně



vysoké teploty.

Graf 6. Znáznorňuje teplotní okno SNCR (modře). Oblast použitelnosti této metody je mezi body A B. Červeně je znázorněno množství uniklého amoniaku/močoviny – čpavkový skluz. [30]

8.1.3 Účinnost

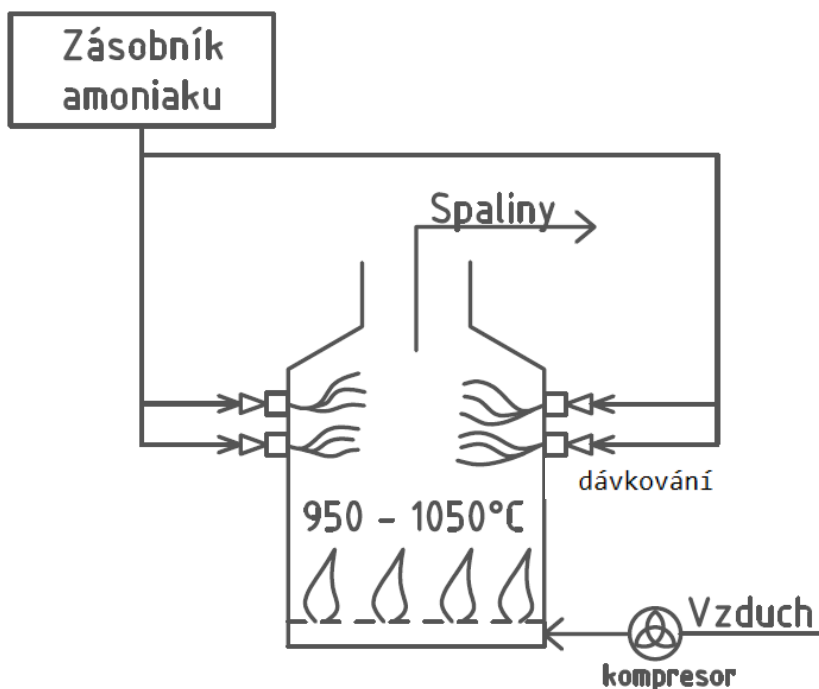
Účinnost SNCR technologie se pohybuje v rozmezí od 40 do 70% při kombinaci s primárními opatřeními, což znamená, že 40 – 70% emitovaných oxidů dusíku se přemění na atmosférický dusík a vodní páru a zbytek uniká do ovzduší. [30]

8.1.4 Využití

Technologie SNCR se využívá především ve:

- Spalovny odpadů
- Tepelné elektrárny
- Výroba oceli
- Skleníkové zahradnictví

Zjednodušené schéma využití SNCR:



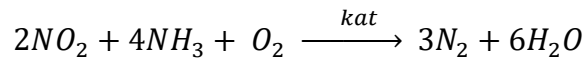
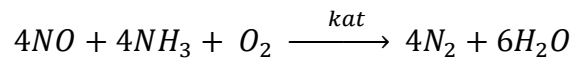
Obr.7. Uspořádání systému využívajícího SNCR technologii. Do spalovací komory je přiváděn zespondu vzduch a přímo do oblasti spalování se vstřikuje amoniak. [32]

8.2 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Při selektivní katalytické redukci (SCR) se do vznikajících spalin přivádí redukční činidlo stejně jako při nekatalytické redukci. Tímto redukčním činidlem je, stejně jako v případě SNCR, amoniak nebo močovina. Přivádí se do odprášených, zchlazených nebo naopak do surových a horkých spalin rozstřikováním před katalytickou vrstvou, na které zreaguje se vzniklými oxidy dusíku za vzniku molekul dusíku a vodní páry, tedy stejně jako v případě nekatalytické redukce. Katalyzátor slouží pouze ke snížení aktivační energie reakce, což má za následek nižší požadovanou teplotu reakce než v případě SNCR.

8.2.1 Mechanismy popisující průběh reakce

Rovnice, které popisují reakce oxidů dusíku s redukčním činidlem jsou na první pohled stejné. Liší se právě použitím katalyzátoru, zde se pouze naznačí:



Optimálně probíhá proces v rozmezí teplot 320 – 500°C, někdy se dokonce uvádí teploty pouze 100 – 450°C v závislosti na typu katalyzátoru. [33]

8.2.2 Účinnost

Účinnost metody SCR se může pohybovat okolo 90%, v některých případech až 94%

[33]

Závisí zejména na:

- Katalyzátoru - typ, uspořádání, aktivní plocha
- Rychlosti proudění spalin
- Teplotě spalin ve vztahu ke katalyzátoru
- Stechiometrii
- Koncentraci O₂, rozdíl koncentrací oxidů dusíku před a za katalyzátorem

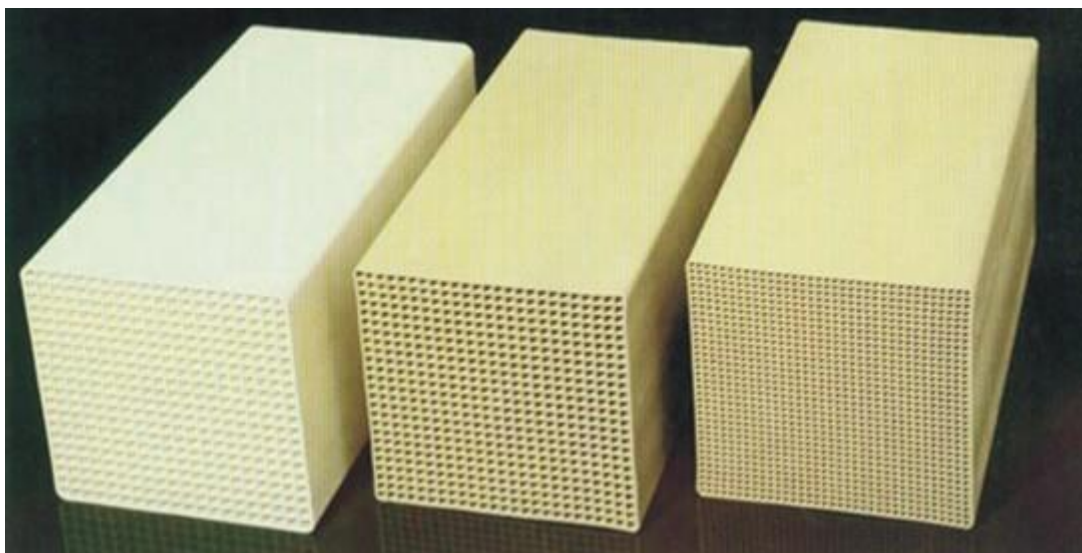
8.2.3 Typy katalyzátorů podle uspořádání

- Blokované
- Deskové
- Peletizované

[33]

8.2.3.1 Blokované (tzv. honeycomb)

Nosným materiálem bývá nejčastěji keramika. V těle jsou vylisované otvory. Samotný katalyzátor je ve formě tenké vrstvičky na povrchu, která se skládá z nosiče, nejčastěji TiO₂ nebo Al₂O₃ a aktivní látky – samotného katalyzátoru. Tou bývá nejčastěji V₂O₅, WO₃ a MoO₃. Výhodou je velký specifický povrch, neboť velikost vnitřních otvorů se dá snadno měnit, aniž by docházelo ke změně celkové velikosti. [34]



Obr.8. Pohled na katalyzátor typu honeycomb. [35]

8.2.3.2 Deskové

Většinou se skládají z kovové mříže a na té je nanesen samotný katalyzátor. Specifikum deskového katalyzátoru spočívá v různé velikosti mezer mezi jednotlivými deskami v závislosti na obsahu popílku ve spalínách. Oproti blokovým katalyzátorům se méně zanáší prachem, ale je náchylnější k abrazi a může dojít i k nesoudržnosti mezi katalyzátorem a nosičem, v důsledku toho vrstva katalyzátoru může odpadat. Další nevýhodou je to, že nosič musí být odolný proti korozi způsobené kyselinou sírovou v případě, že teplota spalin klesne pod její rosný bod. [36]



Obr.9. Deskový katalyzátor pro technologii SCR. [37]

8.2.3.3 Peletizované

Používají se v nehybné vrstvě či ve fluidním loži. Pokud obsah prachu ve spalinách přesahuje hodnotu 20 (někdy 30) mg/m³, je nutné použít fluidní vrstvu. Většinou se používá aktivní uhlí nebo tzv. zeolity. [38]

8.2.3.3.1 Zeolit

Jedná se o nerost sopečného původu, který se vyznačuje velmi vysokou pórovitostí. Využívá se v celé řadě odvětví, například v medicíně, stavebnictví nebo zemědělství, ale stále častěji také k čištění vody a v chovatelství. V neposlední řadě ho lze také s výhodami použít právě při odstraňování NO_x při SCR. [39]



Obr.10. Zeolit [39]

8.2.4 Typy katalyzátorů podle složení

- Na bázi oxidu titaničitého TiO₂
- Na bázi oxidů železa
- Na bázi zeolitu
- Na bázi aktivních uhlíkových materiálů

8.2.4.1 Na bázi oxidu titaničitého

Oxid titaničitý TiO₂ vyhovuje především pro svou odolnost vůči SO₂ a vysokou míru chemické aktivity. Nejdůležitější složkou je oxid vanadičný V₂O₅, který podporuje oxidaci oxidu siřičitého, i když napomáhá redukci oxidů dusíku. Další důležitá složka katalyzátoru je oxid wolframový WO₃, ten tlumí konverzi SO₂ na < 1%. Dalšími složkami jsou Mo, Fe, Cu, Cr, Co a Mn.

Přes 90% katalyzátoru činí právě nosič – oxid titaničitý TiO_2 . 5 – 10% tvoří aktivní prvky. Specifická provozní teplota katalyzátorů na bázi oxidu titaničitého leží v rozmezí 270 – 400°C. [40]

8.2.4.2 Na bázi oxidů železa

Oxid železitý Fe_2O_3 je doplněn oxidem chromitým Cr_2O_3 . Krystalický oxid železitý s aktivními látkami se vyrábí jako peletizovaný, deskový nebo blokový. Tvorba oxidu siřičitého je potlačena přidavkem síranu železitého. Dále jsou součástí také oxid hlinitý Al_2O_3 , oxid hořečnatý MgO , oxid vápenatý CaO a oxid titaničitý TiO_2 .

Oproti katalyzátorům založeným na bázi oxidu titaničitého má tento typ mnohem nižší aktivitu, až o 40%. Teplotní rozmezí pro optimální funkci leží mezi 240 – 400°C. V dnešní době se už příliš nevyrábí. [40]

8.2.4.3 Na bázi zeolitu

Zeolity mění vlastnosti spolu s teplotou, čehož se v praxi využívá. Jejich použití brání únikům NH_3 , protože jeho póry jsou velmi úzké, cca 0,7nm. [40]

Jsou vyráběny ve tvaru pelet či voštin. Jejich provozní teplota je v rozmezí 300 – 480°C. [38]

8.2.4.4 Na bázi aktivních uhlíkových materiálů

Používá se tzv. aktivní koks, který je derivátem černého uhlí s velmi nízkým obsahem popela. Dá se použít i levnější varianta – tzv. polokoks vyráběný z hnědého uhlí, který je ale pouze na jedno použití a poté se dá využít jako palivo. [40]

8.2.5 Životnost katalyzátorů

Každý katalyzátor lze používat pouze po omezenou dobu. Ta se odvíjí od druhu využívaného paliva, režimu provozu kotle. Není dobré zdroj často odstavovat s ohledem na katalyzátor, takže v době odstávky se musí katalyzátory vyhřívat, aby nedošlo k jejich degradaci kyselinou sírovou.

Rámcově se doba životnosti katalyzátorů pohybuje:

- 40 000 hodin (kotle na zemní plyn a kapalná paliva)
- 25 000 hodin (uhelné kotle)

Nevýhodou je jejich degradace časem, z čehož vyplývá, že nemá smysl nákup katalyzátorů do rezervy. Při zvyšování obsahu NH_3 ve spalinách lze soudit o stárnutí katalyzátoru. [41]

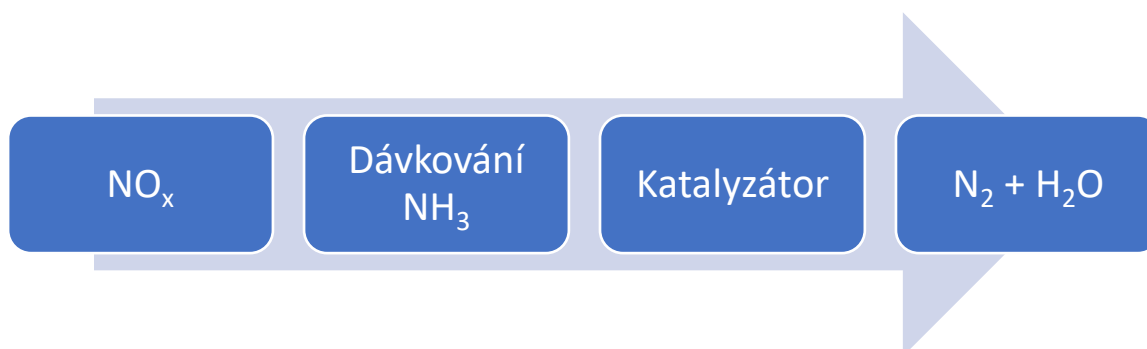
8.2.6 Vedlejší reakce SCR

Mimo požadovaných reakcí pro snižování emisí NO_x má použití metody SCR také vedlejší reakce, které nejsou žádoucí, ale probíhají spolu s požadovanými reakcemi. Vzniklé látky totiž mohou poškozovat následující technologie a katalyzátor ucpáním či korozí nebo jsou škodlivé pro zdraví člověka.

- $2 \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{kat}} 2 \text{SO}_3$ - vznik oxidu sírového
- $\text{NH}_3 + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{kat}} \text{NH}_4\text{HSO}_4$ - vznik hydrogensíranu amonného
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_3 \xrightarrow{\text{kat}} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - vznik síranu amonného

[42]

Schéma průběhu SCR:



Obr.11. Do proudu spalin s NO_x se nejprve dávkuje amoniak/močovina, která následně na katalyzátoru reaguje s oxidy dusíku a vzniká plynný dusík a vodní pára. [43]

8.2.7 Režimy zapojení katalyzátoru

Existují 3 hlavní režimy zapojení katalyzátoru:

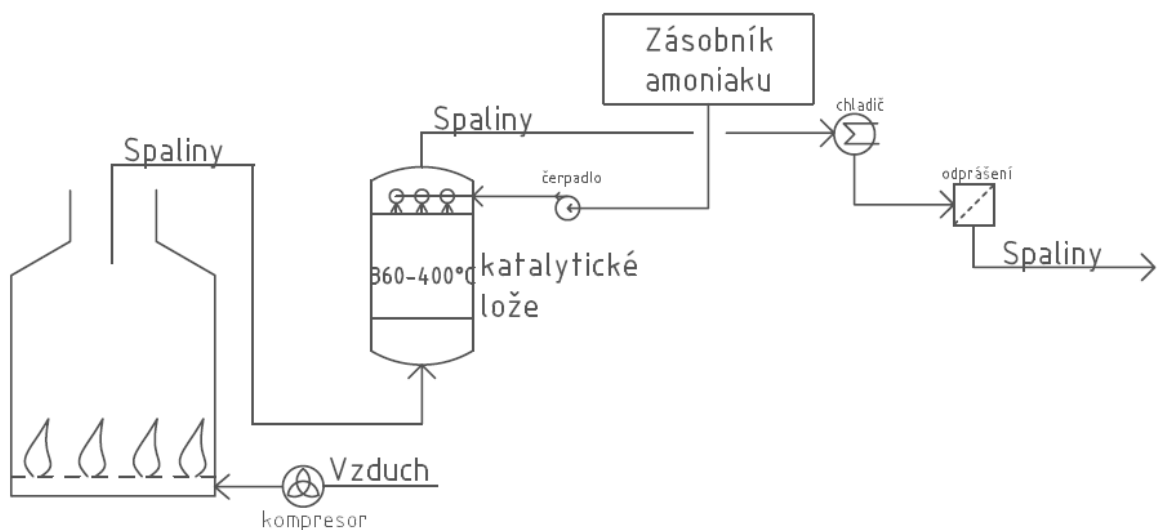
- High-dust
- Low-dust
- Tail-end

8.2.7.1 High-dust

Katalyzátor je umístěn hned na výstupu spalin do II: tahu kolte před ohřívák vzduchu. Katalyzátor je tedy namáhán vysokým obsahem popela, což vede k jeho rychlé degradaci. Používá se deskový, protože blokový katalyzátor by se velmi rychle zanesl prachem. Převážně se technologie High dust využívá na zdrojích spalující černá uhlí. V ČR je systém high dust instalován na Elektrárně Dětmarovice (dva bloky).

Provozní teploty okolo 360 – 400°C. [33]

Schéma High-dust:



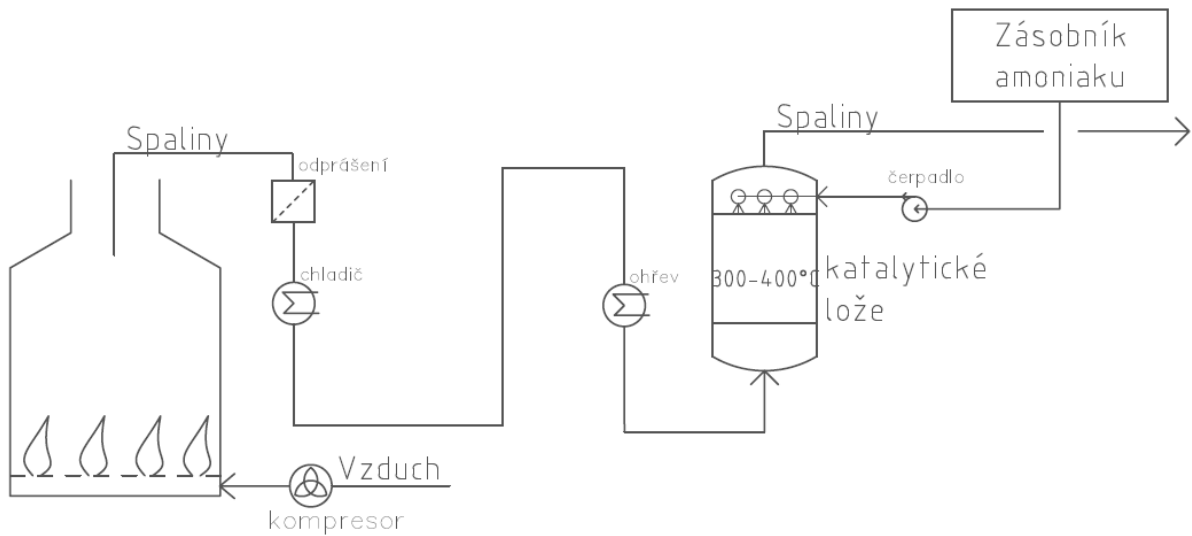
Obr.12. Schéma zapojení v režimu High-dust [44]

8.2.7.2 Low-dust

Katalyzátor je umístěn na výstupu z elektro-odlučovače popílku či látkového filtru, což vede k vyšší životnosti než u High-dust varianty. Reakční teplota 350 – 400°C. Používá se katalyzátor typu honeycomb, protože zde nehrozí ucpání jako v případě High-dust varianty. Množství popela do katalyzátoru závisí na kvalitě ESP. Spaliny již často nemají dostatečnou teplotu (150 – 170°C) a je nutné je ohřát před vstupem do katalyzátoru.

[33]

Schéma Low-dust:



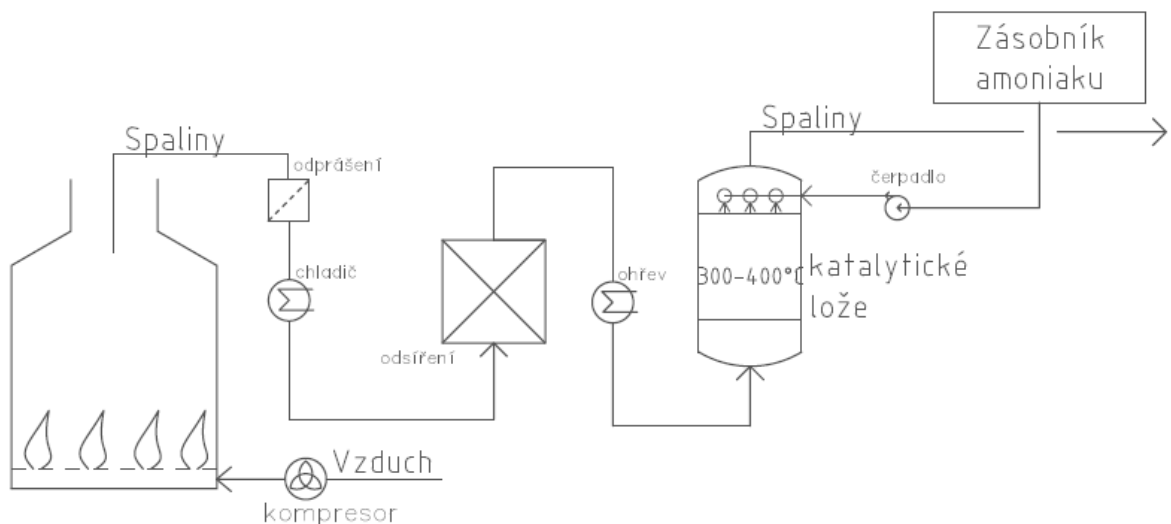
Obr.13. Schéma zapojení v režimu Low-dust. [45]

8.2.7.3 Tail-end

Katalyzátor je umístěn až za odsířením spalin, není tedy poškozován oxidem siřičitým. Nízké množství popela je příznivé pro životnost katalyzátoru. Reakční teplota mezi 300 – 400°C. Používá se katalyzátor typu honeycomb.

Nevýhodou je nízká teplota spalin (dle typu technologie odsíření spalin 65 – 75°C), která je nedostatečná pro aktivaci reakce na katalyzátoru. Z toho důvodu musí být spaliny ohřívány. [45]

Schéma Tail-end:



Obr.14. Schéma zapojení v režimu Tail-end [45]

8.3 Porovnání selektivních redukcí

| Typ technologie a umístění | Výhody | Nevýhody |
|----------------------------|---|--|
| SNCR | Prostorově nenáročné, Energeticky nenáročné, Nízké investiční náklady, Jednoduchá instalace, Ideální podmínky = efektivita | Vyžaduje vysokou teplotu, Úzké teplotní okno, Nebezpečí úniku NH ₃ nebo NO _x , Škody způsobené únikem Vysoký skluz NH ₃ ve spalinách |
| SCR High-dust | Spolehlivost, Vysoká účinnost, Nízké provozní náklady, Není nutný ohřev spalin | Vysoké pořizovací náklady, Rozměry a hmotnost, Důraz na provozní podmínky, Problém s odstavováním, Nízká životnost katalyzátoru, Lez využít jen při spalování nízkopopelnatých uhlí – černá uhlí |
| SCR Low-dust | Spolehlivost, Vysoká účinnost, Nízké provozní náklady | Vysoké pořizovací náklady, Rozměry a hmotnost, Důraz na provozní podmínky, Problém s odstavováním, Nutnost ohřevu spalin |
| SCR Tail-end | Spolehlivost, Vysoká účinnost, Nízké provozní náklady, Životnost katalyzátoru | Vysoké pořizovací náklady, Rozměry a hmotnost, Důraz na provozní podmínky, Problém s odstavováním, Nutnost ohřevu spalin |

Tabulka 8 – porovnání jednotlivých selektivních redukcí, jejich výhody a nevýhody

[33]

9. Pilotní jednotka

Dle zadání bakalářské práce mělo proběhnout experimentální měření na pilotní jednotce SCR v laboratořích ČVUT na Julisce. Protože ale v době dokončování této bakalářské práce nebyla jednotka připravena k měření z důvodu probíhajících dokončovacích prací, nebylo možné experimentální měření provést. Nicméně zmiňovaná jednotka bude v následujících odstavcích popsána a také bude proveden výpočet spotřeby amoniaku v závislosti na vstupních hodnotách teoreticky odpovídajících skutečnosti.

9.1 Popis pilotní jednotky

Jednotka je instalována na fluidním kotli se stacionární bublinkovou vrstvou o výkonu 500 kW umístěnou v laboratořích aplikovaného výzkumu ČVUT v Praze na Julisce. Do provozu byla jednotka uvedena na konci roku 2018 a proběhly takzvané studené zkoušky. Jedná se o zkoušky s náhradními médii, kde kupříkladu místo spalín může proudit vzduch atd. Tyto zkoušky mají za cíl pouze zjistit, jestli všechny funkční prvky systému pracují, ale nekontrolují se skutečné výsledky. [46]

Jednotka je instalována za fluidním kotlem a mechanickým cyklonovým odlučovačem popílku, tzn. v konfiguraci Tail-end. Samotná pilotní jednotka se skládá z přívodního potrubí, pomocného ventilátoru spalín, vstupní měřicí tratě, ohříváče spalín, protože jak je uvedeno v předešlé kapitole, v konfiguraci Low-dust a Tail-end je nezbytné zahřát spaliny, které už vychladly na teplotu potřebnou k aktivaci katalytické redukce. Dále je na trati samotný katalyzátor, výstupní měřicí trať a potrubí vedoucí spaliny do komína.

[46]

9.1.1 Parametry pilotní jednotky

Hmotnost celkové sestavy včetně propojovacích potrubí je 1150 kg. Celková sestava se rozprostírá na ploše 4900 x 1500 mm. Samostatný reaktor bez katalytické vrstvy má hmotnost 200 kg. Rozměry katalytické vrstvy v reaktoru jsou 160x160x1260 mm. Použitý katalyzátor je typu Honeycomb. [46]

| Parametr | Hodnota | Jednotka |
|--|---------|--------------------|
| Množství vstupních spalin | 150 | Nm ³ /h |
| Teplota spalin na vstupu do jednotky | 325 | °C |
| Rozměr katalyzátoru | | |
| Délka | 160 | mm |
| Šířka | 160 | mm |
| Výška | 1260 | mm |
| Rychlost spalin procházející jednotkou | 4,5 | m/s |

Tabulka 9 – parametry spalin v katalyzátoru a jeho rozměry [46]

9.1.2 Důležité části pilotní jednotky:

Ohřev spalin:

Je instalován elektroohřev spalin, aby dosáhly na katalyzátoru reakční teploty. Ohřev zároveň slouží pro temperaci potrubní trasy a samotné jednotky horkým vzduchem při najíždění tak, aby nedocházelo ke kondenzaci vlhkosti a možnému zalepování popílkem v oblasti katalytického bloku, případně v dalších částech jednotky. [46]

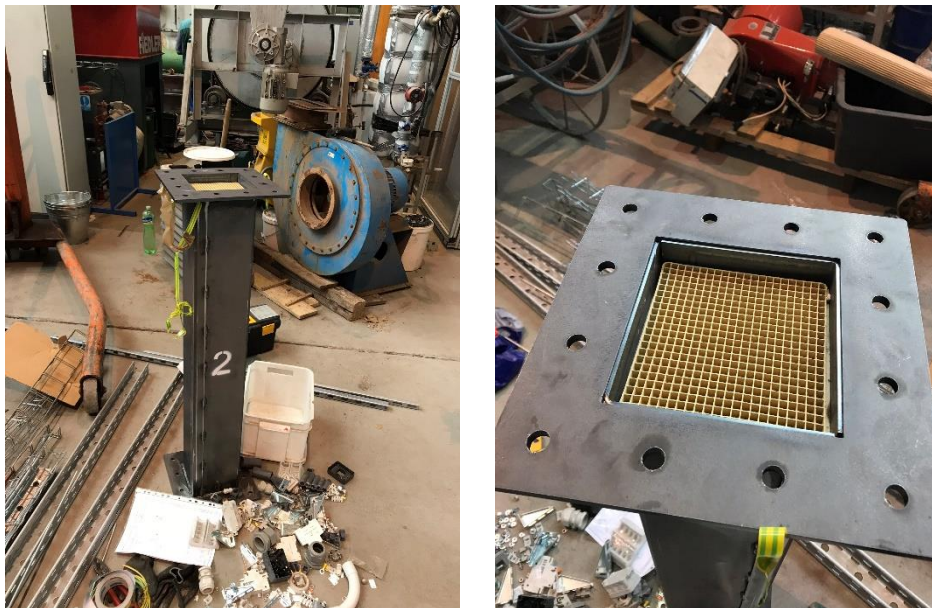
Spalinový ventilátor:

Je umístěn na začátku spalinové trasy. Zajišťuje dostatečný průtok spalin a pokrytí tlakových ztrát pilotní jednotky. Spalinový ventilátor je napojen na potrubí přes kompenzační členy, aby se zabránilo přenosu vibrací do potrubního systému. Výkon ventilátoru je 250 Nm³/hod, $P_{el} = 5$ kW. Ventilátor je vybaven frekvenčním měničem pro potřeby regulace průtoku jednotkou. [46]

Izolace:

Celé potrubí je izolováno tepelnou izolací o tloušťce 50 mm, aby se zabránilo tepelným ztrátám systému a předešlo zranění obsluhujících osob. Stejně je zaizolován i reaktor. Teplota na povrchu nikde nesmí přesáhnout 50°C. [46]

9.1.3 Fotodokumentace

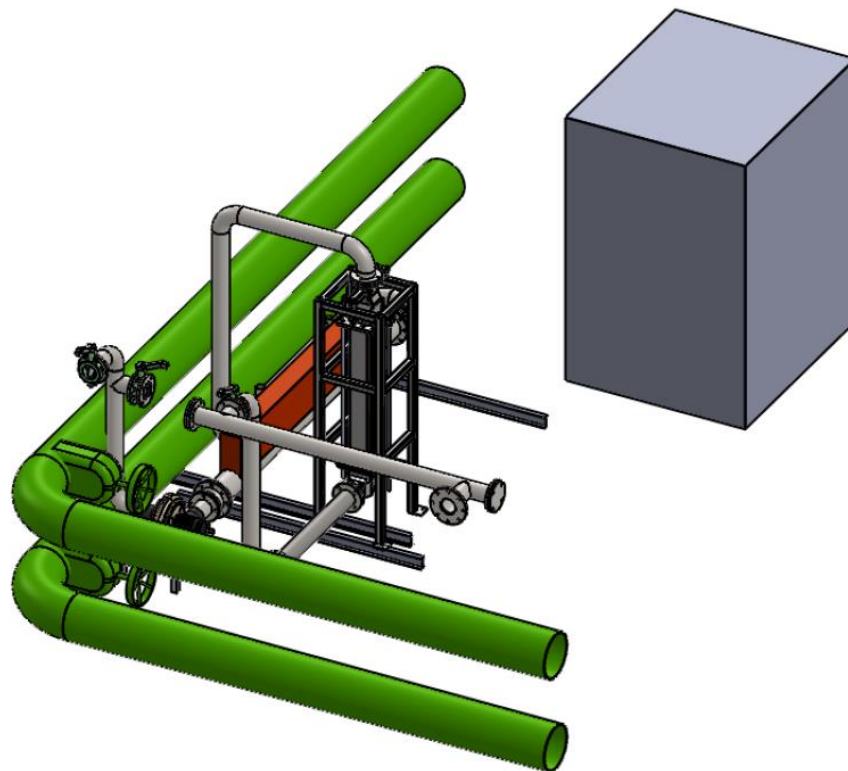


Obr. 15 – Blok reaktoru a detail katalyzátoru typu honeycomb [46]

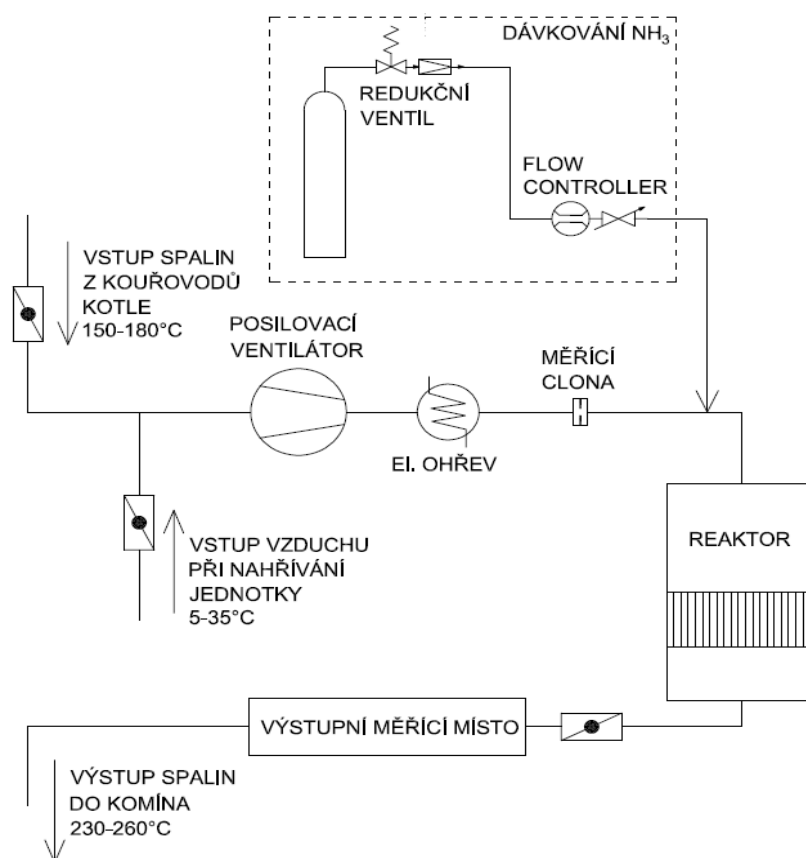


Obr. 16 – Celkový pohled katalytický reaktor, spalínový ventilátor, elektroohřev a rozvaděč, vše bez izolace (vlevo) a s izolací (vpravo) [46]

9.1.4 Výkresová dokumentace pilotní jednotky



Obr. 17 – 3D model zkušební trati [46]



Obr. 18 – 2D schéma zkušební trati [46]

10. Vlastní výpočet spotřeby NH_3 pro redukci NO_x ve spalinách
Ačkoliv skutečné měření na pilotní jednotce z výše uvedených důvodů nebylo možné uskutečnit, jsou vstupní hodnoty zadané tak, aby odpovídaly provozním hodnotám jednotky.

10.1 Vstupní hodnoty

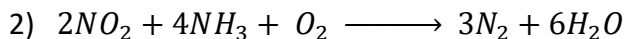
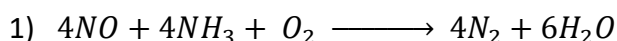
Vstupní hodnoty vychází z reálných hodnot naměřených dříve na pilotní jednotce.

| Veličina | Hodnota | Jednotka |
|-------------------------------|---------|-----------------------------------|
| Množství NO_x in | 650 | $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ |
| Množství NO_x out | 180 | $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ |
| Poměr NO/NO_2 | 93/7 | % |
| Objem. tok spalin | 150 | $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ |

Tabulka 10 – Zadané hodnoty pro výpočet

10.2 Výchozí vztahy

Výchozími vztahy jsou rovnice z kapitoly 8:



Do jednotky vstupuje $650 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ NO_x . Poměr NO/NO_2 je 93/7%, tedy 93% z $650 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ NO_x bude NO a zbytek NO_2 . Požadovaná hodnota NO_x je $180 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$. $\Delta\text{NO}_x = 470 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ($650 - 180$). $\Delta\text{NO} = 437,1 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ($0,93 \cdot 470$). $\Delta\text{NO}_2 = 32,9 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ($0,07 \cdot 470$).

Molární hmotnosti:

| | | |
|------------------------|--------|-----------------------------------|
| 4NO | 120,03 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |
| 4 NH_3 | 68,12 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |
| 4 N_2 | 112,05 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |
| 6 H_2O | 108,1 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |

Tabulka 11

Molární hmotnosti z rovnice 1)

| | | |
|------------------------|-------|-----------------------------------|
| 2 NO_2 | 92,01 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |
| 4 NH_3 | 68,12 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |
| 3 N_2 | 84,04 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |
| 6 H_2O | 108,1 | $\text{g} \cdot \text{kmol}^{-1}$ |

Tabulka 12

Molární hmotnosti z rovnice 2)

10.3 Dílčí výpočty

Zvlášť se bude počítat množství čpavku, vzniklého dusíku a vodní páry pro NO a NO₂.

Množství NH₃ pro redukci NO: podle 1)

$$4NO = 120,03 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$\Delta NO = 437,1 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

$$4NH_3 = 68,12 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$mNH_3 = \frac{4NH_3 \cdot \Delta NO}{4NO} \qquad mNH_3 = \frac{68,12 \cdot 437,1}{120,03} = 248,07 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

Množství vzniklého N₂ při redukci NO: podle 1)

$$4N_2 = 112,05 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$4NH_3 = 68,12 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$mNH_3 = 248,07 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

$$mN_2 = \frac{4N_2 \cdot mNH_3}{4NH_3} \qquad mN_2 = \frac{112,05 \cdot 248,07}{68,12} = 408,05 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

Množství vzniklého H₂O při redukci NO: podle 1)

$$4NH_3 = 68,12 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$6H_2O = 108,1 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$mNH_3 = 248,07 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

$$mH_2O = \frac{6H_2O \cdot mNH_3}{4NH_3} \qquad mH_2O = \frac{108,1 \cdot 248,07}{68,12} = 393,66 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

Množství NH₃ pro redukci NO₂: podle 2)

$$2NO_2 = 92,01 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$\Delta N_2 = 32,9 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

$$4NH_3 = 68,12 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$mNH_3 = \frac{4NH_3 \cdot \Delta NO_2}{2NO_2} \qquad mNH_3 = \frac{68,12 \cdot 32,9}{92,01} = 24,36 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

Množství vzniklého N₂ při redukci NO₂: podle 2)

$$4NH_3 = 68,12 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$mNH_3 = 24,36 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

$$3N_2 = 84,04 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$mN_2 = \frac{3N_2 \cdot mNH_3}{4NH_3} \qquad mN_2 = \frac{84,04 \cdot 24,36}{68,12} = 30,05 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

Množství vzniklého H₂O při redukci NO₂: podle 2)

$$4\text{NH}_3 = 68,12 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$m\text{NH}_3 = 24,36 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

$$6\text{H}_2\text{O} = 108,1 \text{ g} \cdot \text{kmol}^{-1}$$

$$m\text{H}_2\text{O} = \frac{6\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{NH}_3}{4\text{NH}_3} \qquad m\text{H}_2\text{O} = \frac{108,1 \cdot 24,36}{68,12} = 38,66 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$$

10.4. Vypočtené hodnoty

Redukce NO podle 1)

| | | |
|-------------------|--------|---------------------|
| mNH ₃ | 248,07 | mg·Nm ⁻³ |
| mN ₂ | 408,05 | mg·Nm ⁻³ |
| mH ₂ O | 393,66 | mg·Nm ⁻³ |

Tabulka 13

Vypočtené hodnoty podle 1)

Celkem:

| | | |
|-------------------|--------|---------------------|
| mNH ₃ | 272,43 | mg·Nm ⁻³ |
| mN ₂ | 438,1 | mg·Nm ⁻³ |
| mH ₂ O | 432,32 | mg·Nm ⁻³ |

Tabulka 15 – Celkové vypočtené hodnoty

K redukci 470 mg·Nm⁻³ NO_x je zapotřebí 272,43 mg·Nm⁻³ amoniaku, přičemž vznikne 438,1 mg·Nm⁻³ N₂ a 432,32 mg·Nm⁻³ H₂O.

Spotřeba NH₃:

$$\text{Rychlost spalin } v_n = 150 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\dot{m}\text{NH}_3 = m\text{NH}_3 \cdot v_n \qquad \dot{m}\text{NH}_3 = 272 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3} \cdot 150 \frac{\text{Nm}^3}{\text{h}} = 40,8645 \text{ g/h}$$

Pilotní jednotka tedy spotřebuje 40,8645 gramů amoniaku za hodinu provozu.

11. Závěr

V rešeršní části této bakalářské práce bylo zpracováno zhodnocení legislativy týkající se emisí oxidů dusíku jak z hlediska současných emisních limitů dle vyhlášky 415/2012 sb., tak i limitů budoucích, které budou platné od 08/2021 a budou dle BAT (Best Available Techniques). V bakalářské práci bylo zpracováno téma samostatných oxidů dusíku – NO_x, jejich vlastnosti, zdroje vzniku a jejich působení na životní prostředí, především bylo zpracováno téma kyselých dešťů. Dále jsou zde rozebrány jednotlivě 3 základní typy NO_x, tedy termické, palivové a promptní, jsou popsány mechanismy jejich vzniku a hlavní vlastnosti. Každá z variant se liší podmínkami vzniku jako je teplota nebo zdroj dusíku potřebného pro vznik NO_x. Tyto rozdíly a jednotlivé vlastnosti jsou popsány a vysvětleny. Dále bylo v práci zpracováno téma technik potřebných ke snížení emisí oxidů dusíku. Nejprve byla rozebrána primární opatření snížení emisí oxidu dusíku, tedy mechaniky předcházející vzniku NO_x. Tyto techniky upravují proces spalování tak, aby se minimalizoval vznik oxidu dusíku. Nejdůležitějšími technikami z primárních opatření jsou snížení teploty spalovacího vzduchu, recirkulace spalin, postupný přívod vzduchu, tedy přebytek paliva nebo naopak postupný přívod paliva, tedy přebytek spalovacího vzduchu. Samostatnou a nejpodrobnější kapitolou celé práce jsou sekundární opatření snižování emisí oxidů dusíku, tedy selektivní nekatalytická a katalytická redukce. Sekundární opatření nepředcházejí vzniku emisí, ale již vzniklé emise se snaží odstranit, v případě NO_x přeměnit na atmosférický dusík, dvouatomovou molekulu N₂ a vodní páru. K tomu je zapotřebí redukčního činidla, pro dusík typicky amoniak nebo močovina. V bakalářské práci je popsána metoda SNCR, její princip, schéma, využití, silné stránky i nedostatky. Dále je popsána metoda SCR, princip, který je prakticky stejný jako u SNCR až na podmínky procesu, hlavním rozdílem je mnohem nižší teplota reakce pro SCR a SNCR, kdy u SCR je asi třetinová, což má za následek velké ušetření na provozních nákladech. Zběžně je také pojednáno o různých typech katalyzátorů. Následně je uvedena tabulka porovnávající jednotlivá zapojení SCR mezi sebou a také se SNCR technologií.

V praktické části bakalářské práce je teoreticky spočítáno množství amoniaku NH₃ potřebného k redukcí spalin o zadaném množství a parametrech. Tato část nahradila

část zadání BP, jelikož měl proběhnout experiment na pilotní jednotce, který z důvodu probíhajících prací na dokončení jednotky nebylo možné uskutečnit.

12. Přílohy

Seznam grafů:

| | |
|---------------|---|
| Graf 1 | <i>Podíl zdrojů NO_x v EU mezi lety 2005 až 2016. Z diagramu je patrný pokles emisí NO_x o cca 39% během tohoto období.</i> |
| Graf 2 | <i>Množství emisí NO_x v kt na území ČR od roku 2000 do roku 2016 v porovnání s aktuálním emisním stropem platným 2010 – 2019.</i> |
| Graf 3 | <i>Množství emisí NO_x v kt na území ČR od roku 1980 do roku 1999.</i> |
| Graf 4 | <i>Znázornění změny množství vzniklých Termických, palivových a promptních NO_x.</i> |
| Graf 5 | <i>Diagram znázorňující velikost podílu NO/NO_{ref} na rostoucí teplotě.</i> |
| Graf 6 | <i>Znázorňuje teplotní okno SNCR.</i> |

Seznam tabulek:

| | |
|-------------------|---|
| Tabulka 1 | <i>Vývoj emisních stropů na území ČR mezi lety 2010 – 2030 a dále.</i> |
| Tabulka 2 | <i>Limity emisí oxidu dusíku podle BAT platné od roku 2021, limity zakotvené ve vyhlášce 415/2012 sb. Platné do roku 2021</i> |
| Tabulka 3 | <i>3 hlavní společnosti pro těžbu uhlí v ČR</i> |
| Tabulka 4 | <i>Paliva společnosti Sev.en Group</i> |
| Tabulka 5 | <i>Paliva společnosti Severočeské doly, a.s.</i> |
| Tabulka 6 | <i>Paliva společnosti Sokolovská uhelná, a.s.</i> |
| Tabulka 7 | <i>Orientační množství dusíku vázaného v palivu.</i> |
| Tabulka 8 | <i>Porovnání selektivních katalytických redukcí</i> |
| Tabulka 9 | <i>Parametry spalin v katalyzátoru a jeho rozměry</i> |
| Tabulka 10 | <i>Zadané hodnoty pro výpočet</i> |
| Tabulka 11 | <i>Molární hmotnosti z rovnice 1)</i> |
| Tabulka 12 | <i>Molární hmotnosti z rovnice 2)</i> |
| Tabulka 13 | <i>Vypočtené hodnoty podle 1)</i> |
| Tabulka 14 | <i>Vypočtené hodnoty podle 1)</i> |
| Tabulka 15 | <i>Celkové vypočtené hodnoty</i> |

Seznam obrázků:

- Obrázek 1** *Ložiska hnědého uhlí a lignitu na mapě*
- Obrázek 2** *Plynný dusík jako výchozí látka pro vznik HCN/NH₃*
- Obrázek 3** *Plynný dusík při vzniku NO*
- Obrázek 4** *Úroveň emisí NO₂ na území Evropy za Březen 2019, v 10¹⁵molekul/cm².*
- Obrázek 5** *Narušení ČR kyselými dešti v r. 2009*
- Obrázek 6** *Plamen při použití konvenčního hořáku a Low- NO_x hořáku.*
- Obrázek 7** *Uspořádání systému využívajícího SNCR technologii.*
- Obrázek 8** *Pohled na katalyzátor typu honeycomb.*
- Obrázek 9** *Deskový katalyzátor pro technologii SCR.*
- Obrázek 10** *Zeolit*
- Obrázek 11** *Schéma průběhu SCR*
- Obrázek 12** *Schéma zapojení v režimu High-dust*
- Obrázek 13** *Schéma zapojení v režimu Low-dust.*
- Obrázek 14** *Schéma zapojení v režimu Tail-end*
- Obrázek 15** *Blok reaktoru a detail katalyzátoru typu honeycomb*
- Obrázek 16** *Celkový pohled katalytický reaktor, spalínový ventilátor, elektroohřev a rozvaděč vše bez izolace (vlevo) a s izolací (vpravo)*
- Obrázek 17** *3D model zkušební trati*
- Obrázek 18** *2D schéma zkušební trati*

Seznam citací:

- [1] LECOMTE, Thierry, José Félix FERRERÍA DE LA FUENTE, Frederik NEUWAHL, et al. *Best Available Techniques (BAT): reference document for large combustion plants*. Luxembourg, 2017. ISBN 978-92-79-74303-0. ISSN 1831-9424.
- [2] HEMERKA, Jiří a František HRDLIČKA. *Emise z kotelen a ochrana ovzduší. Tzb-info.cz* [online]. Praha: ČVUT v Praze, fakulta strojní, 2004 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/2294-emise-z-kotelen-a-ochrana-ovzdusi-i>
- [3] Nitrogen Oxide (NO_x) Pollution - Health Issues - Icopal. *Icopal Noxite - NO_x Depolluting Roofing Membranes* [online]. Dostupné z: <http://www.icopal-noxite.co.uk/NOx-problem/NOx-pollution.aspx>

- [4] Ministerstvo životního prostředí [online]. Copyright © [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/narodni_program_snizovani_emisi/\\$FILE/OOO-NPSE_aktualizace2018_analyticka_cast-20190117.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/narodni_program_snizovani_emisi/$FILE/OOO-NPSE_aktualizace2018_analyticka_cast-20190117.pdf)
- [5] *Portál ČHMÚ : Home* [online]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/embil/metodiky_historie.pdf
- [6] Ministerstvo životního prostředí [online]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/narodni_program_snizovani_emisi/\\$FILE/OOO-NPSE_aktualizace2018_analyticka_cast-20190117.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/narodni_program_snizovani_emisi/$FILE/OOO-NPSE_aktualizace2018_analyticka_cast-20190117.pdf)
- [7] Ministerstvo průmyslu a obchodu [online]. Copyright © [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/aktuality/2019/2/Priloha1_2019_02_05-Metodika-LCP-limity-PUB.pdf
- [8] OKD | Uhlí v České republice. [online]. Copyright © 2012 OKD, a. s. [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/soucasnost-uhli-i-ve-svete/uhli-v-ceske-republice>
- [9] SCHINDLER, Jan. Jak velké jsou zásoby uhlí v ČR?. In: *Tzb-info.cz* [online]. Praha: ČVUT v Praze, Fakulta strojní, 2018, 2018 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/ceny-paliv-a-energii/123504-jak-velke-jsou-zasoby-uhli-v-cr>
- [10] Kde se těží | Energie pro ČR. *Energie pro ČR* [online]. Dostupné z: <http://www.naseuhli.cz/kde-se-tezi>
- [11] ČVUT DSpace [online]. Copyright © [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/69841/F2-BP-2017-Maslik-Vojtech-Bakalarska%20prace.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [12] Těžba hnědého uhlí | Seven. Severní energetická a.s. [online]. Copyright © 2018 [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <http://www.7.cz/cz/uhli/tezba.html>
- [13] SEV.EN COMODITIES. Katalog mosteckého hnědého uhlí. In: 7commodities.com [online]. Most: 7energy.com, 2019 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <http://www.7commodities.com/files/katalog-uhli.pdf>
- [14] Severočeské doly a.s.. Severočeské doly a.s. [online]. Dostupné z: <http://www.sdas.cz/activities/mining/the-bilina-mines--doly-bilina.aspx>
- [15] Severočeské doly a.s.. Severočeské doly a.s. [online]. Dostupné z: <http://www.sdas.cz/activities/mining/the-nastup-tusimice-mines--doly-nastup-tusimice.aspx>
- [16] Severočeské doly a.s. [online]. Copyright © [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: http://www.sdas.cz/dokumenty/Katalog_2014.pdf

- [17] Sokolovská uhelná [online]. Dostupné z: <https://www.suas.cz/index.php/spolecnost>
- [18] Sokolovská uhelná [online]. Copyright © [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: https://www.suas.cz/images/dokumenty/169946305947bb03bd3cec9_Katalog_uhli_2008.pdf
- [19] Thermal NOx formation. In: Jullio.pe.kr [online]. Fluent, 2003 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <http://jullio.pe.kr/fluent6.1/help/html/ug/node624.htm>
- [20] Prompt NOx formation. In: Jullio.pe.kr [online]. Fluent, 2003, 2003 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <http://jullio.pe.kr/fluent6.1/help/html/ug/node625.htm>
- [21] The Formation, Effects and Control of Oxides of Nitrogen in Diesel Engines. In: Ripublication.com [online]. Kwazulu-Natal Durban: University of Kwazulu-Natal Durban, 2018 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://www.ripublication.com/ijaer18/ijaerv13n6_09.pdf
- [22] TEMIS -- Monthly mean tropospheric NO2 from TROPOMI -- archive. TEMIS -- redirect [online]. Copyright © KNMI [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: http://www.temis.nl/airpollution/no2col/no2month_tropomi.php?Region=1&Year=2019&Month=03
- [23] Projekt „Environmentální výchova ve školních úlohách, experimentech a exkurzích“. In: Webová prezentace [online]. 2012, 2012 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=20&ved=2ahUKewjZ95KssJDhAhXGylUKHZMnCOMQFjATegQIBhAC&url=https%3A%2F%2Fwww.gymji.cz%2Fdata%2Fsoubory%2F183_kysele_deste.ppsx&usg=AOvVaw1OesZkWMA3tb5shQP9xKZH
- [24] Česko je dál velmocí kyselých dešťů, přežily z totality - Aktuálně.cz. Zprávy - Aktuálně.cz [online]. Copyright © Economia, a.s. [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://zpravy.aktualne.cz/domaci/cesko-je-dal-velmoci-kyselych-destu-prezily-z-totality/r~i:article:653159/?redirected=1556964379>
- [25] irz.cenia.cz [online]. Dostupné z: https://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf
- [26] Úřední věstník Evropské Unie: Právní předpisy. In: . Lucembursko, 2017, ročník 60, L212.
- [27] Primary reduction techniques for NOx emissions. In: Citepa.org [online]. Paříž, 2017, 2017 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://www.citepa.org/en/air-and-climate/reduction-techniques/NOx>
- [28] Module 106: Natural gas boiler flue gas recirculation to reduce NOx emissions – CIBSE Journal. CIBSE Journal – Chartered Institution of Building Services Engineers [online]. Copyright © Tim Dwyer, 2016 [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://www.cibsejournal.com/cpd/modules/2016-12-nox/>
- [29] Pulverized Coal Combustion - ppt download. SlidePlayer - Upload and Share your PowerPoint presentations [online]. Copyright © 2019 SlidePlayer.com Inc. [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://slideplayer.com/slide/13217761/>

- [30] DSpace VŠB-TUO [online]. Copyright © 7 [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/95860/GRY062_FS_P2346_230_2V006_2011_autoreferat.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- [31] Snižování emisí NOx. Cez.cz [online]. Praha: ČEZ, 2011 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html
- [32] Selective non-catalytic reduction. In: Emis.vito.be [online]. Boeretang: VITO, 2015, 2015 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://emis.vito.be/en/techniekfiche/selective-non-catalytic-reduction>
- [33] Selective catalytic reduction. In: Emis.vito.be [online]. Boeretang: VITO, 2015, 2015 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://emis.vito.be/en/techniekfiche/selective-non-catalytic-reduction>
- [34] JM Stationary Emissions Control | Système Catalyseur SCR Catalyseur d'oxydation Convertisseur catalytique à trois voies Système de filtre à particules diesel SINOX Denox Modulox DualOx Génération d'énergie Centrales électriques Moteurs marins Turbines Machines [online]. Dostupné z: <https://www.jmsec.com/air-pollution-solutions/selective-catalytic-reduction-scr/scr-catalyst-sinox-honeycomb/>
- [35] Coal fired power plant SCR(Selective Catalytic Reduction) honeycomb denitrification catalyst [online]. Copyright © 2011 [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://www.tilemachinery.com/production-technology/coal-fired-power-plant-scrselective-catalytic-reduction-honeycomb-denitrification-catalyst/>
- [36] JM Stationary Emissions Control | Système Catalyseur SCR Catalyseur d'oxydation Convertisseur catalytique à trois voies Système de filtre à particules diesel SINOX Denox Modulox DualOx Génération d'énergie Centrales électriques Moteurs marins Turbines Machines [online]. Dostupné z: <https://www.jmsec.com/air-pollution-solutions/selective-catalytic-reduction-scr/scr-catalyst-sinox-plate-catalyst/>
- [37] Selective Catalytic Reduction (SCR) System | Air Quality Control Systems (AQCS) - Product Lineup | MITSUBISHIHITACHI POWER SYSTEMS, LTD.. MITSUBISHIHITACHI POWER SYSTEMS, LTD. [online]. Copyright © Mitsubishi Hitachi Power Systems, Ltd. All Rights Reserved. [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://www.mhps.com/products/aqcs/lineup/flue-gas-denitration/>
- [38] Explain that Stuff [online]. Dostupné z: <https://www.explainthatstuff.com/zeolites.html>
- [39] Kámen zeolit. Kámen zeolit [online]. Copyright © 2017 Petr Jiráč [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <http://zeolitkamen.cz/zeolit>
- [40] FUDONG, Liu, He HONG, Zhang CHANGBIN, Feng ZHAOCHI, Zheng LIRONG, Xie YANING a Hu TIANDOU. Applied Catalysis B: Environmental: Selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron titanate catalyst: Catalytic performance and characterization. Elsevier [online]. Peking, 2009, 2009, **96**(408), 13 [cit. 2019-

05-29]. Dostupné z:

<http://hehong.rcees.ac.cn/bookpic/201052814503587131.pdf>

- [41] Air pollution Control and Technology. EPA [online]. Dostupné z: <https://www3.epa.gov/ttn/catc1/dir1/fscr.pdf>
- [42] Clean Coal Engineering Technology - Bruce G. Miller - Knihy Google. Knihy Google [online]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=b2W5S3Lb4fwC&pg=PA430&lpg=PA430&dq=scr+side+reactions&source=bl&ots=NOIP8v5W7z&sig=ACfU3U3S75phWljpDdbYvvPy9WxaneAw3g&hl=cs&sa=X&ved=2ahUKewiXr7mguv_hAhVPKIAKHSfkDolQ6AEwBHoECBMQAQ#v=onepage&q=scr%20side%20reactions&f=false
- [43] Identification of selective catalytic reduction systems in automotive applications - Department of Information Technology - Uppsala University. Department of Information Technology - Department of Information Technology - Uppsala University [online]. Copyright © 2019 Department of Information Technology, Uppsala University, Sweden [cit. 29.05.2019]. Dostupné z: <https://www.it.uu.se/research/syscon/Ident/SCR>
- [44] Applying SCR NOx reduction in high-dust environments. In: Powerengineering.com [online]. Tulsa: Clarion Events, 2015 [cit. 2019-05-29]. Dostupné z: <https://www.powerengineeringint.com/articles/print/volume-23/issue-12/features/applying-scr-nox-reduction-in-high-dust-environments.html>
- [45] *Provyko s.r.o.* [online]. Dostupné z: <https://provyko.cz/cs/formular/scr.pdf>
- [46] VLČEK, Zdeněk, Výzkum redukce NOx ve spalínách v rámci CCS technologie oxyfuel spalování, 2018. Číslo projektu: TH02030149
Popis jednotky je převzatý z uvedeného projektu