

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV TECHNIKY PROSTŘEDÍ

**EMISE A IMISE OXIDŮ DUSÍKU
A JEJICH SNIŽOVÁNÍ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Málek** Jméno: **Tomáš** Osobní číslo: **470073**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav techniky prostředí**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Emise a imise oxidů dusíku a jejich snižování

Název bakalářské práce anglicky:

Emissions and Immissions of Nitrogen Oxides and Their Reduction

Pokyny pro vypracování:

Popište oxidy dusíku a jejich účinky. Zhodnoťte emise, vývoj a současný stav ovzduší v ČR z hlediska oxidů dusíku. Uveďte současnou legislativu v ČR v této oblasti. Popište základní denitrifikační metody pro stacionární zdroje.

Seznam doporučené literatury:

- 1) Hemerka J., Vybíral P.: Ochrana ovzduší. ČVUT, Praha, 2010.
- 2) Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S.: Trends in NO_x abatement: A review. Science of the Total Environment, 408, 2010.
- 3) Gholami F., Tomas M., Gholami Z., Vakili M.: Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. Science of the Total Environment, 714, 2020.
- 4) Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled. U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-456/F-99-006R, 1999.
- 5) Ročenky Českého hydrometeorologického ústavu. ČHMÚ Praha.
- 6) Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, Sbírka zákonů ČR.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Pavel Vybíral, Ph.D. ústav techniky prostředí FS

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

Datum zadání bakalářské práce: **29.04.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **29.06.2022**

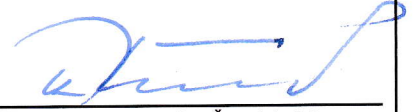
Platnost zadání bakalářské práce:



Ing. Pavel Vybíral, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



doc. Ing. Vladimír Zmrhal, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



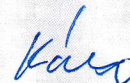
doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

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.

29.4.2022

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

SOUHRN

Tato bakalářská práce se zaměřuje na stav emisí a imisí oxidů dusíku (NO_x) v České republice a na metody snižování emisí NO_x . Nejprve jsou představeny formy NO_x vyskytující se v ovzduší, jejich vlastnosti, vliv na lidské zdraví a životní prostředí. V následující kapitole je stručně popsána legislativa zabývající se touto problematikou. Dále je zhodnocen vývoj a stav emisí a imisí v období od roku 2000 do roku 2020 na území České republiky a srovnání s vybranými státy Evropské unie. V poslední kapitole jsou popsány primární a sekundární denitrifikační metody využívané u stacionárních zdrojů k redukci emisí NO_x .

SUMMARY

This bachelor thesis is focused on the state of emissions and immissions of nitrogen oxides (NO_x) in the Czech Republic and on methods for reducing NO_x emissions. The first chapter presents the forms of occurrence of NO_x in the air, their properties, impact on human health and the environment. The following chapter briefly describes the legislation dealing with this issue. The next chapter is an evaluation of the development of NO_x emission concentrations in the period from 2000 to 2020 in the Czech Republic and a comparison with selected European Union countries. The last chapter describes the primary and secondary denitrification methods used in stationary sources to reduce NO_x emissions.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci s názvem: „Emise a imise oxidů dusíku a jejich snižování“ vypracoval samostatně pod vedením pana Ing. Pavla Vybírala, Ph.D. a s použitím literatury, která je uvedena na konci této práce v seznamu použité literatury.

V Praze dne

.....

Tomáš Málek

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Pavlu Vybíralovi, Ph.D. za odborné vedení, vstřícnost a cenné rady při psaní této bakalářské práce.

OBSAH

SOUHRN.....	1
SOUPIS POUŽITÉHO ZNAČENÍ.....	6
ÚVOD.....	8
1 CHARAKTERISTIKA A ČLENĚNÍ NO _x , VLIV NA LIDSKÉ ZDRAVÍ A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	9
1.1 Přehled NO _x	10
1.1.1 Oxid dusný (N ₂ O)	10
1.1.2 Oxid dusnatý (NO).....	10
1.1.3 Oxid dusitý (N ₂ O ₃).....	11
1.1.4 Oxid dusičitý (NO ₂)	11
1.1.5 Oxid dusičný (N ₂ O ₅)	11
2 LEGISLATIVA	12
2.1 Znečišťování ovzduší	12
2.2 Znečištění ovzduší.....	14
3 VÝVOJ A SOUČASNÝ STAV OVZDUŠÍ V ČR.....	16
3.1 Stav emisí v ČR.....	16
3.2 Porovnání vybraných států s ČR.....	26
3.3 Stav imisí v ČR.....	27
4 DENITRIFIKAČNÍ TECHNOLOGIE.....	30
4.1 Způsob vzniku NO _x	30
4.1.1 Termický (vysokoteplotní) NO _x	30
4.1.2 Palivový (nízkoteplotní) NO _x	31
4.1.3 Promptní (okamžitý) NO _x	33
4.2 Primární opatření u stacionárních zdrojů	34
4.2.1 Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu α LEA	35
4.2.2 Snížení přehřátí spalovacího vzduchu RAPO	37

4.2.3	Nízkoemisní hořáky LNB.....	37
4.2.4	Dvoustupňové spalování na celém spalovacím prostoru OFA/BOOS	38
4.2.5	Recirkulace spalin FGR.....	39
4.2.6	Vstřikování vody nebo vodní páry	39
4.3	Sekundární opatření u stacionárních zdrojů	40
4.3.1	Selektivní katalytická redukce SCR.....	40
4.3.2	Selektivní nekatalytická redukce SNCR	45
4.3.3	Neselektivní katalytická redukce NSCR	46
4.3.4	Ostatní sekundární opatření u stacionárních zdrojů	46
4.4	Zhodnocení primárních a sekundárních opatření.....	47
5	ZÁVĚR.....	49
6	ZDROJE	51

SOUPIS POUŽITÉHO ZNAČENÍ

BOOS	[Burner Out Of Service] dvoustupňové spalování v celém spalovacím prostoru s využitím hořáků
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
EU	Evropská unie
EURO	název pro evropské emisní normy pro motorová vozidla
FGR	[Flue Gas Recirculation] recirkulace spalin
GWP	[Global Warming Potential] potenciál globálního oteplování
CHKO	Chráněná krajinná oblast
ISKO	Informační systém kvality ovzduší
LAT	horní/dolní mez posuzování
LEA	[Low Exces Air] spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu α
LNB	[Low NO _x Burner] nízkoemisní hořáky
NO _x	obecné označení pro oxidy dusíku
NFR	[Nomenclature For Reporting]
NSCR	[Non-Selective catalytic reduction] neselektivní katalytická redukce
NTP	[Non-Thermal Plasma] netermální plazma
OFA	[Overfire Air] dvoustupňové spalování v celém spalovacím prostoru s využitím trysek

RAPO	[Reduced Air Preheat Operation] snížení přehřátí spalovacího vzduchu
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší
SCR	[Selective Catalytic Reduction] selektivní katalytická redukce
SNCR	[Selective Non-Catlytic Reduction] selektivní nekatalytická redukce
α	součinitel přebytku spalovacího vzduchu

ÚVOD

V posledních letech je v celém civilizovaném světě kladen stále větší důraz na zlepšení a ochranu životního prostředí. S tímto souvisí neustálý tlak na snižování znečištění ovzduší. Jsou hledány stále nové zdroje energií a je snaha účinně využívat obnovitelné zdroje energií.

Přes značný technologický pokrok, který lidstvo zaznamenalo v posledních letech, je to úkol stále velice náročný. Společnost musí najít rovnováhu mezi efektivním a udržitelným redukováním emisí, aby nedošlo ke snížení životní úrovně lidstva.

Důležitou částí ochrany ovzduší je problematika oxidů dusíku. Dvě hlavní formy výskytu oxidů dusíku jsou oxid dusnatý a oxid dusičitý, na které je zacílena většina denitrifikačních technologií. Na emise a imise těchto oxidů dusíku a jejich snižování se tato práce primárně zaměřuje.

Neustále se zpřísňující legislativa nutí světový průmysl k trvalému snižování emisí a s tím souvisejícími investicemi do využívání obnovitelných zdrojů energií. Jsou zaváděna různá technologická opatření, dochází k vývoji nových denitrifikačních metod a přistupuje se k omezení spalovacích motorů.

V této práci je popsána situace v České republice z hlediska emisí a imisí NO_x a dále jaký mají tyto látky vliv na zdraví člověka a životní prostředí.

Následně je uvedena legislativa, kterou se upravují limity emisí a imisí NO_x v České republice.

Na závěr jsou uvedeny denitrifikační technologie, které slouží k potlačení nebo snižování emisí NO_x u stacionárních zdrojů.

1 CHARAKTERISTIKA A ČLENĚNÍ NO_x, VLIV NA LIDSKÉ ZDRAVÍ A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Oxidy dusíku jsou sloučeniny dusíku (N) a kyslíku (O). Rozlišuje se celkem pět druhů oxidu dusíku a obecně se značí NO_x. V ovzduší se nejběžněji vyskytují oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO₂). Dále se vyskytují oxid dusný (N₂O), oxid dusitý (N₂O₃) a oxid dusičitý (N₂O₅). V tab. č. 1 je zobrazen přehled všech oxidů dusíku a jejich chemické značení. [1]

Tab. 1. – Přehled NO_x a jejich chemické značení [1]

Název NO _x	Oxid dusný	Oxid dusnatý	Oxid dusitý	Oxid dusičitý	Oxid dusičný
Chemické označení	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅

Člověk je vlivu NO_x vystavován díky dýchání prakticky neustále, a proto je kladen důraz na kvalitu ovzduší.

NO_x při malých koncentracích nemají zásadní vliv na člověka a jeho zdraví, ale v případě vystavení lidského organismu vysokým koncentracím může dojít k vážnému poškození zdraví, v extrémních případech i ke smrti. [1,2]

Chemický prvek dusík patří mezi biogenní prvky a společně s oxidy dusíku jsou přirozenou součástí přírody.

Vznikají přirozeně během bouřek, vulkanické činnosti a na jejich produkci se z velké části podílejí mikroorganismy. Zásadní množství NO_x v ovzduší však ovlivňuje lidská populace. Mezi hlavní zdroje znečištění patří doprava, zejména motorová vozidla a průmyslové a komerční spalovací procesy. Dále chemický průmysl, kde vznikají NO_x například při výrobě kyseliny dusičné. [1,2]

NO_x jsou významnými skleníkovými plyny a podílí se na vzniku globálního oteplování. NO_x jsou považovány za primární látky, které znečišťují životní prostředí. Způsobují nežádoucí problémy jako je fotochemický smog, troposférický ozon, úbytek ozonové vrstvy kolem Země nebo vznik kyselých dešťů, které významně ovlivňují kvalitu lesních porostů, půdy a spodních vod. [1,2,9]

1.1 Přehled NO_x

1.1.1 Oxid dusný (N_2O)

Oxid dusný, který bývá označován jako rajský plyn, je za normálních podmínek bezbarvý, nehořlavý plyn s nevýraznou nasládlou vůní a chutí. Převážná část emisí oxidu dusného v atmosféře je dána přirozeným uvolňováním z půdy. Zbytek připadá lidské činnosti, používání umělých hnojiv, chemickému průmyslu a malou část tvoří i zplodiny vzniklé spalováním. [1,21]

V malém množství se využívá v medicíně jako anestetikum ke krátkodobým narkózám, ale vystavení dlouhodobým a vysokým koncentracím N_2O je velice nebezpečné. N_2O se váže na krevní barvivo, a proto zhoršuje přenos kyslíku z plic do tkání, což je zásadní faktor ohrožení lidského organismu. V poslední době se prokazuje i vliv na vznik nádorových onemocnění. [1,21]

Řadí se mezi zásadní skleníkové plyny. Z pohledu skleníkového efektu nejsou emise N_2O významné, ale jejich potenciál globálního ohřevu (GWP) je 310krát vyšší než u CO_2 , a proto nelze vliv na globální oteplování zanedbat. Jeho kumulace v atmosféře společně s ostatními skleníkovými plyny způsobuje absorpci infračerveného záření zemského povrchu, které by jinak unikalo do vesmíru. Tento děj je nazýván jako skleníkový efekt, který je příčinou globálního oteplování planety. Další neblahý vliv tohoto plynu je, že při jeho reakci s ozónem dochází k degradaci ozónu na kyslík a tím přispívá k ničení ozónové vrstvy. [1,14,21]

Bývá hojně využíván v průmyslu nebo potravinářství jako hnací plyn do sprejů. [1]

1.1.2 Oxid dusnatý (NO)

Oxid dusnatý je za normálních podmínek bezbarvý, nehořlavý plyn bez zápachu. Vzniká hlavně při spalování fosilních paliv při vysokých teplotách a tlacích. [1]

Při vyšších koncentracích je nebezpečný pro lidský organismus a může vést ke zdravotním komplikacím. Způsobuje závažné respirační problémy hlavně horních cest dýchacích. [1,21]

Oxid dusnatý má negativní vliv na vegetaci a podílí se na vzniku fotochemického smogu. Při běžném spalování se na emisích NO_x podílí přibližně z 90 %. Oxid dusnatý je jedním ze skleníkových plynů, avšak méně významný než oxid dusný. [1,21]

V průmyslu se využívá jako meziprodukt při výrobě kyseliny dusičné nebo v potravinářství. [9]

1.1.3 Oxid dusitý (N_2O_3)

Oxid dusitý je za normálních podmínek nestabilní plyn. V kapalném stavu má tmavomodrou barvu a je silně toxický. Nemá žádné praktické využití a jeho vliv na životní prostředí je zcela zanedbatelný. [1,21]

1.1.4 Oxid dusičitý (NO_2)

Oxid dusičitý je za normálních podmínek červenohnědý, agresivní a prudce jedovatý plyn. Vyskytuje se jako monomer NO_2 nebo dimer N_2O_4 . Vzniká hlavně oxidací vzdušného dusíku za vysokých teplot. [1,21]

Řadí se k významným zástupcům NO_x , které mají negativní dopad na lidské zdraví. Pokud je lidský organismus vystaven vysokým a dlouhodobým koncentracím tohoto plynu, způsobuje závažné respirační problémy nebo chvilkovou srdeční slabost. V určitém množství má i pozitivní využití v medicíně, jako látka uvolňující hladkou svalovinu při křečích nebo astmatu. [1,8,21]

V malých koncentracích, které nepřesahují prahové hodnoty toxicity, může kupříkladu NO_2 stimulovat u určitých typů rostlin jejich růst, ale ve vyšších koncentracích není pro vegetaci prospěšný. Má také zásadní vliv na vznik kyselých dešťů. [14]

1.1.5 Oxid dusičný (N_2O_5)

Oxid dusičný je za normálních podmínek bezbarvá krystalická látka, která sublimuje při teplotě 30 °C. Využívá se při výrobě výbušnin. Stejně jako oxid dusitý nemá žádný vliv na stav životního prostředí. [1,21]

2 LEGISLATIVA

S rostoucími požadavky na kvalitu života je kladen stále větší důraz na životní prostředí a ochranu ovzduší. Je-li kladen důraz na kvalitu ovzduší, musí být stanoveny předpisy a normy, podle kterých se bude tato problematika posuzovat.

V ČR se ochranou ovzduší zabývá řada právních předpisů a norem. V ČR platí závazné právní předpisy, které vychází ze směrnic EU. Imisní limity jsou dány z rámcové směrnice 2008/50/ES. Pro emisní limity je výchozí směrnice 2010/75/ES. Zásadní právní předpis, kterým se v ČR určuje ochrana ovzduší, je zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší. Na zákon navazuje vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečištění a jejím zjištění a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší a vyhláška č. 330/2012 Sb., o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. [1,6]

Zákon č. 201/2012 Sb. kategorizuje zdroje znečištění na stacionární a mobilní. Stacionární zdroj se definuje jako ucelená dále nedělitelná stacionární technická jednotka nebo činnost, které znečišťují nebo by mohly znečišťovat, nejde-li o stacionární technickou jednotku používanou pouze k výzkumu, vývoji nebo zkoušení nových výrobků a procesů. [1,6]

Mobilní zdroj je samohybná a další pohyblivá, případně přenosná technická jednotka vybavená spalovacím motorem, pokud tento slouží k vlastnímu pohonu nebo je zabudován jako nedílná součást technologického vybavení. [1,6]

V problematice ochrany ovzduší je zásadní rozlišit pojmy znečištění a znečištění ovzduší. [1]

2.1 Znečištění ovzduší

Znečištění ovzduší znamená vypouštění znečišťujících látek do ovzduší neboli emise. Mírou znečištění ovzduší je množství emisí. Emisní problematikou se zabývá vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečištění a jejím zjištění a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. Emisní limity se dělí podle zákona 201/2012 Sb. na obecné a specifické. [1,16]

Obecné emisní limity jsou v příloze č. 9 k vyhlášce č. 415/2012 Sb. [16]

Specifické emisní limity jsou předepsány pro jednotlivé vyjmenované typy stacionárních zdrojů (uvedené v příloze č. 2 zákona o ochraně ovzduší) vyhláškou č. 415/2012 Sb. v příloze č. 2-8, nebo je může stanovit krajský úřad v povolení provozu podle § 11 odstavec 2 písmeno d) pro jednotlivý stacionární zdroj. Specifický emisní limit, který je předepsán krajským úřadem, nesmí být stejný nebo vyšší, než limit předepsaný vyhláškou č. 415/2012 Sb. [1,6,16]

Když je pro stacionární zdroj předepsán stacionární limit, je vždy přednostně platný před obecným limitem. [7]

Specifické emisní limity pro stacionární zdroje jsou podrobně uvedeny ve vyhlášce č. 415/2012 Sb. a jsou obecně rozděleny podle tepelného příkonu stacionárního zdroje. [16]

V tab. č. 2 jsou jako příklad uvedeny specifické emisní limity pro stacionární zdroje o tepelném příkonu vyšším než 50 MW. NO_x jsou zde vyjádřena jako součet objemových poměrů (ppb) oxidu dusnatého a oxidu dusičitého. [16]

Tab. 2 – Specifické emisní limity pro stacionární zdroje o tepelném příkonu vyšším než 50 MW [16]

Druh paliva	Specifické emisní limity NO _x [mg/m ³]		
	50 - 100 MW	> 100 - 300 MW	> 300 MW
Pevné palivo obecně	300	200	200
Biomasa	300	250	200
Rašelina	300	250	200
Kapalné palivo obecně	450	200	150
Zkapalněný plyn	200	200	200
Plynné palivo obecně	200	200	200
Zemní plyn	100	100	100
Koksárenský plyn	200	200	200
Vysokopecní plyn	200	200	200

Pro mobilní zdroje jsou stanoveny Evropskou komisí emisní normy zvané EURO. Emisní normy EURO předepisují hodnoty škodlivin ve výfukových plynech motorových vozidel v závislosti hmotnosti škodlivin na ujeté vzdálenosti. První norma EURO 1 byla zavedena v roce 1992. Nejnovější norma EURO 6 byla zavedena v roce 2014. Norma je stanovena zvlášť pro osobní automobily a lehké užitkové automobily (značeno jako EURO 1-6) a také pro těžké nákladní automobily a autobusy (značeno jako EURO I-VI). Norma se vztahuje pouze na nově vyráběná motorová vozidla. [7,13]

V následující tab. č. 3 je zobrazen přehled emisních limitů NO_x EURO 3-6 pro osobní automobily. EURO 1-2 nejsou v tabulce uvedeny, protože se tyto limity neuvažovaly NO_x samostatně, ale společně s uhlovodíky. [7,13]

Tab. 3 – Přehled emisních limitů NO_x EURO 3-6 pro osobní automobily [7,13]

Norma (rok)	Osobní automobily	
	Benzín	Nafta
	$\text{NO}_x[\text{g}/\text{km}]$	$\text{NO}_x[\text{g}/\text{km}]$
EURO 3 (2000)	0,15	0,5
EURO 4 (2005)	0,08	0,25
EURO 5 (2009)	0,06	0,2
EURO 6 (2014)	0,06	0,08

2.2 Znečištění ovzduší

Znečištění ovzduší znamená přítomnost znečišťujících látek v ovzduší neboli imise. Hodnotou imisí v ovzduší se sleduje míra znečištění ovzduší v určité době trvání, kdy se začnou projevovat jejich nepříznivé vlivy na životní prostředí. Imisní problematikou se zabývá vyhláška č. 330/2012 Sb., o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích. [1,15]

V tab. č. 4 jsou uvedeny imisní limity NO_2 pro ochranu zdraví a maximální počet jejich překročení. [5]

Tab. 4 – Imisní limity NO_2 pro ochranu zdraví a limity [5]

Znečišťující látka		Mez posuzování [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Imisní limit [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
		dolní LAT	horní LAT	
NO_2	1 hodina	100	140	200
		(max. 18 x za rok)	(max. 18 x za rok)	(max. 18 x za rok)
	kalendářní rok	26	32	40

V tab. č. 5 jsou uvedeny imisní limity NO_x pro ochranu ekosystémů a vegetace. [5]

Tab. 5 – Imisní limity NO_x pro ochranu ekosystémů a vegetace [5]

Znečišťující látka		Mez posuzování [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Imisní limit [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
		dolní LAT	horní LAT	
NO_x	kalendářní rok	19,5	24	30

Poznámka: dolní LAT = dolní mez posuzování, horní LAT = horní mez posuzování

NO_x vyjadřují součet objemových poměrů (ppb) oxidu dusnatého a oxidu dusičitého v jednotkách hmotnostní koncentrace oxidu dusičitého. [5]

3 VÝVOJ A SOUČASNÝ STAV OVZDUŠÍ V ČR

3.1 Stav emisí v ČR

Česká republika se řadí mezi vyspělé evropské státy s historicky velkou průmyslovou výrobou a také jako středoevropský stát je důležitých tranzitním uzlem pro celou Evropu. Tyto skutečnosti významně přispívají ke tvorbě NO_x a obecně ke znečišťování ovzduší.

Zásadním historickým milníkem z pohledu snižování emisí v ČR byl rok 1989. Nastolením demokratických rozhodovacích procesů v ČR se začalo mnohem více dbát na redukci emisí znečišťujících látek. Postupným vývojem docházelo ke strukturálním změnám průmyslu. Začal se klást důraz na zdokonalování spalovacích procesů u stacionárních zdrojů, v motorech silničních vozidel, také došlo k menšímu využívání spalování uhlí kvůli nástupu jaderné energetiky a plynofikací pro účely vytápění obytných prostor nebo průmyslových objektů. Došlo také ke zpřísnění emisních limitů. Tento vývoj přispěl zásadním způsobem ke skokovému snižování emisí NO_x v 90. letech minulého století a počátkem nového tisíciletí. [1,5]

Podle tab. č. 6 je vidět výrazný pokles emisí základních znečišťujících látek v ČR během relativně krátké doby (1990-2000). Konkrétně emise NO_x byly v roce 2000 přibližně o 27,9 % nižší než v roce 1990. [5]

Tab. 6 – Celkové emise základních znečišťujících látek v roce 1990 a 2000 v tis. t/rok [5]

Znečišťující látka	TZL	SO_2	NO_x	CO
1990	565	1850	551	1275
2000	57	268	397	649

Pro posuzování stavu emisí je nutné konat měření a shromážděná data následně podrobně analyzovat. Tyto činnosti spadají do gesce Českého hydrometeorologického ústavu. Pro účely evidence druhů a množství emisí znečišťujících látek v ovzduší

a zdrojů znečišťování ovzduší existuje v ČR databáze REZZO neboli Registr emisí a zdrojů znečišťování ovzduší. [1]

Správu databáze REZZO provádí ČHMÚ, který zároveň provozuje systém ISKO neboli Informační systém kvality ovzduší, jehož je REZZO součástí. Registr REZZO rozděluje zdroje znečišťujících látek do čtyř skupin[1]:

- **REZZO 1:** zvláště velké a velké stacionární zdroje
- **REZZO 2:** střední stacionární zdroje
- **REZZO 3:** malé stacionární zdroje
- **REZZO 4:** mobilní zdroje emisí

V tab. č. 7 je zobrazeno rozdělení skupin na stacionární a mobilní zdroje. Do REZZO 1-3 spadají zdroje stacionární a REZZO 4 jsou jen zdroje mobilní. Stacionární zdroje se dělí do skupin na základě velikosti celkového tepelného příkonu, u mobilních zdrojů se tato hodnota neuvádí. [1]

Tab. 7 – Rozdělení skupin REZZO 1-4 [7]

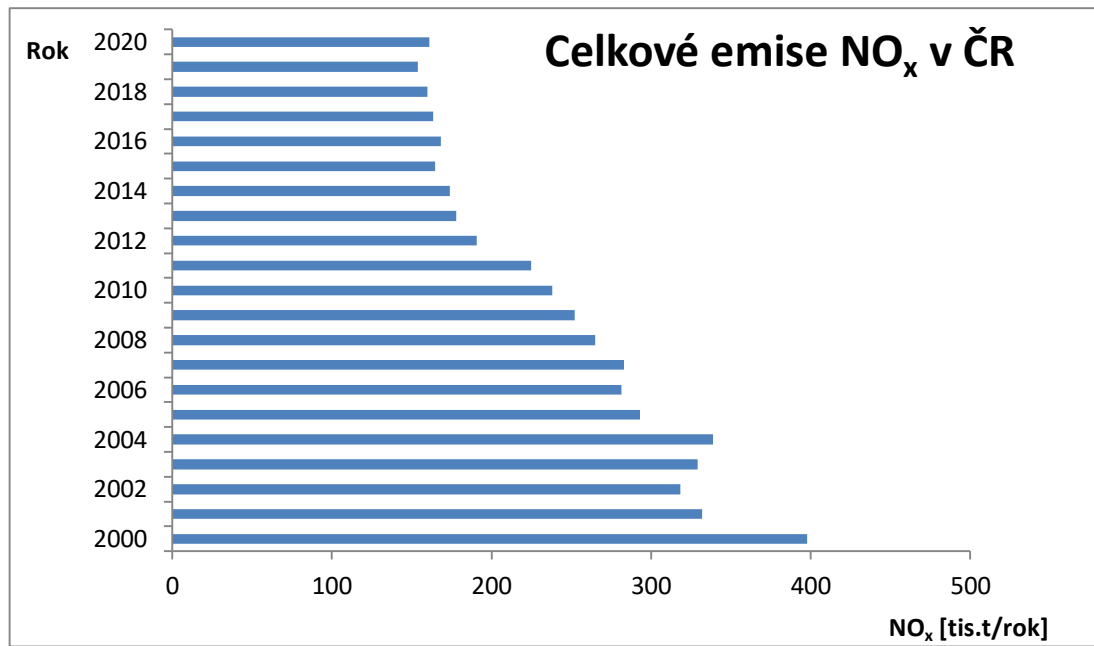
	REZZO 1	REZZO 2	REZZO 3	REZZO 4
Typ zdroje	Vyjmenované stacionární zdroje		Nevyjmenované stacionární zdroje	Mobilní zdroje
Způsob evidence	Zdroje jednotlivě sledované		Zdroje hromadně sledované	
Obsahuje	Stacionární zařízení ke spalování paliv o celkovém tepelném příkonu vyšším než 5 MW. Např.: spalovny odpadů, technologické spalovací procesy, průmyslové výroby, apod.	Stacionární zařízení ke spalování paliv o celkovém tepelném příkonu od 0,3 MW do 5MW. Např.: spalovny odpadů, technologické spalovací procesy, průmyslové výroby, apod.	Stacionární zařízení ke spalování paliv o celkovém tepelném příkonu do 0,3 MW. Např.: stavební práce, zemědělské činnosti, apod.	Silniční, železniční, lodní a letecká doprava, mobilní zemědělské stroje, stavební a lesnické zdroje emisí

ČHMÚ v průběhu celého roku sleduje stav ovzduší v ČR. Výsledkem sledování a hodnocení stavu ovzduší jsou ročenky, které ČHMÚ zveřejňuje na svých webových stránkách. [5]

Data získaná z ročenek byla shromážděna v následující tab. č. 8, kde je vidět množství emisí NO_x v ČR rozdělených do skupin REZZO a celkový součet těchto emisí v období od roku 2000 do roku 2020. [5]

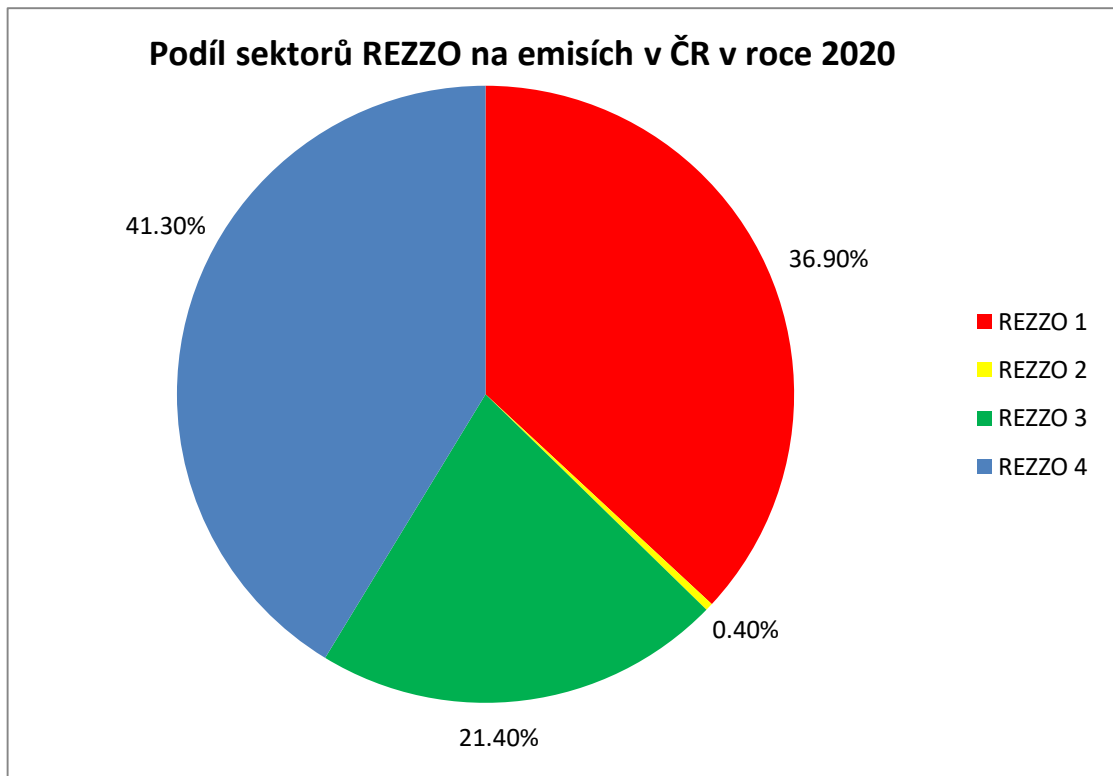
Tab. 8 – Emise NO_x v ČR v období roků 2000-2020 [5]

ROK	REZZO 1 [tis.t/rok]	REZZO 2 [tis.t/rok]	REZZO 3 [tis.t/rok]	REZZO 4 [tis.t/rok]	CELKEM [tis.t/rok]
2000	143,3	5,2	13,7	235	397,3
2001	145,3	4,9	13,3	168,3	331,8
2002	143,6	4,8	12,4	157,6	318,4
2003	151,1	4,6	13,6	159,7	329
2004	145,1	4,5	13,2	175,9	338,7
2005	139,4	4,2	11	138,6	293,2
2006	139,5	3,7	10,1	128,1	281,4
2007	142,1	3,7	9,6	127,7	283,2
2008	130	3,6	6,3	125	264,9
2009	120,7	3,4	6,3	121,6	252
2010	126,6	3,4	7,3	106,7	238
2011	111,2	3,9	5,8	103,8	224,7
2012	101,3	4,3	7,9	77,3	190,8
2013	94,3	0,7	8,1	74,7	177,8
2014	90,9	1,2	6,7	75,2	174
2015	86,2	0,6	7,3	70,7	164,8
2016	79,7	0,6	15,4	72,7	168,4
2017	77,1	0,8	16	93,9	163,5
2018	74,4	0,7	15,3	69,6	160
2019	67	0,7	16,6	69,5	153,8
2020	59,4	0,6	34,5	66,5	161



Obr. č. 1 – Celkové emise NO_x v ČR [5]

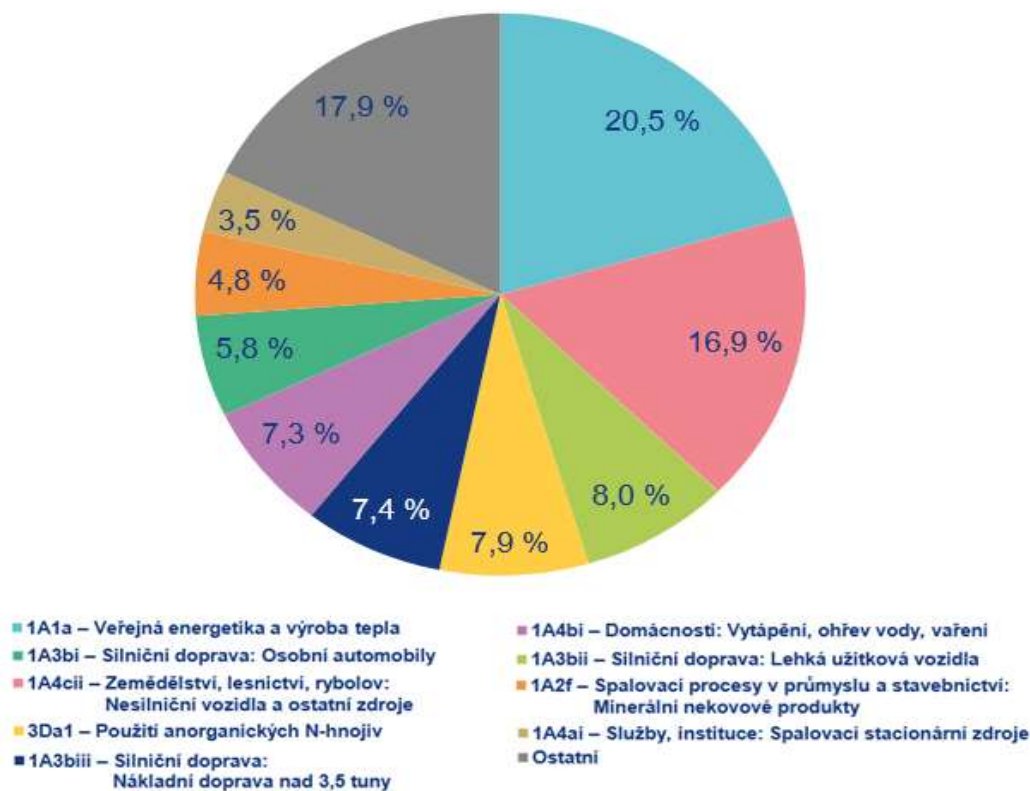
Na obr. č. 1 jsou zobrazeny celkové emise NO_x v ČR. Z grafu je patrný pokles hodnot emisí NO_x v časové řadě od roku 2000 do roku 2020. Hodnota emisí NO_x se od roku 2000 do roku 2020 snížila o 60 %. V posledních letech je pokles pomalý a hodnoty emisí spíše stagnují. [5]



Obr. č. 2 – Podíl sektorů REZZO na emisích v ČR v roce 2020 [5]

Na obr. č. 2 je vidět podíl jednotlivých sektorů REZZO na emisích v ČR. Vybraná data byla naměřena v roce 2020. [5]

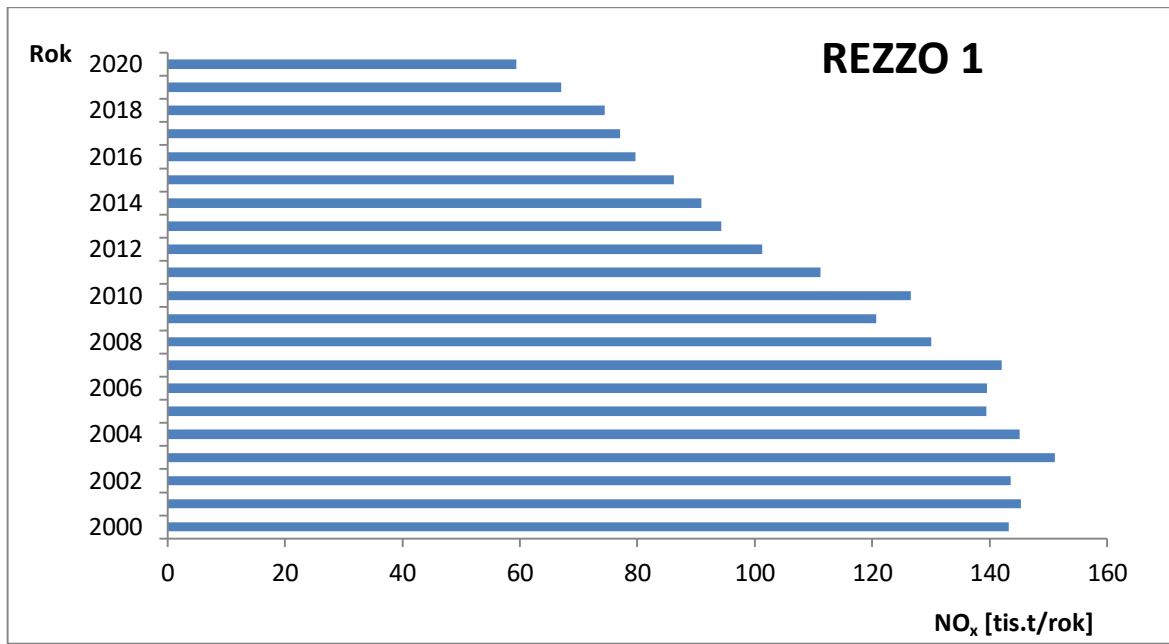
Z obr. č. 2 lze pozorovat, že nejvyšší podíl na celkových emisích 41,3 % má skupina REZZO 4. Druhou nejvyšší část tvoří skupina REZZO 1, která produkuje 36,9 % z celkových emisí. Významný podíl má také skupina REZZO 3, která produkuje 21,4 % z celkových emisí. Poslední skupina REZZO 2 má podíl celkových emisí téměř zanedbatelný, tvoří pouze 0,4 % z celkového objemu emisí. [5]



Obr. č. 3 – Podíl sektorů NFR na celkových emisích NO_x v roce 2019 [5]

Na obr. č 3 je zobrazen podíl sektorů NFR na celkových emisích NO_x v ČR v roce 2019 (poslední dostupný údaj). NFR (Nomenclature For Reporting) udává systém klasifikace sektorů, které se podílí na emisích NO_x . [5,7]

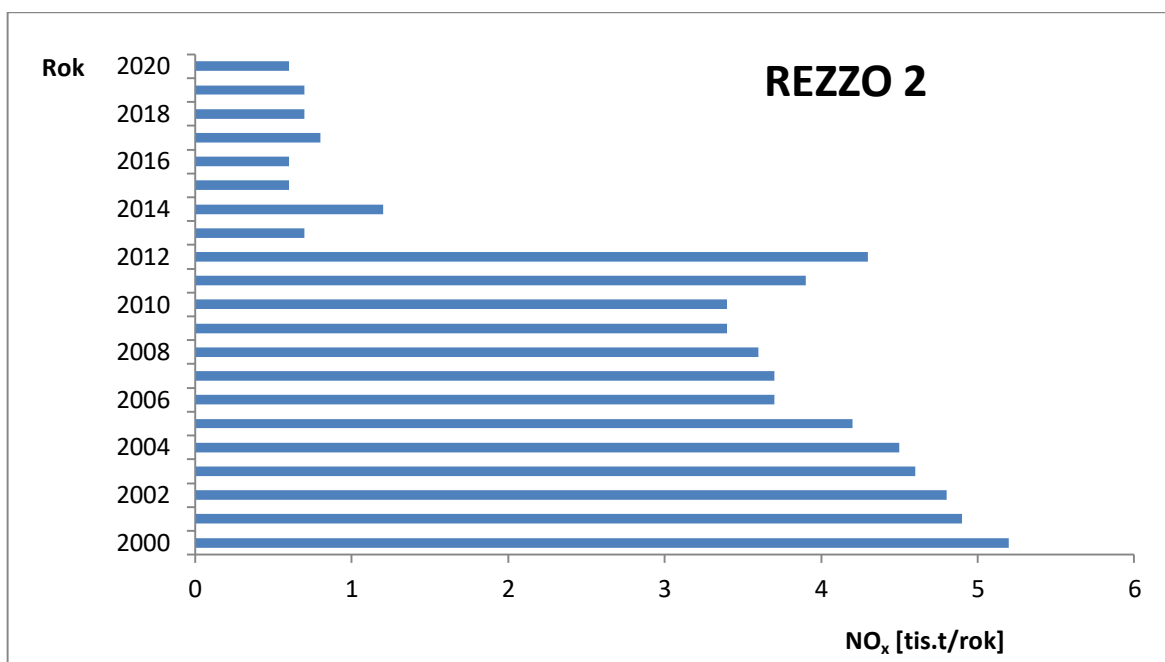
Z obr. č. 3 je patrné, že pokud jsou sečteny hodnoty emisí ze všech NFR sektorů, které se týkají mobilních zdrojů je výsledný podíl 38,1 % emisí, což je největší podíl ze všech emisí. Tato hodnota je v porovnání s hodnotou 41,3 % emisí získanou z REZZO 4, který zahrnuje mobilní zdroje emisí téměř shodná. Největší samostatný podíl 20,5 % na emisích má energetika a výroba tepla. Emise spadající do tohoto sektoru vznikají především spalováním uhlí v tepelných elektrárnách. Druhý největší samostatný sektor má na emisích podíl 17,9 % a spadají tam všechny ostatní zdroje emisí, které nelze specifikovat podle NFR. Dva největší samostatné sektory NFR a sektor zahrnující všechny mobilní zdroje emisí se podílí v součtu na 76,5 % všech emisí NO_x . Zbylé emise zahrnují sektory, které zastupují emise vzniklé v průmyslu, domácnostech a službách. [5]



Obr. č. 4 – Hodnoty emisí NO_x skupiny REZZO 1 v období roků 2000-2020 [5]

Na obr. č. 4 jsou zobrazeny emise NO_x skupiny REZZO 1 v ČR. Z časové řady lze pozorovat neustálé kolísání hodnot emisí až do roku 2010, dále od roku 2011 následuje již trvale sestupná tendence hodnot emisí. Nejvyšší hodnota emisí, byla změřena v roce 2003. V porovnání s nejvyšší naměřenou hodnotou z roku 2003 a poslední hodnotou z roku 2020 lze konstatovat pokles o 61 % emisí NO_x u skupiny REZZO 1. [5]

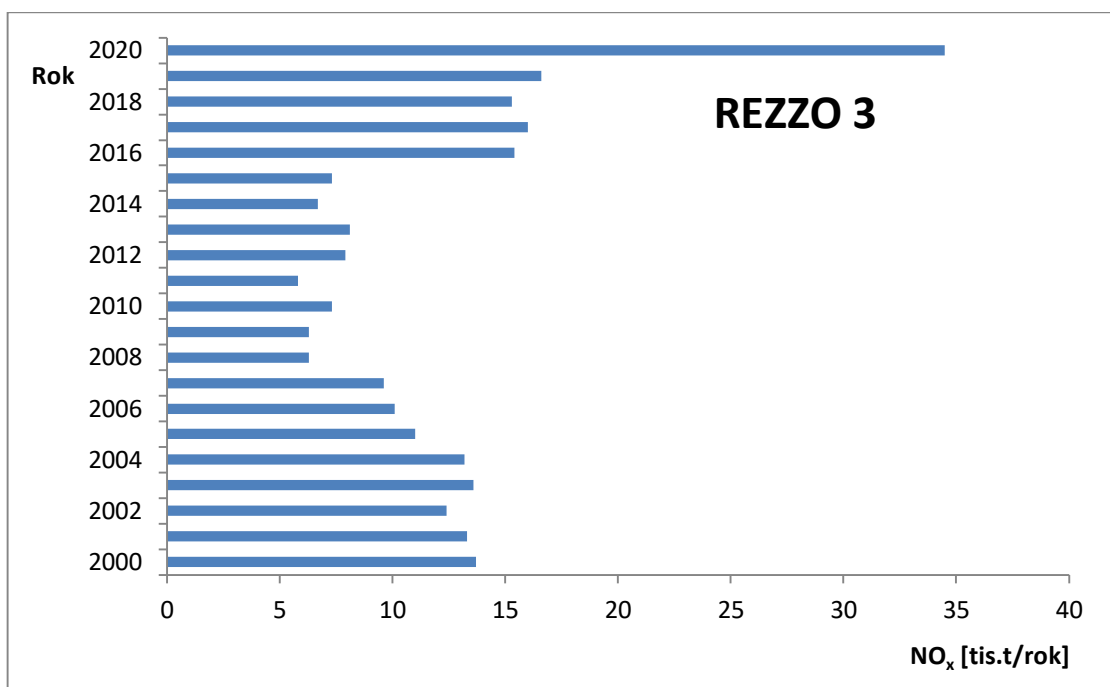
U stacionárních zdrojů REZZO 1 je pokles naměřených hodnot emisí dán zejména zpřísněním emisních limitů a ekologizací zdrojů. Dochází k postupnému nahrazení uhlí v průmyslu a energetice. Je využívám například zemní plyn produkující výrazně menší emise.



Obr. č. 5 – Hodnoty emisí NO_x skupiny REZZO 2 v období roků 2000-2020 [5]

Na obr. č. 5 jsou zobrazeny emise NO_x skupiny REZZO 2 v ČR. Tato skupina se podílí na znečišťování ovzduší maximálně do 2 %. Od roku 2000 byl zaznamenán sestupný trend hodnot emisí až do roku 2010, kdy došlo k mírnému vychýlení. Zásadní pokles emisí nastal od roku 2013. V porovnání s nejvyšší naměřenou hodnotou z roku 2000 a poslední hodnotou z roku 2020 lze konstatovat pokles o 89 % emisí NO_x u skupiny REZZO 2. [5]

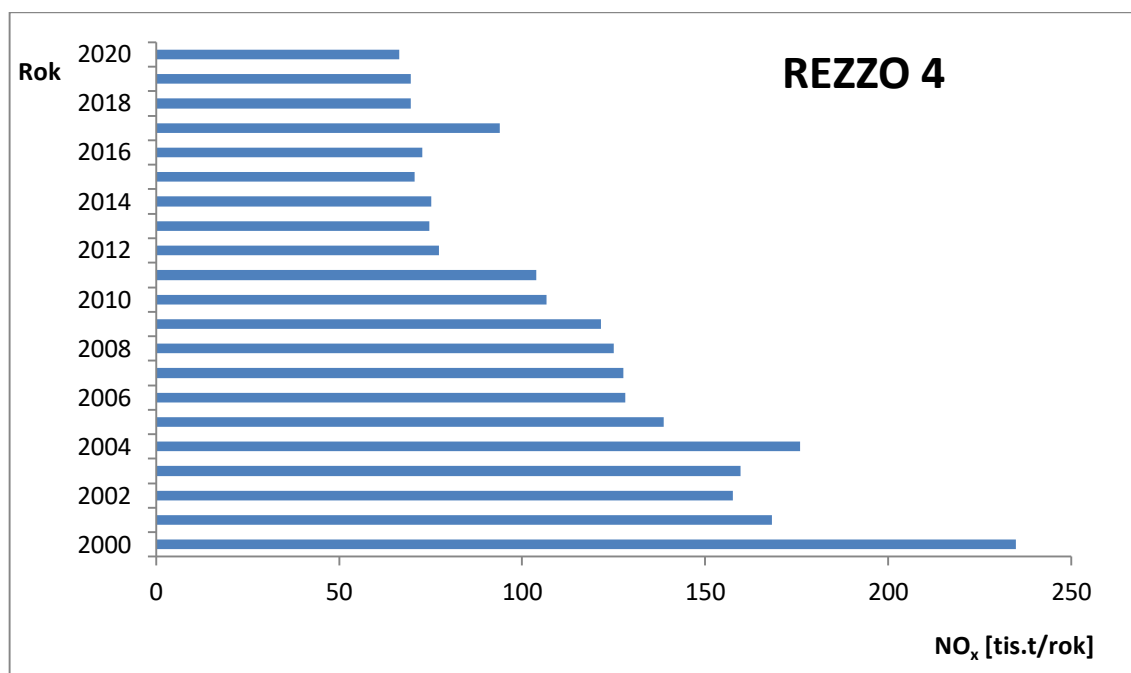
U stacionárních zdrojů REZZO 2 je dán pokles emisí stejně jako u REZZO 1 ekologizací zdrojů. Hlavní příčina výrazného poklesu hodnot emisí od roku 2013, je přijetí nového zákona 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší s přísnějšími emisními limity.



Obr. č. 6 – Hodnoty emisí NO_x skupiny REZZO 3 v období roků 2000-2020 [5]

Na obr. č. 6 jsou zobrazeny emise NO_x skupiny REZZO 3 v ČR. Od roku 2000 lze pozorovat kolísavý, ale zároveň sestupný trend hodnot emisí. Od roku 2016 je vidět téměř dvojnásobný nárůst hodnot emisí, nejvyšší hodnota byla naměřena v roce 2020. Oproti roku 2000 se hodnota emisí zvýšila o 152 %. [5]

Není zřejmé vysvětlení, z jakých důvodů hodnoty naměřených emisí v kategorii REZZO 3 v posledních letech stoupají. Jestli bude takto výrazný nárůst emisí NO_x trvalý i v následujících letech, bude možné určit až z delší časové řady.



Obrázek č. 7 – Hodnoty emisí NO_x skupiny REZZO 4 v období roků 2000-2020 [5]

Na obr. č. 7 jsou zobrazeny emise NO_x skupiny REZZO 4 v ČR. Od roku 2000 lze pozorovat trvalý pokles hodnot emisí až do roku 2012, kdy hodnoty emisí začínají stagnovat. Tato skupina představuje největší podíl na celkových emisích NO_x. I když objem dopravy v ČR neustále narůstá, s nástupem nových technologií u spalovacích motorů a zpřísněním emisních limitů v průběhu posledních 20 let hodnoty emisí NO_x klesají. Vzhledem k nemožnosti měřit emise všech mobilních zdrojů, pohybujících se na území ČR, mohou být skutečná čísla i vyšší. V porovnání s rokem 2000 klesla hodnota emisí NO_x u skupiny REZZO 4 o 72 %. [5]

3.2 Porovnání vybraných států s ČR

V tab. č. 9 je uvedeno srovnání emisí NO_x ČR s vybranými státy EU a průměrem EU v roce 2020. Pro porovnání jsou využity tři parametry. [12]

Prvním parametrem je množství emisí NO_x. Z těchto hodnot můžeme konstatovat, že se ČR podílí na celkových emisích NO_x v rámci EU z 2,5 %.

Druhý parametr jsou měrné územní emise, tedy množství emisí NO_x vztahující se na 1 km². Z hodnot v tab. č. 9 je patrné, že se ČR pohybuje přibližně 35 % nad průměrem EU, což je výrazný rozdíl. Tento stav je důsledkem velmi rozvinutého průmyslu a také hustotou dopravy na území ČR oproti jiným zemím EU.

Třetím parametrem jsou měrné emise na obyvatele, tedy množství emisí NO_x vztahující se na obyvatele. V tomto parametru se ČR pohybuje 5 % nad průměrem EU.

Tab. 9 – Porovnání množství emisí NO_x v ČR s vybranými státy EU v roce 2020 [12]

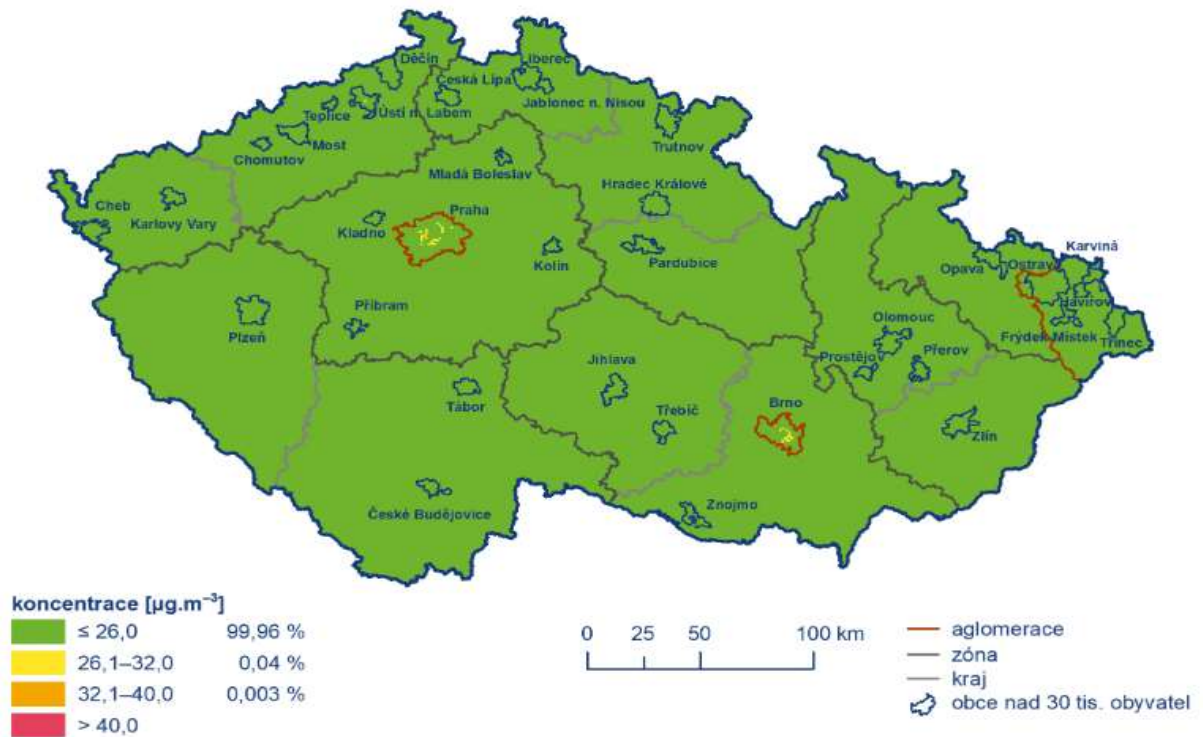
Stát EU	Množství emisí NO _x [t]	Měrné územní emise [kg/km ²]	Měrné emise na obyvatele [kg/obyvatele]
průměr EU	6 141 000	1 451	13,7
Česká republika	153 800	1 950	14,4
Německo	1 137 000	3 185	13,7
Rakousko	144 200	1 719	16,3
Polsko	681 500	2 180	18
Slovensko	60 900	1 242	11,2
Itálie	627 000	2 081	10,4
Francie	774 000	1 423	11,6
Dánsko	98 600	2 288	17
Maďarsko	114 300	1 229	11,7
Slovinsko	29 200	1 440	5,4
Chorvatsko	53 900	952	13,2

3.3 Stav imisí v ČR

Hodnoty imisí jsou v ČR sledovány hlavně v hojně obydlených oblastech z důvodu možného nebezpečí pro lidský organismus.

V posledních pěti letech došlo k překročení ročního imisního limitu NO₂ pouze na 2 – 5 % stanic v celé ČR. Stanice, kde došlo k překročení ročních imisních limitů NO₂, jsou umístěny v dopravně exponovaných lokalitách nebo ve velkých městech. Imisní limit (40 µg/m³) pro roční průměrnou koncentraci NO₂ nebyl za celou dobu sledování nikdy překročen. V roce 2020 byla na většině stanic překonána historická minima naměřených hodnot imisí. Ve stejném roce nebyla také překročena imisní hodinová koncentrace NO₂ (200 µg/m³ s maximálním povoleným počtem 18 překročení za rok) a to na žádné stanici ani v jednom případě. Vyšší koncentrace bývají obecně naměřeny v zimním období a to v důsledku zvýšení využití lokálních topenišť a startování studených motorů automobilů. Naopak v období roku duben až září bývají koncentrace nižší i z důvodu vyšší intenzity slunečního záření, které má za následek rozklad NO₂ a následný možný vznik fotochemického ozonu. [5]

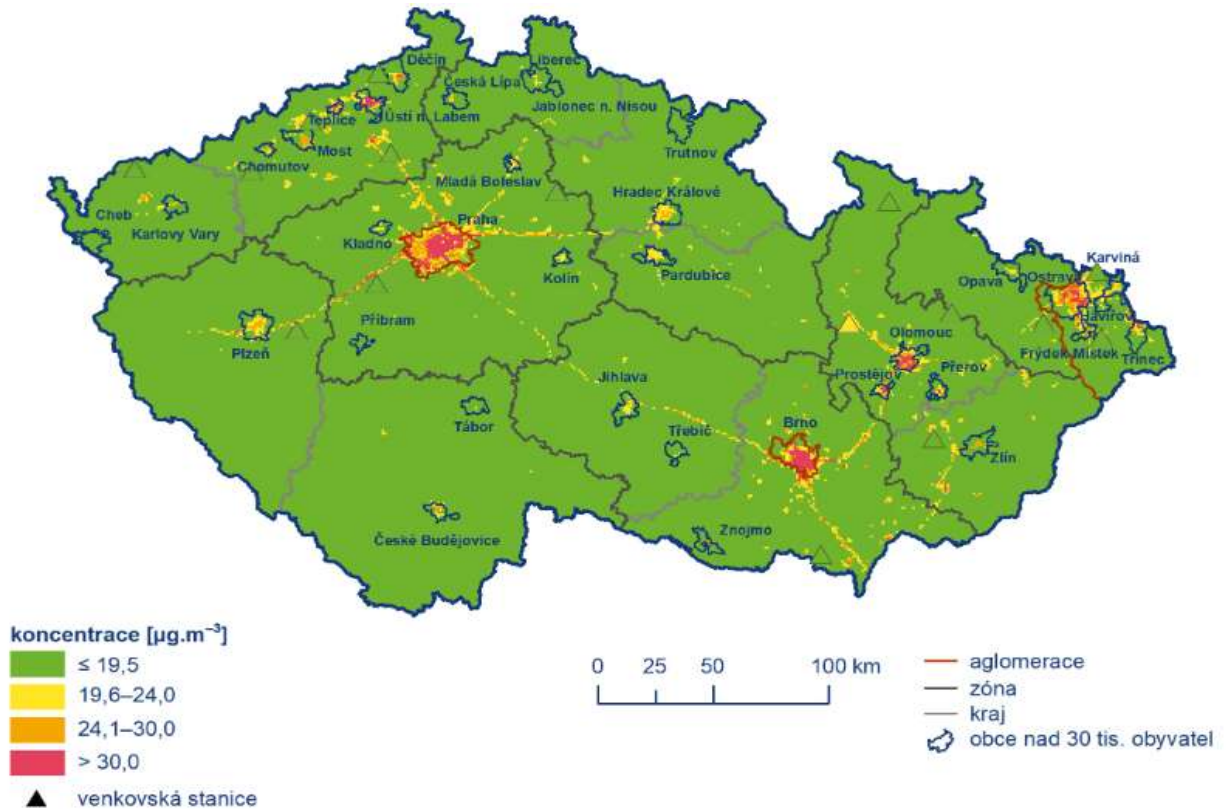
V roce 2020 nebyla naměřena hodnota imisí NO₂, která by překročila hodnotu dolní meze posuzování (26 µg/m³) vzhledem k limitům pro ochranu zdraví. Na obr. č. 8 je uveden pětiletý (2016-2020) průměr ročních průměrných koncentrací NO₂. Je zřejmé, že vyšší koncentrace emisí NO₂ byla naměřena v centrech velkých měst, jako jsou Praha a Brno, což je způsobeno velkou hustotou dopravy v daných lokalitách. [5]



Obr. č. 8 – Pětiletý průměr ročních průměrných koncentrací NO_2 v období 2016-2020 [5]

Imisní limit pro ochranu ekosystémů a vegetace pro roční průměrné koncentrace NO_x ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nebyl v roce 2020 překročen na žádné stanici. Měřicí stanice jsou umístovány do oblastí Národních parků či CHKO, kde mohou mít zvýšené hodnoty imisí negativní dopad na životní prostředí. [5]

Z obr. č. 9 je patrné, že mezi nejvíce znečištěná území imisemi NO_x spadají velká města s vysokou hustotou dopravy, území s rozvinutým průmyslem, nebo těžební oblasti. Lze také pozorovat, že zvýšené hodnoty imisí kopírují důležité dopravní trasy. [5]



Obrázek č. 9 – Roční průměrná koncentrace NO_x v roce 2020 [5]

4 DENITRIFIKAČNÍ TECHNOLOGIE

Pro zlepšení kvality ovzduší je nutné omezit vznik znečišťujících látek technologickými opatřeními, která se využívají hlavně při spalování fosilních paliv nebo v chemickém průmyslu. Denitrifikační technologie neboli denitrifikace jsou pojmy, kterými obecně označujeme omezování emisí NO_x .

Jsou rozlišovány dva základní směry denitrifikačních opatření. Primární opatření se zaměřují na omezení emisí NO_x při jejich vzniku v průběhu spalovacího procesu. Sekundární opatření se zaměřují na snižování již vzniklých emisí NO_x . [1]

4.1 Způsob vzniku NO_x

Jsou rozlišovány tři základní způsoby vzniku NO_x [1]:

- termický (vysokoteplotní) NO_x
- palivový (nízkoteplotní) NO_x
- promptní (okamžitý) NO_x

4.1.1 Termický (vysokoteplotní) NO_x

Termický NO_x vzniká převážně za vysokých teplot přesahujících 1 000 °C. Při takto vysokých teplotách je přítomna ve spalovacím vzduchu kromě molekulární formy N_2 a O_2 také atomární forma N a O. Následně dochází k chemickým reakcím a vzniku NO_x . Tyto chemické reakce jsou popsány následujícími základními rovnicemi [1]:



V tab. č. 10 a dále na obr. č. 10 je viditelné, že pro plynná paliva se koncentrace termických NO_x se zvyšuje se stoupající teplotou plamene. Do teploty přibližně 1 200 °C je vznik termických NO_x minimální. Při vyšších teplotách, které jsou důsledkem vysoké hodnoty přebytku spalovacího vzduchu α , vznik termických NO_x s teplotou rychle stoupá. [1,23]

Vzniku termických NO_x , které vznikají převážně při spalování plynných paliv, se nelze zcela vyhnout.

Tab. 10 – Závislost koncentrace termických NO_x na teplotě pro plynná paliva [11]

Teplota [°C]	700	900	1200	1600	1800
Koncentrace [mg/m ³]	14	90	555	2537	4361

4.1.2 Palivový (nízkoteplotní) NO_x

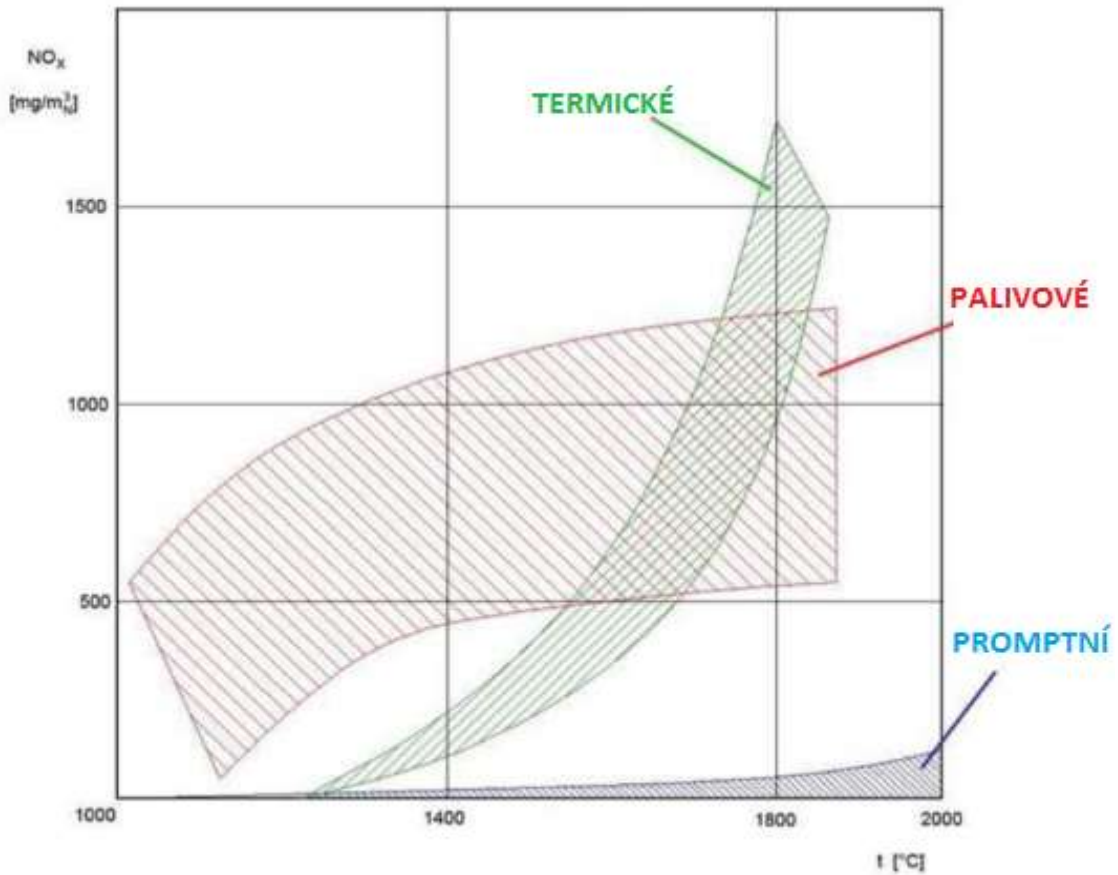
Palivové NO_x vznikají oxidací dusíku nebo dusíkatých sloučenin, který je obsažen ve spalovaném palivu. Množství palivového NO_x je závislé na druhu použitého paliva neboli na obsahu dusíku v palivu. [1]

V tab. č. 11 je uveden obsah vázaného dusíku u běžně používaných paliv. [11]

Tab. 11 – N vázaný ve vybraných palivech [11]

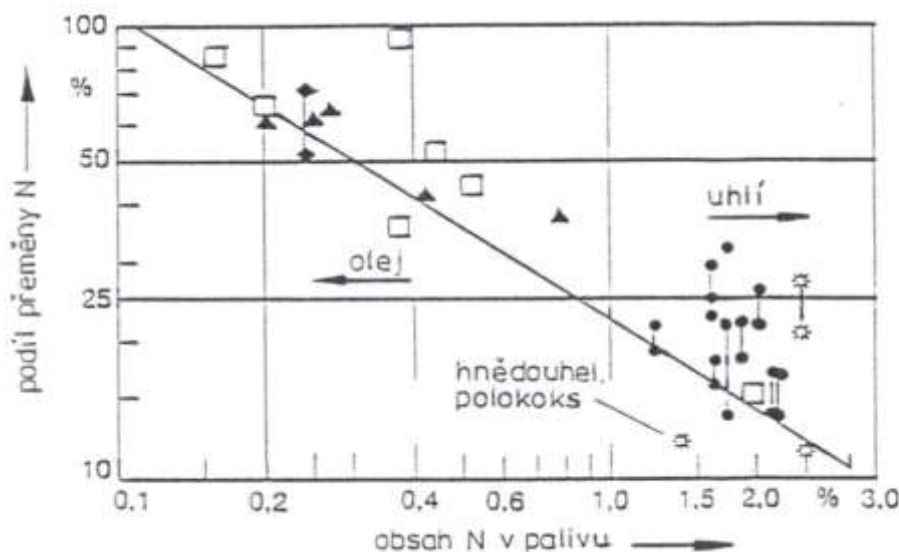
Palivo	N vázaný v palivu [% hmotnosti]
uhlí	0,5-2
dřevo	< 0,5
rašelina	1,5-2,5
topný olej	1

Na obr. č. 10 je znázorněna závislost tvorby různých druhů NO_x na teplotě. Pro palivové NO_x je vidět při dané teplotě velmi široký rozsah koncentrací.



Obr. č. 10 – Závislost tvorby různých druhů NO_x na teplotě [23]

Tento stav je možné vysvětlit pomocí obr. č. 11, kde je znázorněna závislost podílu přeměny palivového N na NO_x na vlastním obsahu N v palivu. Podle této závislosti je patrné, že čím větší je obsah N v palivu, tím nižší je podíl přeměny N na NO_x , neboli klesá účinnost přeměny N na NO_x při spalování. [1]



Obr. č. 11 – Závislost podílu přeměny palivového N na NO_x na vlastním obsahu N v palivu [1]

Dalším významným činitelem, na kterém je účinnost přeměny palivového N na NO_x závislá, je přebytek spalovacího vzduchu α , kde platí, že čím větší je α , tím je větší účinnost přeměny. Dále záleží na velikosti prchavého podílu N v hořlavině, kde při spalování s $\alpha > 1,2$ platí, že čím větší je prchavý podíl, tím vyšší je účinnost přeměny a v oblasti spalování s $\alpha < 1,2$ je závislost opačná. Posledním činitelem je struktura neboli jemnost mletí paliva, kde platí, že čím jemnější je namletí paliva, tím více klesá účinnost přeměny N na NO_x . [1]

4.1.3 Promptní (okamžitý) NO_x

Promptní NO_x jsou vytvářeny v počáteční fázi spalování na čele plamene, kde je nejvyšší teplota a probíhá tam reakce N_2 a uhlovodíkových radikálů. Podle způsobu vzniku jsou jen jinou formou palivových NO_x . [1]

Promptní NO_x nejsou na rozdíl od termických a palivových NO_x závislé na teplotě plamene, době zdržení a ani na přebytku spalovacího vzduchu α . Z těchto důvodů nelze tvorbu promptních NO_x téměř ovlivnit. [1]

Na obr. č. 10 je zřetelné, že promptní NO_x mají na celkové tvorbě NO_x jen minimální podíl.

4.2 Primární opatření u stacionárních zdrojů

Primární opatření jsou zaváděna z důvodu omezení vzniku NO_x během spalovacího procesu. Obecně se primární opatření zaměřují na kvalitu spalovacího procesu a jeho vědomé řízení nebo na volbu vhodného tuhého či kapalného paliva. [1]

Primární opatření se liší podle toho, jaký typ NO_x při spalování převládá.

Primární opatření, která jsou určena pro snížení tvorby termických NO_x a týkají se spalování plyných a kapalných paliv při dosažení vysokých teplot při spalování, jsou zejména [1,24]:

- snížení teploty spalovacího vzduchu, které zásadně souvisí s teplotou plamene
- snížení přebytku spalovacího vzduchu α , které přímo souvisí s koncentrací O_2 během spalování
- zkrácení reakční doby, která úzce souvisí s rychlým ochlazením plamene

Primární opatření, která jsou určena pro snížení tvorby palivových NO_x a týkají se spalování tuhých paliv, jsou zejména:

- opatření, která vedou ke snížení koncentrace O_2 v zóně intenzivního spalování
- opatření k odstranění teplotních špiček neboli zrovnoměrnění teplotních gradientů

Primární opatření jsou rozdělena podle rozsahu a náročnosti na první, druhou a třetí generaci.

První generace je aplikovatelná v celém prostoru spalovací komory a není zde požadavek na zásadní rekonstrukci spalovacího systému. V této generaci jsou řazena tato opatření:

- spalování s nízkým přebytkem vzduchu α
- správné seřízení spalovacího zařízení
- odlišné zatížení hořáku v závislosti na daných úrovních

Druhá generace je zaměřena na snižování koncentrace O_2 v oblasti intenzivního spalování a na opatření snižující teplotní gradienty. V této generaci jsou zařazena tato opatření:

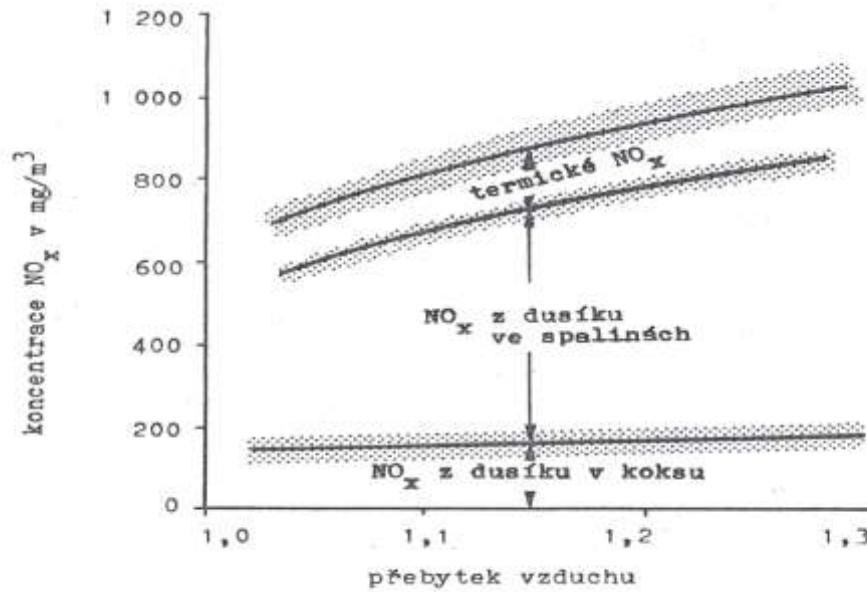
- nízkoemisní hořáky
- recirkulace spalin
- stupňovitý přívod paliva a vzduchu do spalovací komory

Třetí generace je kombinace již uvedených opatření k omezení tvorby NO_x a zahrnuje opatření snižující NO_x vzniklé ve spalovací komoře. Do třetí generace zařazujeme:

- kombinaci opatření hlavně druhé generace
- vývojové trendy ve spalování

4.2.1 Spalování s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu α LEA (Low Excess Air)

Jedná se o metodu první generace, která je velmi jednoduchá a lze jejím prostřednictvím dosáhnout snížení emisí NO_x přibližně o 20 %. Pokud je dosaženo seřízením hořáků nízkých hodnot přebytku spalovaného vzduchu α , je silně omezen obsah hlavně termických a palivových NO_x ve spalinách. Nejčastěji se tato metoda používá u kotlů, které jsou určeny pro spalování hnědého uhlí. [1,2,4]



Obr. č. 12 – Vliv přebytku spalovacího vzduchu α na vznikající termické a palivové NO_x [1]

Na obr. č. 12 je vidět vliv přebytku spalovacího vzduchu α na vzniku termických a palivových NO_x a je patrné, že s rostoucím přebytkem spalovacího vzduchu α roste úměrně také koncentrace NO_x . Pro palivové NO_x je zobrazena samostatně závislost koncentrace NO_x na α z dusíku obsaženého zvláště v prchavé a tuhé hořlavině. Dusík vázaný v palivu je rozdělen mezi prchavou a tuhou hořlavinu v závislosti na struktuře paliva a dalších podmínkách, jako jsou teplota, rychlost ohřevu, doba zdržení a koncentrace kyslíku. [1,20]

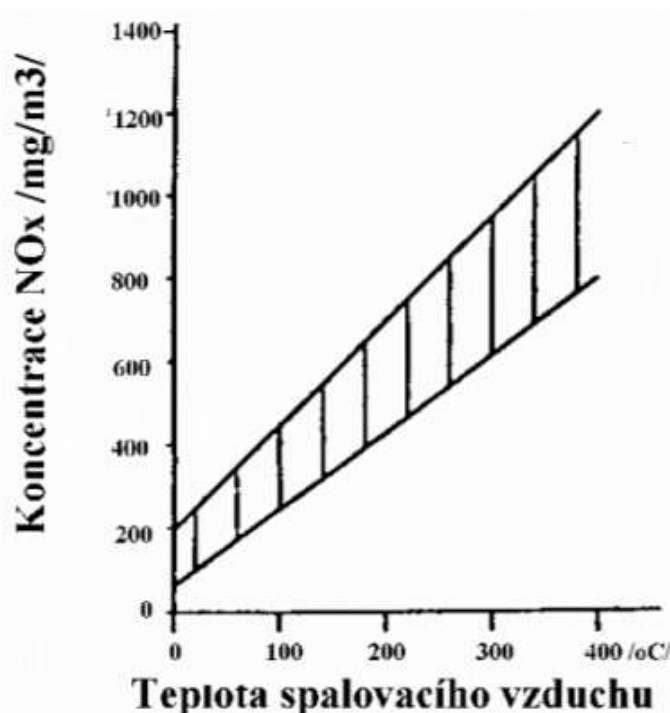
Mezi výhody této metody patří její jednoduchost, cenová nenáročnost a také použitelnost pro všechny druhy paliv. Mezi nevýhody této metody patří zvýšení produkce CO a z toho vyplývající nižší účinnost spalování, poměrně nízké hodnoty redukce NO_x (20 %) a u tuhých paliv vznik většího objemu sazí během spalování. [1,2,4]

4.2.2 Snížení přehřátí spalovacího vzduchu RAPO

(Reduced Air Preheat Operation)

Tato metoda je pro svou jednoduchost řazena stejně jako metoda LEA řazena do první generace primárních opatření. Jedná se o opatření, při kterém díky snížení teploty přiváděného vzduchu klesne také teplota uvnitř spalovacího prostoru a omezí se vznik termických NO_x . Metoda je využívána převážně pro spalování plyných a kapalných paliv, protože u tuhých paliv je zhoršeno zapalování a je snížena tepelná účinnost zařízení. [1,2,4]

Na obr. č. 13 je závislost koncentrace NO_x na teplotě spalovacího vzduchu.



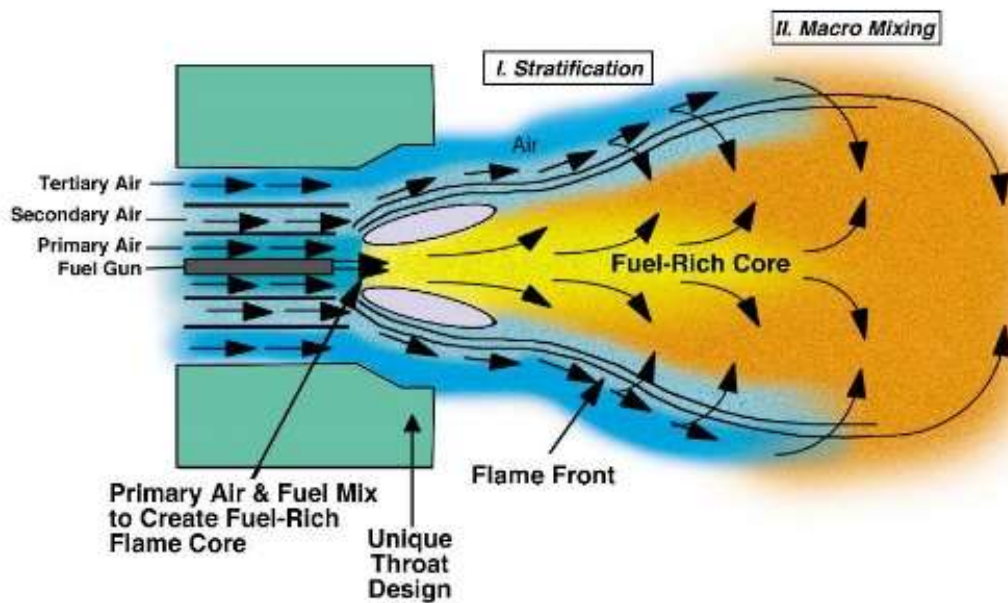
Obr. č. 13 – Vliv teploty spalovacího vzduchu a na tvorbu NO_x [22]

4.2.3 Nízkoemisní hořáky LNB (Low NO_x Burner)

Použití nízkoemisních hořáků LNB pro snížení NO_x patří mezi nejvíce rozšířené metody. Metoda je založena na speciální konstrukčním řešení hořáku. To vede ke stupňovitému přívodu vzduchu do spalovacího procesu, a proto dochází ke snižování tvorby palivových NO_x . Zároveň je snížena teplota a na to je navázán pokles tvorby termických NO_x . LNB hořáky vytváří stabilní plamen se třemi zónami spalování. V primární zóně dochází k podstechiometrickému spalování, při kterém je jádro

plamene bohaté na palivo a deficitní na kyslík, následuje sekundární zóna, kde dochází k redukci NO_x vzniklých v oblasti plamene a poslední je zóna konečného spalování. [1,2,4]

Na obr. č. 14 je vidět schéma funkce LNB hořáku. [7]



Obr. č. 14 – Schéma LNB hořáku [7]

Hlavní výhodou LNB hořáků je snížení tvorby NO_x o 30 – 50 %, nízké provozní náklady a snadná aplikace. Hlavní nevýhodou LNB hořáků je vyšší tvorba CO a sazí během spalování. [2,4]

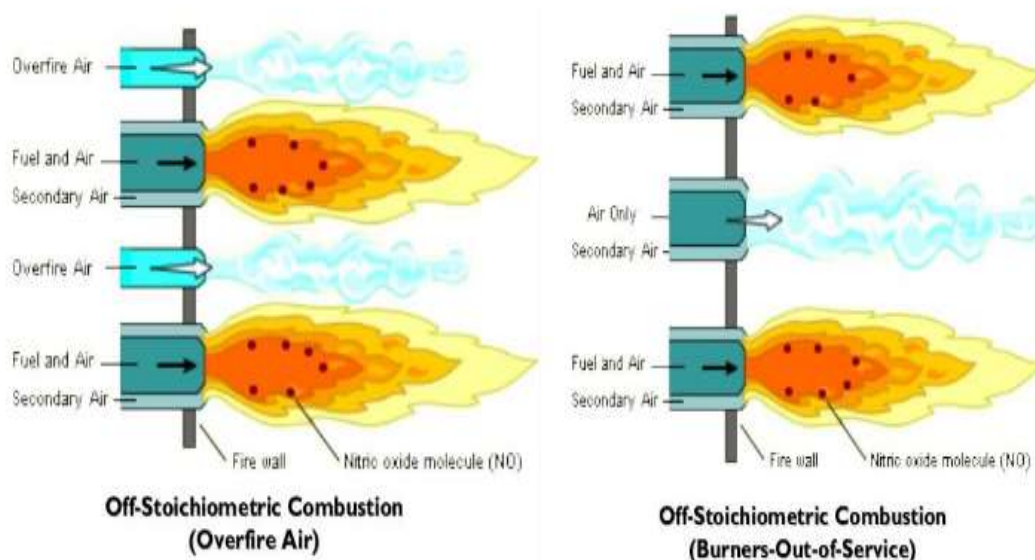
4.2.4 Dvoustupňové spalování na celém spalovacím prostoru

OFA/BOOS (Overfire Air/ Burner Out of Service)

Další velmi oblíbené a rozšířené metody jsou OFA/BOOS, které jsou založeny na vytvoření ideálního režimu spalování a redukování NO_x v celém prostoru ohniště. Spalovací vzduch je vháněn do ohniště nad spalovací zónu. Důsledkem tohoto děje je vytvoření primární spalovací zóny, která je bohatá na palivo a sekundární spalovací zóny, která je na palivo chudší a je tam nižší teplota. [1,2,4]

Metody OFA a BOOS jsou založeny na stejném principu a liší se tím, že u metody OFA je do sekundární spalovací zóny přiváděn vzduch tryskami a u metody BOOS hořáky bez přívodu paliva. [2]

Na obr. č. 15 je vidět vlevo schéma metody OFA s využitím trysek pro přívod vzduchu a vpravo schéma metody BOOS s využitím hořáků pro přívod vzduchu.



Obr. č. 15 – Schéma metod OFA a BOOS [7]

4.2.5 Recirkulace spalin FGR (Flue Gas Recirculation)

Metoda recirkulace spalin je založena na zavedení malé části spalin zpět do spalovacího proudu vzduchu před vstupem do kotle. Snížením teploty plamene je dosaženo snížení tvorby NO_x . [1,2,4]

Při recirkulaci přibližně 20 % spalin při spalování černého uhlí je zaznamenán pokles tvorby NO_x o 30 %, zatímco u plynu nebo topného oleje je pro recirkulaci 25 % spalin udáván pokles tvorby NO_x v rozmezí 65 – 80 %. Kdyby bylo množství recirkulovaných spalin příliš velké, dojde k destabilizaci plamene hořáku. [2,4]

4.2.6 Vstřikování vody nebo vodní páry

Další způsob, jak omezit tvorbu NO_x je vstřikování ředidel. Využívá se hlavně voda a vodní pára. Vstřikování vody nebo vodní páry bývá umístěno blízko plamene hořáku a to způsobuje snížení teploty plamene a obsahu kyslíku a také zabraňuje tvorbě termických NO_x . Účinnost redukce NO_x u této metody může být až 80 %, ale

v důsledku vstřikování ředidel a s tím souvisejícím poklesem teploty klesá účinnost samotného spalování a dochází k tvorbě CO. [2,4]

4.3 Sekundární opatření u stacionárních zdrojů

Sekundární opatření jsou technologická opatření, která jsou určena k redukci NO_x vzniklých během spalovacích procesů. V současné době si tyto metody získaly velkou pozornost, protože jsou schopny zajistit výraznou redukci NO_x. Sekundární opatření lze rozdělit do dvou skupin.

V prvním případě je možné NO_x odstraňovat využitím absorpčních nebo adsorpčních procesů. Velkou nevýhodou této metody je přenos NO_x ze spalin do jiného média a zároveň vznik odpadního materiálu, který vyžaduje následnou nákladnou ekologickou likvidaci. [2]

Mnohem více je využívána metoda redukční, při které se využívají vhodná redukční činidla, jako je zejména amoniak. Tyto látky jsou míseny s proudem spalin a při následné chemické reakci NO_x s redukčním činidlem vzniká dusík nebo další nezávadné látky. [2]

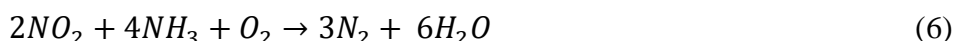
4.3.1 Selektivní katalytická redukce SCR (Selective Catalytic Reduction)

Metoda SCR je v současné době nejvíce rozšířenou sekundární denitrifikační metodou. Je využívána v 94 % instalací ze všech sekundárních opatření. Touto metodou je možné zajistit až 90% redukci NO_x. Poprvé byla metoda využita v roce 1975 v Japonsku a následně se začala rozšiřovat hlavně v USA. [2,24]

Princip metody je redukce NO_x, respektive NO a NO₂ na nezávadný N₂ v úzkém teplotním pásmu 250 – 400 °C za přítomnosti katalyzátoru. Jako hlavní redukční činidla se používají [1,24]:

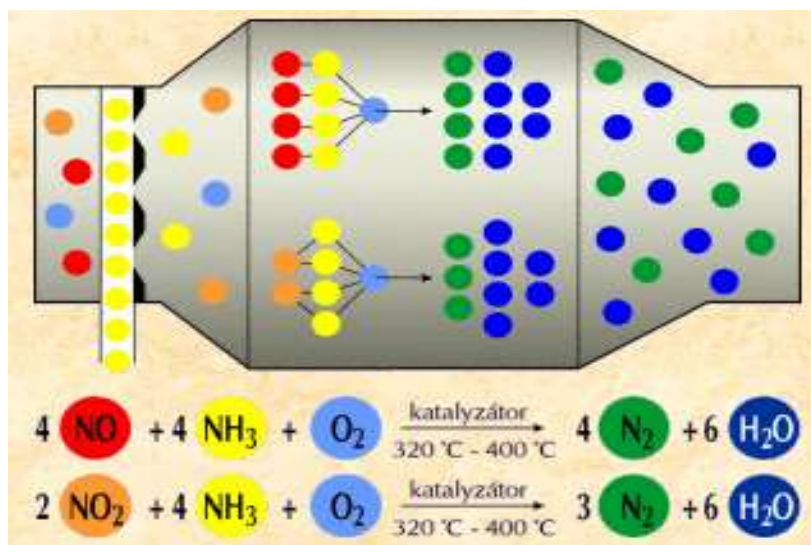
- plynný amoniak NH₃
- vodný roztok amoniaku nazývaný čpavková voda
- vodný roztok močoviny

V SCR metodě jsou selektivně redukovány pouze NO_x pomocí plynného amoniaku za přítomnosti kyslíku a vhodného katalyzátoru. Existuje několik redukčních rovnic. Toto jsou základní rovnice [1,24]:



Z těchto rovnic vyplývá, že redukce NO_x vede k vytvoření neškodných látek jako je N_2 a H_2O , které nemají negativní vliv na životní prostředí. [1]

Na obr. č. 16 je znázorněno schéma metody SCR a základní redukční rovnice.



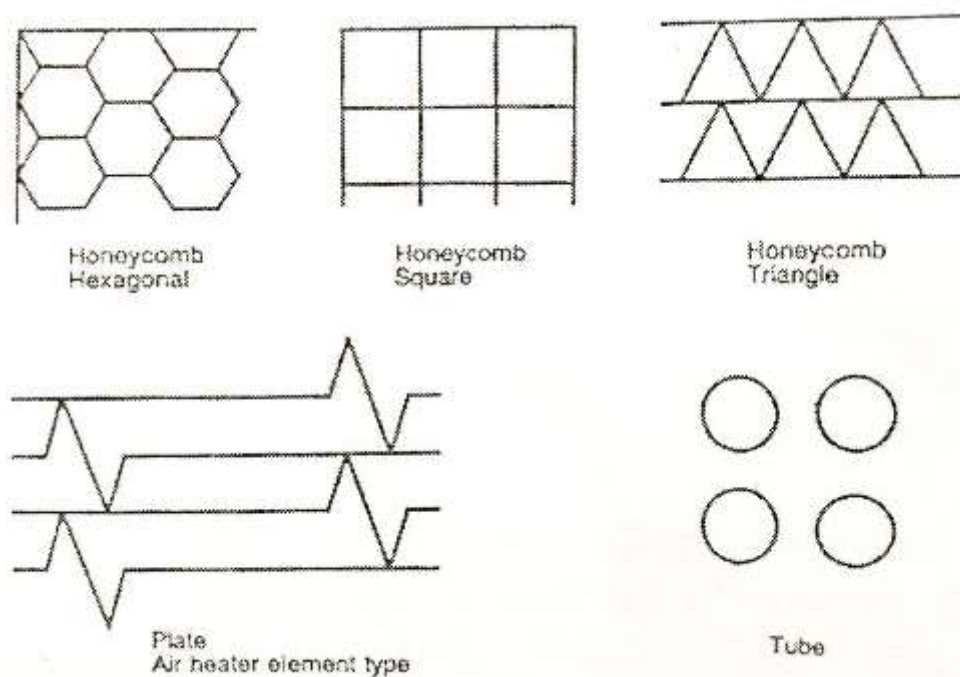
Obr. č. 16 – Schéma SCR reakce [19]

Největší vliv na správnou funkci metody SCR mají katalyzátory. V první fázi vývoje byly používány katalyzátory na bázi platinových kovů. Momentálně jsou nejvíce rozšířené katalyzátory, kde je hlavní aktivní komponent pentaoxid vanadičtý V_2O_5 v kombinaci s oxidem wolframovým WO_3 a molybdenovým MoO_3 a jsou naneseny na nosiči z oxidu titaničitého TiO_2 . Takto sestrojené katalyzátory se nazývají $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$. Vynikají lepší redukcí NO_x , snižují konverzi SO_2 na SO_3 a zvyšují jejich životnost z hlediska mechanické i chemické odolnosti. Nejvhodnější použití je při teplotách okolo

350 °C. V případě užití za vyšších teplot podléhají katalyzátory korozi a při nižších teplotách klesá jejich účinnost. [1,2,3,24]

Struktura katalyzátoru je dána monolity. Monolity jsou uspořádány ve tvaru, který se označuje jako „honeycomb“ a mohou mít hexagonální, čtvercový nebo trojúhelníkový průřez. Další možností jsou monolity, kde jsou kanálky tvořeny stěnami nebo trubkami naskládanými na sebe. [1]

Na obr. č. 17 jsou uvedeny tvary průřezových ploch katalyzátorů.



Obr. č. 17 – Tvary průřezových ploch katalyzátorů [1]

Jinou alternativou jsou katalyzátory založené na bázi krystalických aluminosilikátů nazývané zeolitické katalyzátory. Struktura těchto katalyzátorů je tvořena dutinami, jejichž velikost je maximálně 10krát větší než molekuly NO. Jejich výhodou je menší prostorová náročnost a snadnější ekologická likvidace, protože neobsahují žádné kovy. Jsou využitelné i při vyšších teplotách. [1,2,3]

Při nižších teplotách jsou použitelné katalyzátory na bázi aktivního uhlí, které jsou připravovány nízkoteplotní karbonizací uhlí. [1]

Pro účinný průběh metody SCR je důležité zvolení správného typu katalyzátoru. Nejdůležitějším požadavkem na katalyzátor je jeho selektivita, která je založena na tom, že v katalyzátoru musí při správné teplotě probíhat vyžádané redukční reakce a nesmí probíhat nežádoucí reakce. Dalšími důležitými požadavky na katalyzátor je jeho mechanická, tepelná, chemická a korozní odolnost. Všechny tyto požadavky mají zásadní vliv na životnost. [1,2]

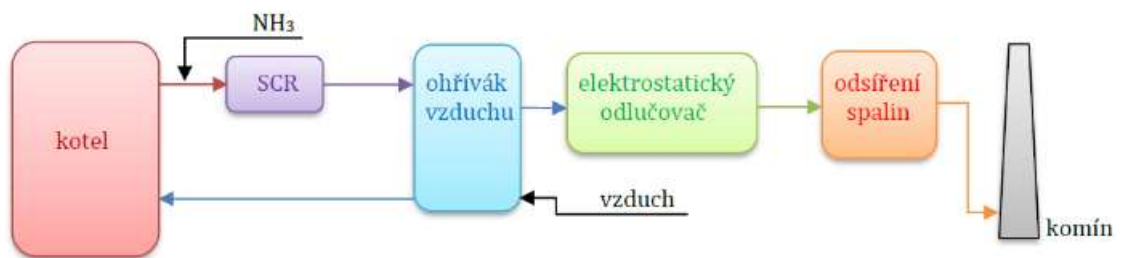
Z důvodu velkých nákladů a omezené životnosti katalyzátorů je nutné hledat symbiózu mezi účinností a životností katalyzátoru a to je možné dosáhnout patřičným uložením ve spalovací soustavě. [1,2]

Podle uložení SCR katalyzátorů ve spalovací soustavě se rozlišují tři alternativy uspořádání.

Vysokoprašné uspořádání (High – Dust)

V tomto uspořádání je katalyzátor uložen blízko za kotlem mezi ekonomizérem a výměníkem pro přehřev spalovacího vzduchu. Teplotní pásmo pro tuto metodu je 320 – 400 °C a účinnost se pohybuje v rozmezí 80 – 90 %. Nevýhodou je vystavení katalyzátoru vysoké koncentraci popílku a také vystavení účinkům katalytických jedů a působení SO₂. Životnost katalyzátoru v této konstelaci je 3 až 4 roky. [1,18]

Na obr. č. 18 je vidět schéma High – Dust SCR metody.



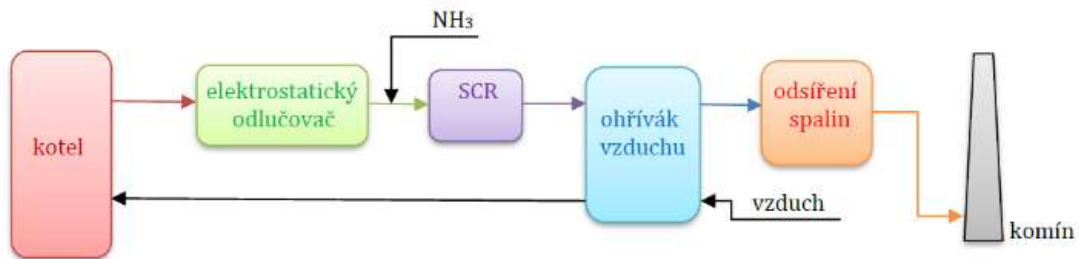
Obr. č. 18 – Schéma High– Dust SCR metody [18]

Nízkoprašné uspořádání (Low – Dust)

V tomto uspořádání je katalyzátor uložen za elektrickým odlučovačem prachových částic. Výhodou je, že katalyzátor není vystavován abrazivním účinkům popílku, ale hrozí nebezpečné zanešení kanálek katalyzátoru jemnými částicemi popílku, které projdou přes elektrický odlučovač. Nevýhodou tohoto uspořádání jsou vysoké náklady

na pořízení a údržbu elektrického odlučovače a také zařazení odsiřovací jednotky na konec trasy, protože za katalyzátorem mohou nastat nežádoucí reakce SO_2 a NH_3 . Toto uspořádání se jeví jako alternativa nejméně výhodná. [1,18]

Na obr. č. 19 je vidět schéma Low – Dust SCR metody.

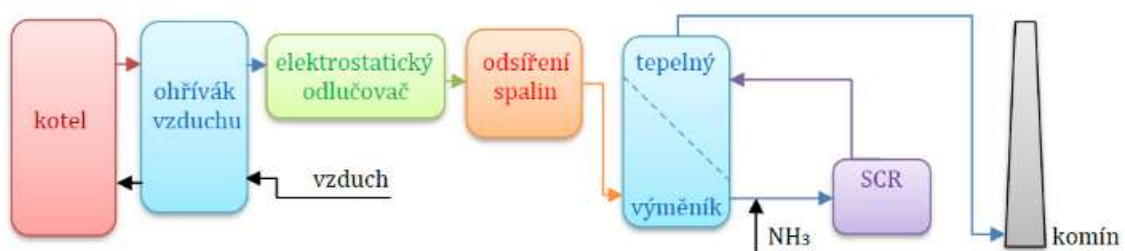


Obr. č. 19 – Schéma Low – Dust SCR metody [18]

Koncové uspořádání (Tail – End)

V tomto uspořádání je katalyzátor umístěn na konec trasy za odsiřovací jednotku, a proto nenastávají problémy spojené s korozí od SO_2 a pronikajícího NH_3 . Nevýhodou je nutnost opětovného ohřevu spalin z teploty 55°C , která je za odsiřovací jednotkou na teplotu 370°C , aby byla zajištěna správná funkce katalyzátoru. Výhodou koncového uspořádání je dosažení životnosti katalyzátoru až 5 let, a proto je tato metoda označována jako nejvýhodnější. [1,18]

Na obr. č. 20 je vidět schéma Tail – End SCR metody.



Obr. č. 20 – Schéma Tail – End SCR metody [18]

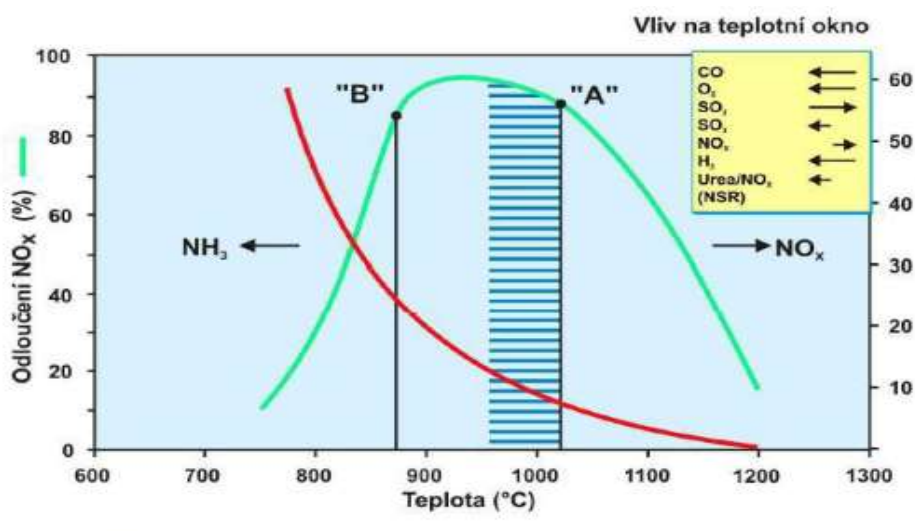
4.3.2 Selektivní nekatalytická redukce SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction)

Selektivní nekatalytická redukce je druhé nejvíce užívané sekundární opatření, ovšem jeho využití zahrnuje pouze 3 – 4 % instalací. Princip této metody je totožný s metodou SCR s tím rozdílem, že zde není využíván katalyzátor. Jsou používána stejná redukční činidla plynný amoniak, vodný roztok amoniaku a vodný roztok močoviny. [1,2,3]

Na rozdíl od metody SCR je požadována vyšší teplota mezi 850 – 1 050°C. Nevýhodou je nízká účinnost v rozmezí 30 – 75 %, tedy mnohem menší než u předchozí metody. Naopak mezi výhody jsou řazeny jednoduchost této metody a nízké finanční náklady spojené s nepřítomností katalyzátoru. [1,2,3]

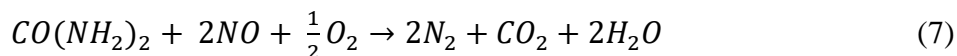
Princip této metody spočívá v nástřiku redukčního činidla do prostoru kotle s požadovanou teplotou, takzvané teplotní okno. Jsou známy celkově tři způsoby aplikace redukčního činidla do kotle. První varianta je vstřikování redukční látky přímo do spalovacího prostoru tryskami, které jsou nainstalovány na stěnách kotle v několika úrovních. Druhá varianta je prováděna tak, že redukční látka je přidávána do prostoru za přehřívákem páry a třetí varianta je kombinací prvních dvou možností. [1,2]

Na obr. č. 21 je vidět prostřednictvím zelené křivky závislost účinnosti redukce NO_x na teplotě spalin.



Obr. č. 21 – Závislost účinku redukce NO_x na teplotě spalin [18]

Při použití amoniaku nebo vodného roztoku amoniaku platí stejné rovnice (7) a (8) jako u metody SCR. Pokud je jako redukční činidlo použitý vodní roztok močoviny, platí po odpaření vody v plynné fázi tyto reakce [1]:



Rovnice (7) je popisem procesu redukce NO pomocí vodného roztoku močoviny za přítomnosti O₂. V této rovnici je však skryto mnoho dalších reakcí, které zde nejsou uvedeny až na rovnici (8), kde je popsán rozklad močoviny v plynné fázi na amoniak. Stejně jako u metody SCR je z rovnic patrné, že produktem nejsou škodlivé látky, pouze při použití vodného roztoku močoviny vzniká navíc CO₂. [1,2]

Ke správnému průběhu procesu je vyžadován vysoký přebytek redukční látky, který je vyjádřen molárním poměrem NH₃/NO v rozmezí 1,5 až 2. [1]

4.3.3 Neselektivní katalytická redukce NSCR (Non-Selective Catalytic Reduction)

Neselektivní katalytická redukce je využívána pouze ve 2 – 3 % instalací zejména tam, kde jsou vysoké koncentrace NO_x. Jako redukční činidlo se využívá metan, oxid uhelnatý nebo vodík. Redukce probíhá při teplotách 400 – 450°C na kovových katalyzátorech. Účinnost této metody se pohybuje v rozmezí 60 až 80 %. [1]

4.3.4 Ostatní sekundární opatření u stacionárních zdrojů

Dosud uvedená sekundární opatření jsou momentálně nejběžněji užívané metody pro snižování NO_x ve spalinách hlavně v průmyslu a energetice. Dále existuje řada metod, které jsou stále vyvíjeny a zdokonalovány. Některé tyto metody mají slibný potenciál a mohly by v budoucnu částečně nahradit metody v současnosti využívané, i když jejich využití se jeví spíše pro menší stacionární zdroje.

Netermální plazma NTP (Non-Thermal Plasma)

Tato metoda využívá pro redukci NO_x pulzní korónový výboj nebo dielektrický bariérový výboj. Netermální plazma nemůže sama dosáhnout vysoké účinnosti snížení NO_x ve spalinách, protože při jejím působení nedochází k přeměně NO_x na N₂, pokud je ve spalinách přítomen O₂. Hlavním účinkem netermální plazmy je tedy oxidace NO na

NO₂. V kombinaci s absorpčním procesem, je pak zajištěno odstranění NO_x ze spalin absorpcí vytvořeného NO₂, který je lépe rozpustný než NO. Jako sorbenty jsou nejčastěji využívány voda a peroxid vodíku. [2,4]

Elektronový paprsek

Mezi velmi perspektivní metody se řadí úprava spalin elektronovým paprskem. Tato metoda dokáže odstraňovat NO_x současně s SO₂ a poprvé byla použita v roce 2001 v Polsku. Metoda je založena na ozařování spalin elektrony. Během ozařování spalin vznikají aktivní radikály, které reagují s NO_x, a následně vzniká kyselina dusičná, která se v následující reakci s amoniakem přemění na dusičnan amonný. Vzniklý vedlejší produkt dusičnan amonný se může dále využívat například jako zemědělské hnojivo. Metoda dosahuje až 85 % účinnosti odstraňování NO_x. [2,4]

Bioprocesy

Další nově využívanou metodou je průchod spalin přes biologicky aktivní materiál. Jako biologicky aktivní materiály jsou využívány půda nebo kompost, kde je proces úpravy spalin založen na aktivitě denitrifikačních organismů. Účinnost této metody se liší v závislosti na druhu použitého materiálu. Například při využití bakterií, které jsou obsaženy v dřevěném kompostu, je možné dosáhnout až 90% účinnosti redukce NO_x. Ovšem tato metoda je vhodná pouze při vysokém průtoku spalin a zároveň nízkých koncentracích NO_x ve spalinách. [2,4]

4.4 Shrnutí primárních a sekundárních opatření

NO_x jsou rozdělovány podle způsobu svého vzniku na termické, palivové a promptní. Podle toho o jakou formu NO_x se jedná, je pro jejich redukci zvoleno vhodné primární opatření.

Nejvíce využívané primární metody jsou obecně stupňovité spalování a správné seřízení hořáků. Primární metody mají řadu nedostatků jako například zhoršení stability hoření, zhoršení účinnosti spalování, změnu parametrů výstupní páry nebo zvýšenou tvorbu CO a uhlovodíků. Avšak pozitiva u těchto metod převažují a při jejich použití lze dosáhnout až 70% redukce emisí NO_x. Primární opatření jsou většinou levnější varianta a velmi často jsou vzájemně kombinována, aby bylo dosaženo snížení emisí NO_x pod požadované limity a vždy by měla předcházet sekundárním opatřením. [1,2]

Pokud jsou primární metody nedostatečné nebo to vyžaduje legislativa, jsou následně použity sekundární metody. Nejvíce rozšířeným sekundárním opatřením je katalytická redukce. Pro splnění současných emisních limitů většinou stačí mírně podstechiometrický provoz se součinitelem přebytku aditiva v rozsahu 0,8 až 0,85, kdy je dosahována účinnost okolo 80 % a dochází tak k šetření aditiva i katalyzátoru. Nevýhodou je omezená životnost, citlivost katalyzátorů na katalytické jedy, které mohou být obsaženy v popílku, a také nákladnost katalyzátorů. Další využívanou metodou je selektivní nekatalytická redukce, kde je třeba se pohybovat v poměrně úzkém teplotním pásmu. Nevýhodou této metody je nízká účinnost do 50 – 70 % při poměrně vysokém součiniteli přebytku aditiva okolo 1,5 až 2. Z toho vyplývající riziko úniku nezreagovaného činidla, jeho nežádoucí reakce a vznik solí. Neselektivní katalytická redukce se používá spíše v případech vysokých koncentrací NO_x , ale pro stacionární spalovací zdroje je její využití minimální. Nevýhodou je poměrně nízká účinnost a potřeba katalyzátorů. [1,2]

Dochází také k vývoji a používání nových perspektivních technologií, jako je využití netermální plazmy, elektronového paprsku nebo biologických procesů. Využití těchto metod je zatím spíše pro menší stacionární zdroje emisí. [2,4]

5 ZÁVĚR

V úvodu práce jsou popsány všechny formy výskytu oxidů dusíku spolu s jejich vlastnostmi, vlivem na lidské zdraví a životní prostředí.

Dále je uvedena legislativa o ochraně ovzduší v ČR, kde platí zákon č. 201/2012 Sb. a na něj navazující vyhlášky č. 415/2012 Sb. a č. 330/2012 Sb. Jsou uvedeny základní pojmy znečištění a znečišťování ovzduší a imisní a emisní limity včetně příkladů pro oxidy dusíku pro stacionární zdroje a normy EURO, které stanovují emisní limity pro motorová vozidla v rámci Evropské unie. Součástí této práce jsou také platné imisní limity. Hodinový imisní limit pro NO₂ pro ochranu lidského zdraví je 200 µg/m³, roční je 40 µg/m³. Pro ochranu ekosystémů a vegetace platí roční imisní limit pro NO_x, který je 30 µg/m³.

Podstatnou částí práce je zmapování vývoje emisí a imisí v období od roku 2000 do roku 2020 na území České republiky. Nejprve je popsáno rozdělení emisních zdrojů podle skupin REZZO a jsou zaznamenány hodnoty emisí spadající do jednotlivých skupin REZZO 1-4 v uvedeném časovém období. Byla využita data z ČHMÚ, ze kterých je patrné, že ve sledovaném období permanentně klesaly hodnoty NO_x a došlo k celkovému poklesu hodnot emisí NO_x o 60 %. V posledních pěti letech došlo k překročení ročního imisního limitu NO₂ na 2 – 5 % stanic v celé ČR. V roce 2020 nedošlo na žádné měřící stanici k překročení limitu dolní meze posuzování hodnot imisí NO₂ pro ochranu lidského zdraví a nedošlo ani k překročení hodnot imisních limitů NO_x pro ochranu ekosystémů a vegetace.

V poslední části práce jsou popsány denitrifikační technologie pro stacionární zdroje. Primární opatření se zaměřují na omezení emisí NO_x při jejich vzniku v průběhu spalovacího procesu. Opatření vycházejí z toho, zda vznikají termické nebo palivové NO_x a spočívají zejména ve snížení koncentrace kyslíku, snížení a zrovnoměnění teplot a zkrácení reakční doby. Nejčastěji využívané jsou obecně stupňovité spalování a dále správné seřízení hořáků. I přes některé nevýhody jsou primární metody zásadní, umožňují snížení koncentrace NO_x až o 70 % a měly by vždy předcházet sekundárním.

Sekundární opatření se zaměřují na snižování již vzniklých emisí NO_x. Dominantně se pro stacionární spalovací zdroje využívají redukční metody, kdy vzniká dusík N₂ a další nezávadné látky. Nejpoužívanější je selektivní katalytická redukce, kde je výhodou

vysoká účinnost. Další metody jako je selektivní nekatalytická redukce nebo neselektivní katalytická redukce se využívají výrazně méně a mají nižší účinnost. Jsou uvedeny i některé další metody, které mohou nalézt uplatnění zatím spíše u menších zdrojů, jako je netermální plazma, elektronový paprsek nebo biologické procesy.

6 ZDROJE

- [1] Hemerka J., Vybíral P.: *Ochrana ovzduší*, České vysoké učení technické v Praze, 2010, 148 s., ISBN 978-80-01-04646-3
- [2] Skalska K., Miller J. S., Ledakowicz S.: *Trends in Nox abatement, A review*, Science of the Total Environment, č. 408, 2010
- [3] Gholami F., Tomas M., Gholami Z., Vakili M.: *Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review*, Science of the Total Environment, 714, 2020
- [4] Nitrogen Oxides (NO_x), *Why and How They Are Controlled*. U.S. EPA, Office of Air Quality Planning and Standards, EPA-456/F-99-006R, 1999
- [5] *Ročenky Českého hydrometeorologického ústavu*, ČHMÚ Praha
- [6] *Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší*, Sbírka zákonů ČR
- [7] Dusil M.: *Metody snižování oxidů dusíku*, bakalářská práce, ČVUT, Praha, 2018
- [8] Boška M.: *Vznik a snižování emisí NO_x*, bakalářská práce, VUT, Brno, 2008
- [9] Cízl J.: *Znečištění ovzduší v ČR*, bakalářská práce, ČVUT, Praha, 2021
- [10] Pořízek V.: *Metody pro potlačení tvorby oxidů dusíku*, bakalářská práce, VUT, Brno, 2012
- [11] *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
- [12] European environment agency, *Air pollutant emissions data viewer (Gothenburg Protocol, LRTAP Convention) 1990-2019*, 2021, [11. 8. 2021], dostupné z: <<https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/air-pollutant-emissions-data-viewer-4>>
- [13] Mokříš J.: *Přehled emisních norem pro osobní automobily*, 2021, [11. 5. 2021], dostupné z: <<https://www.portalridice.cz/clanek/prehled-emisnich-norem-pro-osobni-automobily>>
- [14] Hůnová I., Janoušková S., *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*, Učební texty Univerzity Karlovy v Praze, 2004, ISBN 80-246-0796-4
- [15] Vyhláška č. 330/2012 Sb. *o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích*

- [16] Vyhláška č. 415/2012 Sb. *o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*
- [17] Jursík F.: *Anorganická chemie nekovů*, 1. vyd., VŠCHT v Praze, 2001, ISBN 80-7080-417-3.
- [18] Jeníková J.: *Návrh opatření pro snížení emisí NO_x kotlů Teplárny Otrokovice*, diplomová práce, ČVUT, Praha, 2017
- [19] České energetické závody, *Snižování emisí NO_x*, 2007, [3. 9. 2007], dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html>
- [20] Havlík J., Dlouhý T., Vodička M.: *Energie z biomasy XVIII – Sborník příspěvků z konference*, VUT v Brně, ISBN 978-80-214-5584-9
- [21] Jursík F.: *Anorganická chemie nekovů*, 1. vyd., VŠCHT v Praze, 2001, ISBN 80-7080-417-3
- [22] Víden I., *Chemie ovzduší*, VŠCHT v Praze, 2005, ISBN 80-7080-571-4
- [23] Ibler Z., *Technický průvodce 1 – energetika*, v Praze, 2002, ISBN 80-7300-026-1
- [24] Kurfürst J., *Kompendium ochrany kvality ovzduší*, v Chrudimi, 2008, ISBN 978-80-86832-38-8