



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

VZNIK A SNIŽOVÁNÍ EMISÍ NOX

NOX PRODUCTION AND ELIMINATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MICHAL BOŠKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR CHLÁPEK

BRNO 2008

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2007/08

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Boška Michal

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

obor: **Energetická a procesní zařízení (2302R005)**

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

Vznik a snižování emisí NO_x

v anglickém jazyce:

NO_x production and elimination

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

popis mechanismů vzniku a metod odstraňování oxidů dusíku,
současné legislativní limity (ČR, EU) a výhledy do budoucna.

Cíle bakalářské práce:

Citace legislativních zařízení upravující problematiku emisí NO_x
Popis mechanismů vzniku oxidů dusíku při spalovacích procesech
Popis nejpoužívanějších metod odstraňování oxidů dusíku
Výhledy do budoucna

Seznam odborné literatury:

- Nařízení vlády č. 352 ze dne 3. července 2002, kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší
Skála, Z.: Emise NOx u spalovacích procesů a možnosti jejich snižování
Rybín, M.: Vznik kysličníku dusíku při spalování paliv

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Petr Chlápek

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2007/08.

V Brně, dne 3.12.2007

L.S.



doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Anotace:

Práce se zabývá vznikem a eliminací emisí NO_x, jejich vlivem na živou i neživou přírodu a charakteristikou jednotlivých oxidů dusíku. Hlavní částí práce je teoretický rozbor mechanismů vzniku emisí NO_x při spalovacích procesech a popsání nejpoužívanějších metod pro jeho snižování. Součástí práce je i citace legislativních nařízení upravujících problematiku NO_x v České Republice.

Annotation:

Thesis is deal with production and elimination emission of nitrogen oxides and their influence for animated and inactive part of nature. Further is deal with characteristic of nitrogen oxides. Main part of thesis is theoretic analysis of creation mechanisms in combustion suits and description most widely used method of elimination nitrogen oxides. Part of thesis is deal with citation of statute conditioning problems of nitrogen oxides in Czech Republic.

Klíčová slova:

emise, oxidy dusíku, oxid dusný, oxid dusičitý, tvorba emisí, snižování emisí, metody snižování, legislativa, vlastnosti oxidů dusíku, tvorba oxidu dusíku, snižování oxidů dusíku, spalování, NO, NO₂, NO_x

Key words:

emission, nitrogen oxides, monoxide nitrogen, tetroxide nitrogen, production of emission, elimination of emission, legislation, characteristics of nitrogen oxides, production of nitrogen oxides, elimination of nitrogen oxides, combustion, NO, NO₂, NO_x

BOŠKA, M. *Vznik a snižování emisí NO_x*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Chlápek.

Tímto prohlašuji, že předkládanou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně za pomoci uvedené literatury a konzultací vedoucího bakalářské práce.

V Brně dne

.....
Michal Boška

Tímto bych chtěl poděkovat garantovi práce Ing. Petru Chlápkovi za odborné rady a věcné komentáře k mé práci. Dále bych chtěl poděkovat členům rodiny, především mé sestře za provedenou korekturu práce.

OBSAH

1	ÚVOD	- 10 -
2	ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ	- 11 -
2.1	ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ	- 11 -
3	LEGISLATIVNÍ ZAŘÍZENÍ UPRAVUJÍCÍ PROBLEMATIKU EMISÍ NO _x V ČR.....	- 12 -
3.1	ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ OVZDUŠÍ	- 12 -
3.1.1	Stacionární zdroje znečišťující ovzduší.....	- 12 -
3.1.2	Mobilní zdroje znečišťující ovzduší.....	- 13 -
3.2	EMISNÍ LIMITY PRO OXIDY DUSÍKU.....	- 13 -
3.2.1	Emisní limity pro zvláště velké spalovací zdroje	- 14 -
3.2.2	Emisní limity pro velké a střední spalovací zdroje	- 15 -
3.2.3	Emisní limity pro malé zdroje.....	- 18 -
3.3	ZJIŠŤOVÁNÍ ZNEČIŠTĚNÍ LÁTEK	- 18 -
4	OXIDY DUSÍKU	- 19 -
4.1	VLASTNOSTI OXIDU DUSÍKU	- 19 -
4.2	Vliv oxidů dusíku na životní prostředí a člověka	- 20 -
5	TVORBA NO _x PŘI SPALOVÁNÍ.....	- 21 -
5.1	MECHANISMY VZNIKU NO _x	- 21 -
5.1.1	Palivový NO.....	- 21 -
5.1.2	Termický NO	- 22 -
5.1.3	Promptní NO.....	- 23 -
5.1.4	Tvorba NO ₂	- 24 -
5.2	Hlavní faktory ovlivňující tvorbu NO _x	- 24 -
5.2.1	Vliv spalovací teploty	- 25 -
5.2.2	Vliv reakční doby.....	- 25 -
5.2.3	Vliv poměru vzduchu a paliva	- 25 -
5.2.4	Vliv složení paliva	- 25 -
5.2.5	Vliv konstrukce zařízení	- 26 -
5.3	VÝPOČET PRODUKCE NO _x	- 26 -
6	ZPŮSOBY SNIŽOVÁNÍ EMISÍ NO _x	- 27 -
6.1	PRIMÁRNÍ OPATŘENÍ.....	- 27 -
6.1.1	První generace.....	- 27 -
6.1.2	Druhá generace	- 29 -
6.1.3	Třetí generace.....	- 29 -
6.1.4	Provozní požadavky na primární opatření.....	- 29 -
6.2	SEKUNDÁRNÍ OPATŘENÍ	- 30 -
6.2.1	Selektivní redukce.....	- 31 -
6.2.2	Simultánní metody	- 34 -
7	ODSTRAŇOVÁNÍ EMISÍ NO _x V BUDOUCNU	- 35 -
8	ZÁVĚR.....	- 36 -
9	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	- 38 -
10	SEZNAM ZDROJŮ Z INTERNETU	- 39 -

1 Úvod

Růst naší civilizace je přímo závislý na neustálém přísunu energie. Veškerý hospodářský a ekonomický rozkvět by jinak nebyl možný. Se stále větším rozvojem je však spjata i vzrůstající spotřeba. Tu lze v současné době pokrýt pouze otvíráním nových ložisek fosilních paliv a stavbou nových elektráren. Veškerá tato činnost má však vážné až nevratné následky na životní prostředí.

Devadesát procent výroby energie je vyráběno pomocí procesu spalování. Zbylá procenta jsou zastoupena v podobě alternativních zdrojů jako atomová, sluneční, větrná, geotermální energie apod. Jsou to takzvané čisté zdroje energie s minimálním vlivem na životní prostředí. Jejich produkce však není schopná pokrýt naši vzrůstající spotřebu energie. To je důvodem stále velkého zastoupení spalování při výrobě energií, které má oproti alternativním zdrojům značný vliv na životní prostředí. Především jde o spalování tuhých, plyných a kapalných paliv.

Spalování je spojeno s volným vypouštěním škodlivých látek do ovzduší. Jedná se především o emise látek SO_x, NO_x, CO_x a tuhých znečišťujících látek. Neregulované vypouštění těchto škodlivých látek do ovzduší má velký vliv na kvalitu životního prostředí. Poslední dobou je potvrzován přímý vliv vypouštění těchto látek na globální oteplování. To přímo ovlivňuje náš život a životní prostředí. Z toho důvodu se po celém světě začínají zavádět opatření, která se snaží regulovat vypouštění škodlivých látek do ovzduší.

Vzhledem k tomu, že naše civilizace je ovládána ekonomickou lobby a honem za zisky, zavádění těchto opatření je podmíněno ekonomickou stránkou věci, což zpomaluje plošné rozšíření regulačních opatření. Na produkci škodlivých látek vypouštěných do ovzduší mají velký vliv nejen rozvinuté státy jako Spojené státy americké, ale i takzvané rozvojové státy jako Indie a Čína. Dle nejaktuálnějších údajů se v roce 2008 stala největším znečišťovatelem ovzduší Čína.

Předmětem této práce je seznámit veřejnost s jednou z těchto škodlivých látek, konkrétně se jedná o oxidy dusíku. Chce přiblížit metodiku vzniku a následné odstraňování vzniklých oxidů. Důvodem je neustále se zvyšující produkce těchto plynů, a to především v místech se zvýšenou hustotou zalidnění a dopravy jako jsou městské aglomerace.

2 Znečištění ovzduší

Obecně lze říci, že znečištění ovzduší je soubor chemických, fyzikálních a biologických vlivů na životní prostředí, konkrétně na atmosféru. Atmosféra je komplexní, dynamický, přírodní plyný systém, který se přímo podílí na existenci života na Zemi. Znečišťování ovzduší má za následek zmenšování vrstvy stratosférického ozónu, to může v dlouhodobém měřítku mít vliv na lidské zdraví a zbylý ekosystém.

Míra znečištění ovzduší má poslední dobou za následek stále více onemocnění dýchacích cest. Tyto důvody donutily světovou společnost k zavedení striktních opatření k ochraně životního prostředí. Byly podepsány mnohé mezinárodní smlouvy, které mají omezit vypouštění škodlivých látek do ovzduší (např. *Kjótský protokol*, ve kterém se průmyslové země zavázaly ke zmenšení produkce skleníkových plynů). [B]

Podíváme-li se na vliv znečištění způsobem, že jednotce emise přiřadíme jednotku spotřebované energie, zjistíme, že nejvyšší emise produkuje doprava, nejnižší hodnoty spalovací zařízení v domácnostech. [5]

2.1 Zdroje znečištění ovzduší

Zdroje znečištění jsou faktory, které mají za následek vypouštění škodlivých látek do ovzduší. Jsou to látky, které vznikají při spalování v domácích, průmyslových a podobných spalovacích zařízeních, tedy i ve spalovacích motorech. Takto vzniklé látky tvoří 75 % znečištění. Zbylá procenta jsou zastoupena v podobě prachu a organických sloučenin. Lze je souhrnně pojmenovat jako polutanty. Hodnoty vyjadřující jejich koncentraci se nazývají *emise* a *imise*: [B]

emise - měření se provádí přímo u zdroje znečištění (např. komín, výfuk automobilu apod.), uvádí se v mg/m_N³

imise - měření se provádí v okolí zdroje znečištění (v praxi se může jednat o těžké kovy, nebo znečišťující látky ukládající se v životním prostředí), uvádí se v mg/m_N³

Tab. 2.1 Rozdělení zdrojů znečištění ovzduší [B]

ZDROJE ZNEČIŠTĚNÍ	Podle typu vzniku	Primární	Spočívají v prostém uvolňování polutantů z určitého zdroje
		Sekundární	Spočívají v kombinaci reakcí primárních zdrojů mezi sebou nebo s jinými látkami
Podle původu	Antropogenní: - jsou to zdroje lidského původu	Antropogenní zdroje spojené se spalováním	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Tepelné elektrárny ▪ Řízené vypalování lesů ▪ Motorová vozidla ▪ Námořní doprava ▪ Spalování fosilních paliv ▪ Spalování materiálů v ohništích, krbech a spalovnách odpadů
		Jiné antropogenní zdroje	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Celková průmyslová činnost ▪ Nevhodné obdělávání půdy ▪ Výpary z nátěrů, sprejů, rozpouštědel ▪ Skládky odpadů = uvolňování metanu ▪ Vojenské zdroje = jaderné, biologické zbraně
	Přírodní: - existují i přírodní zdroje, které spočívají v samovolném uvolňování polutantů	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Prach = krajiny s nízkým zalesněním ▪ Borovice = uvolňují toxické organické látky ▪ Radioaktivní plyn radon = uvolňování ze zemské kůry ▪ Plyny vznikající při lesních požárech ▪ Sopečná aktivita 	

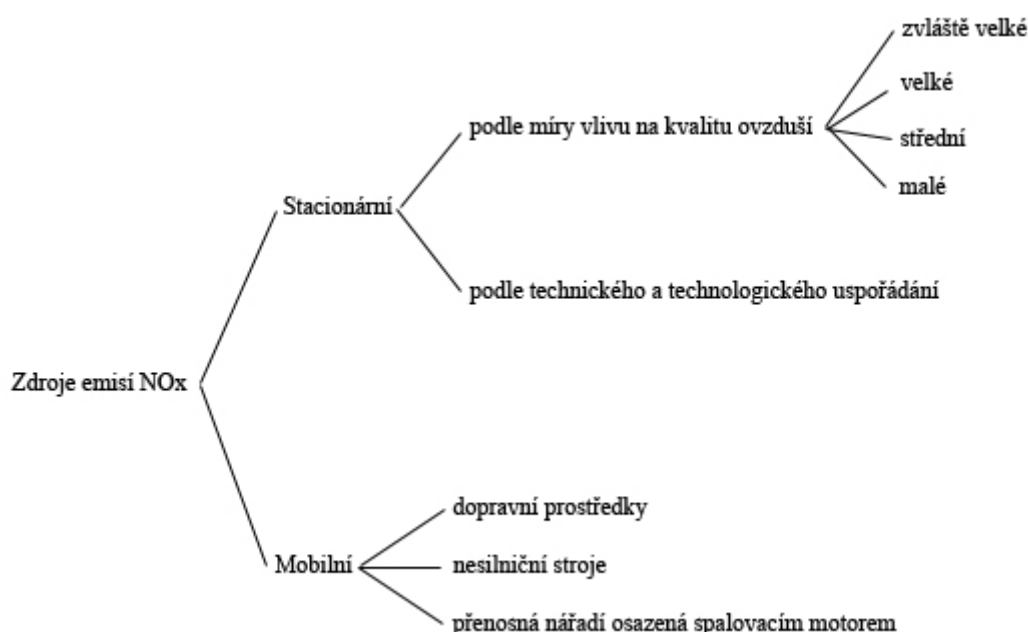
3 Legislativní zařízení upravující problematiku emisí NO_x v ČR

Emise dusíku je jedna ze složek, které mají značný vliv na znečišťování ovzduší. Z tohoto důvodu existuje snaha o snižování tohoto typu emise. V ČR jsou emisní limity dány zákonem o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb. Tento zákon nařizuje emisní limity pro všechny druhy emisí jako tuhé znečišťující látky, oxidu siřičitého, oxidu uhelnatého a oxidy dusíku. Předmětem této práce jsou pouze emise NO_x, a proto budou ze zákona o ochraně ovzduší vybrány pouze texty týkající se emisí NO_x.

Zmíněný zákon rozděluje zdroje emisí a určuje limity emisí a současně upravuje povolené množství vypouštěných znečišťujících látek do ovzduší. Zákon dále upravuje způsob a frekvenci měření emisí.

3.1 Zdroje znečišťující ovzduší

Dle zákona o ochraně ovzduší se dělí zdroje znečišťující ovzduší do následujících skupin:



Obrázek 3.1 Rozdělení zdrojů znečištění

3.1.1 Stacionární zdroje znečišťující ovzduší

Jsou zařízení spalovacího nebo jiného technologického procesu, které má nebo může mít vliv na znečišťování ovzduší. [2]

Rozdělení stacionárních zdrojů:

Stacionární zdroje znečišťujících zařízení rozděluje zákon o ochraně ovzduší č.86/2002 Sb.

1) *podle míry svého vlivu na kvalitu ovzduší:*

- a) **zvláště velké** - zdroje znečišťování o jmenovitém příkonu 50 MW včetně a vyšším (bez přihlednutí k tepelnému výkonu)
- b) **velké** - zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu vyšším než 5 MW do 50 MW

- c) **střední** - zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu vyšším 0,2 MW do 5 MW včetně
 - d) **malé** - zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu nižším než 0,2 MW
- 2) *podle technického a technologického uspořádání:*
- 1) zařízení spalovacích technologických procesů, ve kterých se oxidují paliva za účelem využití uvolněného tepla
 - 2) spalovny odpadů a zařízení pro spoluspalování odpadu
 - 3) ostatní stacionární zdroje

3.1.2 Mobilní zdroje znečišťující ovzduší

Těmito zdroji jsou myšleny zdroje samohybné a další pohyblivé, případně přenosné zařízení osazená spalovacím motorem, který slouží k samotnému pohybu nebo jako zabudovaná technologická součást. [2]

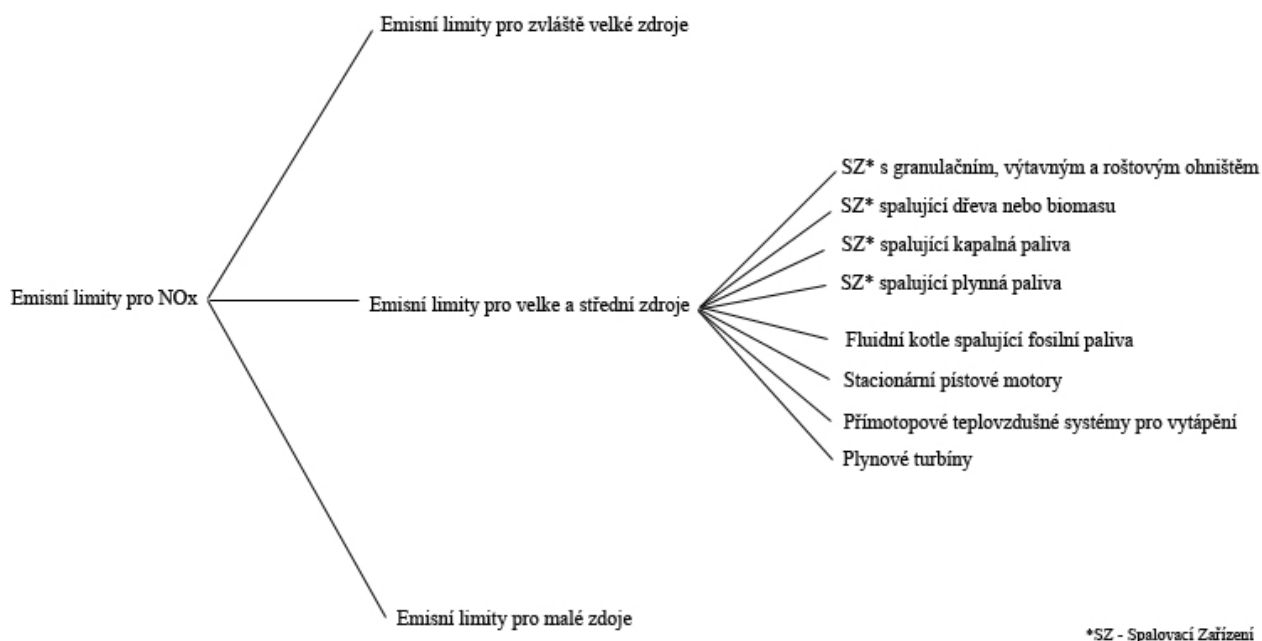
Rozdělení mobilních zdrojů:

Mobilní zdroje znečišťujících zařízení rozděluje zákon o ochraně ovzduší č.86/2002 Sb.

- 1) dopravní prostředky (silniční vozidla, drážní vozidla a stroje, letadla a plavidla)
- 2) nesilniční mobilní stroje (kompresory, přemístitelné stavební stroje a zařízení, zemědělské a lesnické stroje, zařízení na údržbu silnic a obdobná zařízení)
- 3) přenosná nářadí osazená spalovacím motorem (např. motorové sekačky a pily, sbíječky a obdobná zařízení)

3.2 Emisní limity pro oxidy dusíku

Emisní limity pro stacionární zdroje jsou dány nařízením vlády č. 352 ze dne 3. července 2002. Emisní limity jsou dle tohoto nařízení rozdělena do skupin (obr. 3.2).



Obrázek 3.2 Rozdělení emisních limitů pro NO_x

3.2.1 Emisní limity pro zvláště velké spalovací zdroje

Zvláště velké spalovací zdroje jsou zdroje o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW včetně a vyšším.

1. Hodnoty emisních limitů stávajících zdrojů

Hodnoty emisních limitů znamenají koncentraci NO_x v suchém plynu za normálních stavových podmínek (101,32 kPa, 0° C).

A. Hodnoty emisních limitů pro jednotlivá zařízení stávajících zdrojů pro NO_x (v přepočtu na NO₂) při spalování tuhých paliv (obsah kyslíku 6 %), kapalných a plyných paliv (obsah kyslíku 3 %). Hodnoty jsou vyjádřeny v mg/m_N³. [1]

Tab. 3.1 Emisní limity pro spalování tuhých, kapalných a plyných paliv [1]

Fluidní topeniště	400
Výtavné topeniště	1100
Ostatní topeniště na tuhá paliva	650
Kapalná paliva	450
Plynná paliva	200/300*

* pro spalování propanu nebo butanu a jejich směsí

Poznámka:

Stávajícími zařízeními zdrojů jsou myšleny zdroje, ke kterým bylo vydáno stavební povolení před 1. červencem 1987.

B. Hodnoty emisních limitů pro NO_x (v přepočtu na NO₂) při spalování tuhých paliv (obsah kyslíku 6 %), kapalných a plyných paliv (obsah kyslíku 3 %) v nových zdrojích. Hodnoty jsou vyjádřené v mg/m_N³. [1]

Tab. 3.2 Emisní limity pro spalování tuhých, kapalných a plyných paliv [1]

Druh paliva	Emisní limity
Tuhá	
50 až 500 MW	600
>500 MW	500
Od 1.ledna 2016	
50 až 500 MW	600
>500 MW ⁽²⁾	200
Kapalná	
50 až 500 MW	450
>500 MW	400
Plynná	
50 až 500 MW	300
>500 MW	200

Poznámka:

Novými zařízeními jsou myšleny zařízení, ke kterým bylo vydáno stavební povolení po 1.červenci 1987.

C. Hodnoty emisních limitů pro NO_x (v přepočtu na NO₂) pro budoucí nové zdroje spalující tuhá paliva (obsah kyslíku 6 %). Hodnoty vyjádřené v mg/m_N³. [1]

Tab. 3.3 Emisní limity pro spalování tuhých paliv pro budoucí nové zdroje [1]

Druh paliva	50 – 100 MW	100 – 300 MW	> 300 MW
Biomasa	400	300	200
Obecně	400	200	200

Poznámka:

Hodnoty se vztahují k celkovému tepelnému příkonu.

D. Hodnoty emisních limitů pro NO_x (v přepočtu na NO₂) pro zdroje spalující kapalná paliva – vyjma plynových turbín – které platí pro budoucí nová paliva. Hodnoty vyjádřené v mg/m_N³ (obsah kyslíku 3 %).[1]

Tab. 3.4 Emisní limity pro spalování kapalných paliv pro budoucí nové zdroje [1]

Druh paliva	50 – 100 MW	100 – 300 MW	> 300 MW
Kapalná paliva	400	200	200

Poznámka:

Hodnoty se vztahují k celkovému tepelnému příkonu.

E. Hodnoty emisních limitů pro NO_x (v přepočtu na NO₂) pro zdroje spalující plyná paliva – vyjma plynových turbín – které platí pro budoucí nová paliva. Hodnoty vyjádřené v mg/m_N³ (obsah kyslíku 3 %).[1]

Tab. 3.5 Emisní limity pro spalování plyných paliv pro budoucí nové zdroje [1]

Druh plyného paliva	50 – 300 MW	> 300 MW
Zemní plyn	150	100
Jiné plyny	200	200

Poznámka:

Hodnoty se vztahují k celkovému tepelnému příkonu.

F. Hodnoty emisních limitů pro jednotku s jedinou plynovou turbínou pro NO_x (v přepočtu na NO₂), které platí pro budoucí nové zdroje, které spalují palivo vyjádřené v mg/m³ (obsah kyslíku 15 %). Uvedené hodnoty jsou platné pro provozní stavy, při kterých je překročeno 70 % instalovaného tepelného příkonu: [1]

Tab. 3.6 Emisní limity pro jednotku s jednou plynovou turbínou [1]

Palivo	> 50 MW
Zemní plyn	50
Kapalná paliva	120
Plynná paliva (jiná než zemní plyn)	120

3.2.2 Emisní limity pro velké a střední spalovací zdroje

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

Jmenovité tepelné výkony se u těchto zdrojů mohou počítat, jsou-li u téhož provozovatele a jsou umístěny ve stejné místnosti, stavbě nebo provozním celku, dále musí všechna zařízení spalovat stejný druh paliva a vypouštět spaliny společným komínem. [1]

Hodnoty emisních limitů znamenají koncentraci NO_x v suchém plynu za normálních podmínek (101,32 kPa, 0° C).

1. Rozdělení spalovacích zařízení

Tab. 3.7 Rozdělení spalovacích zařízení [1]

Spalovací zařízení	Jmenovitý tepelný výkon MW	Emisní limit [mg/m _N ³]	Referenční obsah kyslíku % O ₂
s granulačním, výtavným a roštovým ohništěm	0,2 nebo větší	650 1100 ¹⁾	6
spalující dřevo nebo biomasu	0,2 nebo větší, ale jmen. tepelný příkon menší než 50 MW	650	11
spalující kapalná paliva	0,2 nebo větší až do 5 včetně	500	3
	> 5, ale jmen. tepelný příkon menší než 50 MW	450	
spalující plyná paliva	0,2 nebo větší, ale jmen. tepelný příkon menší než 50 MW	200 300 ²⁾	3
Fluidní kotle spalující fosilní paliva	≥5, ale jmen. tepelný příkon je menší než 50 MW	400 ³⁾	6

Poznámka:

1) Hodnota pro výtavná ohniště

2) Hodnota platí v případě spalování propanu, butanu nebo jejich směsí

3) emisní hodnoty fluidních kotlů se jmenovitým tepelným výkonem nižším než 5 MW jsou stejné jako emisní hodnoty klasických kotlů v závislosti na druhu paliva

a. Stacionární pístové spalovací motory

Dle vládního nařízení č. 352 ze dne 3. července 2002, jsou emisní limity pro stacionární pístové motory rozděleny následovně:

- I. Emisní limity pro stávající stacionární pístové spalovací motory
- II. Emisní limity pro nové stacionární pístové spalovací motory
- III. Jiné

I. Emisní limity pro stávající stacionární pístové spalovací motory

Tab. 3.8 Emisní limity pro stávající pístové spalovací motory [1]

Jmenovitý tepelný výkon (MW)	Emisní limit [mg/m _N ³]	Referenční obsah kyslíku % O ₂
	Oxidy dusíku jako NO ₂	
≥0,2 a menší než 50 MW	2000 ¹⁾	5 ⁴⁾
	4000 ²⁾	
	500 ³⁾	

Poznámky:

1) pro vznětové motory s tepelným příkonem vyšším než 5 MW

2) pro vznětové motory s tepelným příkonem do 5 MW včetně

3) pro zážehové motory

4) emisní limity pro oxidy dusíku platí pro suchý plyn

II. Emisní limity pro nové stacionární pístové spalovací motory

Tab. 3.9 Emisní limity pro nové stacionární pístové spalovací motory [1]

Kapacita, technický typ, specifikace paliva	Emisní limit [mg/m _N ³]
zážehové (Ottovy) motory, 4taktní, nad 1 MW jmenovitého tepelného příkonu - motory spalující chudou směs - ostatní motory	250 500
vznětové (Dieselovy) motory palivo: zemní plyn (motory se vstříkovacím zapalováním) palivo: těžký topný olej palivo: dieselový nebo plynový olej	500 600 500

Poznámky:

Tyto emisní limity platí pro motory, které jsou požívány více jak 500 h/r. Vztažný obsah kyslíku v palivu je 5 %.
Tyto emisní limity nabyly platnost od 1.ledna 2008

III.

Stacionární pístové spalovací motory, které jsou výhradně používány jako náhradní zdroj elektrické energie v rozsahu do 300 h/r, se zařazují do kategorie malých zdrojů. Provozovatel těchto zdrojů je povinen plnit emisní limity uvedené v odstavci A. a B. [1]

b. Přímotopné teplovzdušné systémy pro vytápění

Jsou to systémy, v jejichž zařízení dochází k přímému styku plamene (míchání horkých spalin s ohříváním vzduchem), jehož část současně slouží jako zdroj kyslíku pro spálení paliva.

Spalovat se smějí pouze paliva dodávána z veřejných distribučních sítí, propan, butan nebo jejich směsi, bezolovnatá kapalná paliva s obsahem síry < 0,05 % hm. Spalování musí probíhat v takových technických podmínkách, které uvádí výrobce zařízení. [1]

Tab. 3.10 Emisní limity pro přímotopové teplovzdušné systémy pro vytápění [1]

Jmenovitý tepelný výkon (MW)	Emisní limit [mg/m _N ³]	Referenční obsah kyslíku % O ₂
	Oxidy dusíku jako NO ₂	
≥0,2	1)	17

Poznámky:

1) číselné hodnoty jsou shodné s číselnými hodnotami pro kotle podle spalovaného paliva

c. Plynové turbíny

Uvedené emisní limity platí pro plynové turbíny, které jsou v provozu méně než 150 h/r. [1]

Tab. 3.11 Emisní limity pro plynové trubíny [1]

Objemový tok spalin (m ³ /h)	Emisní limit [mg/m _N ³]	Referenční obsah kyslíku % O ₂
	Oxidy dusíku jako NO ₂	
<60 000	350	15
≥60 000	300	

3.2.3 Emisní limity pro malé zdroje

Malé zdroje znečišťujících látek jsou zdroje o jmenovitém tepelném výkonu nižším než 0,2 MW.

U malých zdrojů se provádí jednorázové měření účinnosti spalování, měřením množství vypouštěných látek a kontrola stavu spalinových cest postupem, který udává vládní nařízení č. 352 ze dne 3. července 2002. [1]

3.3 Zjišťování znečišťujících látek

Zjišťování znečišťujících látek se provádí dle zákona o ovzduší č.86/2002, přesněji je uvedeno v nařízení č. 352 z 3. července 2002. Nařízení obsahuje podrobný návod pro provozovatele zdrojů znečištění. Udává způsoby měření emisí, frekvenci s jakou se musí jednotlivá měření provádět. Dále je zde uvedeno, v jakých případech je potřeba měření provádět.

Pro všechny skupiny zdrojů emisí jsou pojmenovány speciální podmínky měření. [1-2]

4 Oxidy dusíku

Oxidy dusíku vznikají oxidací dusíku v palivech vzdušným kyslíkem při teplotě přes 600°C. Při vyšších teplotách nad 1300°C se tvoří oxidy dusíku přímo ze vzduchu. Nejdříve vzniká oxid dusnatý NO, který následně oxiduje vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý NO₂. Jako účinné oxidační činidlo slouží při této reakci ozón, naopak krátkovlnné ultrafialové záření štěpí molekuly NO₂ na oxid dusnatý a kyslík podle vzorce uvedeného v [5]:



Obecně lze říci, že oxidy dusíku vznikají z dusíku obsaženého v palivu při spalování a za působení vysokých teplot a tlaků přímo ze součástí vzduchu. [5]

4.1 Vlastnosti oxidu dusíku

Rozeznáváme několik druhů oxidů dusíku, podle molekulové hmotnosti je lze seřadit: NO, N₂O, NO₂, N₂O₃, N₂O₄ a N₂O₅. Z uvedených oxidů dusíku se nejběžněji v ovzduší vyskytují NO a NO₂, je to dáno jejich poměrnou atmosférickou stabilitou a způsobem tvorby. Obecně se tyto složky označují jako NO_x. Oba vznikají při spalování. Prvotně vzniká NO (90 % - 95 %), v atmosféře (popř. ve spalinových cestách s nízkou teplotou spalin) se následně pomalu přeměňuje na NO₂. [4]

Tab. 4.1 Vlastnosti jednotlivých dusíku [A,4]

Oxid dusíku	Název	Charakteristika	Toxický	R-věty	S-věty
NO	Oxid dusnatý	za normálních podmínek bezbarvý, nepáchnoucí plyn, za přítomnosti vlhkosti leptající	ano, nebezpečí vnitřního udušení	R8, R23, R24, R25, R34, R44	S9, S17, S23, S26, S28, S36/37/39, S45
N ₂ O	Oxid dusný	za laboratorních podmínek bezbarvý, nehořlavý, znám jako rajský plyn	pouze při dlouhodobém vdechování hrozí zástava srdce	R8	S9, S17, S38
NO ₂	Oxid dusičitý	V plynném stavu je to červenohnědý, agresivní, jedovatý plyn, v kapalném stavu je to žlutohnědá látka, která tuhne na bezbarvé krystaly	má za následek kyselé deště	R26, R34	S1/2, S9, S26, S28, S36/37/39, S45
N ₂ O ₃	Oxid dusitý	stabilní pouze v kapalném a pevném stavu, plynném stavu je namodralý, v kapalném tmavě modrý	ano	R26, R34	S1/2, S9, S26, S28, S36/37/39, S45
N ₂ O ₄	Oxid dusičitý	dimer NO ₂ , získává se stlačením a ochlazením, nevyskytuje se v ovzduší	stejně nebezpečný jako NO ₂	R26, R34	S1/2, S9, S26, S28, S36/37/39, S45
N ₂ O ₅	Oxid dusičný	bezbarvá krystalická látka, při teplotě 30°C sublimuje		Nenalezeno	

Poznámka:

R-věty: slouží pro klasifikaci látek, označují rizikovost látky

S-věty: slouží pro klasifikaci látek, označují způsob ochrany proti rizikovým látkám

4.2 Vliv oxidů dusíku na životní prostředí a člověka

Dusík jako chemický prvek je biogenní, tzn., že má v malé míře vliv na růst rostlin, běžně se používá jako součást průmyslových hnojiv do půdy. V podobě oxidů dusíku, hlavně NO a NO₂, má naopak negativní vliv. NO₂ spolu s SO_x se významně podílí na tvorbě kyselých dešťů, které mají vliv na rostlinstvo, stavby a na okyselení vodních ploch. Kyselé deště vznikají při postupném přechodu oxidů dusíku na kyselinu dusičnou. Obsah dusíku, který se do půdy dostane přímo z atmosféry, je v dnešní době výraznější než dusík dodávaný do půdy v podobě průmyslových hnojiv. Dusičnaté ionty, které jsou následně obsaženy v půdě a ve vodě už díky svým zvýšeným koncentracím nemají příznivý vliv na růst rostlin, na vodních plochách může docházet k nadměrnému úhynu ryb.

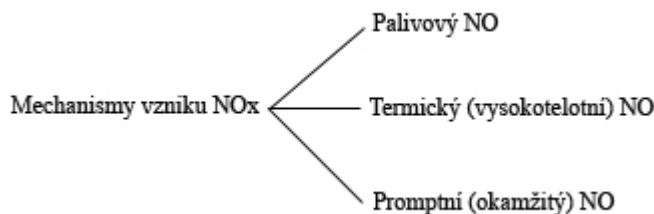
Oxidy dusíku nemají při nízkých koncentracích výrazný vliv na zdraví člověka. Při vyšších koncentracích nebo dlouhodobějšímu vdechování může dojít k potížím. Jedná se především o zdravotní problémy horních cest dýchacích, vznik alergií a astmatických onemocnění. V poslední době se prokazuje i vliv na vznik nádorových onemocnění. Problémy se zvýšenou koncentrací oxidů dusíku trápí především městské aglomerace, kde je hustá automobilová doprava a silná průmyslová činnost. Vliv na zdraví člověka jednotlivých oxidů je popsán v tabulce 4.1. [B-C]

5 Tvorba NO_x při spalování

NO_x obsažený ve spalinách je složen z oxidu dusnatého NO (asi 90 % z celkového množství NO_x) a oxidu dusičného NO₂ (asi 5 % z NO_x), tyto oxidy se souhrnně označují NO_x. Zbylé oxidy dusíky jsou zastoupeny jen v malé míře a často vznikají v interakci na NO a NO₂.

5.1 Mechanismy vzniku NO_x

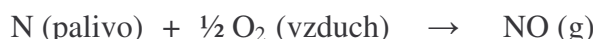
Podle dosavadních znalostí rozlišujeme tři mechanismy vzniku:



Obrázek 5.1 Mechanismy vzniku NO_x

5.1.1 Palivový NO

Vzniká z dusíku vázaného na dusíkaté sloučeniny v tuhých a některých kapalných palivech podle rovnice uvedené v [A]:



Obsah takto vázaného dusíku se pohybuje od 0,1 až 2,0 %hm., v závislosti na druhu paliva. Podíl přeměněného dusíku přecházejícího do spalin ve formě NO k celkovému obsahu dusíku se nazývá konverzní poměr ν a je vyjádřen vztahem:

$$\nu = \frac{A}{B} < 1$$

Kde:

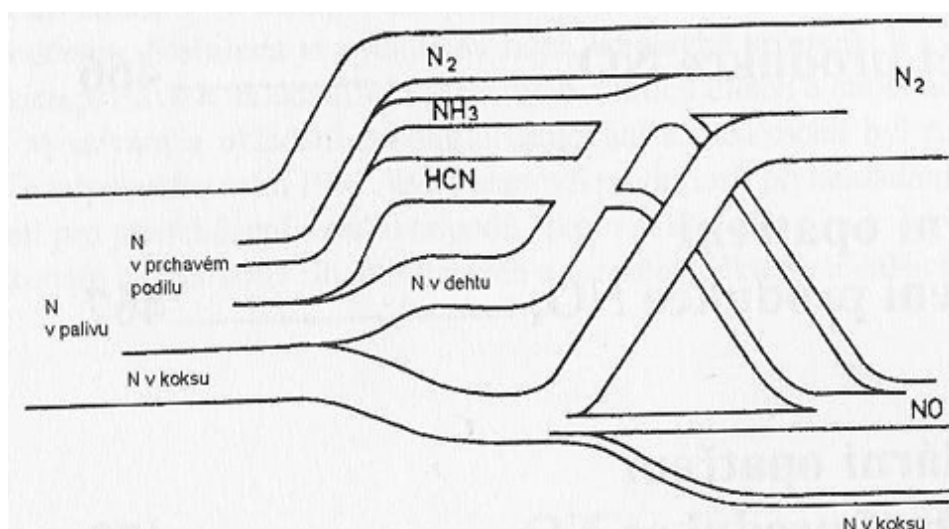
- A N v palivu přeměněný na NO
 B N v palivu organicky vázaný

Tento poměr klesá s rostoucím obsahem N v palivu. Jako příklad jsou uvedeny obvyklé obsahy N v palivech:

- Dusík v černém uhlí 0,2 – 3,5 na hořlavinu
- N v ropě 0,2 – 0,5 % (pyroly, indoly, atd.)
- N v zemním plynu bez organického N

Molekulární dusík nemá vliv na samotnou tvorbu NO. [A]

Palivový NO vzniká v oblasti plamene. Podíl emisí NO_x je u palivového dusíku 35 až 80 % z celkových emisí NO_x. Mechanismus konverze palivového dusíku na NO_x je komplikován interakcemi mezi tuhými, kapalnými a plynnými reagenty a není doposud v plné šíři objasněn. V první fázi hoření tuhých paliv se dusík uvolňuje s prchavým podílem a dále zůstává v tuhém zbytku – koksu. Při běžném spalování vzniká největší podíl NO_x: 60 až 80 %, z dusíku uvolněného z paliva prchavým podílem. Tvorba NO_x v tomto případě je ovlivněna přebytkem vzduchu, koncentrací dusíku v prchavém podílu a slabě na teplotě.[3]



Obrázek 5.2 Přeměna palivového dusíku [3]

5.1.2 Termický NO

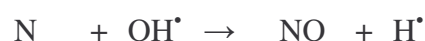
Termický (vysokoteplotní) NO vzniká za vysokých teplot oxidací dusíku obsaženého ve spalovacím vzduchu. Rychlost tvorby závisí na teplotě a reakční době při této teplotě. Ve významném množství se začíná tvořit až kolem teplot 1200°C za oxidačních podmínek. Jeho množství roste exponenciálně s rostoucí teplotou.[A]

Termický NO vzniká radikálovými reakcemi, jejichž mechanismus je závislý na typu prostředí:

a) přebytek O₂



b) přebytek paliva



Souhrnně můžeme říci, že hlavní faktory ovlivňující vznik termických NO jsou:

- koncentrace atomárního kyslíku vzniklého disociací O₂
- doba reakce při dané teplotě
- teplota vyšší než 1200°C

Tvorbu termického NO popisuje Zeldovičův mechanismus, podle [A]:

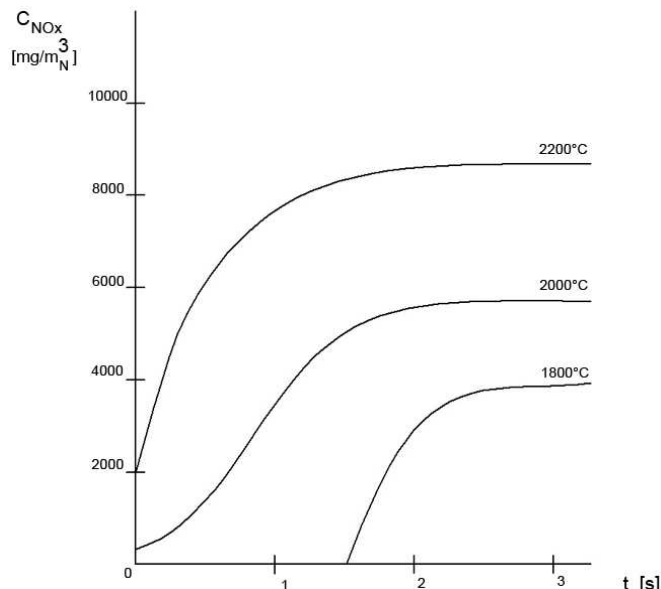
$$\text{NO} = k_1 \cdot e^{\frac{-k_2}{T}} \cdot C_{\text{N}_2} \cdot \sqrt{C_{\text{O}_2}} \cdot t \quad [\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3]$$

Kde:

k ₁ , k ₂	jsou konstanty	[1]
T	teplota	[K]
t	doba trvání reakčních podmínek	[s]
C _{N₂}	koncentrace dusíku	[%]
C _{O₂}	koncentrace kyslíku	[%]

Z výše uvedeného vztahu vyplývá, že tvorba termického NO_x je závislá na teplotě, koncentraci dusíku a kyslíku a době reakce. [A]

Obrázek 3.2 znázorňuje tvorbu termických NO v závislosti na T (teplotě) a t (době reakce). Vzrůstající část křivky svědčí o kinetické tvorbě, vodorovná část křivky o dosažení rovnováhy. Cílem postupného spalování je dostat reagující látky do oblasti nižších teplot dříve než bude dosaženo rovnováhy. [A]



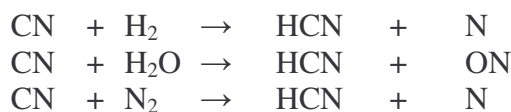
Obrázek 5.3 Tvorba termických NO [A]

Dle [A] lze omezit tvorbu termického NO:

- snížením koncentrace O₂ při nejvyšší teplotě
- snížením doby styku t v pásu nejvyšších teplot
- snížením nejvyšších teplot

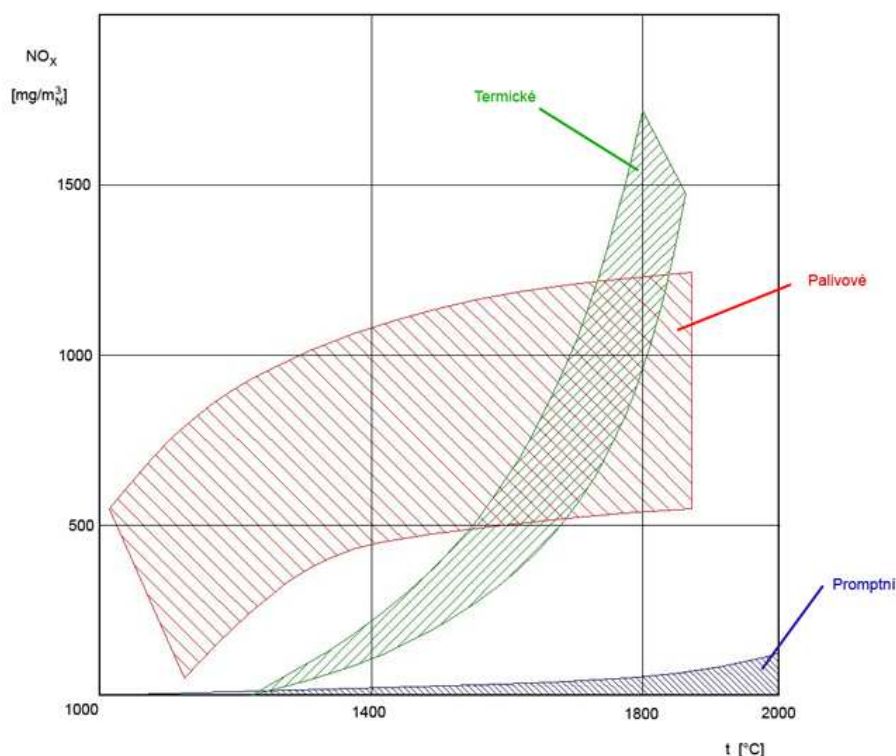
5.1.3 Promptní NO

Promptní (okamžitý) NO vzniká oxidací molekulárního dusíku na okraji plamene za účasti uhlovodíkových radikálů. Tvorba NO je závislá na přebytku vzduchu a na teplotě. Promptní NO vznikají podle mechanismu Fenimore, který probíhá podle rovnic uvedených v [A]:



V průmyslových spalovacích zařízeních je podíl takto vzniklého NO zanedbatelný. Promptní NO vzniká ve větší míře při teplotách nad 2000°C.

Obrázek 5.4 viz níže, znázorňuje závislost vzniku NO_x na teplotě. Z grafu můžeme rozlišit jednotlivé oxidy dusíku v závislosti na teplotě, při které vznikají.

Obrázek 5.4 Závislost vzniku NO_x na teplotě [3]

5.1.4 Tvorba NO₂

V porovnání s NO je poměr vypouštěných spalin NO₂ komínem nízký a obvykle činí jen několik málo procent z celkového obsahu ve spalinách. NO₂ vzniká při nižších teplotách než NO. NO₂ vzniká v důsledku prudkého ochlazení spalin.[A]

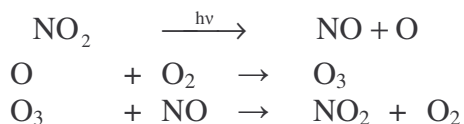
NO₂ vzniká podle následujícího mechanismu:



Dále se pak NO oxiduje v komíně a kouřovodech, pokud teplota spalin klesne pod 65 °C, a je-li k dispozici dostatečný přebytek O₂ a doba prodloužení, podle:



Po ochlazení v ovzduší se NO₂ tvoří za součinnosti slunečního světla mechanismem:



Reakce je podporována O₂, intenzitou slunečního světla, dobou styku obou reagujících fází a rovněž i některými nečistotami v ovzduší. [A]

5.2 Hlavní faktory ovlivňující tvorbu NO_x

Spalování jako takové je nestálý proces, neprobíhá kontinuálně. Díky tomu, že ho lze ovlivňovat, můžeme ovlivňovat tvorbu NO_x, která s tím přímo souvisí. Zdroj [4] uvádí pět hlavních faktorů, které mají vliv na tvorbu NO_x.

Faktory ovlivňující tvorbu NO_x:

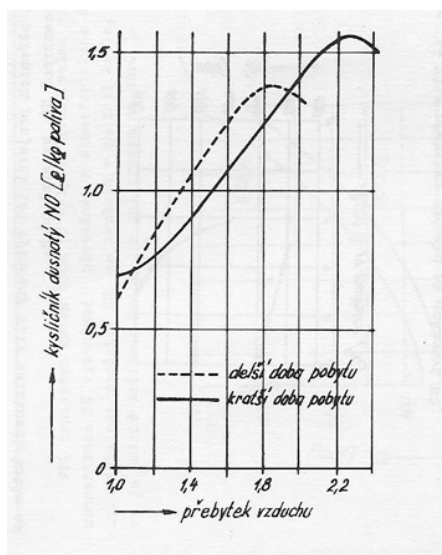
- teplota a její rozložení v plameni
- reakční doba
- poměr vzduchu a paliva
- složení paliva
- konstrukční uspořádání ohniště respektive hořáků

5.2.1 Vliv spalovací teploty

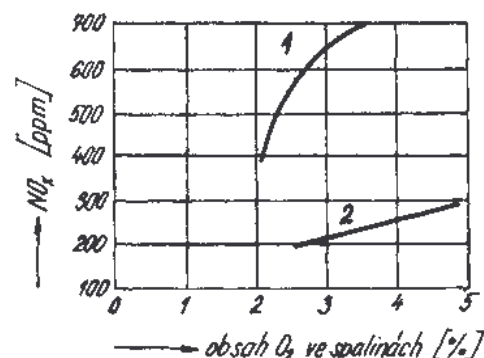
Teplota spalovacího procesu ovlivňuje tvorbu oxidů dusíku v tom smyslu, že se stoupající teplotou vzrůstá množství NO_x vzniklého oxidací dusíku atmosférického i oxidací palivového dusíku. [4]

5.2.2 Vliv reakční doby

Vliv reakční doby na tvorbu NO je úměrná době pobytu hořlavé směsi v prostoru ohniště (Obrázek 5.4). Bylo zjištěno, že obsah NO vzrůstá s delší dobou pobytu hořlavé směsi v závislosti na přebytku vzduchu.[4]



Obrázek 5.4 Vliv reakční doby v závislosti na přebytku vzduchu [4]



Obrázek 5.5 Vliv přebytku vzduchu na NO_x [4]

5.2.3 Vliv poměru vzduchu a paliva

Přebytek vzduchu v ohništi má za následek větší koncentraci NO_x ve spalínách (Obrázek 5.5). Tato závislost byla zjištěna při pokusech prováděných na práškovém ohništi a v průmyslových kotlích.[4]

5.2.4 Vliv složení paliva

V dnešní době už víme, že různé typy paliv mají rozdílný vliv na tvorbu oxidů dusíků. Největší koncentraci při spalování vykazuje uhlí, nejnižší koncentraci plyn a v dnešní době stále častěji používaná biomasa. Zdroj [4] udává poměr mezi palivy v závislosti na produkci NO_x. Jedná se o hmotnost emisí vyjádřenou na určitý tepelný výkon:

$$\text{Plyn} : \text{olej} : \text{uhlí} = 1 : 2,34 : 4,1$$

Vliv na poměr mezi palivy má samotná teplota spalování, ale i množství sdíleného tepla v ohništi sáláním. Velký vliv mají i chemické vazby v palivu. Molekuli paliva mají ve

srovnání s molekulami molekulárního dusíku menší vazebnou energií, díky tomu organické dusíkaté látky tvoří oxidy dusíku snadněji než molekulární dusík.

Bezdušíkatá paliva jako benzin a nafta mají díky *svému složení* jen malý vliv na tvorbu NO_x.

Na tvorbu NO_x může mít i vliv podíl minerálů obsažený v palivu. U minerálů lze předpokládat buď katalytický nebo inhibiční efekt, které mají za následek zrychlení nebo zpomalení reakce vzniku NO v různých fázích spalovacího procesu.[4]

5.2.5 Vliv konstrukce zařízení

Obsah NO_x ve spalinách se řídí jednak výběrem hořáků, jednak konstrukcí kotle, přičemž výběr hořáků se řídí:

- konstrukcí spalovací komory
- podle druhu paliva
- vzdušným objemem spalovací komory
- konstrukcí hořáku

Jednotlivá konstrukční opatření jsou podrobněji popsána v kapitole 6.1 *Primární opatření*

5.3 Výpočet produkce NO_x

Množství faktorů ovlivňující vznik NO_x je způsoben velkým rozptylem hodnot emisí a znesnadňuje prognózu velikosti emise NO_x pomocí teoretických vztahů. V současné době již existuje několik výpočtových metod pro určování množství vzniklého NO_x. Tyto metody jsou vesměs empirické nebo poloempirické. Považujeme je pouze za přibližné. V průběhu spalování může nastat vlivem tepelného namáhání deformace trysek hořáku, čímž se změní směšovací poměry v hořáku, to může mít za následek změnu produkce NO_x. Tyto vlivy nejsme schopni teoreticky postihnout. Z tohoto důvodu je uvedena pouze orientační metoda, které je výhodná pro svou jednoduchost. Výpočet se skládá ze dvou částí.

V první části určíme maximální množství NO₂ vzniklé v palivovém dusíku:

$$NO_{2\max} = \frac{3,3 \cdot N^r}{V_{sns}} \cdot \rho_{sn} \cdot 10^6 \quad [\text{mg}/\text{m}_N^3]$$

Dále se určí poměr,

$$\frac{NO}{NO_{2\max}} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot K \cdot (C_{O_2})^2 \cdot \sqrt[3]{T - 1025} \quad [1]$$

Díky tomuto vztahu jsme schopni odhadnout množství vzniklého NO.

Kde:

N ^r obsah dusíku v palivu ve spalovaném stavu	[kg/kg]
ρ _{sn} měrná hmotnost spalin	[kg/m _N ³]
V _{sn s} objem suchých spalin vzniklých z 1 kg paliva (při normálních podmínkách a normovaném přebytku vzduchu)	[m ³ /kg]
K 4÷6 (severočeské hnědé uhlí)	
C _{O2} obj. koncentrace O ₂ v plameni	[%]
T střední absolutní teplota plamene	[K]

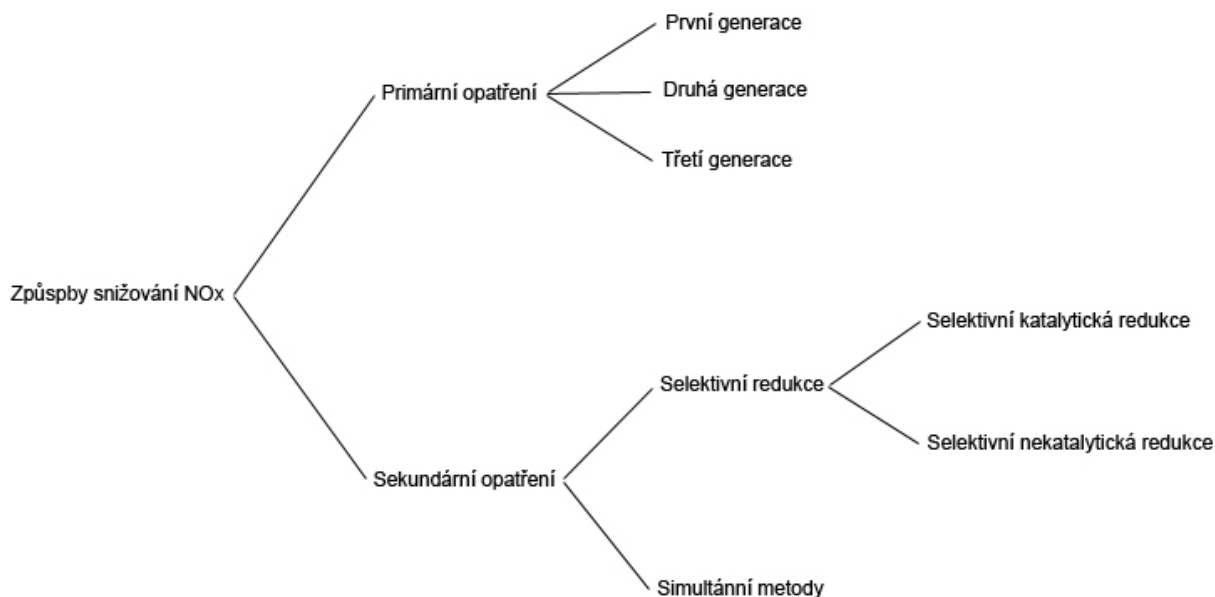
Lze určit přibližnou koncentraci C_{NO2} podle měření koncentrace O₂ v plynných spalinách před ohřívákem vzduchu podle vzorce :

$$O_2 [\%] \cdot 100 = C_{NO_2} \quad [\text{mg}/\text{m}_N^3]$$

Zde uvedený výpočet produkce emisí oxidů dusíků je uveden ve [3].

6 Způsoby snižování emisí NO_x

Způsobů odstranění oxidů dusíku existuje několik. Obecně je můžeme rozdělit na dvě velké skupiny. *Primární opatření*, které vychází z *potlačení vzniku NO_x při spalovacím procesu*. *Sekundární opatření*, které spočívá v *eliminování již vzniklých NO_x ze spalin*. Obě skupiny metod mají rozdílné účinnosti, proto se jejich užití vztahuje na legislativní požadavky a na maximální povolené emisní stropy.



Obrázek 6.1 Způsoby snižování emisí NO_x

6.1 Primární opatření

Primární opatření mají za úkol omezit vznik NO_x *během spalovacího procesu*. Přihlédneme-li k charakteru spalování a jeho následných úprav, můžeme říci, že primární opatření jsou jednoduchá. Můžeme je různě kombinovat. Jejich jednotlivými kombinacemi jsou nízkoemisní hořáky pro NO_x. Dle principů lze rozlišovat tři generace primárních opatření.

6.1.1 První generace

První generaci primárních opatření aplikujeme v celém prostoru spalovací komory:

- spalování paliva s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu;
- snížení přehřátí spalovacího vzduchu;
- částečnému odstavení hořáků z provozu;
- provoz s hořáky v odlišném režimu; zavedení recirkulace spalin

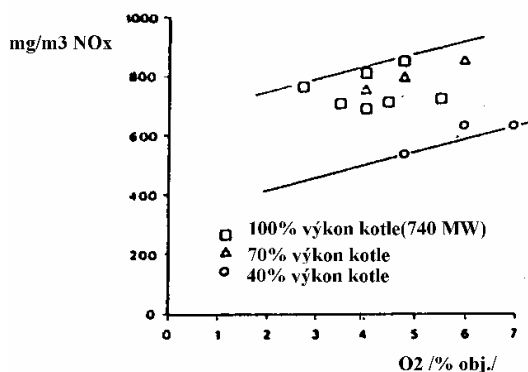
Spalování paliva s nízkým přebytkem spalovacího vzduchu

Jedná se o jednoduché opatření. Nejčastěji je využíváno pro snižování NO_x u kotlů vytopen a tepláren. Nejsou nutné zvláštní konstrukční změny v kotli, dokonce lze jeho užitím docílit zvýšení účinnosti kotle.

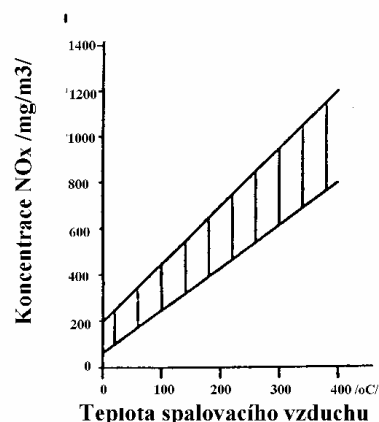
Při snižování přebytku vzduchu může dojít ke tvorbě nánosů a vzniku koroze teplotních ploch jakožto důsledek redukčního prostředí a neúplného spálení paliva. Nejlépe se toto opatření osvědčilo u kotlů na hnědé uhlí.[A]

Snížení přehřátí spalovacího vzduchu

Jedná se o opatření, které pomocí snížení spalovacího vzduchu potlačuje tvorbu termických NO díky snížení teplotního maxima v primární spalovací zóně. Toto opatření je možno použít pro nové konstrukce kotlů, nedá se používat u stávajících kotlů, protože má za následek snižování účinnosti kotle. [A]



Obrázek 6.3 Vliv přebytku spalovacího vzduchu [A]



Obrázek 6.2 Vliv nižšího přehřátí spalovacího vzduchu [A]

Nestechiometrické spalování

Jinými slovy postupné spalování. Spočívá v regulaci přívodu spalovacího vzduchu do prostoru ohniště. Potřebné množství vzduchu je rozděleno na vzduch primární, kde množství O₂ je podstecheometrické a na sekundární, v něm palivo dohořívá. Toto opatření se používá především pro omezení palivových NO, částečně omezuje i tvorbu termických NO díky snížení teplotního maxima v plameni. [A]

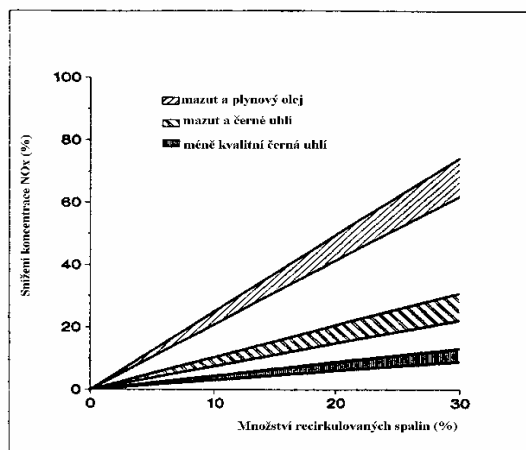
Postup nestechiometrického spalování probíhá takto:

- *nastavením hořáků* - v jedné řadě přivádíme palivo se vzduchem v podstecheometrickém poměru, v druhé s přebytkem vzduchu oproti stechiometrii
- *hořáky mimo provoz* - větším počtem hořáků se přivádí podstechiometrické množství paliva se vzduchem, ostatními pouze zbývající vzduch potřebný ke spálení
- *zaváděním vzduchu nad hořák*

Recirkulace spalin

Opatření spočívá ve znovu zavedení spalin do spalovacího vzduchu, to má za následek snížení obsahu O₂. S tím souvisí i snížení teplotního maxima plamene. V principu je účinný pouze u některých kotlů, např. výtavných a u paliv jejichž spalováním vznikají vysoké teploty (kvalitní černé uhlí, kapalná paliva a zemní plyn). Ve zbylých případech je toto opatření málo účinné.

V případě aplikace u stávajících kotlů musí být vzat v úvahu vliv zvýšeného průtoku, změny v přestupu tepla a z nich plynoucí možné dopady na kotel a ekonomizér. Množství recirkulovaných spalin by nemělo překročit 10 %. (obr. 6.4).[A]



Obrázek 6.4 Vliv cirkulace spalin [A]

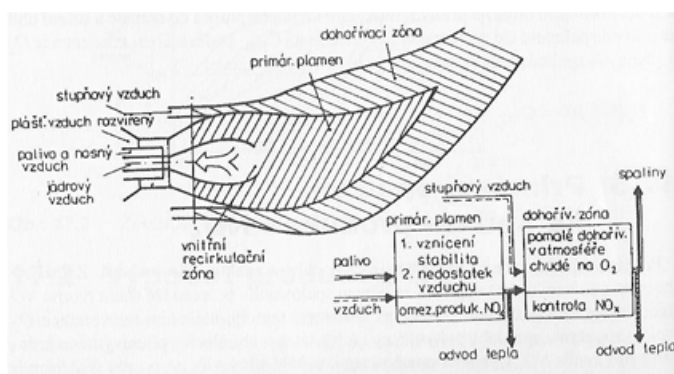
6.1.2 Druhá generace

Druhá generace opatření je kombinací dvou či více jednoduchých principů, nejčastěji spojených do nízkoemisních hořáků rozmanité konstrukce.

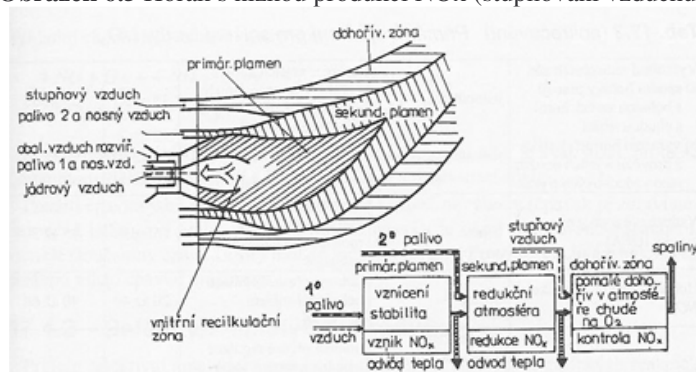
Jedná se o:

- nízkoemisní hořáky s postupným přiváděním spalovacího vzduchu;
- recirkulaci palin do hořáků;
- zaváděním části vzduchu nad hořáky

Podstatou je vytvořit v prostoru před hořáky zónu se sníženým obsahem O₂ a tím zamezit dosažení nejvyšší teploty plamene. Pojmeme „nizkoteplotní hořák“ se obvykle rozumí hořák s postupným přívodem vzduchu či paliva, může být i obojí, alespoň ve dvou stupních. Nízkoemisní hořák může vzniknout i ze stávajícího hořáku provedením konstrukčních změn. [A]



Obrázek 6.5 Hořák s nízkou produkcí NO_x (stupňování vzduchu) [3]



Obrázek 6.6 Hořák s nízkou produkcí NO_x (stupňování paliva) [3]

6.1.3 Třetí generace

Pod pojmem třetí generace jsou v [A] uvedena následující opatření:

- nízkoemisní hořáky druhé generace s postupným přiváděním paliva a vzduchu ve více stupních (v druhé generaci palivo jen s primárním vzduchem);
- redukce oxidů dusíku v kotli (Overburning, Reburning).

6.1.4 Provozní požadavky na primární opatření

Primární opatření a jejich následná aplikace při odstraňování NO jsou závislá na provozních podmínkách a druhu spalovaného paliva, které mají vliv na bezpečný provoz.

Hlavní požadavky jsou:

- stabilita plamene v hořáku;
- korozní a abrazní problémy;

- struskování a tečení popela v ohništích (zejména výtavných);
- nedopal v palivu; vzrůst koncentrace CO, resp. tvorba sazí (kapalná paliva); změny na ekonomizéru a přehříváku páry.

Tab. 6.1 Primární opatření pro snížení tvorby NO_x [3]

Metoda	Výhody	Nevýhody	Snížení tvorby NO _x o [%]	
			průměrné	maximální
Provoz se sníženým přebytkem vzduchu	Jednoduché, možné zvýšení účinnosti, použitelné u všech typů spalovacích zařízení	vzrůst emisí CO možné zanášení struskování, koroze zvětšení mechanického nedopalu, snížení stability hoření	16 až 20	25 až 30
Provoz s nižší teplotou ohřátého vzduchu	jednoduché	možné snížení účinnosti snížení stability hoření použitelné pouze u některých kotlů a paliv	5 až 20	10 až 25
Vytvoření redukčních zón a) spodní hořáky pracují s bohatou směsí, horní s chudou směsí b) vyřazení horních hořáků z provozu a jejich použití jako vzduchových trysek	jednoduché	pouze u větších kotlů s hořáky v horizontálních rovinách nebezpečí nedopalu	15 až 25	25 až 35
	jednoduché	možné pouze u některých kotlů nebezpečí nedopalu	20 až 20	30 až 40
Vzduchové trysky nad hořáky (OFA)	účinné	riziko vysokoteplotových korozi, struskování možnost snížení účinnost nákladné	15 až 35	35 až 50
Hořáky s nízkou produkcí NO _x	účinné	nutnost přesné regulace nebezpečí snížení účinnosti	20 až 40	40 až 60
Stupňování přívodu paliva	účinné, žádný negativní vliv na spalovací zařízení efektivní v širokém rozsahu výkonů	nutnost přesné regulace nákladné, možné jen u kotlů větších výkonů	20 až 35	35 až 50
Recirkulace spalin	účinné, zejména u zemního plynu	nákladné, snížení stability hoření, změna sdílení tepla v kotli	15 až 30	uhlí 20 olej 45 zemní plyn 70

6.2 Sekundární opatření

Sekundární opatření spočívají v odstraňování již vzniklého NO_x ze spalin. Sekundární opatření jsou především rozšířena v zemích, ve kterých se spalují paliva s vysokou výhřevností. Jejich používání je zde zaváděno ze dvou důvodů: při spalování těchto paliv se dosahuje vyšších teplot a zákonné emisní limity jsou přísnější.

U nás je v největší míře používáno méně kvalitní severočeské hnědé uhlí, které je již samotnou technologií přípravy a spalováním příznivější ke vzniku NO_x. Díky tomu je v ČR možné dosáhnout zákonné emisní limity jen díky primárním opatřením. Sekundární opatření jsou v ČR méně významná. [A-3]

Rozlišujeme tyto sekundární opatření

- Selektivní redukce
 - Katalytická redukce
 - Nekatalytická redukce
- Simultánní metody

6.2.1 Selektivní redukce

Jsou to reakce, které probíhají mezi amoniakem a oxidy dusíku při zvýšených teplotách. Rozlišujeme dvě metody selektivní redukce:

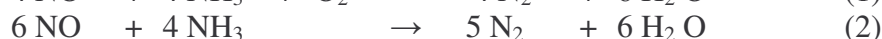
- **Selektivní nekatalytická redukce** (SNKR) reakce probíhá za vysokých teplot (900 až 1050°C) bez účasti katalyzátorů
- **Selektivní katalytická redukce** (SKR) reakce probíhá při nižších teplotách (80 až 420°C) s účastí katalyzátorů

A. Selektivní katalytická redukce

Do reakce jsou zapojeny katalyzátory, což jsou látky, které s redukovanými látkami tvoří velmi nestabilní komplex. Ten se následně rozpadá na požadované produkty a katalyzátor. Aktivační energie je při těchto reakcích z pravidla nižší. Díky tomu je možno metodu používat za mírnějších podmínek, např. při nižších teplotách, oproti nekatalytické selektivní redukci. Jako reakční činidlo katalyzátoru se používá amoniak. [A,3]

1. Chemismus procesu¹

SKR probíhá podle různých dějů, které se dají zapsat následujícími rovnicemi:



Z uvedených rovnic je nejdůležitější rovnice (1).

Dále můžeme uplatnit reakce:

- oxidace NH₃, na NO a NO₂, respektive N₂O,
- oxidace SO₂ na SO₃,
- tvorba NH₄HSO₄ a (NH₄)₂SO₄,
- tvorba NH₄Cl.

2. Mechanismus reakce²

Metoda SKR se dá provádět na katalyzátorech:

- na bázi kovových aktivních složek
- na bázi zeolitů
- jako katalyzátor jsou použity aktivní uhlíkové materiály

Použití více druhů katalyzátorů je podmíněno velkým rozsahem teplot, při kterých může SKR probíhat. Mechanismus reakcí je při použití aktivních uhlíkových materiálu rozdílný od zbylých dvou.

Reakce na katalyzátorech na bázi zeolitů a kovových aktivních složek probíhá Eley - Ridealovým mechanismem. Ten spočívá v difúzi NO k adsorbovanému NH₃.

Reakci lze rozčlenit do pěti pochodů:

- 1) adsorpce NH₃ na povrchu katalyzátoru,
- 2) difúze k adsorbovanému NH₃,
- 3) reakce NH₃ s NO na povrchu katalyzátoru,

¹ Pro kapitolu byl použit zdroj [A]

² Pro kapitolu byl použit zdroj [A]

- 4) oxidace hydroxidů,
- 5) regenerace aktivních míst na katalyzátoru.

Reakce na aktivních uhlíkových materiálech probíhá podle Langmuir – Hiselwoodova mechanismu, spočívajícího na společné adsorpci NH₃ a NO.

Účinnost SKR závisí na těchto faktorech:

- na vlastnostech katalyzátoru, zejména aktivní ploše
- na objemové rychlosti spalin
- na teplotě spalin
- na stechiometrii
- na koncentraci O₂
- na rozdílu koncentrací NO_x před a za katalyzátorem

Pro denitrifikaci je klíčový parametr objemová rychlost V_o . Je to doba, po kterou spaliny setrvávají na katalyzátoru. Při výpočtu V_o se bere na zřetel jak účinnost denitrifikace, tak nejvyšší přípustnou koncentrací NO_x za a před katalyzátorem a koncentraci popílku ve spalinách.

Další důležitý údaj při výpočtu je postupová rychlost spalin V_p , která určuje poměr mezi objemovou rychlostí a měrnou plochou katalyzátoru vztahující se na jednotku objemu katalyzátoru F_s .

$$V_p = \frac{V_o}{F_s}$$

Kde:

V_p	postupná rychlost spalin	[m/h]
V_o	objemová rychlost spalin	[1/h]
F_s	měrná plocha katalyzátoru	[m ² /m ³]

Probíhá-li reakce mechanismem I. řádu a $S_r=1$, platí:

$$-\ln(1 - y) = kt$$

Kde:

$$y = (C_{NO_x,0} - C_{NO_x,1}) \cdot \frac{1}{C_{NO_x,0}}$$

$C_{NO_x,0}$	koncentrace NO _x před katalyzátorem	[%]
$C_{NO_x,1}$	koncentrace NO _x za katalyzátorem	[%]
k	rychlostní konstanta	[1]
t	doba reakce	[s]
y	konverze NO _x na N ₂	[1]

Katalyzátor je určen rychlostní konstantou k , která odráží aktivitu katalyzátoru. Je závislá na teplotě, tlaku, průtoku spalin, kvalitě katalyzátoru, jeho stáří a na blokování povrchu katalyzátoru popílkem. Aktivita katalyzátoru je funkcí objemové rychlosti a specifického povrchu katalyzátoru. [A]

$$k = -V_o \cdot \ln(1 - y)$$

Ve většině katalyzátorů s podélným tokem spalin skrze katalyzátor je rychlost řízena na základě difúze molekul NO_x do NH₃ adsorbovanému na povrchu katalyzátoru. Z toho plyne, že čím menší otvory s velkým měrným povrchem tím je katalyzátor pro reakci vhodnější, velikost otvorů má přímý vliv na difúzi. Zároveň by se měla zachovat co nejmenší délka katalyzátorů pro udržení turbulentního charakteru proudění uvnitř kanálků. Samotná reakce

probíhající na katalyzátoru je ovlivněna jeho aktivitou. Reakce v katalyzátoru probíhají podle uvedených rovnic:



V průběhu může dojít k nežádoucí reakci oxidace SO₂ na SO₃, které probíhá v pórech katalyzátoru. Oxidace je to pomalá a velký vliv na ní má tloušťka katalytické vrstvy na podložce katalyzátoru. Přeměna SO₂ na SO₃ má menší aktivitu než katalyzátor a je minimalizována pomocí zmenšení tloušťky stěn a otvorů katalyzátoru. Použití katalyzátoru s malými otvory je omezeno obsahem popílku ve spalínách a zvětšující se tlakovou ztrátou. [A]

B. Selektivní nekatalytická redukce (SNKR)

Metoda probíhá bez přítomnosti katalyzátoru, oxidy dusíku se odstraňují pomocí amoniaku a močoviny. Redukce bez katalyzátoru probíhá v méně příznivých podmínkách, při vyšších teplotách. Charakteristické pro tuto metodu je teplotní okénko (TO), které se pohybuje mezi teplotami 900 až 1050°C, celý proces probíhá ještě v kotli. [A]

Metoda probíhá podle následujících chemických rovnic:

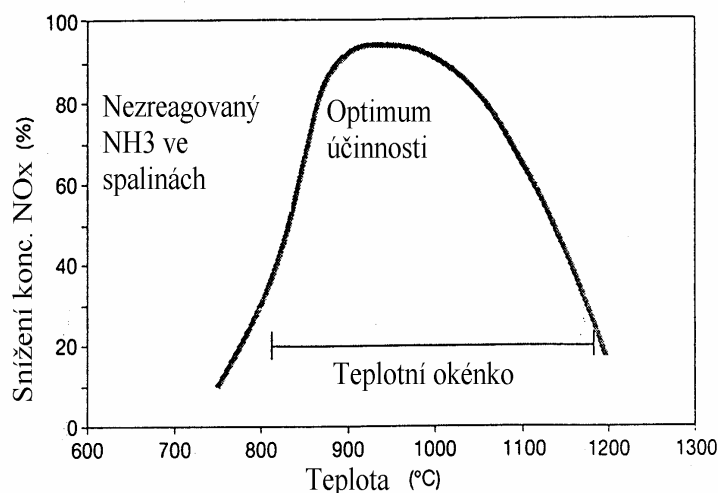


Vezmeme-li v úvahu rozsah teplot, při kterých SNKR probíhá, je nejvhodnější místo pro nástřik redukčního činidla místo mezi spalovací komorou kotle a ekonomizérem.

Dodržení teplotního rozmezí je pro SNKR velice důležité. Jakmile teplota klesne pod rámec teplot TO, reakce se zpomalí. To má za následek snižování denitrifikace a zároveň nezreagovaný amoniak odchází spolu se spalínami do ovzduší. [A]

Z obrázku 6.7 je zřejmá závislost denitrifikace na teplotě spalín. Oblast nalevo od optimální účinnosti je charakteristická pro únik amoniaku. Vpravo pak oblast oxidace NH₃ na NO. Optimální oblast je nad TO. Výkon kotle je závislý na odběru energie. Proces je tomu přizpůsoben tím, že při vyšších výkonech se TO od hořáku vzdaluje, při nižších výkonech se naopak TO přibližuje. V praxi je dořešení pomocí dvou až tří míst, do se nanáší činidlo. Volna místa se vybírá v závislosti na teplotě pomocí počítače.

Při nanášení činidla ve formě kapalin hraje velkou roli velikost kapek. Jsou-li příliš malé, rychle se odpaří a reakce může proběhnout při teplotě vyšší než optimální. Jsou-li kapky moc velké, odpařují se déle a hrozí průběh reakce pod optimální teplotou a únik nezreagovaného amoniaku se spalínami. [A]



Obrázek 6.7 Závislost účinnosti SNKR na teplotě spalín [A]

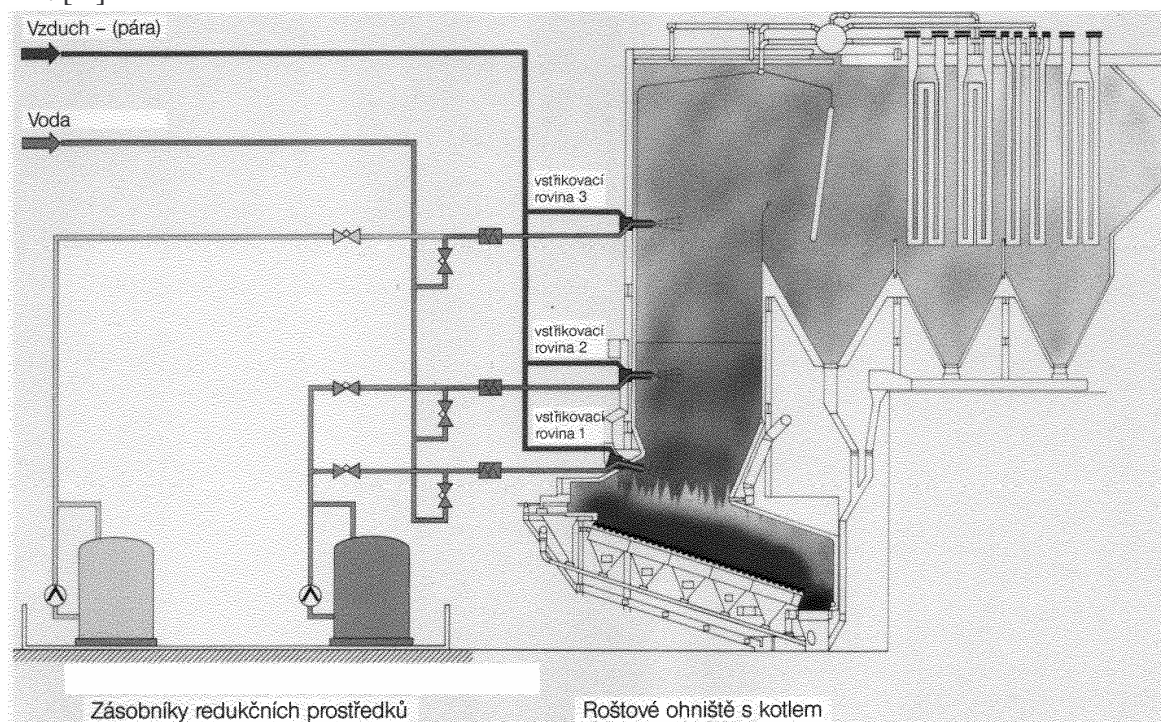
Činidlo se zavádí do kotle:

- s tlakovým vzduchem
- s vodou
- s párou

Co se týče optimální teploty reakce, je daná použitím redukčního činidla. Amoniak se pohybuje v rozmezí 850 až 1000°C, močovina 950 až 1100°C. Teplotní rozmezí se dá rozšířit použitím dalších chemikálií.

Jednotlivá činidla mají své výhody i nevýhody. U amoniaku se musí dodržovat přísné bezpečnostní předpisy pro jeho skladování. Výhodou močoviny je, že je bez zápachu a lze ji snadno skladovat v beztlakých nádržích.

SNKR má oproti SNK účinnost asi 50 – 60 %. Investice dosahují zhruba 20 % nákladů na SKR. [A]



Obrázek 6.8 Schéma zavádění činidla při SNKR do kotle v závislosti na optimální teplotě spalin v kotli [A]

6.2.2 Simultánní metody

Jsou metody, při nichž je možno ze spalin odstraňovat zároveň NO_x a SO_x. Metody můžeme rozdělit na mokré a suché vypírky.

Tab. 6.2 Simultánní metody [3]

Suché vypírky	Používají se pro odstranění SO ₂ a NO ₂ pomocí koksu, NO se redukuje čpavkem Nejznámější metoda Bergbau-Forschung GmbH
Mokré vypírky	<ul style="list-style-type: none"> ▪ oxidační = NO oxiduje na NO₂, snáze lze absorbovat vhodnou sloučeninou ▪ absorpční metody = vhodnou vypírací tekutinou se odstraní NO ze spalin, následně se redukuje na N. K absorpci se používají komplikované a drahé sloučeniny

Simultánní metody se neustále dále vyvíjí. Díky použití různých kombinací k odstranění NO_x a SO_x ze spalin existuje simultánních metod celá řada.

7 Odstraňování emisí NO_x v budoucnu

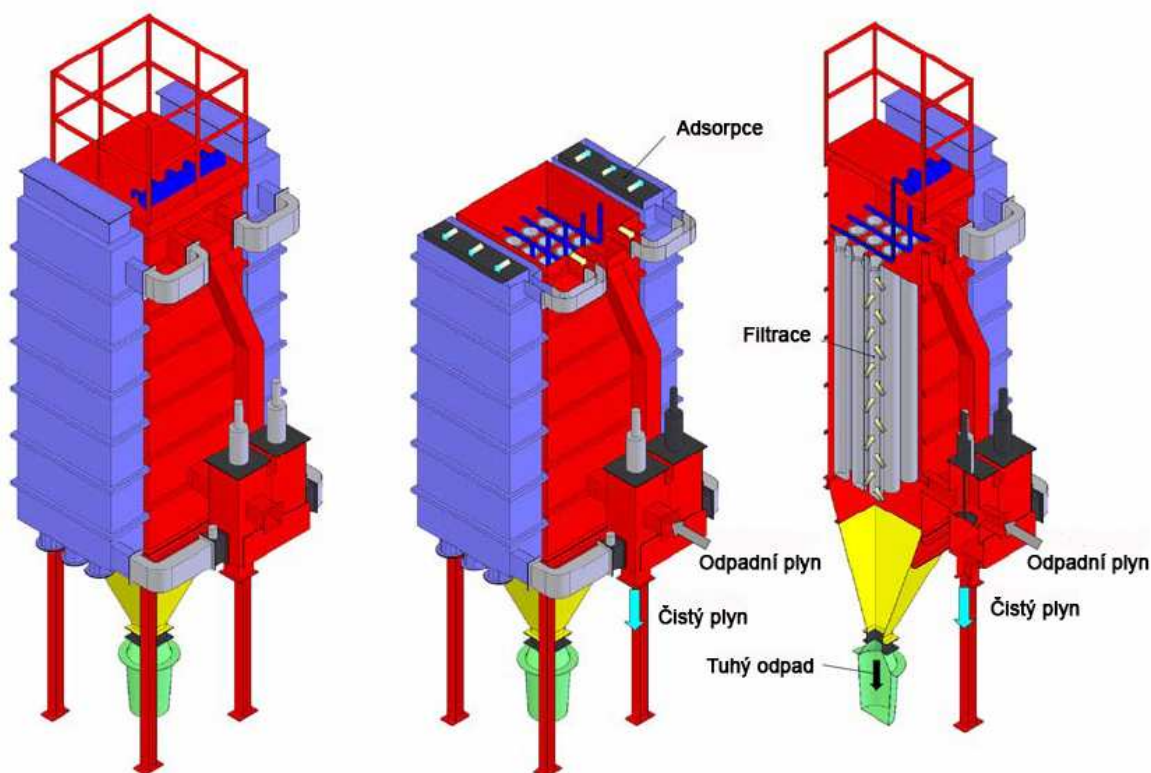
Budoucnost odstraňování emisí NO_x při spalování není v objevování nových metod eliminace znečišťujících látek, ale ve zvyšování účinnosti metod stávajících. Především se jedná o intenzivní vývoj v oblasti katalyzátorů, které se velkou měrou podílejí na úspěšném odstranění emisí NO_x ze spalin.

V současné době probíhá několik výzkumů na zefektivnění funkce katalyzátorů. Jedná se především o velice aktivní katalyzátory nové generace pro selektivní katalytickou redukci, pro odstraňování NO_x.

Jako příklad současného vývoje lze uvést mobilní experimentální jednotku pro čištění spalin, vyvíjenou na půdě VUT, fakulty strojního inženýrství, ústavu procesního a ekologického inženýrství. Je to experimentální zařízení, které je schopno odstraňovat více škodlivých látek obsažených ve spalinách. Tato schopnost je dána velkou variabilitou v používání různých technologií pro odstraňování znečišťujících látek.

Zařízení by mělo sloužit jako mobilní experimentální jednotka pro ověřování účinnosti eliminačních technologií. V případě odstraňování emisí NO_x ze spalin pomocí selektivní katalytické redukce. Metoda je podrobně popsána v kapitole 6.1.2. *Selektivní redukce*.

V současné době je toto experimentální zařízení instalováno a probíhají na něm zkoušky eliminace emisí NO_x přítomných ve spalinách. Tyto zkoušky jsou zaměřeny na celkové doladění experimentálního zařízení a řídicího systému.



Obrázek 7.1 3D model experimentálního zařízení

8 Závěr

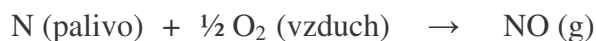
Předmětem práce bylo pojmenovat metody vzniku a způsoby odstraňování oxidů dusíku. Podíváme-li se na oxidy dusíku, zjistíme, že existuje několik druhů. Vyjmenujeme-li ty nejdůležitější, jsou to NO, NO₂ a N₂O. Oxidy dusíku patří díky svému vlivu na životní prostředí mezi znečišťující látky. Mají za následek zhoršení kvality ovzduší, spolu s oxidy síry se významně podílí na tvorbě kyselých dešťů. Vyskytují-li se v ovzduší ve větších koncentracích, mají negativní vliv na lidské zdraví.

Oxidy dusíku vznikají oxidací dusíku v palivech vzdušným kyslíkem při teplotě přes 600°C. Při vyšších teplotách nad 1300°C se tvoří oxidy dusíku přímo ze vzduchu. Nejdříve vzniká oxid dusnatý, NO, který následně oxiduje vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý, NO₂.

Rozlišujeme tři hlavní metody vzniku:

Palivový NO
Termický NO
Promptní NO

Palivové NO vznikají z dusíku vázaného v palivu. Jejich vznik je dán rovnicí



Takto vzniklé oxidy dusíku tvoří největší podíl ze zbylých emisí NO_x. Obecně můžeme říci, že tento podíl dosahuje 30 % až 80 % všech vzniklých NO_x. Výrazný vliv na jejich tvorbu má přebytek vzduchu, koncentrace dusíku v palivech a teplota při reakci. *Termické NO* vzniká za vysokých teplot okolo 1200°C a tlaků z dusíku, který je obsažen ve spalovacím vzduchu. Je závislá na teplotě, koncentraci dusíku, době reakce a koncentraci kyslíku. *Promptní NO* vzniká při oxidaci molekulárního dusíku na okraji plamene za účasti uhlovodíkových radikálů. Velký vliv na jejich vznik má přebytek vzduchu a teploty. Vznikají pouze za velmi vysokých teplot a jejich procentuelní zastoupení je mizivé.

Na vznik NO má vliv teplota a její rozložení v plameni, doba reakce, přebytek vzduchu při spalování, složený paliva. Na vzniku NO se i významně podílí rozmístění hořáků v prostoru ohniště. Všechny tyto faktory jsme schopni ovlivňovat, a tím snižovat produkci NO při spalování. Nikdy však nebudeme schopni produkci NO snížit pomocí ovlivňování těchto vlivů. Z toho důvodu existují opatření, která mají za úkol snížit produkci NO a jeho následné vypouštění do ovzduší. Jsou známy dvě hlavní skupiny opatření pro odstraňování NO_x:

Primární opatření
Sekundární opatření

V případě *primárního opatření* se jedná o odstranění NO v průběhu samotného spalování. Je ho dosaženo souborem jednoduchých opatření a jejich vzájemnou kombinací. V podstatě se jedná o cílené řízení faktorů ovlivňujících tvorbu NO. Tento způsob eliminace je vhodný zejména pro méně náročné emisní stropy. U *sekundárního opatření* se jedná o odstranění již vzniklých NO_x ze spalin. Existují dvě hlavní skupiny metod, selektivní a simultánní. Simultánních metod existuje celá řada, především se jedná o suché a mokré vypírky. Ve většině případech jsou to metody dosti nákladné. Za nejnámější metodu můžeme označit Bergbau-Forschung GmbH, při níž dochází k eliminaci vzniklých NO_x pomocí čpavku. Selektivní metody rozlišujeme dvě, katalytické a nekatalytické. Selektivní katalytické metody, jsou metody, do nichž jsou zapojeny katalyzátory. Probíhají v rozmezí teplot 80 až 420°C. Jako katalyzátor se používá amoniak. Selektivní nekatalytické metody probíhají bez vlivu

katalyzátoru, oproti katalytické metodě probíhají za podstatně vyšší teplot. Pro tuto metodu je charakteristické tzv. „teplotní okénko“, které se nachází v rozmezí teplot 900 až 1050°C. V tomto teplotním rozmezí probíhá eliminace vzniklých NO_x úspěšně. Sekundární opatření jsou metody účinnější než primární opatření, nacházejí užití především v případech, kde jsou požadovány přísné emisní limity.

Působení NO_x má přímý vliv na zdraví člověka. Z toho důvodu je snaha o jeho eliminaci. Jedná se především o městské aglomerace a průmyslové zóny. Odstranit již vzniklé oxidy dusíky v ovzduší je problematictější než potlačit jeho tvorbu. Proto se klade velký důraz na jeho odstranění v počátcích vzniku. Tím, že budeme omezovat jeho tvorbu v počátcích, můžeme do budoucna efektivně snižovat jeho emise v ovzduší.

Od roku 1989 se v ČR daří významně snižovat produkci NO_x. Je to dáno nejen zaváděním opatření potlačující jeho vznik, ale i větší zájmem širší veřejnosti o prostředí, ve kterém žijeme. Tento zájem je stále větší a klade se na něho stále mnohem větší důraz. Díky zájmu široké veřejnosti je snaha o snížení emisí nejen na straně státního aparátu, ale i soukromých investorů. Na první místě zájmu však zůstávají hlavně emise CO₂, jejichž problém je ve velké míře medializován z důvodu přímého vlivu na globální oteplování. Oxidy dusíku však představují stejnou, ne-li větší hrozbu, jak pro životní prostředí, tak především na zdraví člověka. Přesto ale zůstávají v pozadí zájmu.

9 Seznam použité literatury

- [1] Nařízení vlády č. 352 ze dne 3. července 2002 + přílohy
- [2] Zákon o ovzduší č. 86/2002 Sb.
- [3] Ibler Z. a kol., Technický průvodce energetika, 1.díl,
Vydalo nakladatelství BEN – technická literatura 2002, 1.vydání
- [4] Ing. Rybín M., Vznik kysličníků dusíku NO_x při spalování paliv, Monografie
ÚVP č. 46, Vydalo Ústav pro výzkum a využití paliv, rok vydání 1977
- [5] Gregor Handrle a kol., Technika životního prostředí pro školu i praxi,
Vydalo nakladatelství Europa-Sobotáles cz s.r.o., v roce 2003, první vydání

10 Seznam zdrojů z internetu

- [A] VŠCHT – ÚCHOP, návody a skripta, doporučená literatura ZOP – ovzduší:
Víden I., Chemie ovzduší, VŠCHT Praha 2005
<http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skrinavo.html>
- [B] Wikipedia, Otevřená encyklopedie,
http://cs.wikipedia.org/wiki/Hlavn%C3%AD_strana
- [C] Integrovaný registr znečišťování, Oxidy dusíku
http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf