

Ing. Jiří RYŠAVÝ
 Ing. Jiří HORÁK, Ph.D.
 Ing. František HOPAN, Ph.D.
 Ing. Lenka KUBOŇOVÁ, Ph.D.
 Ing. Kamil KRPEC, Ph.D.
 Ing. Petr KUBESA
 VŠB – Technická univerzita
 Ostrava, Výzkumné energetické
 centrum

Možnosti snížení koncentrací znečišťujících látek ze spalování biomasy pro vytápění domácností použitím katalyzátoru

Possibilities of Reducing Pollutant Concentrations from Biomass Combustion for Household Heating Using a Catalyst

Recenzent
 doc. Ing. František Skácel, CSc.

Tato studie byla zaměřena na kvantifikaci míry vlivu monolitického katalyzátoru s aktivní látkou $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ na reálné spaliny, umístěného přímo do malého spalovacího zařízení nebo bezprostředně za něj. S různě umístěnými katalyzátory probíhaly spalovací zkoušky. Porovnávány byly míry konverze oxidu uhelnatého a celkového organického uhlíku při provozu v ustáleném stavu, přičemž hodnoty konverze byly vztaheny ke změřeným hmotnostním koncentracím znečišťujících látek ve spalinách daného spalovacího zařízení bez instalovaného katalyzátoru. Dále byla nastíněna závislost míry konverze znečišťujících látek na zvýšení aktivní plochy katalyzátoru. Výsledky sledovaného katalyzátoru byly porovnány s předešlým výzkumem katalyzátoru s aktivními prvky na bázi platiny a paladia. V poslední části je popsána dlouhodobá spalovací zkouška, při které bylo pozorováno zanášení katalyzátoru pevnými znečišťujícími látkami vzniklými ze spalování a vliv tohoto zanášení na funkci katalyzátoru.

Klíčová slova: kamna, katalyzátor, znečišťující látky, spalování

This study was focused on quantification of the effect of $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ active monolithic catalyst on real flue gas. The catalyst was placed directly into a small combustion appliance, or immediately behind it. Combustion tests were carried out with variant positioning of the catalyst. The conversion rates of carbon monoxide and total organic carbon for steady state operation of the appliance were compared, while the conversion values were related to the measured mass concentrations of pollutants in the flue gas of the combustion appliance without the catalyst. The dependence of the conversion rate of pollutants on the increase in the active area of the catalyst was outlined as well. The impact of the monitored catalyst was compared with the previous research of the platinum and palladium-based catalysts. The last part describes a long-term combustion test in which sooting of the catalyst by solid pollutants resulting from combustion process and the effect of this sooting on the function of the catalyst was observed.

Keywords: stove, catalyst, pollutants, combustion

ÚVOD

Míra znečištění ovzduší v České republice je především v zimních měsících za hranicí únosnosti [8]. Na tomto stavu se podílí lokální topeniště. V různých částech republiky v závislosti na hustotě a typu osídlení, frekvenci dopravy, či množství průmyslových podniků je podíl malých spalovacích zařízení různý, ve většině případů je však nezanedbatelný [7]. Tento podíl je rovněž ovlivněn aktuálními rozptylovými podmínkami. Legislativní omezení výrobců nových spalovacích zařízení malých výkonů ve smyslu snižování hmotnostních koncentrací znečišťujících látek ve spalinách prodáváných spalovacích zařízení je tak pochopitelné. Může však nastat situace, kdy při dalším snížení limitních hodnot hmotnostních koncentrací znečišťujících látek ve spalinách nebudou primární opatření pro jejich snížení dostačující, čímž se zde, především u zařízení s ruční příkládkou paliva, otevírá cesta pro sekundární opatření [4], [5], [6]. Jedním z možných sekundárních opatření pro snížení hmotnostních koncentrací znečišťujících látek ve spalinách je použití katalyzátorů. Ty mohou být užity i u starších spalovacích zařízení, přičemž se jejich instalací mohou razantně snížit hmotnostní koncentrace některých vypouštěných znečišťujících látek ve spalinách [1], [2].

Pro správnou činnost katalyzátorů je mimo jiné velmi důležitý výběr správného teplotního okna jejich použití [3]. V různých částech spalovacího zařízení se teplota spalin mění a tím i míra konverze znečišťujících látek v katalyzátoru.

Cílem tohoto výzkumu bylo:

- Určení míry konverze CO a TOC ve spalinách malého spalovacího

zařízení katalyzátorem voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ v různých částech vybraného spalovacího zařízení.

- Určení změny míry konverze CO a TOC ve spalinách malého spalovacího zařízení katalyzátorem voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ při zvýšení času setrvání spalin v katalyzátoru.
- Kvantifikace vlivu dlouhodobého provozu katalyzátoru voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ na jeho funkci z hlediska míry konverze CO a TOC ve spalinách malého spalovacího zařízení a z hlediska jeho ucpávání.
- Porovnání katalyzátoru voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ s katalyzátory na bázi drahých kovů.
- Celkové zhodnocení vhodnosti použití katalyzátoru voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$.

SPECIFIKACE MĚŘENÍ

Spalovací zařízení

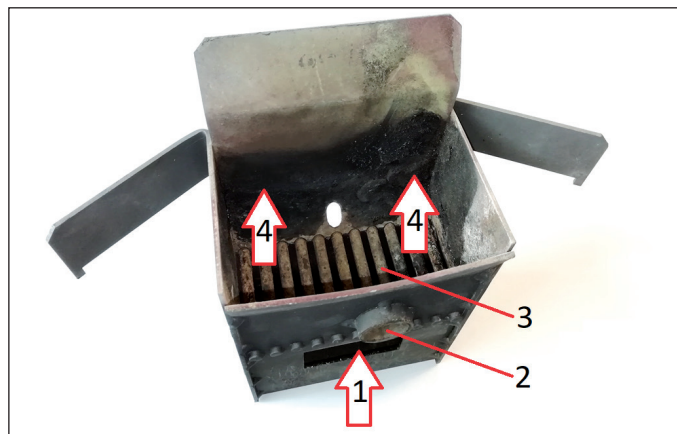
Jako spalovací zařízení byl použit prototyp peletových krbových kamen, dále nazývaný jen jako Prototyp I. Toto zařízení, jelikož bylo ve fázi vývoje, nedisponovalo žádnými štitkovými hodnotami, tedy nebyl stanoven ani jmenovitý výkon. Tato krbová kamna byla zvolena z několika důvodů. Teplota spalin na výstupu umožňovala funkci katalyzátoru i v kouřovodu. Provoz na dřevní pelety zajišťoval relativně rovnoměrný (mezi zkouškami porovnatelný) průběh hmotnostních koncentrací znečišťujících látek ve spalinách, bez skoků mezi obdobími před a po příkladce. Vybraná kamna nabízela v jejich vnitřním prostoru dvě dobře dostupná místa pro instalaci katalyzátorů.

Spalovací zařízení bylo ovládáno řídicí jednotkou RKU 3 společnosti BENEKOVterm s. r. o., která zajišťovala rovnoměrné dávkování paliva i spalovacího vzduchu po celou dobu zkoušky. Vzhledem k odlišným tlakovým ztrátám různě umístěných katalyzátorů byl na přívod spalovacího vzduchu připojen thermoanemometr Extech SDL310. Toto zařízení umožňovalo na základě otáček rotoru stanovit aktuální rychlost vzduchu, podle které byla upravována hodnota nastavení otáček spalínového ventilátoru, jímž byla krbová kamna vybavena, tak aby množství vstupního spalovacího vzduchu vstupujícího do krbových kamen bylo pokud možno vždy stejné. Palivo bylo do ohniště dodáváno malým šnekovým podavačem ze zásobníku paliva umístěného v horní části zařízení. Hmotnost pelet, které dokáže zásobník pojmout, byla experimentálně stanovena na cca 7 kg. Dno spalovací misky hořáku bylo tvořeno roštem, jímž prochází směrem vzhůru spalovací vzduch. Tato hořáková miska je vyobrazena na obr. 1.

Zařízení bylo při všech zkouškách provozováno s nastavením 10/10 [s/s] podávání/pauza, přičemž bylo experimentálně zjištěno množství paliva, které bylo spáleno za jednotku času. Z této hodnoty a známé výhřevnosti paliva byl stanoven provozní příkon krbových kamen $P = 7$ kW. Tepelný výkon krbových kamen byl odváděn do okolí prostřednictvím výměníku spaliny-vzduch, přičemž proud chladícího/ohřívajícího vzduchu proudí přes tento výměník byl zajištěn ventilátorem. Hmotnostní průtok tohoto vzduchu nebyl měřen.

Použitý katalyzátor

Předmětem výzkumu byl monolitický katalyzátor, jehož tělo tvořil oxid křemičitý. Tento typ katalyzátoru byl pro testování vybrán z důvodu jeho snadné dostupnosti. Jako aktivní prvky byly na tělo katalyzátoru nanášeny látky $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$. Hmotnostní zlomek těchto látek prezentuje tab. 1. Katalyzátor byl dodán ve formě bloku o rozměrech cca $45 \times 45 \times 45$ cm, přičemž díky vlastnostem materiálu jeho těla bylo možné jej nařezat do požadovaných tvarů a rozměrů, tak aby jej šlo



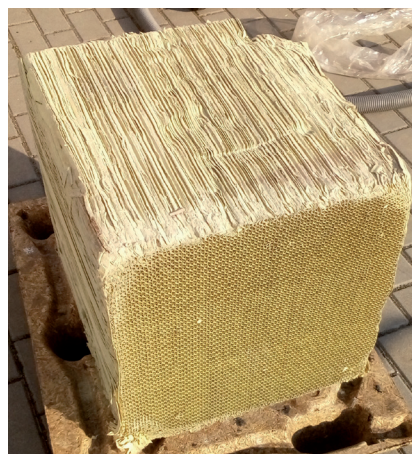
Obr. 1 Hořáková miska použitých krbových kamen: 1 – vstup primárního spalovacího vzduchu; 2 – vstup sekundárního spalovacího vzduchu; 3 – rošt; 4 – směr proudění spalin

Fig. 1 Burner bowl of the fireplace stove: 1 – primary combustion air inlet; 2 – secondary combustion air inlet; 3 – grate; 4 – flue gas flow direction

Tab. 1 Hmotnostní zlomky aktivních prvků na povrchu katalyzátoru (uvedeno v procentech)

Tab. 1 Mass fractions of active elements on the surface of the catalyst (indicated in percent)

Prvek ve formě oxidu	Hmotnostní zlomek [%]
TiO_2	71,65
WO_3	6,99
V_2O_5	2,98



Obr. 2 Blok katalyzátoru před začátkem testování
Fig. 2 Block of the catalyst before testing

umístit do různých částí spalovacího zařízení. Blok katalyzátoru nebyl dříve vystaven žádným podmínkám, které by mohly nepříznivě ovlivnit jeho funkci, čímž jsou považovány všechny připravené kusy katalyzátoru za nedeaktivované. Reakční plocha katalyzátoru na 1 cm^3 je 10 cm^2 . Tato hodnota byla zjištěna experimentálně. Tloušťka katalytické vrstvy použitého katalyzátoru nebyla výrobcem uvedena a zároveň nedošlo k takové

analýze katalyzátoru, která by tento parametr ukázala. Výrobce spolu s katalyzátorem nedodal tzv. conversion efficiency diagram charakterizující jeho míru konverze znečišťujících látek při různých teplotách. Z tohoto důvodu zde není uveden. Výrobce neuvedl maximální přípustnou teplotu použití katalyzátoru, pouze oblast teplot, kdy je běžně používán, a to mezi 300 až 500 °C. Místa pro instalaci katalyzátorů byla volena dle teplot spalin, v souladu s výše uvedeným rozmezím teplot. Katalyzátor před nařezáním je zobrazen na obr. 2.

Měřicí systém pro analýzu spalin

Spaliny byly pro analýzu po odebrání z kouřovodu zbaveny pevných znečišťujících látek keramickým filtrem ve vyhřívané sondě, načež pokračovaly hadicí vytápěnou na teplotu 180 °C do analyzátorů ABB AO2020 (slouží k měření koncentrací CO , CO_2 , O_2 , SO_2 a NO_x) a SICK GMS810 (slouží pro měření koncentrací TOC). Před měřením byly přístroje řádně justovány plynem o známém složení. Pro vyhodnocení byl vybrán vždy alespoň 2hodinový úsek, kdy byla krbová kamna v ustáleném provozu.

Palivo

Vzhledem k náchylnosti většiny katalyzátorů k deaktivaci oxidy síry probíhaly experimenty při spalování dřevní biomasy, přesněji bílých dřevních pelet značky M&M Pellets. Prvkové složení použitého paliva prezentuje tab. 2. Výhřevnost zvoleného paliva byla $17,02 \text{ MJ/kg}$. Podíl prchavé hořlaviny byl cca 84 %.

Umístění katalyzátorů

Vybraná krbová kamna nabízela 3 dostupná místa pro instalaci katalyzátoru. Za dostupná místa byla považována taková, kam bylo možné do spalínové cesty umístit katalyzátor bez nevratného zásahu do zařízení a kde

Tab. 2 Prvkové složení použitého paliva v surovém stavu (°)

Tab. 2 Elemental composition of used fuel in unprocessed state (°)

Prvek	Označení	Hmotnostní zlomek [%]
Uhlík	C°	47,4
Vodík	H°	6,1
Dusík	N°	< 0,1
Kyslík	O°	40
Síra	S°	< 0,1
Voda	W°	6
Popel	A°	0,4

byla možná jeho výměna či vyčištění v řádech jednotek minut. Jedná se o umístění nad spalovací komorou (pod výměníkem), dále v druhém tahu spalin a v kouřovodu za krbovými kamny. Tato umístění zobrazuje obr. 3.

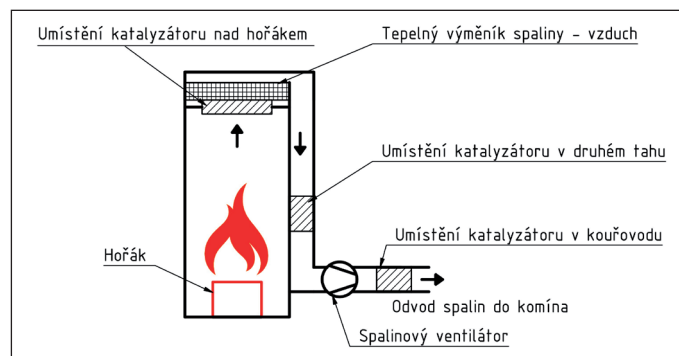
Zkouškám s katalyzátory předcházela spalovací zkouška označená jako Režim 1, kdy byly stanoveny referenční hmotnostní koncentrace znečišťujících látek (uváděné jako hmotnostní koncentrace látek vztažené na metr krychlový suchých spalin při referenčním objemovém zlomku kyslíku $\varphi_{\text{ref}[O_2]} = 13\%$ a podmínkách: $T = 273,15\text{ K}$; $p = 101325\text{ Pa}$) ve spalinách daného spalovacího zařízení bez použití katalyzátoru. K těmto hodnotám byly dále vztahovány naměřené hodnoty hmotnostních koncentrací znečišťujících látek z následujících spalovacích zkoušek s katalyzátory.

Nad spalovací komorou (Režim 2)

Při Režimu 2 byl katalyzátor umístěn nad spalovací komorou, před vstupem do výměníku tepla spaliny-vzduch. Teplota spalin se zde pohybuje cca mezi 550 až 600 °C. Takto relativně nízká teplota byla dána vysokým přebytkem spalovacího vzduchu ve spalinách, kterým byly značně ředěny a tím i ochlazovány. Do tohoto prostoru v průběhu hoření šlehaly plameny. Plocha, kterou zde mohl katalyzátor zaujímat, byla cca 150 cm² a jeho výška zde mohla být maximálně 2,5 cm (pro bezproblémové připevnění katalyzátoru), což limitovalo celkovou reakční plochu, která zde činila cca 3850 cm². Objem katalyzátoru byl zvolen dle prostorových možností. Reakční plochy katalyzátoru byly počítány z měrného povrchu katalyzátoru na jeho 1 cm³ objemu. Jeho ustavení v daném místě je patrné na obr. 4.

V druhém tahu (Režim 3)

Jakmile spaliny prošly přes výměník spaliny-vzduch, došlo k jejich obratu směrem dolů do tzv. druhých tahů a dále k výstupu spalin z kamen. Tento prostor byl komfortně přístupný ze spalovací komory, se kterou sousedí. Druhý tah byl rozdělen za výměníkem spaliny-vzduch na dvě části o shodném průřezu, které se před výstupem z kotle opět spojovaly. Obr. 5 zobrazuje spalovací komoru v provozuschopném stavu, přičemž je ve středu levé fotografie vidět stěna oddělující komoru od druhého tahu. Stav po odmontování této stěny a instalaci katalyzátoru je patrný na obr. 5 vpravo. Katalyzátor vytvarovaný tak, aby přesně vyplnil průřez druhého tahu, byl vložen do jeho obou stran a následně byl zajištěn proti sjíždění dolů. Teplota spalin se v tomto místě pohybovala v rozmezí 400 až 500 °C.



Obr. 3 Zjednodušený řez krbovými kamny s vyznačením umístění katalyzátorů
Fig. 3 Simplified cross section of the fireplace stove with indication of the catalyst location



Obr. 4 Ustavení katalyzátoru v místě nad ohništěm (pohled zdola)
Fig. 4 Positioning of the catalyst above the fireplace (bottom view)

Aktivní plocha takto tvarovaného katalyzátoru činila cca 3920 cm² (objem katalyzátoru byl zvolen s ohledem na katalyzátor použitý u Režimu 2).

V kouřovodu (Režimy 4, 4.1, 4.2, 5 a 6)

Po sloučení obou kanálů druhého tahu procházely dále spaliny spalino- vým ventilátorem a následně ven ze spalovacího zařízení do kouřovodu.

Třetí instalace katalyzátoru byla ihned za kamny v kouřovodu. Výhodou tohoto umístění byl velký prostor využitelný pro katalyzátor samotný. Teplota spalin se v běžném provozu u vybraného spalovacího zařízení v tomto místě pohybovala okolo 300 °C. Na toto místo byly zaměřeny tři spalovací zkoušky s proměnnými hloubkami katalyzátorů. Vždy se jednalo o válec o průměru 10 cm, avšak nejprve o výšce 4,5 cm (Režim 4 – objem katalyzátoru byl zvolen tak, aby se blížil objemu katalyzátoru použitého u Režimu 2), následně 8 cm (Režim 5) a nakonec 16 cm (Režim 6). Tento experiment byl zaměřen na kvantifikaci vlivu velikosti aktivní plochy katalyzátoru na míru konverze znečišťujících látek. Katalyzátor o výšce 4,5 cm byl podroben i dlouhodobé spalovací zkoušce kvantifikující vliv zanášení, jejíž výsledky prezentují Režim 4.1 a Režim 4.2.

Zajištění shodných vstupních podmínek při měření

Dle rozdílných vstupních podmínek se může např. míra vlivu aktivní plochy katalyzátoru na jeho míru konverze měnit. Kromě rozdílné teploty katalyzovaného plynu a rozdílné rychlosti proudění mohou výsledky ovlivňovat také vstupní koncentrace katalyzovaných plynů, množství distribuované aktivní látky na jednotku plochy katalyzátoru a v neposlední řadě také možné nečistoty v katalyzovaném plynu, které se mohou na katalyzátoru v průběhu jeho funkce usazovat a tím i měnit aktivní plochu.

Co možná nejpodobnější čas setrvání spalin v katalyzátoru byl zajištěn jejich takřka stejnými objemy u Režimu 2 až 4 a stejným nastavením řídicí jednotky krbových kamen.

Co možná nejshodnější vstupní koncentrace katalyzovaných látek ve spalinách byla zajištěna volbou vhodného spalovacího zařízení, které dávalo palivo i spalovací vzduch kontinuálně a ve stejném množství.

Jednotlivé kusy katalyzátoru byly odřezávány z jednoho velkého kusu, čímž byla zajištěna shodnost množství nanášené aktivní látky na jejich jednotku plochy.

Ovlivnění funkce katalyzátoru jeho zanášením pevnými částicemi bylo zamezeno zkrácením doby zkoušení a skutečností, že pro každou zkoušku byl použit úplně nový nezanesený, a tedy nedeaktivovaný kus katalyzátoru.



Obr. 5 Spalovací komora (vlevo); umístění katalyzátoru v druhém tahu (vpravo) – šipky vyznačují směr proudění spalin

Fig. 5 Combustion chamber (left); positioning of the catalyst in the second draught (right) – the arrows indicate the direction of the flue gases flow

Zanášení katalyzátoru pevnými znečišťujícími látkami

Katalyzátory jako takové jsou dnes užívány pro konverzi znečišťujících látek u výkonově velkých a středních spalovacích zařízení, které zpravidla disponují systémem pro odloučení pevných znečišťujících látek. Vzhledem k tomu, že malá spalovací zařízení prozatím tímto systémem (až na výjimky) nedisponují, je nutné počítat s ucpáváním částic na povrchu katalyzátoru. Tímto tzv. zarůstáním katalyzátoru pevnými znečišťujícími látkami dochází ke snížení jeho účinnosti a zároveň vzniká nebezpečí ucpání celého kouřovodu.

Nebezpečí zanášení katalyzátorů je možné snížit umístěním katalyzátoru do oblasti vysokých teplot (ideálně bezprostředně nad oblast plamene), kde může část nespálených zbytků vyhořet. Druhou možností zvýšení bezpečnosti provozu spalovacího zařízení s katalyzátorem je zajištění obtoku spalin kolem katalyzátoru, kdy však obtok musí být regulovatelný, tak aby při běžném provozu procházelo co nejvíce spalin kolem aktivní látky a na druhou stranu nemohlo dojít k ucpání celého průřezu kouřovodu. Tím se však snižuje míra konverze znečišťujících látek katalyzátory. Další možností je periodické čištění katalyzátoru, a to buď přímo uvnitř spalinové cesty, nebo po vytažení katalyzátoru ven. První ze zmíněných variant může představovat např. systém ofukování tlakovým vzduchem s jeho ústím u místa katalyzátoru, který by zbavil povrch katalyzátoru usazenin. Čištění katalyzátoru až po jeho vynětí ze spalinové cesty je možné provést např. mechanicky, pneumaticky, nebo oplachem vodou, podle možností katalyzátoru.

Vyhodnocení výsledků

Koncentrace měřených látek ve spalinách a jejich teploty byly zaznamenávány jako minutové průměry. Všechny uvedené výsledné hodnoty jsou průměry koncentrací měřených látek (uváděny jako hmotnostní koncentrace v mg/m^3) v suchých spalinách za celé období zkoušky přepočtené na normální podmínky ($T = 273,15 \text{ K}$; $p = 101325 \text{ Pa}$) a referenční objemový zlomek kyslíku ve spalinách $\varphi_{\text{ref}, [\text{O}_2]} = 13 \%$. Co se týče objemového zlomku vodní páry ve vlhkých spalinách, vzhledem k předpokládanému neměnnému složení paliva mezi jednotlivými zkouškami, docházelo k jeho změnám pouze na základě změny vzdušné vlhkosti a přebytku vzduchu. Objemový zlomek vodní páry při všech zkouškách nabýval hodnoty cca 6 %. Účinnost katalyzátoru neboli jeho míra konverze znečišťujících látek byla vypočítána z porovnání hmotnostních koncentrací znečišťujících látek ve spalinách Prototypu I při provozu bez katalyzátoru:

$$X = \frac{\rho_{B0} - \rho_B}{\rho_{B0}} \quad [\%] \quad (1)$$

kde je:

X míra konverze znečišťující látky při průchodu katalyzátorem [%],
 ρ_{B0} hmotnostní koncentrace znečišťující látky bez katalyzátoru [mg/m^3],
 ρ_B hmotnostní koncentrace znečišťující látky při měření s katalyzátorem [mg/m^3].

VÝSLEDKY A DISKuze

Měření bylo zacíleno na chování katalyzátoru při ustáleném provozu. Zápal probíhal vždy stejným způsobem – tak, že po důkladném vyčištění krbových kamen byla zapnuta řídicí jednotka, čímž se spustilo dávkování paliva a foukání vzduchu do hořákové části. Po uplynutí 2 minut byl zapálen ruční plynový hořák, jehož plamen byl nasměrován do vzniklé hromádky paliva. Tímto hořákem byla hromádka zapalována po dobu jedné minuty. Cca 20 minut po ukončení tohoto procesu byl připojen analyzátor a začala probíhat analýza spalin při ustáleném provozním stavu Prototypu I.

Rychlost zvyšování teploty spalin u katalyzátorů po zápalu závisela na jejich umístění. K zahřátí na teplotu blízkou se průměrné teplotě dané

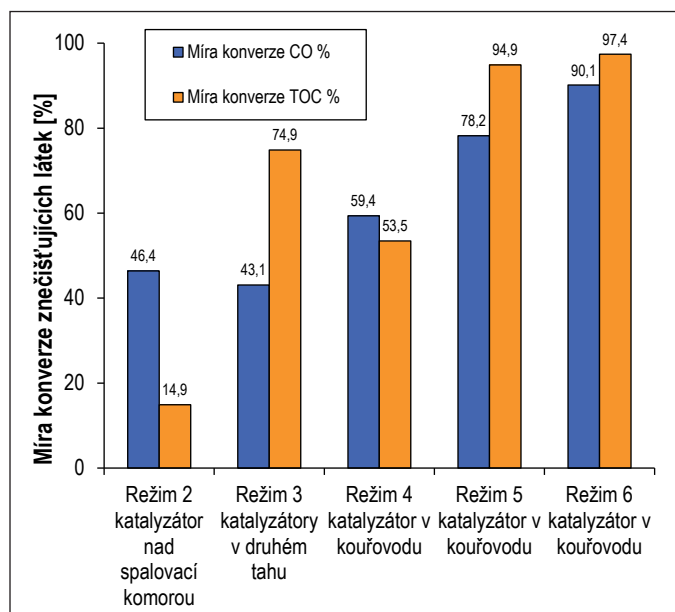
zkoušky došlo vždy v řádech jednotek minut. Katalyzátor instalovaný nad spalovací komorou byl „omýván“ nejteplejšími spalinami, zatímco katalyzátory umístěné v kouřovodu spalinami chladnějšími.

Míra konverze znečišťujících látek testovanými katalyzátory

Míry konverze znečišťujících látek zkoumanými katalyzátory vytvářené a umístěnými do proudu spalin dle výše popsaných informací jsou prezentovány na obr. 6 a v tab. 3. Kompletní průběhy hmotnostních koncentrací CO ve spalinách při použití nedeaktivovaných katalyzátorů jsou zobrazeny na obr. 7, kompletní průběhy hmotnostních koncentrací TOC ve spalinách při použití nedeaktivovaných katalyzátorů na obr. 8. Kompletní průběhy teplot spalin u katalyzátorů v období analýzy spalin jsou prezentovány na obr. 9.

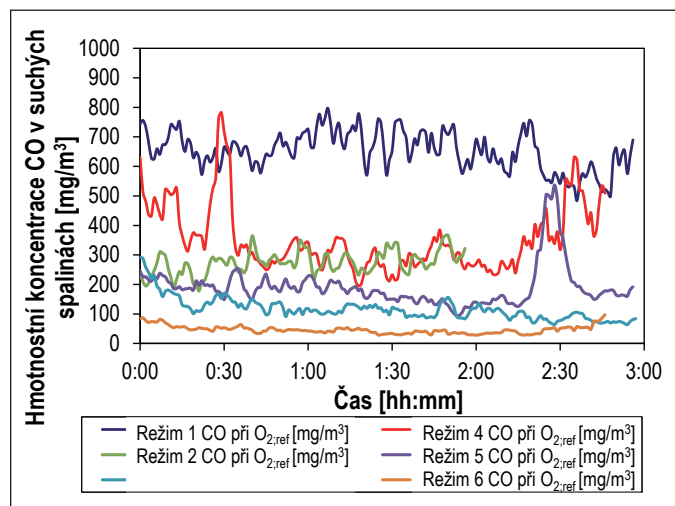
Jak je patrné, jako nejvhodnější se pro daný typ katalyzátoru z hlediska konverze CO a TOC jeví Režim 6, tedy katalyzátor umístěný v kouřovodu za krbovými kamny o průměru 10 cm a hloubce 16 cm. Míry konverze byly cca 90 % pro CO a cca 97 % pro TOC.

O cca 2,5 % při konverzi TOC byl horší katalyzátor testovaný při Režimu 5, který byl rovněž umístěn v kouřovodu. Při konverzi CO byl pak tento



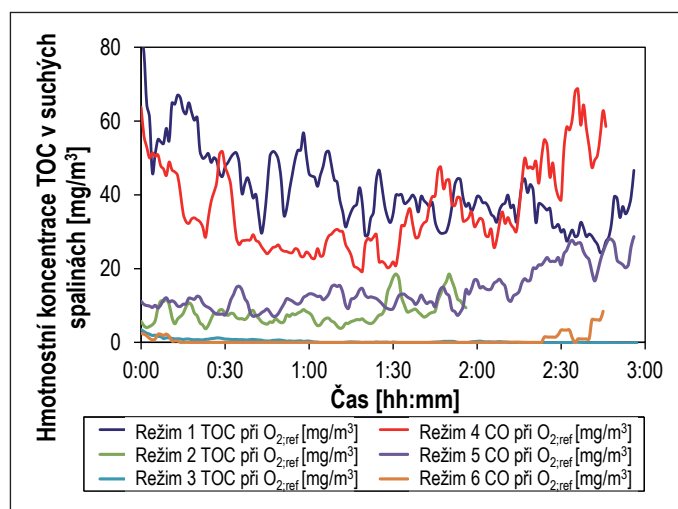
Obr. 6 Výsledky testování katalyzátorů

Fig. 6 Results of the testing of the catalysts

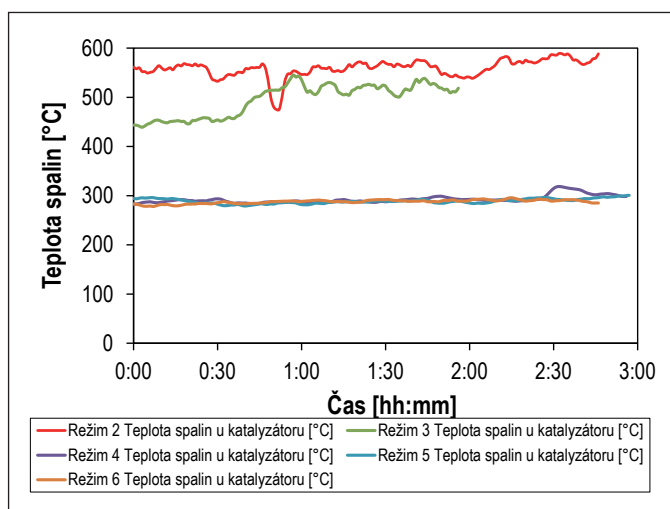


Obr. 7 Průběh hmotnostní koncentrace CO při jednotlivých režimech

Fig. 7 Time-course of CO mass concentration for individual regimes



Obr. 8 Průběh hmotnostní koncentrace TOC při jednotlivých režimech
Fig. 8 Time-course of TOC mass concentration for individual regimes



Obr. 9 Průběh teplot spalin vstupujících do katalyzátoru při jednotlivých režimech
Fig. 9 Time-course of temperature of flue gas entering the catalyst for individual regimes

Tab. 3 Výsledky testování katalyzátorů (pozn.: výsledná koncentrace emisí NO_x je přepočtena na NO_2)

Tab. 3 Results of the catalysts' testing (note: the resulting NO_x concentration is converted to NO_2)

Číslo režimu			Režim 1 bez katalyzátoru	Režim 2 katalyzátor nad spalovací komorou	Režim 3 katalyzátory v druhém tahu	Režim 4 katalyzátor v kouřovodu	Režim 5 katalyzátor v kouřovodu	Režim 6 katalyzátor v kouřovodu	Režim 4.1 katalyzátor v kouřovodu (deaktivovaný)	Režim 4.2 katalyzátor v kouřovodu (deaktivovaný)
Délka zkoušky		h	3,0	2,8	2,0	3,0	4,5	2,8	3,0	3,0
Vstupní plocha do katalyzátoru		cm ²	-	154,1	56,0	78,5	78,5	78,5	78,5	78,5
Hloubka katalyzátoru		cm	-	2,0	7,0	4,5	8,0	16,0	4,5	4,5
Objem katalyzátoru		cm ³	-	385	392	353	628	1256	353	353
Aktivní plocha katalyzátoru		cm ²	-	3 853	3 920	3 533	6 280	12 560	3 533	3 533
Doba zdržení molekuly katalyzovaného plynu u povrchu katalyzátoru		ms	-	50,6	54,3	53,2	89,6	183,0	51,8	51,7
Teplota spalin u katalyzátoru		°C	-	561	508	293	292	288	290	290
Objemový tok spalin		m ³ /hod	30,3	27,4	26,0	23,9	25,2	24,7	24,5	24,6
Objemový zlomek kyslíku v suchých spalínách		%	16,2	15,7	15,4	14,8	15,2	15,1	15,1	15,1
Přebytek vzduchu		-	4,34	3,94	3,72	3,40	3,61	3,53	3,53	3,54
Referenční objemový zlomek kyslíku ve spalínách		%	13	13	13	13	13	13	13	13
Hmotnostní koncentrace znečišťujících látek v suchých spalínách při referenčním kyslíku	CO	mg/m ³	649	348	369	264	141	64	315	394
	NO _x	mg/m ³	117	95	121	108	115	109	121	110
	SO ₂	mg/m ³	-	-	-	-	-	-	-	-
	TOC	mg/m ³	39	33	10	18	2	1	12	35
	CO ₂	g/m ³	149	148	149	150	151	151	152	151
Míra konverze CO		%	-	46,4	43,1	59,4	78,2	90,1	51,5	39,2
Míra konverze TOC		%	-	14,9	74,9	53,5	94,9	97,4	68,9	9,0
Míra konverze vztahena k		-	-	Režim 1 bez katalyzátoru	Režim 1 bez katalyzátoru	Režim 1 bez katalyzátoru	Režim 1 bez katalyzátoru	Režim 1 bez katalyzátoru	Režim 1 bez katalyzátoru	Režim 1 bez katalyzátoru

katalyzátor horší o cca 12 %. Stejně umístěný katalyzátor o hloubce 4,5 cm (Režim 4) mírně překonal poloviční hodnoty nejlepšího testovaného katalyzátoru s výsledky cca 59 % pro konverzi CO a cca 54 % pro konverzi TOC.

Katalyzátor rozdělený na dvě části a umístěný do druhého tahu vynikal, vzhledem k jeho objemu, vysokou mírou konverze TOC, která se blížila k 75 %, avšak míra konverze CO byla cca 43 %.

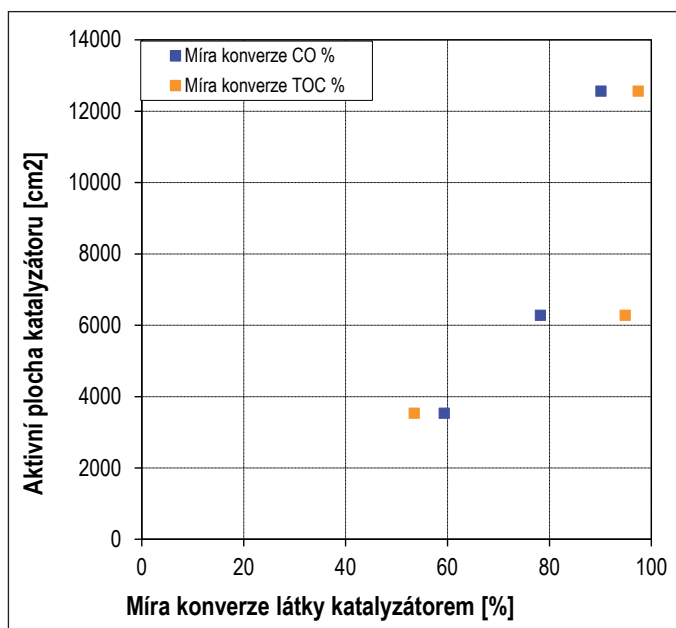
Katalyzátor umístěný nad spalovací komorou (Režim 2) se prezentoval nejnižší mírou konverze TOC, která nepřesáhla 15 %. Míra konverze CO dosahovala cca 46 %. U tohoto režimu jako u jediného došlo ke zkřehnutí monolitického materiálu do takové míry, že jej nebylo možné vyjmout z krbových kamen bez jeho destrukce. Teplota spalin blížící se k 600 °C se ukázala pro použití tohoto typu katalyzátoru jako nevhodná z hlediska tepelné degradace těla katalyzátoru.

Dle ČSN EN 14785 jsou limitní hodnoty pro hmotnostní koncentraci CO ve spalinách (přepočtené na referenční objemovou koncentraci kyslíku ve spalinách $O_{2ref} = 13\%$) stanoveny na 500 mg/m³ při jmenovitém výkonu spotřebiče a 750 mg/m³ při sníženém výkonu spotřebiče [5]. Limity dalších znečišťujících látek pro tento typ zařízení nejsou stanoveny.

Vzhledem k tomu, že se jednalo o prototyp zařízení, bez štítkové hodnoty jmenovitého výkonu, nebylo možné porovnávat, zda byl z hlediska tohoto požadavku vyhovující, či nikoliv. Pokud by však hodnota 5,6 kW byla stanovena jako jmenovitý výkon (počítáno pro předpokládanou tepelnou účinnost zařízení 80 %), katalyzátor by dle výsledků mohl být řešením pro splnění výše uvedeného limitu.

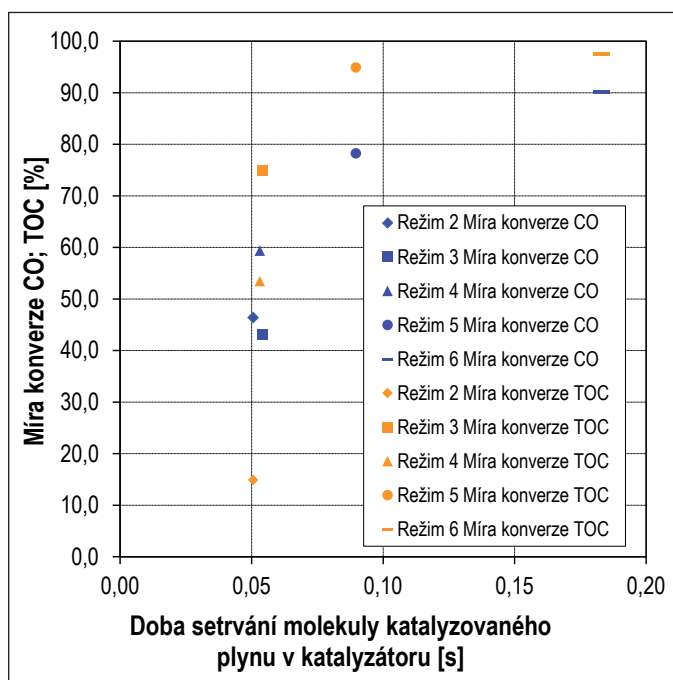
Vliv aktivní plochy katalyzátorů a času setrvání spalin v jejich vnitřním prostoru na míru konverze znečišťujících látek

Vzhledem k režimům 4, 5 a 6, při kterých měly tři různé katalyzátory takřka stejné podmínky (průměrná teplota spalin, průměrná rychlost proudění spalin), bylo možné kvantifikovat vliv aktivní plochy katalyzátoru $TiO_2 - WO_3 - V_2O_5$ na míru jejich konverze. Měřením byl potvrzen základní předpoklad, kdy s rostoucí aktivní plochou rostla i míra konverze znečišťujících látek katalyzátory. Při zvýšení objemu katalyzátoru cca dvojnásobně mezi Režimy 4 a 5 došlo k navýšení míry konverze TOC cca o 40 %. Další dvojnásobné navýšení aktivní plochy v Režimu 6 přineslo



Obr. 10 Závislost míry konverze CO a TOC na aktivní ploše katalyzátoru umístěného v kouřovodu za spalovacím zařízením

Fig. 10 Dependence of the conversion rate of CO and TOC on the active area of the catalyst placed in the flue gas duct behind the combustion appliance



Obr. 11 Závislost míry konverze CO a TOC na době setrvání molekuly katalyzovaného plynu v katalyzátoru

Fig. 11 Dependence of the conversion rate of CO and TOC on the residence time of the catalysed gas molecule in the catalyst

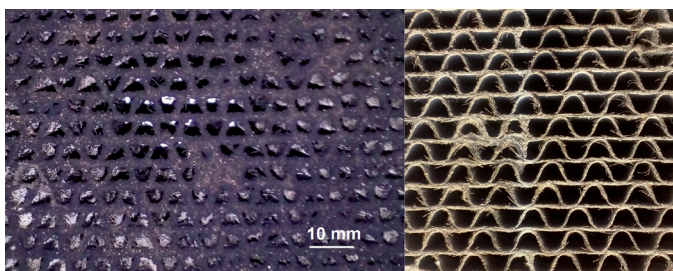
zanedbatelné navýšení míry konverze TOC. Závislosti míry konverze CO a TOC na velikosti aktivní plochy jsou zobrazeny na obr. 10.

Co se týče hmotnostní koncentrace CO ve spalinách, z naměřených dat vyplývá, že závislost míry konverze znečišťujících látek na velikosti aktivní plochy katalyzátoru byla při daných podmínkách rostoucí. Mezi Režimem 4 a 5 došlo k navýšení o cca 19 % a mezi Režimy 5 a 6 došlo k navýšení o cca 12 %.

Na obr. 11 je zobrazen čas setrvání molekuly katalyzovaného plynu uvnitř katalyzátoru. Jedná se o obrácené hodnoty tzv. prostorové rychlosti, která rovněž bývá u katalyzátoru tohoto typu uváděna. Výsledné hodnoty potvrdily shodný čas setrvání spalin uvnitř katalyzátorů použitých při Režimech 2, 3 a 4 a zároveň vliv teploty spalin na míru konverze znečišťujících látek v nich obsažených. Dále výsledné hodnoty kvantifikovaly rozdílný čas setrvání spalin v katalyzátoru při Režimech 4, 5 a 6. Při všech režimech bylo proudění spalin na vstupu do katalyzátoru laminárního charakteru.

Dlouhodobé použití v malém spalovacím zařízení

Katalyzátory při Režimech 3, 4, 5 a 6 byly po spalovací zkoušce vždy částečně zaneseny. Rozdíl mezi katalyzátory, z nichž jeden nebyl použitý a druhý byl v provozu po dobu cca 5 hodin v kouřovodu za spalovacím

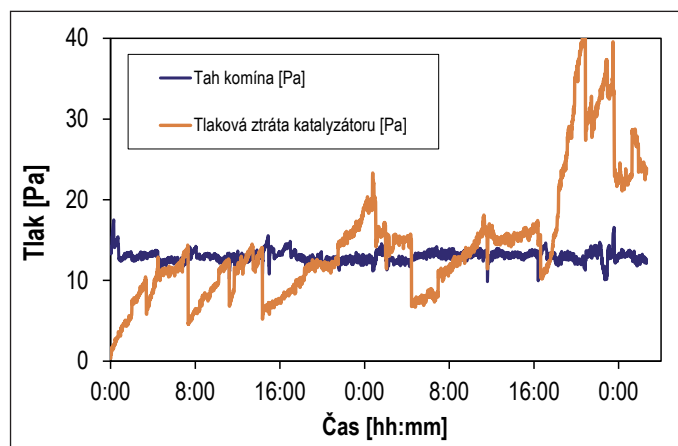


Obr. 12 Stav katalyzátoru po cca 5 hodinách provozu spalovacího zařízení Režim 4 (vlevo); nepoužitý katalyzátor (vpravo)

Fig. 12 Condition of catalyst after approx. 5 hours of combustion operation in Mode 4 (left); unused catalyst (right)

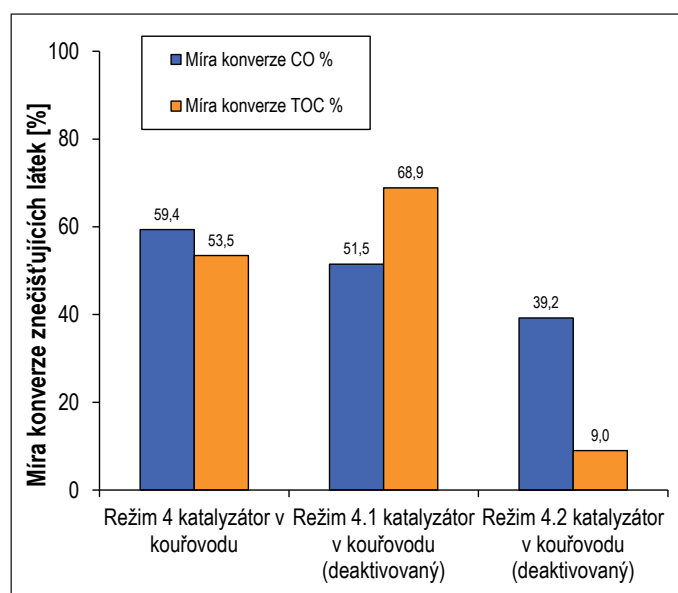
zařízením, je vidět na obr. 12. Jak je z obrázku patrné, vstupní hrany do katalyzátoru, který byl použit, byly obaleny pevnými částicemi a v některých místech byly dokonce štěrby úplně zalepeny.

Zanášení katalyzátoru umístěného v kouřovodu při provozu bylo dále zkoumáno delší spalovací zkouškou, u které byl měřen tah v komíně (nastaven na 12 Pa) a tlaková ztráta katalyzátoru. Výsledky tohoto měření prezentuje obr. 13. Během zkoušky došlo k několika situacím, kdy byla tlaková ztráta na katalyzátoru rovna tahu v komíně. Tato situace byla několikrát přerušena skokovým poklesem tlakové ztráty katalyzátoru, přičemž reálně došlo k uvolnění části pevných znečišťujících látek ucpávajících štěrby v katalyzátoru. Jak je z grafu na obr. 13 patrné, během cca 22 hodin došlo k zanesení do takové míry, že v kouřovodu za spalínovým ventilátorem vznikl přetlak oproti okolí spalovacího zařízení. Tento stav může při netěsnostech v části spalínové cesty od kouřového hrdla spotřebiče po katalyzátor, popř. při netěsnostech samotného spalovacího zařízení, vést k úniku spalin do okolí spalínové cesty nebo spotřebiče. Po cca 29 hodinách provozu se tlaková ztráta katalyzátoru vrátila pod hodnotu komínového tahu, avšak po cca 34 hodinách provozu tuto hranici opět překročila a v tomto režimu fungovala, až na malou výjimku, do konce zkoušky.



Obr. 13 Závislost tlakové ztráty katalyzátoru na čase při konstantním komínovém tahu

Fig. 13 Dependence of catalyst pressure loss on time, for constant chimney draft



Obr. 14 Míra konverze katalyzátoru pro Režim 4, Režim 4.1 a Režim 4.2 (porovnání nepoužitého a zaneseného katalyzátoru pro dvě intenzity zanesení)

Fig. 14 Catalyst conversion rates for Mode 4, Mode 4.1 and Mode 4.2 (comparison of unused catalyst and clogged catalyst considering two sooting rates)

Po 25 hodinách této dlouhodobé zkoušky proběhla tříhodinová analýza spalin za katalyzátorem, a tedy i ověření míry konverze katalyzátoru po cca jednodenním nepřetržitém provozu. Tento režim byl označen jako Režim 4.1. Výsledky z tohoto měření jsou zobrazeny na obr. 14. Jak je z grafu patrné, došlo ke snížení míry konverze CO o cca 10 %, naopak míra konverze TOC byla o cca 15 % vyšší. Tento jev může být vysvětlen kvalitnějším spalováním při Režimu 4.1 oproti Režimu 4 vzniklém např. jinak uspořádanou hromádkou paliva. Absolutně se jednalo o rozdíl 6 mg/m³, což je hodnota blízká se hodnotě nejistoty měření.

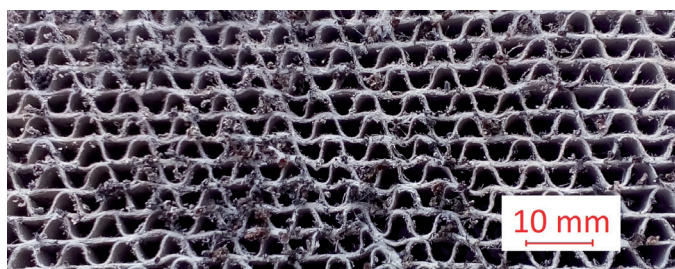
Po cca 48 hodinách této dlouhodobé zkoušky proběhla další tříhodinová analýza spalin za katalyzátorem. Tento režim byl označen jako Režim 4.2. Výsledky z tohoto měření prezentuje obr. 14. Jak je z grafu patrné, došlo ke snížení míry konverze CO o cca 20 % oproti novému katalyzátoru, míra konverze TOC byla rovněž nižší, a to o cca 44 %. Toto měření tedy potvrdilo klesající míry konverze znečišťujících látek katalyzátory, které byly dlouhodobě vystavovány spalinám obsahujícími pevné znečišťující látky. Popis jedů a maskovacích látek katalyzátoru není součástí této studie.

Při Režimu 2 byl potvrzen předpoklad menší míry ucpávání katalyzátoru při jeho umístění do oblasti vyšších teplot (popř. přímo do oblasti plamene) z důvodu možného vyhoření usazených sazí. Po vytažení katalyzátoru použitého při tomto režimu bylo jeho zanesení pevnými znečišťujícími částicemi oproti katalyzátorům umístěným na jiné pozici, při srovnatelně dlouhém času provozu spalovacího zařízení, zjevně menší. Stav katalyzátoru po Režimu 2 je patrný z obr. 15.

Z pohledu dlouhodobého užití se jevil katalyzátor umístěný nad spalovací komorou v oblasti vysoké teploty spalin v kombinaci s otvory pro případný obtok spalin jako nejvhodnější varianta z hlediska pomalejšího zanášení, avšak i u této varianty je po delším časovém úseku velmi pravděpodobné ucpání otvorů katalyzátoru, čímž je tedy nemožné takový provoz označit za bezpečný. Jakákoliv instalace katalyzátoru je spojena s nutností zvýšené četnosti servisních zásahů do spalovacího zařízení ve smyslu jeho kontroly, čištění a případné výměny.

Porovnání katalyzátoru na bázi TiO₂ – WO₃ – V₂O₅ s jinými běžně dostupnými katalyzátory

Při porovnání výsledků měření s dřívějším výzkumem [1] se jeví katalyzátory na bázi platiny či palladia jako vhodnější pro aplikace podobného typu. Objem testovaných katalyzátorů byl u těchto měření stejný jako u Režimu 4. Výzkumy však nekvantifikovaly míru vlivu hustoty sítě (počet ok na jednotku plochy), a tedy aktivní plochy katalyzátoru, a zároveň nekvantifikují vliv typu nosiče na míru konverze látek. Katalyzátor TiO₂ – WO₃ – V₂O₅ prokazoval při zachování objemu výrazně vyšší míru konverze TOC než katalyzátor s keramickým nosičem a palladiem jako aktivním prvkem a zároveň nižší míru konverze, co se týče CO. Stejně objemný katalyzátor na kovovém nosiči s platinou jako aktivním prvkem vykazoval rovněž vyšší míru konverze u CO. Co se týče TOC, byly míry konverze obou katalyzátorů srovnatelné.



Obr. 15 Fotografie použitého katalyzátoru po ukončení spalovací zkoušky zahrnující Režim 2

Fig. 15 Photograph of the used catalyst after completion of combustion test involving Mode 2

ZÁVĚR

Tato studie popsala míry konverze CO a TOC ve spalínách malého spalovacího zařízení katalyzátorem voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ v různých částech vybraného spalovacího zařízení. Jako nejvhodnější umístění katalyzátoru z hlediska míry konverze se ukázaly varianty umístění do kouřovodu, případně do druhého tahu spalin. U první ze zmíněných variant bylo dosaženo vyšší míry konverze CO, u druhé vyšší míry konverze TOC, při stejném objemu katalyzátoru, tedy při zachování přibližně stejného zdržení spalin v katalyzátoru.

Co se týče určení změny míry konverze CO a TOC ve spalínách malého spalovacího zařízení katalyzátorem voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ při zvýšení času setrvání spalin v katalyzátoru, byl potvrzen předpoklad, že s rostoucí aktivní plochou katalyzátoru, při zachování stejné rychlosti proudění spalin, vzrostla jejich míra konverze CO a TOC.

V této studii byla provedena kvantifikace vlivu dlouhodobého provozu katalyzátoru voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ na jeho funkci z hlediska míry konverze CO a TOC ve spalínách malého spalovacího zařízení a zároveň proběhl zhodnocení procesu jeho ucpávání. Dlouhodobý provoz ukázal sestupnou tendenci míry konverze CO a TOC v závislosti na čase provozu. Dále byla prokázána vysoká míra zanášení s částečnou mírou samovolného čištění povrchu katalyzátoru, kterou je myšleno uvolnění usazených pevných znečišťujících látek zpět do proudu spalin. Toto samovolné čištění má svůj limit, a tak není možné bez použití sekundární metody pro čištění katalyzátoru např. profukem tlakovým vzduchem označit provoz použitých krbových kamen s použitým katalyzátorem při daných podmínkách za bezpečný. Použití zvoleného katalyzátoru v kombinaci se zvoleným spalovacím zařízením znamená přímé riziko úniku spalin do okolí spalovacího zařízení a spalínové cesty.

Z hlediska porovnání katalyzátoru voštinového typu na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ s dřívějšími výzkumy katalyzátorů na bázi drahých kovů se pro tuto aplikaci ukázal nově testovaný katalyzátor jako méně vhodný pro konverzi CO v případě, že bude její účinnost vztažena na jednotku objemu katalyzátoru. Testovaný katalyzátor, co se míry konverze TOC týče, je na podobné úrovni jako porovnávané katalyzátory.

Celkově je možné zhodnotit použití katalyzátoru na bázi $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ jako řešení pro zařízení, která primárními opatřeními nejsou schopna splnit limitní hodnoty hmotnostních koncentrací CO a TOC ve spalínách, avšak pouze v případě, že je zajištěna průchodnost katalyzátoru pravidelným čištěním. Legislativní limit pro hmotnostní koncentraci CO ve spalínách při jmenovitém tepelném výkonu 500 mg/m^3 při referenčním objemovém zlomku kyslíku 13 % znamená, že by testované zařízení bez použití katalyzátoru nemohlo být uvedeno na trh. Všechna měření, která byla provedena s katalyzátory, ověřila splnění tohoto limitu při jejich použití, přičemž nejlepší výsledek byl pod tímto limitem takřka desetinásobně. Reálné hodnoty hmotnostních koncentrací znečišťujících látek ve spalínách se při běžném provozu přitom často násobně liší oproti hodnotám naměřeným na zkušebně, kde jsou všechny podmínky „ideální“. Jednou z hlavních příčin je především u lokálních topidel s ruční příkládkou paliva vliv obsluhy spalovacího zařízení, který tak může být katalyzátorem částečně eliminován.

Na výše popisovaném katalyzátoru dosud nebyly prováděny testy míry konverze znečišťujících látek při různých definovaných teplotách s použitím modelových plyných směsí ve zkušebním reaktoru. Dále nebyl pozorován vliv koncentrace kyslíku a vodní páry na míru konverze katalyzátoru. Tyto testy mohou být předmětem následujícího výzkumu.

S katalyzátory jako zařízeními pro čištění spalin od znečišťujících látek se setkáváme každodenně u automobilů, kde je jejich aplikace mnohem méně problematická, a možná i proto jsme si na jejich přítomnost již

dávno zvykli. Po vyřešení výše uvedené problematiky by mohla být jejich oblast působnosti rozšířena i do malých spalovacích zařízení.

Poděkování: Tento článek byl vypracován v rámci projektu „Inovace pro efektivitu a životní prostředí – Growth“, identifikační kód LO1403, za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I a projektů specifických výzkumů SGS SP2018/102 „Identifikace spalování nevhodných paliv při vytápění domácností, použitelnost katalyzátorů pro zmenšení emisí znečišťujících látek“ a SGS SP2019/83 „Sledování provozních parametrů malého spalovacího zařízení a stanovení jejich vlivu na kondenzaci vody ve spalínové cestě“.

Použité zdroje:

- [1] KRPEC, K., HORÁK, J., MARTINÍK, L., KUBESA, P., HOPAN, F., KYSUČAN, Z., KREMER, J., JANKOVSKÁ, Z. Potenciál využití katalyzátorů při spalování dřeva v domácnostech. *TZB-info*. Praha: Topinfo, 2013, 2013. ISSN 1801-4399.
- [2] REICHERT, G., SCHMIDL, C., HASLINGER, W., STRESSLER, H., STURMLECHNER, R., SCHWABL, M., WÖHLER, M., HOCHENAUER, C. Impact of oxidizing honeycomb catalysts integrated in firewood stoves on emissions under real-life operating conditions. *Fuel Processing Technology*. 2018, 177, 109–118. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.04.016. ISSN 03783820. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382018303515>
- [3] FERRANDON, M., BERG, M., BJÖRNBOOM, E. Thermal stability of metal-supported catalysts for reduction of cold-start emissions in a wood-fired domestic boiler. *Catalysis Today*. 1999, 53(4), 647–659. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00152-2. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586199001522>
- [4] ČSN EN 303-5:2013. Kotle pro ústřední vytápění – Část 5: Kotle pro ústřední vytápění na pevná paliva, s ruční a samočinnou dodávkou, o jmenovitém tepelném výkonu nejvýše 500 kW – Terminologie, požadavky, zkoušení a značení. Leden 2013. Praha: UNMZ, 2013.
- [5] ČSN EN 14785:2013. Spotřebiče spalující dřevní pelety k vytápění obytných prostorů – Požadavky a zkušební metody. Březen 2007. Praha: UNMZ, 2007.
- [6] NAŘÍZENÍ KOMISE (EU) 2015/1189 ze dne 28. dubna 2015, kterým se provádí směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/125/ES, pokud jde o požadavky na ekodesign kotlů na tuhá paliva. Brusel: Úřední věstník Evropské unie, 2015, L 193/101.
- [7] „Takové to domácí topení“: problematika lokálních topenišť v Moravskoslezském kraji. Ostrava: Moravskoslezský kraj, Krajský úřad Moravskoslezského kraje, 2012. ISBN 978-80-87503-27-0.
- [8] *Informace o vyhodnocení výsledků imisního monitoringu v roce 2016* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2016 [cit. 2018-08-23]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zprava_o_kvalite_ovzduchi/\\$FILE/000-Zprava_o_kvalite_ovzduchi_2016-20180105.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zprava_o_kvalite_ovzduchi/$FILE/000-Zprava_o_kvalite_ovzduchi_2016-20180105.pdf)

Čerpání programu Nová zelená úsporám

Od roku 2014 schválilo Ministerstvo životního prostředí přidělení 7,5 mld. Kč mezi 33 458 majitelů rodinných a bytových domů. Státní fond životního prostředí (SFŽP) registruje k únoru 2019 cca 41 000 přijatých žádostí v celkové výši 9,4 mld. Kč. Nejvíce zájemců je o dotaci pro rodinné domy, v oblasti bytových domů je počet přijatých žádostí pouze 866 (z toho 321 již zrealizovaných a vyplacených). Zajímavá je statistika podpory větracích zařízení se zpětným získáváním tepla. O podporu na pořízení řízeného větrání do rodinných domů požádalo 4437 stavebníků (2058 žádostí bylo vyplaceno). U bytových domů je situace o poznání komplikovanější a SFŽP registruje pouze 17 žádostí (6 na pořízení větracího zařízení a 11 na výstavbu pasivního bytového domu). Nutno podotknout, že SFŽP podporuje celostátně pouze výstavbu pasivních bytových domů. O rekonstrukci bytových domů mohou požádat pouze majitelé z Prahy, ostatní regiony jsou podporovány v rámci programů Ministerstva pro místní rozvoj. Předpokládaný termín ukončení programu Nová zelená úsporám je 31. 12. 2021.

Zdroj: SFŽP

(VZ)