

## 1. Tvorba a emise škodlivin při spalování

Spalovací proces je doprovázen vznikem produktů hoření, které mají vesměs negativní dopad na životní prostředí. Převážná většina těchto škodlivin odchází z ohniště s plynnými spaliny, s nimiž opouští kotel a dostává se do ovzduší. Přiměřená míra vypouštěných škodlivin je regulována zavedením zákonných emisních limitů, které musí každé spalovací zařízení resp. jeho provozovatel dodržovat. Splnění uzákoněných limitních koncentrací lze dosáhnout

- vhodným řešením spalovacího zařízení ve fázi návrhu
- vhodným vedením spalovacího procesu
- dodatečnými opatřeními zachytu škodlivin ze spalin

Zákonné emisní limity se uvádějí v přepočtu na suché spaliny za normálního stavu a při referenčním obsahu kyslíku

- 3 % O<sub>2</sub> při spalování kapalných a plynných paliv
- 6 % při spalování paliv tuhých s výjimkou biomasy
- 11 % při spalování biomasy a odpadů

Škodliviny, které při spalování vznikají lze rozdělit do tří skupin:

- škodliviny, jejichž emise jsou dány složením paliva a které nelze vůbec, nebo jen omezeně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu - SO<sub>2</sub>, tuhé částice, Cl, F, toxické kovy (Hg).
- škodliviny, jejichž vznik lze zcela, nebo částečně ovlivnit kvalitou spalovacího procesu – CO, NO<sub>x</sub>
- CO<sub>2</sub>

Opatření, která lze obecně uplatnit pro snížení emisí, se dělí na

- primární – cílí na omezení produkce škodlivin ve fázi jejich vzniku v průběhu nebo bezprostředně po spalování paliva ve spalovací komoře kotle
  - aplikace vyžaduje vhodné konstrukční provedení spalovacího zařízení a řízení jeho provozu
  - implementace má dopad do investičních nákladů
- sekundární – rozklad nebo zachyt již vzniklých škodlivin za spalovací komorou nebo až za kotlem
  - aplikace vyžaduje doplnění specifické technologie pro zachyt konkrétní škodliviny
  - implementace má dopad do investičních i provozních nákladů – je spojena se spotřebou sorbentů či jiných materiálů a produkcí obvykle tuhých odpadů

### 1.1. Emise CO

Vznik CO při spalování je projevem nedokonalého spalování paliva, který nelze zcela vyloučit. Koncentrace CO ve spalinách za kotlem nejlépe ukazuje na kvalitu spalovacího procesu. Nedohořelý CO představuje ukazatel o špatně nastavených spalovacích parametrech nebo o nevhodné konstrukci spalovacího zařízení pro dané palivo. Příčiny vysoké emise CO může být

- příliš nízký přebytek spalovacího vzduchu
- špatná příprava spalovací směsi – směšování paliva a okysličovadla
- nevhodná distribuce spalovacího vzduchu – vzduch se nedostává k uvolněné prchavé hořlavině
- příliš nízká spalovací teplota – zpomalení hoření, CO nestihne vyhořet

Primární opatření pro snížení produkce CO při spalování cílí na odstranění výše uvedených příčin úpravou konstrukce spalovacího zařízení a vhodným řízením jeho provozu. Klíčovou roli hraje rozložení distribuce spalovacího vzduchu zvláště u paliv s vysokým podílem prchavé hořlaviny, kdy vzduch je třeba přivádět ve více stupních. S aplikací sekundárních opatření pro snížení emise CO se v současnosti nepočítá.

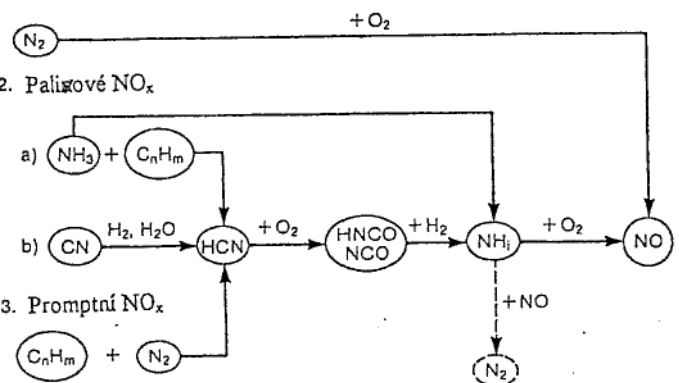
Efekt opatření pro snížení emise CO je třeba vzájemně konfrontovat s dopadem na emise NO<sub>x</sub>, kde mohou mít opačný vliv (viz dále).

### 1.2. Tvorba NO<sub>x</sub>

Dusík je v tuhém palivu součástí prchavé hořlaviny. Pro česká hnědá uhlí se jeho obsah v hořlavině pohybuje v rozmezí 0,7% až 1,6% a pro černá uhlí v rozmezí 1,1% až 1,9%, u dřeva je to méně než %, u rostlinné biomasy může jít až o 4 %. Při spalování vznikají oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>) jako směs oxidu dusnatého (NO) a oxidu dusičitého (NO<sub>2</sub>), přičemž výrazně převažuje obsah NO. NO<sub>2</sub> je však několikanásobně toxičtější než NO. Mechanismus vzniku NO je schematicky znázorněn na obrázku.

Jak je vidět, tak existují tři rozdílné mechanismy tvorby NO ze vzdušného dusíku a dusíku obsaženého v palivu. Při spalování tuhých paliv se na emisích NO<sub>x</sub> podílejí všechny tři druhy, avšak jejich podíl je výrazně odlišný.

#### 1. Termické NO<sub>x</sub>



**a) Termické NO<sub>x</sub>**

Tento mechanismus vychází z náhrady vzdušného dusíku molekulami kyslíku. Protože tento proces je podmíněn vysokou aktivační energií, může takový mechanismus probíhat jen při vysokých teplotách (nad 1400°C) a při relativně dlouhé časové prodlevě na této teplotě. Podle Zeldoviče lze termické NO<sub>x</sub> stanovit z rovnice rovnovážného stavu při přebytku kyslíku

$$NO_x = 4,26 \cdot e^{-10739T} \cdot \sqrt{N_2} \cdot \sqrt{O_2} \quad [m^3/m^3] \text{ nebo } [mol/mol]$$

kde: - T [K] je teplota v ohništi, - N<sub>2</sub> [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] nebo [mol/mol]- O<sub>2</sub> [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>] nebo [mol/mol]

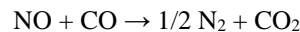
Vzhledem k potřebné vysoké teplotě a dlouhé době setrvání na této teplotě nejsou u práškových granulačních ohnišť „termické NO<sub>x</sub>“ rozhodující pro celkové emise NO<sub>x</sub>. I když se u granulačních ohnišť dosahují teploty vyšší než 1200°C, je doba setrvání nedostatečná. Větší význam mají „termické NO<sub>x</sub>“ při spalování prášku ve výtavném ohništi, kde jsou teploty výrazně větší a delší je i doba setrvání v oblasti větších teplot.

**b) Promptní NO<sub>x</sub> (rychlé)**

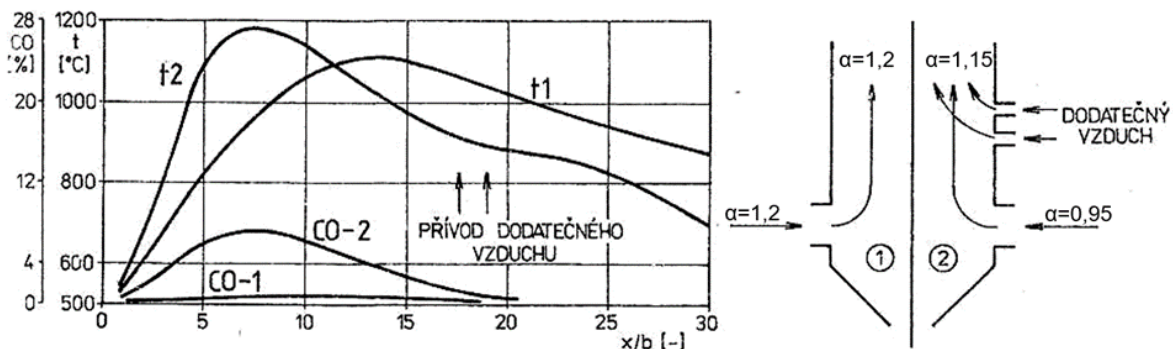
Mechanismus je založen na náhradě molekul vzdušného dusíku radikály CH<sub>i</sub> a to v primární reakční zóně uhlovodíkového plamene. Vzniká HCN a další oxidací přes sloučeniny NH<sub>i</sub> vzniká NO. Při spalování práškového uhlí nemá „promptní NO<sub>x</sub>“ z hlediska celkové emise NO<sub>x</sub> rovněž velký význam.

**c) Palivové NO<sub>x</sub>**

Tyto mají při spalování tuhých paliv rozhodující význam z hlediska celkové emise NO<sub>x</sub>. Dusíkaté sloučeniny vázané v palivu jsou rychlými reakcemi s radikály přeměny na HCN a další relativně pomalou reakcí na sloučeniny NH<sub>i</sub>. Podle lokálních podmínek může dále proběhnout přeměna na NO nebo proběhne redukce vzniklým CO na molekulární dusík



Podobným mechanismem působí nevyhořené uhlovodíky a ještě v průběhu hoření koncentrace NO klesá. Toto má značný význam při snižování emisí NO<sub>x</sub>, neboť mezi „lokální podmínky“ patří i vytvoření redukční atmosféry v oblasti spalování, např. odstupňovaným přívodem vzduchu. Při nedostatku kyslíku se zesiluje redukce na molekulární dusík.



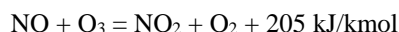
Mezi lokální podmínky patří i odstupňovaný přívod paliva bez současného přívodu vzduchu (Reburning) – viz obr.

Produkce palivových NO<sub>x</sub> při teplotách nad 900°C je silně závislá na koncentraci molekulárního kyslíku v zóně hoření a málo závisí na teplotě. V rozsahu teplot 900°C až 1800°C lze koncentraci palivových NO ve spalinách vyjádřit vztahem

$$C_{NO} = 7 \cdot 10^{-5} \cdot C_{NO_{max}} \cdot C_{O_2}^2 \cdot (T_{max} - 1025)^{0,33} \quad [\%]$$

kde: - C<sub>NO<sub>max</sub></sub> je koncentrace NO ve spalinách při 100% konverzi palivového dusíku na NO, C<sub>O<sub>2</sub></sub> je střední koncentrace kyslíku v zóně hoření [%] a T<sub>max</sub> je max. teplota v zóně hoření [K].

Vzniklý NO při spalování oxiduje v atmosféře na toxičtější NO<sub>2</sub>. Hlavní roli hraje atmosférický ozón v přízemní vrstvě atmosféry. Reakce ozónu s NO



probíhá zhruba 10<sup>5</sup> krát rychleji, než oxidace s molekulárním kyslíkem

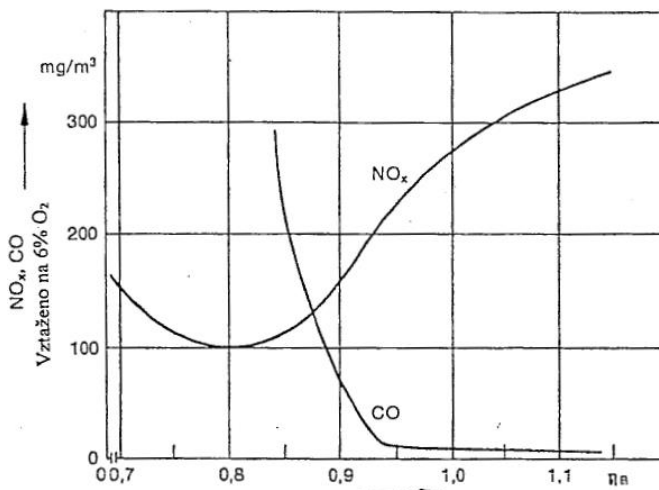


Mírně podstechiometrický provoz vede k silné redukci tvorby NO<sub>x</sub>, přebytek vzduchu menší než 0,9 již k dalšímu omezení tvorby NO<sub>x</sub> výrazně nepřispívá. Také vliv složení paliva na tvorbu NO<sub>x</sub> se při podstechiometrickém provozu již tak výrazně neuplatňuje.

S redukcí NO<sub>x</sub> při podstechiometrickém provozu úzce souvisí produkce CO. Tato souvislost je znázorněna na



obrázku. Emisní minimum  $\text{NO}_x$  je při přebytku vzduchu 0,8, ohniště však s tímto přebytkem nelze provozovat vzhledem k enormně vysoké hodnotě CO. To znamená, že i když jsou v ohništi teploty vyšší než  $1000^\circ\text{C}$ , musí se při hledání cest pro redukci  $\text{NO}_x$  (zbytková optimalizace na straně primárních opatření) respektovat současně s redukcí  $\text{NO}_x$  zvyšující se podíl spalitelných látek na odchodu z ohniště, tj. zbytkový koks (obsah spalitelného uhlíku v popílku) a CO. (Emise CO musí být nižší než  $150 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  a obsah spalitelných látek v popílku menší než 5% jako podmínka pro využití popílku pro další zpracování). Pro redukci  $\text{NO}_x$  v ohništi (tzv. primární opatření) existují tedy vhodné technické prostředky. Avšak jestliže se má provést redukce  $\text{NO}_x$  na velmi nízkou hodnotu, např.  $200 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  a méně, pak již nelze uplatňovat pouze prostředky pro redukci  $\text{NO}_x$ , ale musí se provádět optimalizace spalování. Při optimalizaci redukce  $\text{NO}_x$  se - kromě emisí CO, které nesmí překročit hodnotu  $150 \text{ mg}/\text{Nm}^3$  - musí dodržet rovněž i požadovaný min. obsah spalitelných látek ve strusce a popílku a také i základní podmínky pro spolehlivý provoz ohniště v oblasti s redukční atmosférou. (Je to především otázka koroze membránových stěn ohniště a problém tvorby struskových nánosů na stěnách ohniště). Provedení závěrečné optimalizace redukce  $\text{NO}_x$  ( $200 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ ) a dosažené výsledky budou tedy zřejmě záviset i na druhu spalovaného paliva.



S obsahem dusíku v palivu nesouvisí „pouze“ velikost emisí  $\text{NO}_x$ , ale především opatření, která se musí realizovat, aby byl vznik oxidu dusíku omezen na co nejnížší míru a aby byl dodržen předepsaný emisní limit  $\text{NO}_x$ . Veškerá opatření zaměřená na omezení tvorby  $\text{NO}_x$  při spalování se dnes zahrnují do skupiny tzv. „primárních opatření“, která v principu vytváří optimální podmínky pro spalování z hlediska minimalizace vzniku  $\text{NO}_x$  a CO, samozřejmě s respektováním podmínek pro spolehlivý a hospodárny provoz ohniště (koroze, struskování, obsah spalitelných látek ve strusce a popílku atd.).

Za primární opatření se tedy považuje:

- snížení přebytku vzduchu na výstupu z ohniště na nezbytné minimum z hlediska účinnosti spalování a redukce CO a  $\text{NO}_x$ ,
- odstupňovaný přívod spalovacího vzduchu
- odstupňovaný přívod paliva
- zajištění rovnoměrných koncentrací paliva a kyslíku v celém průřezu SK (účinné příčné míchání)
- recirkulace spalin do ohniště.

Pokud by realizací primárních opatření nebylo možné zajistit splnění emisního limitu  $\text{NO}_x$ , pak se musí použít některá z metod pro redukci obsahu NO ve spalinách, tzn. buď metoda SCR k redukci NO ve spalinách na konci kotle (před ohřívákem vzduchu) nebo metoda SNCR snižující obsah NO ve spalinách na výstupu z ohniště.

V obou případech musí být současně realizována v potřebném rozsahu i primární opatření. Jde o to, aby se našlo optimální řešení, kdy část z potřebné redukce NO se zajistí na straně primárních opatření a zbývající část metodou SCR či SNCR tak, aby se dosáhla optimální skladba investičních a provozních nákladů. Realizací primárních opatření se zvyšují především investiční náklady (při recirkulaci spalin i provozní náklady). Metody SCR a SNCR vedou ke zvýšení nákladů jak investičních (SCR je výrazně dražší než SNCR) tak i provozních (čpavek, reakční činidla, příprava roztoku a jeho vstřikování do spalin, atd.).

### 1.3. Emise $\text{SO}_2$

Síra je přítomna ve všech tuhých palivech a dle původu se dělí na síru

- pyritovou  $S_{\text{pyr}}$
- síranovou  $S_{\text{sir}}$
- siřičkovou  $S_s$
- organickou  $S_{\text{org}}$

První tři uvedené formy jsou obsaženy v popelovinách a to:

- pyritová síra ( $S_{\text{pyr}}$ ) - v disulfidech, hlavně v pyritu a markazitu
- síranová síra ( $S_{\text{sir}}$ ) - v síranech, hlavně v sádrovci (sulfáty)
- siřičková síra ( $S_s$ ) - v monosulfidech, hlavně FeS

Poslední uvedená forma, síra organická ( $S_{\text{org}}$ ), je vázána v organických sloučeninách a obvykle se stanovuje jako rozdíl veškeré síry ( $S_t$ ) v palivu a součtu prvních tří uvedených forem  $S_{\text{org}} = S_t - (S_{\text{pyr}} + S_{\text{sir}} + S_s)$ .

Při spalování zůstává v tuhých zbytcích po spalování (škvara, struska, popel, popílek) jen síra síranová (zpravidla jako  $\text{CaSO}_4$ ). Síra organická, shoří na  $\text{SO}_2$ , stejně jako síra obsažená v sulfidech, které uvolňují síru již při nízkých

teplotách (pražení pyritů). Někdy se tyto spalitelné formy síry nazývají síra spalitelná - nebo též prchavá. (Odchází z ohniště v plynné formě ve spalinách.) Obsah síry lze stanovit klasickými analytickými metodami. Množství oxidů síry ve spalinách je někdy vhodnější (přesnější i hospodárnější) určit z obsahu spalitelné síry v palivu než měřením množství spalin a přímé koncentrace SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> ve spalinách.

Poměrný obsah síry v palivu [kg/kg; %] není však jediným vhodným ukazatelem pro posouzení významu síry. V některých případech lepší představu dává tzv. specifická (měrná) sirtatost S<sub>spf</sub>, která udává, kolik gramů síry připadá na jednotku výhřevnosti surového uhlí, tedy

$$S_{spf} = 1000 \cdot \frac{S_i^r}{Q_i^r} \quad [\text{g/MJ}] \quad \text{kde } S_i^r \text{ je obsah síry [kg/kg] a } Q_i^r \text{ [MJ/kg] je výhřevnost původního vzorku paliva}$$

Koncentrace síry je poměrně vysoká zejména v uhlí, ale obsah veškeré síry není charakteristický ani pro uhelné pánve a ani pro jednotlivé doly a lokality. Běžnými způsoby úpravy energetického uhlí jako je praní a třídění nelze dostatečně snížit obsah celkové síry, žádný takový postup nebyl pro elektrárenského využití komerčně realizován.

Síra v uhlí (spolu s některými složkami popeloviny) významně ovlivňuje chemické reakce, které za vhodných podmínek probíhají mezi složkami popelovin a teplosměnnou plochou kotle a mezi složkami spalin a materiálem teplosměnných ploch kotle. Úzce tedy souvisí s tvorbou struskových či popílkových nánosů a s korozi na straně spalin. Vliv síry na tvorbu struskových a popílkových nánosů a dopad na koncepci kotle a jeho návrh byl popsán v části zabývající se obsahem popela v palivu.

Produkci SO<sub>2</sub> při spalování nelze primárními opatřeními dostatečně efektivně omezovat, jako tomu bylo u NO<sub>x</sub>, v úvahu proto přichází jen aplikace sekundárních opatření spočívajících v odsíření spalin. Aplikovat lze následující odsířovací metody:

#### **Mokrý vápencová vypírka**

Metoda je založena na sprchování spalin vodní suspenzí jemně rozemletého vápence. Podrobný popis viz [https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka\\_5.html](https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html)

Produktem je energosádrovec, který lze s výhodou užít pro výrobu stavebních materiálů.

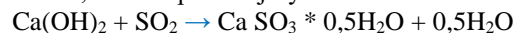
Výhoda: vysoká účinnost odsíření až 95 %, levný sorbent.

Nevýhoda: technicky nejsložitější a investičně nejdražší.

Použití: pro velké zdroje - elektrárny

#### **Polosuchá vápenná metoda**

Sorbentem je pálené vápno CaO, z něhož po vyhašení vzniká vápenný hydrát. Ten je ve formě vodní suspenze rozstříkáván do odsířovacího absorbéru, v němž probíhají tyto reakce



Podmínkou správné funkce absorbéru je úplné odpaření vody, aby vznikající produkt odsíření byl suchý – nelepivý. Ten se částečně zachytí v reaktoru, částečně v navazujícím látkovém filtru, kde probíhá doodsíření. Produkt odsíření obsahuje ještě určitý podíl nevyužitého sorbentu, proto se jeho část recykluje. Maximální účinnosti odsíření je dosahováno těsně nad teplotou rosného bodu spalin (kolem 70 – 75 °C) – při podkročení hrozí zalepení reaktoru.

Výhoda: technicky jednodušší a levnější řešení.

Nevýhoda: dražší sorbent, horší účinnost odsíření kolem 75 %

Použití: pro střední zdroje – teplárny

#### **Suchá vápenná metoda**

Suchý sorbent, jímž je práškový vápenný hydrát, se dává do přímo spalin v kotli nebo až za ním. K odsíření dochází za letu a na látkovém filtru.

Výhoda: velmi jednoduchá aplikace metody.

Nevýhoda: drahý sorbent, velmi nízká účinnost odsíření kolem 45 %, nástřikem vody lze účinnost o 10 % zvýšit

Použití: pro nejmenší zdroje

#### **Suchá vápenná metoda – aditivní odsířování při spalování**

Nejvyšší účinnosti tato metoda dosahuje při teplotách kolem 850 °C, které lze dodržet při fluidním spalování. Do fluidního lože lze pak spolu s uhlím dávkovat vápenec, ten kalcinuje na CaO a CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> reaguje s CaO na CaSO<sub>4</sub> (sádrovec). Doba setrvání v optimálním teplotním okně je u fluidního spalování dlouhá, proto lze docílit účinnosti odsíření přes 90 % i při nízkém přebytku aditiva.

Výhoda: velmi jednoduchá aplikace metody, levný sorbent

Nevýhoda: aplikace vázána na fluidní spalování, u jiných spalovacích technologiích účinnost do 45 %

Použití: pro všechny výkonové kategorie fluidních kotlů

#### **1.4. Emise tuhých znečišťujících látek (TZL) při spalování**

TZL jsou tvořeny převážně nejjemnější frakcí popelových částic, které jsou unášeny spalinami pryč z kotle. Zastoupeny v nich však mohou být i jemné částice ne zcela vyhořelého paliva či saze. Koncentrace tuhých částic ve spalinách souvisí jednak s popelnatostí paliva a se složením a vlastnostmi popelovin, jednak s použitou spalovací technologií. Obecně však platí, že úletu tuhých částic z kotlů na tuhá paliva nelze dostatečně efektivně zabránit a pro splnění emisního limitu je třeba za kotli instalovat zařízení pro jejich záchyt. Mechanické odlučovače na nemají dostatečnou účinnost pro plnění současných emisních limitů. Používají se elektrostatické a látkové filtry.

##### **Elektrostatický odlučovač**

Je tvořen 3-4 sekcemi elektrod. Záporně nabitá vysokonapěťová elektroda (40-70 kV) polarizuje (nabije) popílek v procházejících spalinách. Popílek je následně přitahován a zachytáván na kladně nabitých deskách (elektrodách), z nichž je mechanickým oklepáváním odváděn do výsypek. Podmínkou dobré funkce je zpomalení proudění spalin na 1 až 2 m/s.

Výhoda: levnější řešení pro velké výkony, vyšší teplotní odolnost

Nevýhoda: nejistota elektrostatických vlastností popela – úlet z biomasy se neochotně nabíjí

Použití: u velkých kotlů – elektrárny, teplárny

##### **Látkový (hadicový) filtr**

Filtr je vytvořen z většího počtu látkových hadic (rukávů), navlečených na koše z ocelových drátů. Spaliny vstupují do hadic z vnější strany a odcházejí jejich vnitřkem. Zachycený prach snižuje průchodnost tkaniny a tlaková ztráta filtru roste. Jeho regenerace se provádí pulsem tlakového vzduchu z vnitřní strany při krátké odstavce (30 s) – filtr musí mít více paralelních sekcí.

Výhoda: vysoká účinnost záchytu i velmi jemných částic

Nevýhoda: dražší řešení (investičně i provozně), omezená životnost a riziko spálení tkaniny

Použití: u menších zdrojů – teplárny, výtopny