

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

STRATEGIE A TECHNIKY KONTROLY ZNEČIŠTĚNÍ PRO SPALOVACÍ PROCESY

POLLUTION CONTROL STRATEGIES AND TECHNIQUES FOR COMBUSTION PROCESSES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VLASTIMIL KUNC

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. PETR BĚLOHRADSKÝ

BRNO 2008

Zde vložit zadání

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá problematikou spalovacích procesů. V práci je uveden přehled a popis jednotlivých konstrukčních parametrů spalovacího zařízení a jejich vlivu na tvorbu emisí. Práce dále popisuje jednotlivé druhy emisí vznikajících při spalování, jejich vliv na životní prostředí a techniky používané pro jejich redukci. Práci uzavírá kapitola s přehledem emisních limitů v ČR.

Klíčová slova

Emise, životní prostředí, redukční techniky, spalovací proces

Abstract

Bachelor's thesis deals with the problems of combustion process. The work gives the overview and the description of individual design parameters of the combustion facility. The analysis of the influence of design parameters on emissions formation is followed by the description of individual kinds of emissions and their impact on the environment. Next the most used reduction techniques are described. The work is closed by the overview of the emission limits in the Czech Republic.

Key words

Emissions, environment, reduction techniques, combustion process

Bibliografická citace

KUNC, V. *Strategie a techniky kontroly znečištění pro spalovací procesy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 30 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Bělohradský.

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že tuto bakalářskou práci jsem napsal sám za pomoci mého vedoucího bakalářské práce Ing. Petra Bělohradského a za pomoci literatury uvedené v seznamu použitých zdrojů.

V Brně dne 20. 5. 2008

Vlastimil Kunc

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Bělohradskému za jeho odborné vedení a cenné rady, které mi byly během tvorby bakalářské práce prospěšné.

1	Úvod	9
2	Zásady spalování	10
2.1	Palivo	10
2.2	Okysličovadlo	10
2.3	Ředidlo	11
3	Spalovací proces	12
4	Spalovací systémy	13
4.1	Hořáky	13
4.1.1	Předmísený hořák	13
4.1.2	Difúzní hořák	13
4.1.3	Kombinovaný hořák	13
5	Znečišťující látky	14
5.1	Oxidy dusíku (NO _x)	14
5.1.1	Vliv NO _x na životní prostředí	14
5.1.2	Techniky měření emisí NO _x	15
5.1.3	Techniky snižování emisí NO _x	15
5.2	Oxid uhelnatý (CO)	19
5.2.1	Vliv CO na životní prostředí	19
5.2.2	Techniky měření emisí CO	20
5.2.3	Techniky snižování emisí CO	20
5.3	Oxid uhličitý (CO ₂)	20
5.3.1	Vliv CO ₂ na životní prostředí	20
5.3.2	Techniky měření emisí CO ₂	20
5.3.3	Techniky snižování emisí CO ₂	20
5.4	Oxidy síry (SO _x)	22
5.4.1	Vliv SO _x na životní prostředí	22
5.4.2	Techniky měření emisí SO _x	22
5.4.3	Techniky snižování emisí SO _x	22
5.5	Tuhé znečišťující látky (TZL)	24
5.5.1	Vliv TZL na životní prostředí	24
5.5.2	Techniky měření emisí TZL	24
5.5.3	Techniky snižování emisí TZL	24
5.6	Dioxiny a furany	27
5.6.1	Vliv dioxinů a furanů na životní prostředí	27
5.6.2	Techniky snižování emisí dioxinů a furanů	27

6	Emisní limity	28
6.1	Emisní limity v ČR	28
7	Závěr	29
	Seznam použitých zdrojů.....	30
	Seznam obrázků.....	31
	Seznam grafů	31
	Seznam tabulek.....	31

1 Úvod

Oblast spalování a znečištění je velmi široká a dotýká se přímo či nepřímo všech stránek našeho života. Většina dopravních prostředků v dnešní době je poháněna motory, které pracují na základě spalovacího procesu. Spalování bylo základem celosvětového průmyslového rozvoje. Průmyslového spalování se využívá v mnoha odvětvích. Např. v petrochemickém, hutnickém, chemickém průmyslu, při výrobě skla a v mnoha dalších.

Spalování je chemický proces rychlé oxidace, kterým se uvolňuje chemická energie vázaná ve spalovaném palivu na energii tepelnou. Jedná se o nejjednodušší metodu pro termickou přeměnu organických (fosilních i obnovitelných) paliv za dostatečného přístupu kyslíku na tepelnou energii. Tepelná energie získaná spalováním se pak využívá pro vytápění a ohřev vody, jiné technologické procesy nebo pro výrobu elektrické energie.

V minulosti byl kladen důraz na co nejvyšší energetickou účinnost průmyslového hoření, ale v posledních letech se zájem rozšířil i na další problémy. Zejména na problémy související se znečištěním životního prostředí v podobě emisí vstupujících do ovzduší. Jedním z problémů souvisejících s životním prostředím je globální oteplování, které způsobují skleníkové plyny. Emise se také podílejí na tvorbě kyselých dešťů, snižování ozonové vrstvy, která chrání Zemi před ultra fialovým zářením. Emise mají také negativní vliv na zdraví člověka. Proto je v současné době kladen velký důraz na snižování emisí. Proto se také v této oblasti stále vyvíjejí nové metody pro redukci emisí.

2 Zásady spalování

Celkový proces spalování má tři základní složky a lze zapsat jako:

palivo + okysličovadlo + rozpouštědlo → spaliny.

Každá z těchto složek hraje důležitou roli při určování škodlivých emisí, které jsou vyprodukovány během spalovacího procesu.

2.1 Palivo

V průmyslovém hoření se používají různé druhy paliv. Druh paliv se mění podle typu aplikace a zeměpisné polohy. Např. používání kapalných paliv je mnohem běžnější v Jižní Americe ve srovnání s převládajícím používáním plyných paliv Severní Americe.

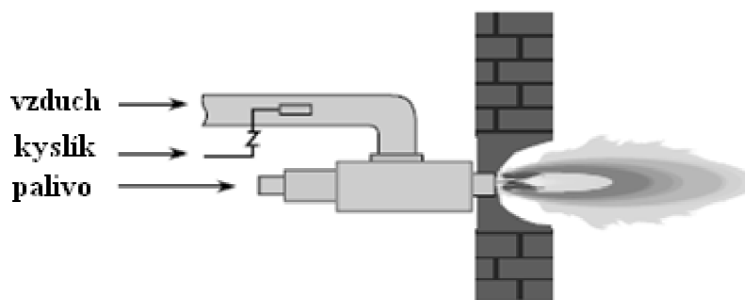
Plynná paliva jsou převládající palivový zdroj používaný ve většině aplikací. Dominantním plyným palivem je zemní plyn užívaný kvůli své nízké ceně a dostupnosti. Plynná paliva se skládají z více složek, jako jsou např. vodík, dusík, oxid uhličitý, metan, etan, propan atd.

Kapalná paliva jsou používána méně než paliva plynná. Některá kapalná paliva mohou obsahovat různé nečistoty jako např. dusík, síru atd., které mohou být zdrojem tvorby emisí. Mezi typické představitelé kapalných paliv patří lehké a těžké topné oleje. U kapalných paliv plamen vyzařuje větší svítivost než u plyných, což je způsobeno vyšším obsahem uhlíku, který při zahřátí produkuje infračervené záření.

Mezi nejběžnější tuhá paliva patří uhlí a koks, které velmi často obsahují nečistoty jako např. dusík a síru, které mohou výrazně zvýšit tvorbu emisí.

2.2 Okysličovadlo

V průmyslovém hoření se používá v podstatě jen jedno okysličovadlo, a to kyslík. Ve spalovacích procesech se většinou používá jako okysličovadlo vzduch, který obsahuje přibližně 78% dusíku a 21% kyslíku. Jako okysličovadlo lze také použít vzduch smíchaný s čistým kyslíkem (obr.1).



obr. 1. Hořák se spalovacím vzduchem obohaceným kyslíkem [1]

2.3 Ředidlo

Nejběžnějším ředidlem jsou spaliny, které mohou být recyklovány zpět směrem k hořáku. Dalšími ředidly mohou být také voda, pára nebo plyny. Existuje řada důvodů pro ředění plamene. Důležitým důvodem ředidla je, že může redukovat teplotu plamene, s čímž souvisí snižování tvorby emisí.

3 Spalovací proces

Spalování se obvykle považuje za řízené uvolnění tepla energie z chemické reakce mezi palivem a okysličovadlem. Téměř ve všech výrobních postupech se pro spalování používají jako palivo uhlovodíky. Zobecněná spalovací rovnice pro uhlovodíkové palivo může být zapsána následujícím způsobem:

Palivo + okysličovadlo \rightarrow CO₂ + H₂O + další látky

Tyto další látky závisí na tom, jaké okysličovadlo se používá a v jakém poměru je palivo a okysličovadlo. Nejběžnější užívané okysličovadlo je vzduch, který obsahuje 78% N₂. Jestliže je v procesu spalování přebytek paliva, není zde dostatek kyslíku na spálení všeho paliva a nespálené uhlovodíky tak vystupují spolu se spalinami a teplo, které se může z paliva uvolnit, není plně vyžito. Jestliže je v procesu spalování nedostatek paliva, pak nespálený kyslík vystupuje spolu se spalinami. Složení spalin je velmi důležité v určování přestupu tepla v systému.

Vlastnost paliva má významný vliv na přestup tepla ve spalovacím systému. Jedna z nejdůležitějších vlastností výhřevnost paliva (LHV – Lower Heating Value). Výhřevnost je takové množství tepla, které se vyvine dokonalým spálením jednotkového množství (kg, kmol, m_N³) paliva, jestliže se spaliny ochladí na původní teplotu paliva a voda po spálení bude získána v kapalném stavu. Další vlastností je spalné teplo (HHV – Higher Heating Value). Spalné teplo je větší oproti výhřevnosti o teplo, které se získá kondenzací vody vzniklé spalováním paliva.

4 Spalovací systémy

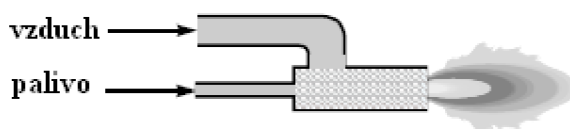
Ve spalovacích systémech jsou čtyři základní součásti. První částí je hořák, který spaluje palivo s oxidem uhličitým. Další částí je samotná náplň. Ve většině případů je plamen a náplň umístěna ve spalovací komoře, která může být pec, ohřívač nebo sušič. Spalovací komora je tedy třetí část v systému. Čtvrtou částí může být nějaký typ tepelného obnovovacího zařízení, které by zvýšilo tepelnou účinnost celého spalovacího systému.

4.1 Hořáky

Hořáky jsou zařízení používané pro spalování paliva s oxidem uhličitým. Zde se přeměňuje chemická energie v tepelnou. Hořáky se navrhují za účelem, aby maximalizovaly účinnost spalování a zároveň minimalizovaly všechny typy škodlivých emisí. Podle druhu míchání paliva s oxidem uhličitým dělíme hořáky na předmísený, difúzní a kombinovaný.

4.1.1 Předmísený hořák

V předmíseném hořáku je palivo a oxid uhličitý smícháno ještě před začátkem spalování (obr.2). Tyto hořáky produkují kratší a intenzivnější plameny, což způsobuje zvýšení produkce tepla.



obr. 2. Předmísený hořák [1]

4.1.2 Difúzní hořák

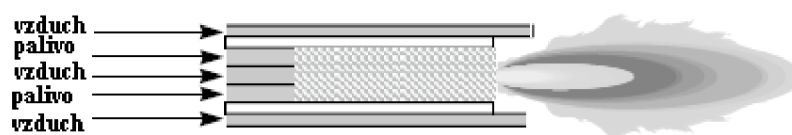
V difúzním hořáku není palivo a oxid uhličitý před spalováním smícháno (obr.3). Tyto hořáky jsou bezpečnější, protože zabráňují explozi a zpětnému chodu v potenciálně nebezpečných systémech.



obr. 3. Difúzní hořák [1]

4.1.3 Kombinovaný hořák

V kombinovaném hořáku je jen část paliva smíchána s oxidem uhličitým (obr.4). Tyto hořáky napomáhají k ukotvení plamene a zabráňují zpětnému chodu.



obr. 4. Kombinovaný hořák [1]

5 Znečišťující látky

5.1 Oxidy dusíku (NO_x)

Nejvíce dusíku se vyskytuje v atmosféře jako inertní plyn obsažený ve vzduchu. Mezi oxidy dusíku (NO_x) se obecně zahrnují oxid dusnatý (NO), oxid dusičitý (NO₂) a oxid dusný (N₂O), známý jako rajský plyn. Ve většině vysokoteplotních ohřivacích aplikací vystupují oxidy dusíku komínem ve formě oxidu dusnatého, který se rychle spojí s kyslíkem a v atmosféře vytvoří oxid dusičitý. Oxid dusnatý je bezbarvý a jedovatý plyn a může způsobit řadu problémů. Oxid dusičitý je rudohnědý vysoce reaktivní plyn. Opakované vystavování NO₂ může způsobit poškození plic, jater atd. Oxid dusný je relativně silný skleníkový plyn a způsobuje snižování ozónové vrstvy v stratosféře. Emise NO_x jsou primární znečišťující látky, které se podílí na zvyšování smogu, tvorbě kyselých dešťů a snižování ozónové vrstvy.

Existují tři mechanismy pro tvorbu NO_x. Podle původu dusíku a prostředí, ve kterém reakce probíhá, se dělí na termické, promptní neboli okamžité a palivové NO_x. Termické NO_x se vytvářejí při vysokoteplotních reakcích a jejich tvorba exponenciálně roste s teplotou. Promptní NO_x se tvoří relativně rychlou reakcí mezi dusíkem, kyslíkem a uhlovodíkovými radikály. Reakce se dá popsat následující rovnicí [1]:



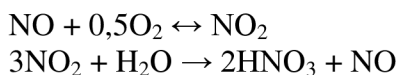
Promptní NO_x se zpravidla vytvářejí při nižších teplotách spalování, ale ve srovnání s termickými NO_x nejsou tak významné. Termické NO_x se vytvářejí vysokoteplotní reakcí dusíku s kyslíkem tzv. Zeldovichovým mechanismem. Palivové NO_x se tvoří přímou oxidací organodusíkatých sloučenin obsažených v palivu.

5.1.1 Vliv NO_x na životní prostředí

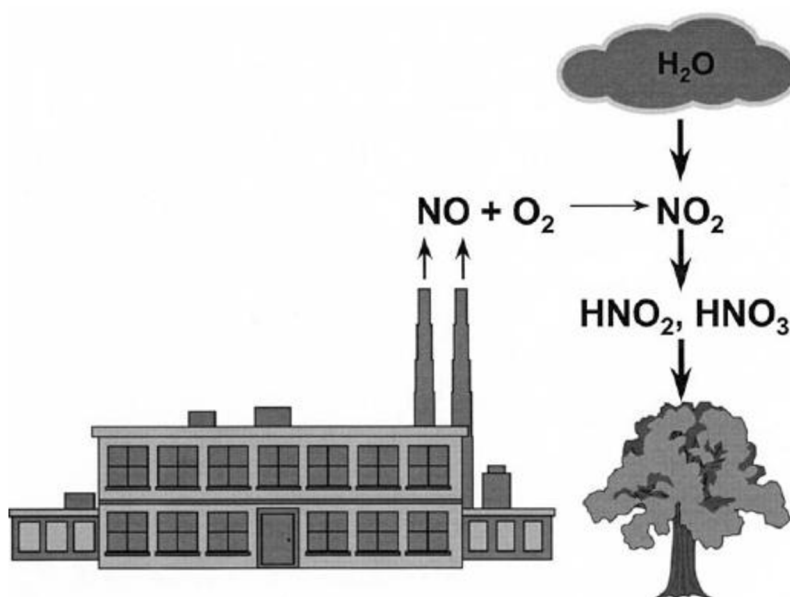
Znečištění má vliv jak na přírodu, tak na člověka. NO přispívají ke snižování ozónové vrstvy, reagují s vodou v atmosféře za vzniku kyselých dešťů a mají vliv na tvorbu smogu.

Ozónová vrstva se nachází v horní atmosféře a chrání Zemi před intenzivními slunečními paprsky. Ozón (O₃) může být také velmi nebezpečný a u lidí může způsobit dýchací problémy.

Děšť účinně odstraňuje NO₂ z atmosféry. NO₂ se rozkládá v kontaktu s vodou a vznikají kyselina dusitá (HNO₂) a kyselina dusičná (HNO₃), které mají korozní účinek (obr.5). Tvorba kyseliny dusičné je popsána následujícími rovnicemi [1]:



Kyselina dusičná tedy tvoří kyselý déšť, který má negativní účinky na rostliny, stromy, budovy, ale i živočichy.



obr. 5. Tvorba kyselých dešťů [1]

Další problém související s výskytem NO_2 je tvorba smogu, který je zdraví škodlivý. Smog je kombinace kouře a mlhy a tudíž se podílí na snížení viditelnosti.

5.1.2 Techniky měření emisí NO_x

Měření emisí z průmyslových zdrojů je velmi významné pro čistotu ovzduší. Pokud firmy nesplňují emisní limity, musí zastavit výrobu, instalovat nové systémy nebo změnit technologický postup pro nižší znečištění. Proto jsou měřicí zařízení velmi důležitou součástí.

Jedním z měřicích přístrojů je chemiluminiscenční analyzátor (obr.6), který patří do skupiny optických analyzátorů. Využívá se především pro měření nízkých koncentrací oxidů dusíku.



obr. 6. Chemiluminiscenční analyzátor [1]

5.1.3 Techniky snižování emisí NO_x

Se zhoršující se kvalitou ovzduší se zpříšňují i emisní limity a to vede k hledání nových technik a strategií pro snížení tvorby NO_x . Strategie pro snížení tvorby NO_x jsou rozděleny na primární opatření, sekundární opatření a modifikace spalování.

5.1.3.1 Primární opatření pro snižování emisí NO_x

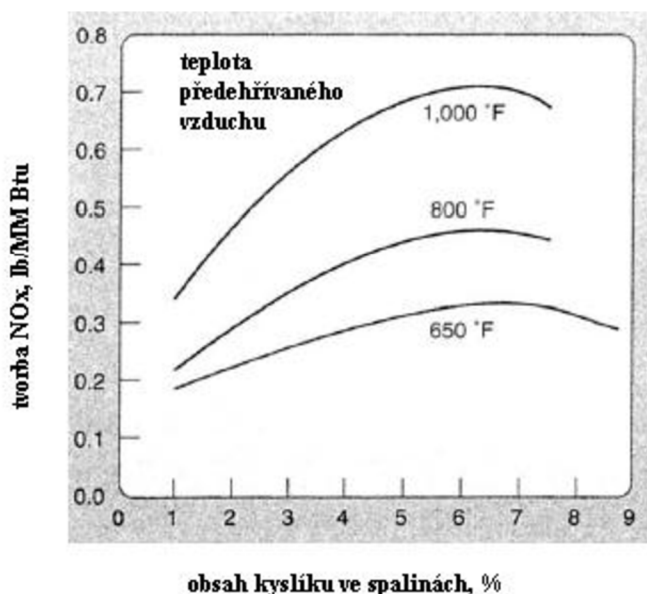
Primární opatření je preventivní technika k minimalizování tvorby NO_x . Mezi primární opatření patří:

- **Záměna paliva** - spočívá v substituci méně znečišťujícího paliva za více znečišťující palivo
- **Přidání přísady**
- **Předzpracování paliva** - zahrnuje např. odstranění dusíku z paliva
- **Záměna okysličovadla** – představuje použití vzduchu obohaceného kyslíkem nebo použití čistého kyslíku jako okysličovadla místo vzduchu. Zvýšení koncentrace kyslíku a snížení koncentrace dusíku v okysličovadle značně potlačuje tvorbu NO_x .

5.1.3.2 Modifikace spalování pro snižování emisí NO_x

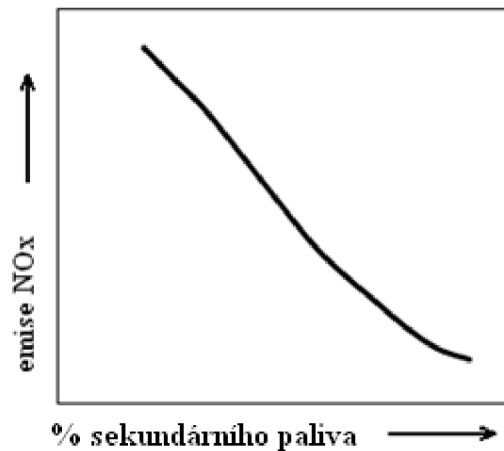
Druhá strategie pro snižování NO_x je známá jako modifikace spalování. Tato opatření směřují k přizpůsobení provozu nebo parametrů spalovacího zařízení takovým způsobem, že se tvorba NO_x sníží, nebo že se NO_x již vytvořené přemění uvnitř kotle ještě před jejich vypuštěním. Mezi jednotlivé modifikace spalování patří:

- **Snížení předehřívání vzduchu** - snížením teploty předehřívání vzduchu se významně sníží tvorba NO_x (graf 1).
- **Nízký přebytek vzduchu** - snížením množství kyslíku, který je potřebný pro dokonalé spálení, se sníží přeměna dusíku vázaného v palivu a v menší míře i tvorba tepelných NO_x (graf 1).



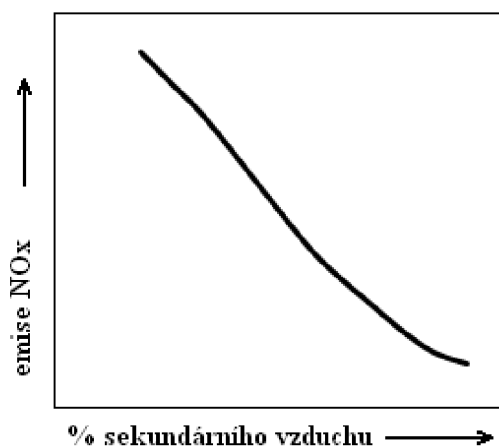
graf 1. Tvorba NO_x v závislosti na obsahu O_2 ve spalinách a teplotě předehřívání vzduchu [1].

- **Hořák se stupňovitým přívodem plynu** - snížení NO_x stupňovitým přívodem paliva je založeno na tvorbě dvou rozdělených spalovacích zón, primární zóně spalování s nedostatkem paliva a sekundární zóně spalování s jeho přebytkem. Závislost tvorby NO_x na obsahu sekundárního paliva je schematicky znázorněn v grafu 2.



graf 2. Závislost tvorby NO_x na obsahu sekundárního paliva [3]

- **Hořák se stupňovitým přívodem vzduchu** - snížení NO_x stupňovitým přívodem vzduchu je založeno na tvorbě dvou rozdělených spalovacích zón, primární zóně spalování s nedostatkem kyslíku a sekundární zóně spalování s jeho přebytkem, aby se zajistilo úplné spálení. Závislost tvorby NO_x na obsahu sekundárního vzduchu je schematicky znázorněna v grafu 3.



graf 3. Závislost tvorby NO_x na obsahu sekundárního vzduchu [3]

- **Recirkulace spalin** - má za následek snížení kyslíku, který je k dispozici ve spalovací zóně a tudíž se plamen přímo ochladí a sníží se jeho teplota. Proto se omezí jak přeměna dusíku vázaného v palivu, tak tvorba tepelných NO_x
- **Vstřikování vody nebo páry**
- **Hořák s nízkými emisemi NO_x**
- **Hořák mimo provoz**
- **Uspořádání hořáků**

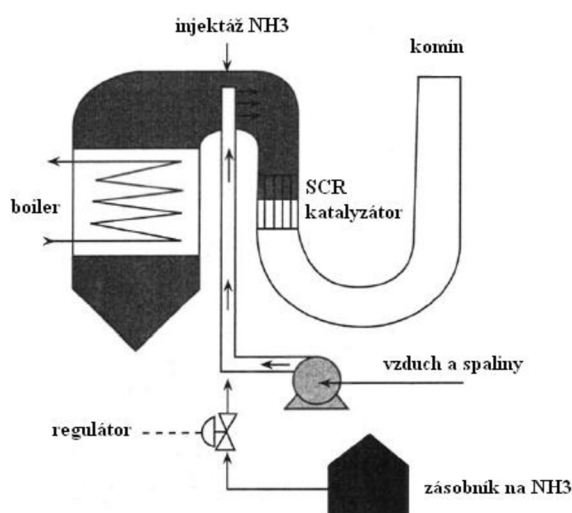
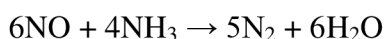
5.1.3.3 Sekundární opatření pro snižování emisí NO_x

Sekundární opatření představují techniky koncového čištění spalin ke snižování oxidů dusíku, které se již vytvořily. Většina technologií ke snížení emisí NO_x ve spalinách se zakládá na injektáži čpavku, močoviny nebo dalších sloučenin, které reagují s NO_x ve spalinách a redukuje je na molekulární dusík. Sekundární opatření lze rozdělit na selektivní katalytickou redukci (SCR) selektivní nekatalytickou redukci (SNCR) a katalytickou redukci.

- **Selektivní katalytická redukce (SCR)**

Proces selektivní katalytické redukce (SCR) (obr.7) je v Evropě a dalších zemích světa široce uplatňovaným pochodem k redukci oxidů dusíku ve výstupních plynech ze spalovacích zařízení.

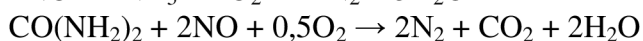
Proces SCR je katalytickým procesem založeným na selektivní redukci oxidů dusíku čpavkem (NH₃) za přítomnosti katalyzátoru. Na povrchu katalyzátoru dochází při teplotě mezi 230°C a 600°C k redukci NO_x podle následujících hlavních reakcí [1]:



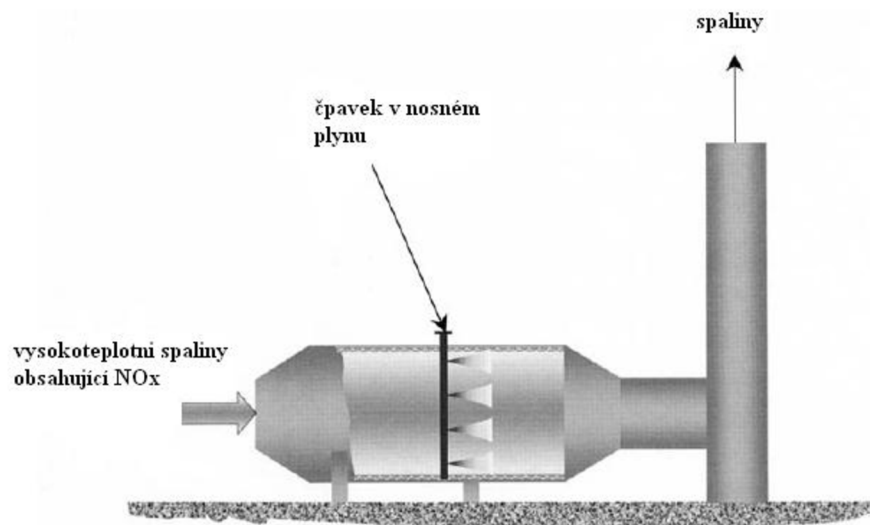
obr. 7. Selektivní katalytická redukce [1]

- **Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)**

Proces selektivní nekatalytické redukce (SNCR) (obr.8) je dalším sekundárním opatřením ke snižování již vytvořených oxidů dusíku ve spalinách spalovací jednotky. Provozuje se bez katalyzátoru při teplotě mezi 870°C a 1200°C. Toto teplotní rozmezí je značně závislé na použitých reakčních činidlech, jako jsou např. čpavek (NH₃), či močovina (CO(NH₂)₂). Typickou reakci pro tuto techniku lze popsat pomocí následujících rovnic [1]:



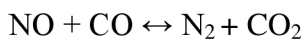
Tento proces je znázorněn na obr.8.



obr. 8. Selektivní nekatalytická redukce [1]

- **Katalytická redukce**

Další z metod snižování NO_x se také nazývá katalytické čištění. V tomto procesu se vzniklé NO přemění na N₂ za přítomnosti katalyzátoru podle reakce [1]:



Jedná se o nově vyvíjený proces, u kterého by snížení NO_x mělo být až 87%.

5.2 Oxid uhelnatý (CO)

Oxid uhelnatý je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. V přírodě je přítomen v nepatrném množství v atmosféře jako produkt nedokonalého spalování fosilních paliv a biomasy.

Oxid uhelnatý vzniká při nedokonalém spalování uhlíku a organických látek. Je emitován např. automobily, lokálními topeništi, či energetickým a metalurgickým průmyslem. CO vzniká zejména, jestliže je teplota spalování příliš nízká, aby mohlo dojít k úplné oxidaci spalovacích látek na oxid uhličitý, čas hoření ve spalovací komoře je příliš krátký, a nebo není k dispozici dostatek kyslíku.

5.2.1 Vliv CO na životní prostředí

Oxid uhelnatý je značně jedovatý plyn. Jeho jedovatost je způsobena silnou afinitou k hemoglobinu, s nímž vytváří karboxyhemoglobin, který znemožňuje přenos kyslíku z plic do tkání. Příznaky otravy se objevují již při přeměně 10% hemoglobinu. Typickým příznakem otravy je třešňové zbarvení kůže a sliznice. Někdy může dojít i k zástavě krevního oběhu. Oxid uhelnatý nemá žádný škodlivý účinek na povrchy materiálů a život rostlin.

5.2.2 Techniky měření emisí CO

Jeden z mnoha měřících přístrojů CO se nazývá bezdisperzní infračervený analyzátor (NDIR) (obr.9). Bezdisperzní přístroje pracují bez rozkladu světla a využívají absorpce ve značně široké oblasti spektra. Využívá se vlnových délek od 0,7 μm do 10 μm [1].



obr. 9 Bezdisperzní infračervený analyzátor [1]

5.2.3 Techniky snižování emisí CO

Pro snižování emisí CO ze spalin se používají oxidační katalyzátory. Účinnost katalytické oxidace se zvyšuje se vzrůstající teplotou. Typický interval teplot je mezi 400°C 500°C [1]. Jestliže je teplota dostatečně vysoká, nemusí se používat žádný katalyzátor.

5.3 Oxid uhličitý (CO₂)

Oxid uhličitý je bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Vzniká reakcemi uhlíku s kyslíkem, hořením oxidu uhelnatého nebo hořením organických látek, např. metanu. Podobnými reakcemi můžeme popsat i spalování fosilních paliv a biomasy. Je také produktem dýchání většiny živých organismů.

Oxid uhličitý je nedýchatelný plyn a ve větší koncentraci může způsobit ztrátu vědomí či smrt. V krvi se totiž váže na hemoglobin a vytěsňuje tak kyslík, který se pak z plic obtížněji dostává do mozku a tkání těla.

5.3.1 Vliv CO₂ na životní prostředí

Oxid uhličitý se největší měrou podílí na vzniku skleníkového efektu. Jeho nárůst v ovzduší je považován za hlavní příčinu globálního oteplování, na kterém se také výrazně projevuje úbytek lesů. Globální oteplování může mít za následek snížení živin v půdě a s tím související snížení úrodnosti. Vyšší teploty také přispívá ke zvýšení populace hmyzu.

5.3.2 Techniky měření emisí CO₂

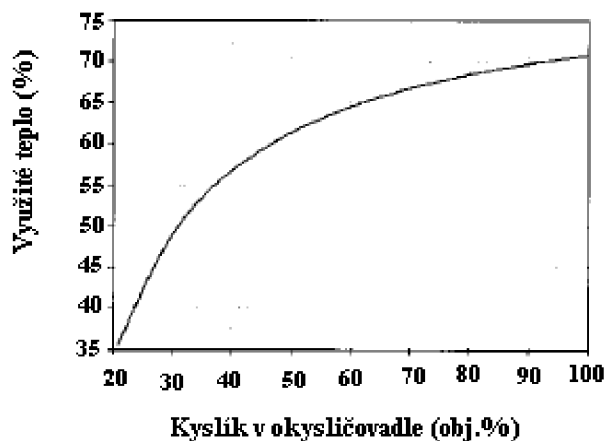
Pro měření obsahu CO₂ se používá Orsat analyzátor.

5.3.3 Techniky snižování emisí CO₂

Většina technik pro snížení emisí je založena na zvýšení účinnosti spalovacího procesu, využitím a úsporou energie. Techniky lze rozdělit do čtyř základních skupin, a to na primární opatření, modifikace procesu, modifikace spalování a sekundární opatření.

5.3.3.1 Primární opatření pro snižování emisí CO₂

Jedním z nejeftivnějších primárních opatření, jak zvýšit tepelnou účinnost, je odstranění dusíku obsaženém ve spalovacím vzduchu. Odstranění dusíku ze spalovacího vzduchu může výrazně zvýšit využitě teplo ve spalovacím systému (graf 4).



graf 4. Závislost využitého tepla na obsahu kyslíku v okysličovadle [1]

Další strategií pro snižování emisí CO₂ je použití paliva, které produkuje méně CO₂. Například, nahrazením fosilního paliva s vodíkem se může zcela odstranit CO₂ a spaliny z vodíkového paliva budou voda, dusík a kyslík.

5.3.3.2 Modifikace procesu pro snižování emisí CO₂

V dnešní době se zásoby paliv, jako např. zemní plyn a ropa, zmenšují, proto by se měla snížit spotřeba těchto paliv a s tím i související tvorba znečišťujících látek. Vzhledem k tomu, že spotřeba energie stále vzrůstá, používají se obnovitelné zdroje elektrické energie jako např. slunce, vítr a voda, či spalování biomasy.

5.3.3.3 Modifikace spalování pro snižování emisí CO₂

Cílem modifikace spalování je zvýšit celkovou tepelnou účinnost tak, že se sníží množství potřebného paliva pro danou úroveň výroby. Redukující spotřeba paliva současně redukuje množství emisí CO₂. Jedna z metod pro zvýšení tepelné účinnosti je oběh kouřových plynů, které se vrací do procesu a používají se na přehřev vzduchu, tzv. recirkulace či rekuperace spalin. Tím se zvýší celková tepelná účinnost a podstatně se sníží množství emisí CO₂. To ale nepříznivě působí na tvorbu emisí NO_x, které vzrůstají se zvyšující se teplotou. Avšak v dnešní době již existují metody, které dokáží vyřešit tento problém. Jedna z technologií se nazývá HiTAC (High Temperature Air Combustion), pomocí které dokážeme redukovat zároveň emise CO₂ i NO_x.

5.3.3.4 Sekundární opatření pro snižování emisí CO₂

Jediná schopná metoda pro snížení emisí CO₂ je katalýza, při které je CO₂ absorbováno do vodných směsí. Tato metoda je známá jako TIPS (TermoEnergy Integrated Power System), který je navržen k tomu, aby zachytil emise CO₂ z velkých elektráren. Metoda zahrnuje oddělení uhlíku z paliva a dusíku ze vzduchu.

5.4 Oxidy síry (SO_x)

Oxidy síry (SO_x) jsou těkavé látky, které vznikají při spalování fosilních paliv. Mezi SO_x lze zahrnout SO, S₂O, S_nO, SO₂, SO₃ a SO₄. Při spalovacích procesech mají zvláštní význam jen SO₂ a SO₃. Oxid siřičitý (SO₂) se tvoří přednostně při vyšších teplotách, zatímco oxid siřový (SO₃) při nižších teplotách.

Oxid siřičitý je bezbarvý, nehořlavý plyn, mající ostrý dráždivý zápach. Snadno se rozpouští ve vodě. Vzniká spalováním fosilních paliv obsahujících síru a při dalších průmyslových procesech. V posledních letech dochází k poklesu emisí ve velké části evropského regionu v důsledku změn druhů a množství požívaných paliv.

5.4.1 Vliv SO_x na životní prostředí

Vysoké koncentrace oxidu siřičitého působí dráždivě na horní cesty dýchací, doprovázené kašlem, v těžších případech může vzniknout i otok plic. Menší koncentrace vyvolávají záněty průdušek a astma. Dlouhodobé vystavení oxidu siřičitému negativně ovlivňuje krvetvorbu, způsobuje rozedmu plic a poškozuje srdeční sval.

Značně toxický je oxid siřičitý pro rostliny, neboť reaguje s chlorofylem a narušuje tak fotosyntézu. V ovzduší pozvolna oxiduje vzdušným kyslíkem za přítomnosti vody na kyselinu sírovou (H₂SO₄), která je spolu s kyselinou siřičitou (H₂SO₃) příčinou kyselých dešťů.

5.4.2 Techniky měření emisí SO_x

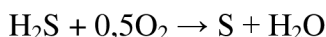
Pro měření emisí SO_x se používají různé analyzátory. Některé z nich jsou např. ultrafialové (UV), bezdisperzní infračervený (NDIR) nebo fluorescenční.

5.4.3 Techniky snižování emisí SO_x

Zvolení techniky pro snižování SO_x závisí na aplikaci, možné koncentraci ve spalinách a ekonomice každé techniky. Máme zde opět čtyři základní skupiny technik pro snižování emisí SO_x, a to primární opatření, modifikace procesu, modifikace spalování a sekundární opatření.

5.4.3.1 Primární opatření pro snižování emisí SO_x

Primárním opatřením je přechod na nízkosírné palivo. Toto opatření však závisí na typu paliva, použitého zařízení a ekonomice. Vysokosírná paliva jsou většinou dražší než nízkosírná. Síra v palivu je běžný zdroj SO_x v průmyslových aplikacích spalování, proto odstranění části síry před spalováním by snížilo emise SO_x. Příkladem by mohlo být odstranění síry z H₂S, který je někdy obsažen v zemním plynu. Tato reakce je popsána rovnicí:



5.4.3.2 Modifikace procesu pro snižování emisí SO_x

Jedna ze strategií pro snížení emisí SO_x je použití elektrické energie namísto energie vzniklé spalováním fosilních paliv. Příkladem při běžném průmyslovém ohřevu je elektrická oblouková pec. Další strategií je modifikovat procesní materiál obsahovaný síru s materiálem, který má menší či žádný obsah síry.

5.4.3.3 Modifikace spalování pro snižování emisí SO_x

Jedna z modifikací spalování pro snížení emisí SO_x je použití fluidní vrstvy ve spalovací komoře, která obsahuje vápencové lože. Vápenec reaguje s SO_x a vytváří CaSO₄, které je odstraňováno spolu se spalinami. Další modifikací spalování je přeměnit siřné uhlí na syntetické palivo prostřednictvím zplyňování uhlí. Ze síry vznikne H₂S, který se dá jednoduše odstranit. V současnosti se tyto metody stále rozvíjí, proto je snížení obsahu síry modifikací spalování velmi nízké.

5.4.3.4 Sekundární opatření pro snižování emisí SO_x

Odstraňování SO_x ze spalin je často označované jako odsiřování spalin (FGD – Flue-Gas Desulfurization). Existují čtyři významné kategorie sekundárních opatření pro snižování emisí. Jedná se o neregenerační, regenerační, mokré a suché pochody.

Při neregeneračním procesu aktivní látka reaguje SO_x za vzniku využitelného produktu (sádra, síran amonný apod.), a nebo vzniká odpad. Je charakterizován méně složitým technologickým procesem, což vede k nižším nákladům.

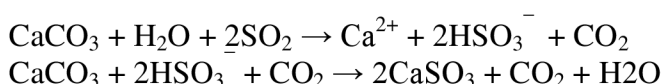
Regenerační procesy jsou charakterizovány tím, že aktivní látka se po reakci s SO_x regeneruje a vrací se zpět do procesu, takže se tyto procesy vyznačují menší spotřebou absorbentu. Další přednost regeneračních procesů spočívá v charakteru jejich produktu, kterým je jeho další využití. Jedná se o elementární síru, sádro, sádrokarton apod. Nevýhodou regeneračního procesu je vysoká složitost technologického systému.

Mokré procesy jsou charakterizovány použitím sorbentu v kapalně formě. Při těchto procesech se zpravidla provádí ochlazení vystupujících spalin, čímž dochází ke snížení jejich rozptylu. Ochlazené odsiřené spaliny je pak nutno před vstupem do komína přehřívát. Dodatečný ohřev zvyšuje energetickou náročnost procesu.

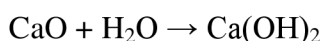
Suché procesy užívají aktivní látku v tuhém stavu, obvykle probíhají při teplotách blízkých výstupní teplotě spalin.

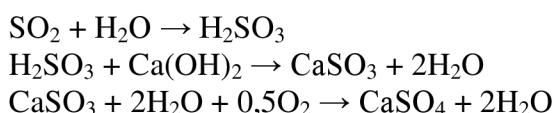
Jedna z nejběžnějších technik pro odstraňování SO_x ze spalin je použití nějakého čistícího systému. Typickými představiteli jsou suché vypírky a mokré vypírky. Účelem vypírek je odstranění nežádoucích znečišťujících látek ze spalin, které se odvedou nebo opětovně použijí. Předpokládá se, že suché vypírky se použijí pro suché znečišťující látky a mokré vypírky pro mokré znečišťující látky.

V současné době převážná většina odsiřovacích technologií pracuje na principu mokrého procesu odsiřování, tj. mokré vypírky, zejména na bázi vápenec - sádrovec. Mokré vypírky mají vysokou účinnost odstranění SO_x a vysokou spolehlivost. Celková reakce vápence s vodou může být popsána rovnicemi [1]:



Někdy bývá vápenec nahrazen hydroxidem vápenatým, sodným či hořečnatým. Celková reakce hydroxidu vápenatého s vodou může být popsána rovnicemi [1]:





U suchých vypírek se jako sorbentu využívá vápna, které je drahé a s tím souvisí i vyšší provozní náklady. Odpadní zbytek je běžně směs síranu a siřičitanu vápenatého a popílku, který je méně využitelný. Proto se před suché vypírky používají zařízení na odlučování tuhých částic, např. popílku.

5.5 Tuhé znečišťující látky (TZL)

Tuhé znečišťující látky (TZL) tvoří mnoho různých materiálů, které se vyskytují ve formě malých pevných částic nebo malých kapiček obsažených v atmosféře. Tyto částice mohou být produkovány průmyslovými spalovacími procesy. Chemické složení těchto částic se může velmi lišit, v závislosti na jejich zdroji. Většina těchto částic vyskytujících se přirozeně v přírodě je větší než 1 mm, zatímco částice vyprodukované při spalování jsou v rozmezí od 0,1 do 1 mm.

5.5.1 Vliv TZL na životní prostředí

Tvorba TZL nepříznivě ovlivňuje viditelnost. Toto je problém většiny velkých měst. Další problém způsobují částice, které dopadají na budovy a snižují tak jejich estetičnost. TZL se také nemalou měrou podílejí na zhoršování zdravotního stavu obyvatelstva. Malé částice se mohou zachytávat na sliznici a v plicích a s tím souvisejí následné nemoci dýchacích cest.

5.5.2 Techniky měření emisí TZL

V dnešní době je k dispozici řada moderních technik pro měření TZL. Patří sem např. přístroj využívající metodu TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) či Laserový radar LIDAR (LIght Detection And Ranging).

5.5.3 Techniky snižování emisí TZL

Existuje mnoho různorodých technik pro snížení emisí TZL při procesu hoření. Použití těchto metod závisí na mnoha faktorech, např. ekonomice, velikosti a složení částic, objemovém rychlostním toku, teplotě spalín a také vlhkosti částic. Máme zde opět čtyři základní skupiny technik pro snižování emisí TZL, a to primární opatření, modifikace procesu, modifikace spalování a sekundární opatření.

5.5.3.1 Primární opatření pro snižování emisí TZL

Primární opatření pro snižování emisí TZL zahrnují modifikace paliva, oksyličovadla a surovin. Např. pokud se místo vzduchu jako oksyličovadla použije téměř čistý kyslík, výrazně se sníží obsah dusíku ve spalínách. Další metodou je použití fluidní vrstvy pro zachycení a recirkulaci složky zpět do procesu.

5.5.3.2 Modifikace procesu pro snižování emisí TZL

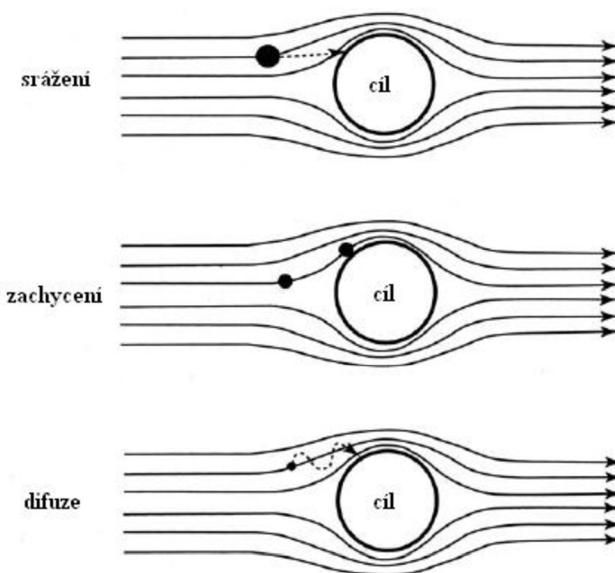
Metody pro snižování emisí TZL jsou např. použití plynného paliva nebo lehčího topného oleje za těžký topný olej, použití méně prašných paliv.

5.5.3.3 Modifikace spalování pro snižování emisí TZL

Základní předpoklad je optimalizovat podmínky spalování tak, aby se minimalizovala tvorba TZL. Jednou z podmínek je dostatečné množství kyslíku pro spalování. Další podmínkou jsou tzv. tři T. Ve spalovací komoře musí být adekvátní doba zdržení (residence time), dostatečná teplota (temperature) a dostatečná turbulence (turbulence).

5.5.3.4 Sekundární opatření pro snižování emisí TZL

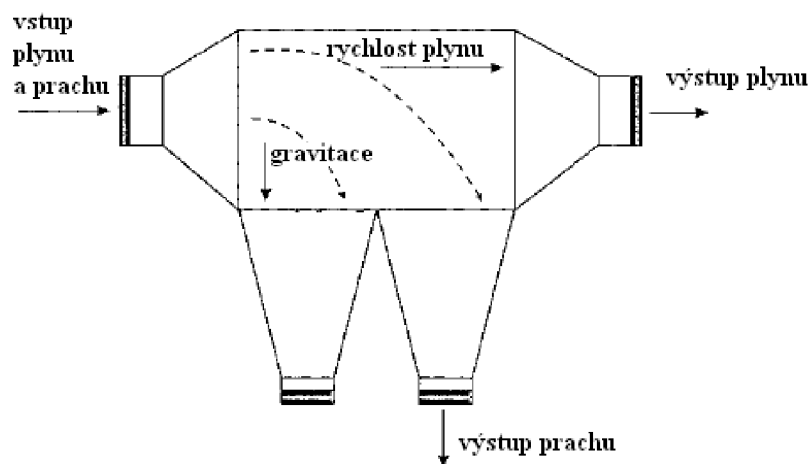
Pro odstranění TZL se používají tři základní mechanismy, a to srážení, zachycení a difúze (obr. 10). Při srážení je částice dostatečně velká a směřuje přímo do cíle, zatímco zbytek plynu cíl obtéká. Při zachycení je částice menší, obtéká cíl velmi blízko a je zachycena na povrchu. Při difúzi je částice velmi malá a cestuje Brownovým pohybem do cílového povrchu.



obr. 10. Základní mechanismy pro odstranění TZL [1]

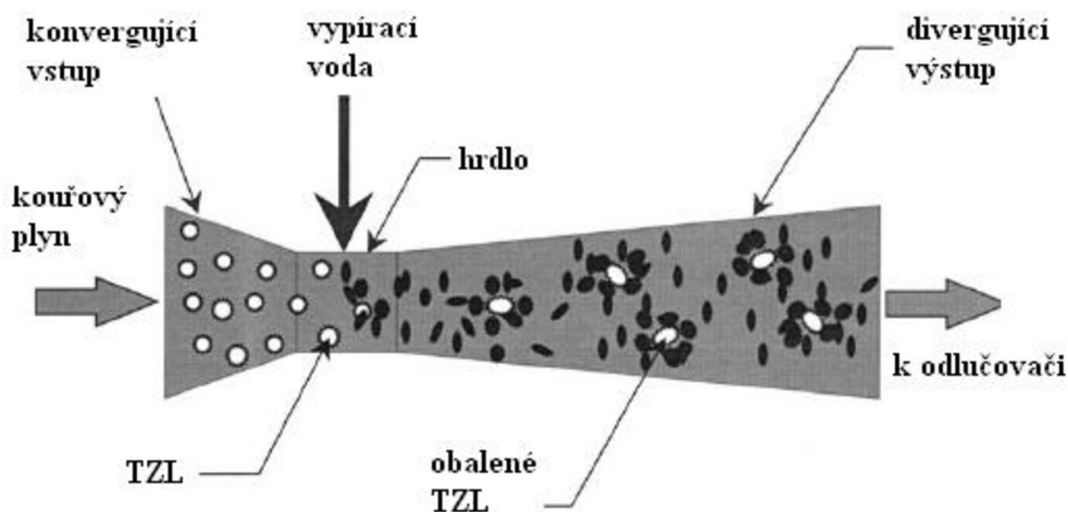
Existují i další mechanismy jako např. elektrostatická difúze, gravitace, odstředování, termoforéza a difuzoforéza. Mezi hlavní zařízení pro snižování emisí TZL patří:

- **Gravitační usazováky** - někdy označované jako odkalovače. Princip je schematicky znázorněn na obr.11.



obr. 11. Princip gravitačního usazováku [1]

- **Cyklony** - někdy označované jako odstředivé odlučovače. Cyklony využívají toho, že částice o vyšší hmotnosti rotují po obvodu a kloužou dolů do sběrné skříně.
- **Elektrostatické odlučovače (ESP)** - tuhé částice unášené kouřovými plyny se nabíjí a zachytávají na usazovacích elektrodách. Usazené částice vytváří na elektrodách vrstvu, která je odstraňována v pravidelných intervalech.
- **Filtry** - jednotka tkaninových filtrů obsahuje jeden nebo více izolovaných oddílů, které obsahují řady tkaninových pytlů nebo rukávů. Provoz filtru je cyklický, střídají se relativně dlouhé období filtrování s krátkými intervaly jeho čištění.
- **Absorpční vypírky** – nejtýpčtějším zařízením je pravděpodobně Venturiho vypírka (obr. 12). V těchto vypírkách se vypírací kapalina zavede jednoduše na horní část středové části (hrdla) Venturiho systému. Prachem obtížený kouřový plyn vstupuje hrdlem vypírky, kde dochází vlivem rychlosti proudu samotného kouřového plynu k rozstříku vypírací kapaliny. Zvlhčení kouřového plynu vede tímto způsobem ke shlukování malých částecek do větších těžších kapek, které se snadněji v odlučovači zachycují.



obr. 12. Venturiho vypírka [1]

5.6 Dioxiny a furany

Dioxiny (PCDD - polychlorované dibenzo-p-dioxiny) a furany (PCDF-polychlorované dibenzo-furany) patří mezi halogenové aromatické uhlovodíky, které ve svých molekulách obsahují atomy uhlíku, vodíku, kyslíku a chloru. Vytvářejí se zejména při nedokonalém spalování odpadu, který obsahuje chlorové plasty, především polyvinylchlorid (PVC). Tyto látky vznikají ve všech dalších odvětvích průmyslu, kde probíhají spalovací procesy.

5.6.1 Vliv dioxinů a furanů na životní prostředí

Jedná se o skupinu velmi nebezpečných látek pro životní prostředí, život organismů i zdraví člověka. Do organismu se můžou dostat nejrůznějšími způsoby, např. vdechováním prachu, potravou, nebo pokožkou. Můžou způsobovat zánět kůže, záněty sliznic a plicní tkáně. Dalšími nejvíce postiženými orgány jsou oči, játra a ledviny. Mohou také působit karcinogenně.

5.6.2 Techniky snižování emisí dioxinů a furanů

Nejběžnějším způsobem, jak předejít tvorbě dioxinů a furanů, je vyhnout se podmínkám, které výrazně přispívají k tvorbě dioxinů a furanů. Nejdůležitější je odstranění chloru ze spalovacího systému. Dalším doporučením pro snižování dioxinů a furanů je účinné spalování a efektivní čištění spalovací komory. Tvorbu emisí může také snížit zvýšený obsah kyslíku ve spalovacím vzduchu. Dále se také používají titan-vanadové katalyzátory, které dokážou zničit více jak 99,9% dioxinů a furanů. Také vstřikování vodního roztoku močoviny příznivě působí na tvorbu emisí. Mezi metody pro snižování emisí dioxinů a furanů patří např. absorpční metody – jako sorbentu je nejčastěji použito aktivního uhlí nebo hnědouhelného polokoku, dále selektivní katalytická oxidace a katalytická filtrace.

6 Emisní limity

Existují čtyři druhy limitů pro ochranu životního prostředí před znečišťujícími látkami. Jsou to limity emisní, imisní, depoziční a zvláštní imisní. Emisní limit je nejvýše přípustné množství znečišťující látky vypouštěné do ovzduší ze zdroje znečišťování. Vyjadřuje se jako hmotnostní nebo objemová koncentrace znečišťující látky v odpadních plynech nebo jako hmotnostní tok znečišťující látky za jednotku času. Imisní limit je nejvyšší přípustná hmotnostní koncentrace znečišťující látky obsažená ve venkovním ovzduší. Depoziční limit je nejvýše přípustné množství znečišťující látky usazené po dopad na jednotku plochy zemského povrchu za jednotku času. Zvláštní imisní limity jsou stanoveny pro účely smogových varovných a regulačních systémů po dobu nepříznivých meteorologických podmínek a zvýšených koncentrací znečišťujících látek v ovzduší.

6.1 Emisní limity v ČR

Emisní limity se nedají jednoznačně stanovit. Závisí na mnoha faktorech jako např. na typu topeniště, druhu paliva a také na jmenovitém tepelném výkonu. Proto je jednodušší uvádět imisní limity. Imisní limity některých znečišťujících látek pro Českou republiku jsou znázorněny v tab. 1.

Účel vyhlášení	Znečišťující látka	Doba průměrování	Hodnota imisního limitu [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
Ochrana zdraví lidí	NO _x	1 hod.	200
		kalendářní rok	40
ochrana ekosystému	NO _x	kalendářní rok	30
Ochrana zdraví lidí	CO	max. denní 8h klouzavý průměr	10 000
Ochrana zdraví lidí	SO ₂	1 hod.	350
		24 hod.	125
		kalendářní rok	50
ochrana ekosystému	SO ₂	zimní období (1.10 - 31.3.)	20
Ochrana zdraví lidí	TZL	24 hod.	50
		kalendářní rok	40

Tab. 1. Imisní limity v ČR [4]

7 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo popsat konstrukční parametry spalovacího zařízení, uvést druhy emisí vznikajících během spalovacího procesu a jejich vliv na životní prostředí a srovnat jednotlivé techniky používané pro redukci vzniklých polutantů.

V této práci jsou uvedeny základní složky pro spalování, jako palivo, okysličovadlo a ředidlo a jejich základní vlastnosti. Bylo popsáno několik hlavních znečišťujících látek, jako NO_x, CO, CO₂, SO_x, tuhé znečišťující látky, dioxiny a furany, které v podobě emisí vystupují ze spalovacího procesu. Byl popsán také vliv jednotlivých polutantů na životní prostředí a na zdraví člověka. Mezi problémy ovlivňující životní patří např. globální oteplování, kyselá dešť, smog, zmenšování ozonové vrstvy atd. Byly také uvedeny metody, pomocí kterých lze měřit vzniklé emise a metody pro redukci emisí pro jednotlivé znečišťující látky. Pro většinu látek existují čtyři základní skupiny metod, a to primární opatření, modifikace procesu, modifikace spalování a sekundární opatření. V závěru této práce byly uvedeny emisní limity některých znečišťujících látek platné v České republice.

Lze předpokládat, že v následujících letech vzhledem k rozvoji průmyslu a stále se zpřísňujícím emisním limitům se budou zdokonalovat a objevovat nové techniky pro snižování emisí.

Seznam použitých zdrojů

- [1] BAUKAL, C. E. *Industrial Combustion Pollution and Control*, Marcel Dekker, Inc., USA (2004)
- [2] WARNATZ, J., MASS, U., DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*, Springer, ISBN 10-3-540-25992-9
- [3] SCIENCEDIRECT. *Investigation of the characteristics and stability of air-staged flames* [online]. Poslední revize 3.1.2008. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com>>
- [4] ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV. *Imisní limity a cílové imisní limity* [online]. Poslední revize 18.4.2008. Dostupné z: <<http://www.chmi.cz>>

Seznam obrázků

Obr. 1. Hořák se spalovacím vzduchem obohaceným kyslíkem [1].....	10
Obr. 2. Předmísený hořák [1].....	13
Obr. 3. Difúzní hořák [1].....	13
Obr. 4. Kombinovaný hořák [1].....	13
Obr. 5. Tvorba kyselých dešťů [1].....	15
Obr. 6. Chemiluminiscenční analyzátor [1].....	15
Obr. 7. Selektivní katalytická redukce [1].....	18
Obr. 8. Selektivní nekatalytická redukce [1].....	19
Obr. 9. Bezdisperzní infračervený analyzátor [1].....	20
Obr. 10. Základní mechanismy pro odstranění TZL [1].....	25
Obr. 11. Princip gravitačního usazováku [1].....	26
Obr. 12. Venturiho vypírka [1].....	27

Seznam grafů

Graf 1. Tvorba NO_x v závislosti na obsahu O_2 ve spalínách a teplotě předehřívaného vzduchu [1].....	16
Graf 2. Závislost tvorby NO_x na obsahu sekundárního paliva [3].....	17
Graf 3. Závislost tvorby NO_x na obsahu sekundárního vzduchu [3].....	17
Graf 4. Závislost využitého tepla na obsahu kyslíku v okysličovadle [1].....	21

Seznam tabulek

Tab. 1. Imisní limity v ČR [4].....	28
-------------------------------------	----