

**ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE**  
**TECHNICKÁ FAKULTA**

**Katedra technologických zařízení staveb**



**Stabilizace spalin uhličitánem vápenatým při spalování vybraných organických materiálů**

Stabilization of the flue gas by calcium carbonate during the combustion of selected organic materials

Disertační práce

Obor: Energetika  
Vypracoval: Ing. Petr Jirsa  
Školitel: doc. Ing. Jan Malat'ák, Ph.D.

Praha 2019

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně pod vedením školitele a uvedl jsem veškerou použitou literaturu. Tištěná a elektronická verze práce se doslovně shodují.

V Praze 31. května 2019

.....  
Ing. Petr Jirsa

## **Poděkování**

Na tomto místě bych velice rád poděkoval panu doc. Ing. Janu Malatřákovi, Ph.D. za odborné vedení mé disertační práce. Dále děkuji zástupcům firmy SMS CZ s.r.o., kteří poskytli materiální i finanční zdroje pro realizaci disertační práce. Jmenovitě Ing. Petru Jirsovi, Ph.D., expertovi v oblasti termického zneškodňování odpadů, za poskytnutí odborných rad, které přispěly k vytvoření této práce.

# Abstrakt

Disertační práce zkoumá účinky uhličitanu vápenatého jako rafinačního činidla při stabilizaci kyselých složek spalin a perzistentních organických polutantů typu polychlorovaných dibenzodioxinů a furanů při spalování organických a klinických odpadů. Podstatou je tepelný rozklad uhličitanu vápenatého na oxidu uhličitý a oxid vápenatý, který je velice reaktivní. Cílem práce je navržení technologie čištění spalin, která vychází z principu suché sorpční metody a využívá kalcinovaný vápenec jako primární rafinační činidlo, a ověření jejích účinků na stabilizaci sledovaných látek ve spalinách.

Navržená a zkonstruovaná kalcinační jednotka je nainstalována v technologické lince pro čištění spalin ve spalovně biologického a klinického odpadu ve Strakonících. Jsou provedena experimentální měření koncentrace SO<sub>2</sub>, HCl a PCDD/F ve spalinách pro různé provozní režimy, na základě kterých je vyhodnocena účinnost navrženého zařízení eliminovat koncentrace těchto látek v kouřových plynech.

Výsledky ukazují, že kalcinovaný uhličitan vápenatý má rafinační účinky na stabilizaci HCl, ve spalinách. Bylo dosaženo 49,8 % snížení koncentrace HCl oproti hodnotám surových spalin. Zařízení také přispívá ke snižování koncentrace PCDD/F. Je však potřeba do proudu spalin přidávat sorbent na bázi aktivního uhlí, aby bylo dosaženo emisního limitu pro PCDD/F ve spalinách. Potřebné množství dávkovaného aktivního uhlíku je 0,1 g na 1 m<sup>3</sup> spalin. Účinek kalcinovaného uhličitanu vápenatého na stabilizaci SO<sub>2</sub> nelze z naměřených dat jednoznačně prokázat. Navržená technologie snižuje až o 26% provozní náklady technologické linky pro čištění kouřových plynů a dává dobrý předpoklad pro využití v praxi.

**Klíčová slova:** uhličitan vápenatý, spalování odpadu, sorbent, čištění spalin

# Abstract

The dissertation thesis examines the effect of calcium carbonate as a refining agent for stabilization of acidic compounds of flue gases and persistent organic pollutants during organic and clinical wastes incineration. The basic assumption is a thermal decomposition of calcium carbonate to carbon dioxide and calcium oxide which is highly reactive. The aim of the thesis is designing of a new flue gas refining technology which is based on a principle of dry sorption method and uses calcined limestone as the primary refining agent. The effects of the technology are verified by determination of monitored substances concentration in the flue gas.

The designed and constructed calcining unit is installed in a technological line for cleaning flue gases in a biological and clinical waste incinerating plant in Strakonice. Experimental measuring of SO<sub>2</sub>, HCl and PCDD/F concentrations in flue gas for various operating modes are performed. The efficiency of the proposed device is evaluated to eliminate the concentrations of these substances in the flue gases based on obtained results.

The results show that the calcined calcium carbonate has a refining effect on the stabilization of HCl in the flue gas. A 49,8% reduction in HCl concentration was observed compared to raw flue gas values. The device also contributes to reduction of PCDD/F concentration. However, an activated carbon sorbent has to be added to the flue gas stream to achieve the emission limit for PCDD/F in the flue gas. The required amount of activated carbon is 0,1 g per m<sup>3</sup> of flue gas. The effect of calcined calcium carbonate on SO<sub>2</sub> stabilization cannot be unambiguously demonstrated from the measured data. The proposed technology reduces the operating costs of the flue gas purification process line by 26% and provides a good basis for practical use.

**Key words:** calcium carbonate, waste incineration, sorbent, flue gas stabilization

# Obsah

Prohlášení .....	i
Poděkování .....	ii
Abstrakt .....	iii
Abstract .....	iv
Obsah .....	v
Seznam obrázků .....	viii
Seznam tabulek .....	x
1 ÚVOD .....	1
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY .....	3
2.1 Legislativní rámec Evropské unie .....	3
2.2 Legislativní rámec České republiky .....	3
2.3 Technologie termického zpracování odpadů .....	6
2.3.1 Současné technologie spalování odpadů .....	7
2.4 Charakteristika spalitelných materiálů .....	9
2.4.1 Biologické a klinické odpady .....	10
2.5 Znečišťující látky vznikající při spalování odpadů .....	11
2.5.1 Tuhé znečišťující látky .....	12
2.5.2 Oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO <sub>2</sub> ) .....	12
2.5.3 Oxidy dusíku (NO <sub>x</sub> ) .....	13
2.5.4 Oxidy síry (SO <sub>x</sub> ) .....	14
2.5.5 Halogenidy .....	15
2.5.6 Těžké kovy .....	15
2.5.7 Perzistentní organické polutanty (POP) .....	16
2.6 Čištění spalin .....	17
2.6.1 Řízení spalovacího procesu .....	18
2.6.2 Technologie odlučování emisí tuhých látek .....	19
2.6.3 Technologie snižování obsahu kyselých plynů .....	22
2.6.4 Technologie snižování emisí oxidů dusíku, dioxinů a furanů .....	26
3 CÍLE PRÁCE A HYPOTÉZY .....	32
4 MATERIÁLY A METODY .....	34
4.1 Charakteristika vápence .....	34
4.1.1 Sítová analýza .....	34
4.2 Kalcinace vápence .....	36

4.3	Tlaková ztráta vrstvy .....	43
4.4	Charakteristika odpadu .....	44
4.4.1	Charakteristika vstupního odpadu .....	44
4.5	Materiálová a entalpická bilance .....	46
4.5.1	Entalpická bilance .....	48
4.6	Návrh kalcinačního reaktoru .....	48
4.6.1	Stanovení základních parametrů.....	49
4.6.2	Konstrukční řešení.....	51
4.7	Stávající zařízení pro likvidaci odpadů .....	54
4.7.1	Základní parametry spalovny .....	54
4.8	Zapojení kalcinační pece .....	55
4.9	Testy funkčnosti jednotky .....	56
4.9.1	Měření úletu tuhých znečišťujících látek .....	57
4.10	Vliv otáček kalcinátoru na úlet TZL .....	57
4.11	Velikost prachových částic.....	58
4.12	Vliv dávkování vápence na TZL .....	59
4.13	Stanovení účinnosti zařízení.....	59
4.14	Rozvrh analýz.....	62
4.15	Palivo.....	63
4.16	Druh vápence pro experimentální měření .....	63
5	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	64
5.1	Výsledky provozních zkoušek .....	64
5.1.1	Režim I .....	64
5.1.2	Režim II .....	67
5.1.3	Režim III.....	70
5.1.4	Režim IV .....	72
5.1.5	Režim V.....	75
5.2	Porovnání výsledků .....	78
5.2.1	Stanovení účinnosti zařízení na stabilizaci SO <sub>2</sub> ve spalinách .....	78
5.2.2	Stanovení účinnosti zařízení na stabilizaci HCl a PCDD/F ve spalinách .....	81
5.3	Vliv chlornanu na tvorbu PCDD/F ve spalinách.....	83
5.4	Vliv oxidu vápenatého na snížení koncentrace PCDD/F ve spalinách .....	85
5.5	Přídavek aktivního uhlí pro intenzifikaci technologie .....	86
5.6	Souhrn technologických výsledků .....	88
5.7	Ekonomická provozní nákladovost .....	89

6	ZÁVĚR.....	95
7	SEZNAM LITERATURY.....	100
8	PŘÍLOHY.....	107
8.1	Příloha A: Systémy čištění spalin.....	107
8.2	Příloha B: Data kalcinace vápence.....	110
8.3	Příloha C: Entalpická bilance.....	113
8.4	Příloha D: Bokorys kalcinační jednotky.....	122
8.5	Příloha E: Foto.....	123
8.6	Příloha F: Technický list vápence.....	127



# Seznam obrázků

<b>Obrázek 1:</b> Částice vápence.....	34
<b>Obrázek 2:</b> Závislost podílu frakce vzorku na síte na střední velikosti oka síta.....	35
<b>Obrázek 3:</b> Použitá muflová pec .....	36
<b>Obrázek 4:</b> Konverze $\text{CaCO}_3$ při teplotě 850 °C .....	38
<b>Obrázek 5:</b> Kinetika kalcinace při teplotě 850 °C .....	38
<b>Obrázek 6:</b> Konverze $\text{CaCO}_3$ při teplotě 950 °C .....	39
<b>Obrázek 7:</b> Kinetika kalcinace při teplotě 950 °C .....	39
<b>Obrázek 8:</b> Konverze $\text{CaCO}_3$ při teplotě 1 050 °C .....	40
<b>Obrázek 9:</b> Kinetika kalcinace při teplotě 1 050 °C .....	40
<b>Obrázek 10:</b> Konverze částic vápence .....	41
<b>Obrázek 11:</b> Kinetika kalcinace .....	41
<b>Obrázek 12:</b> Arrheniova funkce.....	42
<b>Obrázek 13:</b> Sypaná vrstva vápence .....	43
<b>Obrázek 14:</b> Závislost tlakové ztráty vrstvy vápence na lineární rychlosti vzduchu .....	43
<b>Obrázek 15:</b> Skladování nemocničního odpadu .....	45
<b>Obrázek 16:</b> Složení odpadu .....	45
<b>Obrázek 17:</b> Analyzátor LECO TGA 701, CHN + S 628 .....	45
<b>Obrázek 18:</b> Teoretická závislost množství surového vápence na množství kyselých plynů .....	46
<b>Obrázek 19:</b> Bilanční schéma procesu.....	47
<b>Obrázek 20:</b> Teoretická závislost poklesu teploty na rel. množství vápence .....	48
<b>Obrázek 21:</b> Řez kalcinační pece. Předpokládané rozprostření vápence v navrhovaném reaktoru.....	51
<b>Obrázek 22:</b> 3D model, řez kalcinační jednotkou .....	52
<b>Obrázek 23:</b> 3D model kalcinační jednotky .....	53
<b>Obrázek 24:</b> Detail vnitřní vestavby .....	53
<b>Obrázek 25:</b> Technologické schéma spalovny .....	55
<b>Obrázek 26:</b> Zapojení kalcinační jednotky do technologické linky čištění spalin .....	56
<b>Obrázek 27:</b> Závislost prachového podílu na otáčkách kalcinátoru .....	58
<b>Obrázek 28:</b> Velikost prachových částic .....	58
<b>Obrázek 29:</b> Závislost úletu prachových částic na dávkování vápence při otáčkách pece 5 za minutu.....	59
<b>Obrázek 30:</b> Připojení odběrové sondy.....	60
<b>Obrázek 31:</b> Graf průběhu koncentrace $\text{SO}_2$ a $\text{O}_2$ , režim I .....	65
<b>Obrázek 32:</b> Graf průběhu koncentrace $\text{CO}$ a $\text{O}_2$ , režim I .....	66

<b>Obrázek 33:</b> Graf průběhu koncentrace SO <sub>2</sub> a O <sub>2</sub> , režim II .....	68
<b>Obrázek 34:</b> Graf průběhu koncentrace CO a O <sub>2</sub> , režim II.....	68
<b>Obrázek 35:</b> Graf průběhu koncentrace SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , režim III .....	71
<b>Obrázek 36:</b> Graf průběhu koncentrace CO, O <sub>2</sub> , režim III .....	71
<b>Obrázek 37:</b> Graf průběhu koncentrace SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , režim IV .....	74
<b>Obrázek 38:</b> Graf průběhu koncentrace CO, O <sub>2</sub> , režim IV .....	74
<b>Obrázek 39:</b> Graf průběhu koncentrace SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , režim V .....	76
<b>Obrázek 40:</b> Graf průběhu koncentrace CO, O <sub>2</sub> , režim V .....	76
<b>Obrázek 41:</b> Průměrné půlhodinové hmotnostní koncentrace SO <sub>2</sub> .....	79
<b>Obrázek 42:</b> Statistické porovnání průměrných koncentrací SO <sub>2</sub> .....	79
<b>Obrázek 43:</b> Průměrné hmotnostních koncentrace HCl .....	81
<b>Obrázek 44:</b> Statistické porovnání průměrných koncentrací HCl .....	82
<b>Obrázek 45:</b> Hmotnostní koncentrace PCDD/F v průběhu jednotlivých testovaných režimů	82
<b>Obrázek 46:</b> Závislost koncentrace jednotlivých kongenerů PCDD na koncentraci chloridů ve spalinách.....	84
<b>Obrázek 47:</b> Závislost koncentrace jednotlivých kongenerů PCDF na koncentraci chloridů ve spalinách.....	84
<b>Obrázek 48:</b> Rozdělení jednotlivých kongenerů PCDD/F ve spalinách při koncentraci chloridů 458 mg·m <sup>-3</sup> .....	85
<b>Obrázek 49:</b> Rozdělení jednotlivých kongenerů PCDD/F ve spalinách při koncentraci chloridů 867 mg·m <sup>-3</sup> .....	85
<b>Obrázek 50:</b> Kombinace systémů čištění spalin vycházejí z technologií mokrého čištění spalin [61] .....	107
<b>Obrázek 51:</b> Kombinace systémů čištění spalin vycházejí z technologií polosuchého čištění spalin [61].....	108
<b>Obrázek 52:</b> Kombinace systémů čištění spalin vycházejí z technologií suchého čištění spalin [61] .....	109
<b>Obrázek 53:</b> Bokorys kalcinační jednotky.....	122
<b>Obrázek 54:</b> Kalcinační jednotka.....	123
<b>Obrázek 55:</b> Kolíkový mlýn .....	123
<b>Obrázek 56:</b> Detail připojení odvodu spalin do kalcinační jednotky .....	124
<b>Obrázek 57:</b> Umístění jednotky mimo prostor spalovny .....	125
<b>Obrázek 58:</b> Detail spalinového labyrintu .....	125
<b>Obrázek 59:</b> Tepelný výměník.....	126
<b>Obrázek 60:</b> Dávkování vápna do jednotky.....	126

# Seznam tabulek

<b>Tabulka 1:</b> Emisní limity pro obsah znečišťujících látek ve spalinách ze spaloven odpadů [38]	6
<b>Tabulka 2:</b> Emisní limity pro znečišťující látky zjišťované primárně jednorázovým měřením [38]	6
<b>Tabulka 3:</b> Nebezpečné vlastnosti škodlivých složek ve spalinách [46]	11
<b>Tabulka 4:</b> Provozní informace pro různé materiály rukávových filtrů [34]	20
<b>Tabulka 5:</b> Výhody a nevýhody jednotlivých alkalických činidel [34]	23
<b>Tabulka 6:</b> Fyzikální vlastnosti částic vápence	37
<b>Tabulka 7:</b> Koeficienty kinetiky reakce	42
<b>Tabulka 8:</b> Charakteristika spalovaného odpadu (výsledné průměrné hodnoty)	45
<b>Tabulka 9:</b> Popis vstupů a výstupů	47
<b>Tabulka 10:</b> Entalpická data [83]	48
<b>Tabulka 11:</b> Stanovení fyzikálních parametrů kalcinační pece podle bilančního modelu 1	49
<b>Tabulka 12:</b> Stanovení fyzikálních parametrů kalcinační pece podle bilančního modelu 2	50
<b>Tabulka 13:</b> Stanovení fyzikálních parametrů kalcinační pece podle bilančního modelu 3	50
<b>Tabulka 14:</b> Vstupní parametry pro návrh kalcinační pece	51
<b>Tabulka 15:</b> Stanovované dimenze navrhované rotační pece	51
<b>Tabulka 16:</b> Vypočtené hodnoty pro navržené dimenze reaktoru	52
<b>Tabulka 17:</b> Základní rozměry kalcinační jednotky	52
<b>Tabulka 18:</b> Faktor toxického ekvivalentu	61
<b>Tabulka 19:</b> Fyzikální parametry vzdušiny, režim I	65
<b>Tabulka 20:</b> Emisní koncentrace TZL, režim I	65
<b>Tabulka 21:</b> Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , režim I	66
<b>Tabulka 22:</b> Fyzikální parametry vzdušiny, režim II	67
<b>Tabulka 23:</b> Emisní koncentrace TZL, režim II	67
<b>Tabulka 24:</b> Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , režim II	69
<b>Tabulka 25:</b> Emisní koncentrace HCl, režim II	69
<b>Tabulka 26:</b> Emisní koncentrace PCDD/F, režim II	69
<b>Tabulka 27:</b> Fyzikální parametry vzdušiny, režim III	70
<b>Tabulka 28:</b> Emisní koncentrace TZL, režim III	70
<b>Tabulka 29:</b> Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , režim III	72
<b>Tabulka 30:</b> Emisní koncentrace HCl, režim III	72
<b>Tabulka 31:</b> Emisní koncentrace PCDD/F, režim III	72
<b>Tabulka 32:</b> Fyzikální parametry vzdušiny, režim IV	73

<b>Tabulka 33:</b> Emisní koncentrace TZL, režim IV .....	73
<b>Tabulka 34:</b> Emisní koncentrace HCl, režim IV .....	73
<b>Tabulka 35:</b> Emisní koncentrace PCDD/F, režim IV .....	73
<b>Tabulka 36:</b> Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , režim IV .....	75
<b>Tabulka 37:</b> Fyzikální parametry vzdušiny, režim V .....	75
<b>Tabulka 38:</b> Emisní koncentrace TZL, režim V .....	76
<b>Tabulka 39:</b> Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO <sub>2</sub> , CO, O <sub>2</sub> , režim V .....	77
<b>Tabulka 40:</b> Emisní koncentrace HCl, režim V .....	77
<b>Tabulka 41:</b> Emisní koncentrace PCDD/F, režim V .....	77
<b>Tabulka 42:</b> Souhrnný přehled výsledků .....	78
<b>Tabulka 43:</b> Vliv dávkování vápence na eliminaci PCDD .....	85
<b>Tabulka 44:</b> Vliv dávkování vápence na eliminaci PCDF .....	86
<b>Tabulka 45:</b> Fyzikální a mechanické vlastnosti vybraných sorbentů [70] .....	86
<b>Tabulka 46:</b> Referenční hodnoty, bez dávkování sorbentu .....	87
<b>Tabulka 47:</b> Přídavek 280 g·hod <sup>-1</sup> aktivního uhlí Chezacarb .....	87
<b>Tabulka 48:</b> Přídavek 290 g·hod <sup>-1</sup> aktivního uhlí Norit .....	87
<b>Tabulka 49:</b> Přídavek 390 g·hod <sup>-1</sup> aktivního uhlí Chezacarb .....	88
<b>Tabulka 50:</b> Přídavek 400 g·hod <sup>-1</sup> aktivního uhlí Norit .....	88
<b>Tabulka 51:</b> Naměřené hodnoty při reálném provozu spalovny při absenci všech čistících technologií .....	89
<b>Tabulka 52:</b> Ceny surovin .....	89
<b>Tabulka 53:</b> Spotřeby surovin a roční nákladovost na typové spalovně .....	90
<b>Tabulka 54:</b> Teoretická spotřeba drceného vápence .....	90
<b>Tabulka 55:</b> Teoretické vstupy v rámci nové technologie .....	90
<b>Tabulka 56:</b> Množství vzniklého popílku a použitých surovin při normálním provozu v rámci nové prototypové technologie .....	91
<b>Tabulka 57:</b> Bilance ročních spotřeb surovin pro rafinaci spalin dle navržené technologie ..	91
<b>Tabulka 58:</b> Porovnání ročních provozních nákladů stávající a nově navrhované technologie čištění spalin při sazbě 1 000 Kč·t <sup>-1</sup> za stabilizaci popílku .....	92
<b>Tabulka 59:</b> Porovnání ročních provozních nákladů stávající a nově navrhované technologie čištění spalin při sazbě 1 500 Kč·t <sup>-1</sup> za stabilizaci popílku .....	92
<b>Tabulka 60:</b> Porovnání ročních provozních nákladů stávající a nově navrhované technologie čištění spalin při sazbě 2 000 Kč·t <sup>-1</sup> za stabilizaci popílku .....	93

# 1 Úvod

Stabilizace spalin tvoří jednu z hlavních a v současné době nezbytných technologií při termickém využívání odpadů. Jsou stanoveny přísné legislativní požadavky pro veškerá zařízení na spalování nebo tepelné využívání odpadů [1]. Při tepelném zpracování odpadů vznikají nebezpečné látky, které musí být ve spalinách eliminovány minimálně na úroveň požadovanou příslušnou legislativní normou. Mezi tyto látky patří zejména oxidy síry ( $\text{SO}_x$ ), oxidy dusíku ( $\text{NO}_x$ ), halogenidy a persistentní organické polutantů (POP) [2], které se vyznačují schopností dlouhodobě beze změny setrvávat v prostředí [3], [4]. Do této kategorie patří tzv. polychlorované dibenzodioxiny a furany (PCDD/F) [5]. Tyto sloučeniny vznikají při spalování látek obsahující chlor [6], jsou vysoce toxické, akumulují se v půdách i živých organizmech a mohou způsobovat rakovinu [7]. S rostoucí koncentrací chloru ve spalovaném odpadu roste produkce PCDD/F. K jejich vzniku dochází při teplotách od 200 do 800 °C. Existuje několik technologií pro čištění spalin ve spalovnách nebezpečného odpadu [8].

Mokré systémy fungují na principu tzv. skrubérů (spalinových praček), kde jsou spaliny čištěny oběhovou vodou [9], která je alkalizována přidávkem vápenného mléka [10]. Je dosaženo velice účinného vyčištění spalin od kyselých složek, stejně tak od prachových částic [11]. Základní nevýhodou tohoto procesu je vznik odpadních vod, které je nutné dále zpracovávat v čistírně [12]. Takový proces je velmi nákladný a z ekonomického hlediska se vyplatí používat pouze ve velkých zařízeních na energetické využívání odpadu [13].

V polosuchých čistících systémech je alkalické sorpční činidlo dávkováno v kapalné podobě jako suspenze, nebo roztok [14]. Nejprve dojde k odpaření vody a k úplnému vysušení původně vodného pracího média [15]. Zbytek procesu je stejný jako v případě suchého systému, který je popsán následně. Výhodou je přímé využití tepla přímo ze spalin, čímž dochází k jejich ochlazení spalin [16].

Třetí obecně používanou technologií je čištění spalin suchou metodou. Základním principem je nastřikování sorbentů v podobě suchého prášku [17]. Činidlo je vstřikováno do proudu spalin [18], nebo je mícháno přímo s odpadem v reaktoru [19]. Při reakci nebezpečných látek se sorbentem vznikají neutrální prachové částice, které jsou následně zachycovány v mechanických odlučovačích, nejčastěji rukávcových filtrech. Výhodou těchto systémů je, že nevznikají odpadní vody a není zapotřebí návazné technologie čištění odpadních vod, čímž se celý proces výrazně zjednoduší.

Na základě uvedených charakteristik a poznatků citovaných autorů se jako nejvhodnější technologie čištění spalin pro spalovny biologických a klinických odpadu jeví metoda nástřiku suchého sorbentu [20].

Technologie suché sorpce se skládá ze dvou, nebo ze tří stupňů čištění, které jsou seřazeny v logické posloupnosti a slouží k dosažení maximální stabilizace spalin [21]. V prvním stupni jsou do proudu spalin nastříkovány sorbenty, které reagují s kyselotvornými složkami spalin a částečně zachycují těžké kovy. Běžně se používají sloučeniny na bázi vápníku nejčastěji hydroxid vápenatý ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), a na bázi sodíku hlavně hydrogen uhličitán sodný ( $\text{NaHCO}_3$ ) [22]. Existuje však i řada dalších speciálně syntetizovaných sorbentů, které při specifických podmínkách dosahují vyšší účinnosti čištění kouřových plynů, jedná se například o oxidovanou směs vápníku, hořčíku a hliníku (Ca-Mg-Al) nebo tzv. hydrogarnet [23]. Jedná se však o speciální sloučeniny, velmi náročné na výrobu a proto i jejich cena je výrazně vyšší než cena běžných sorbentů [24]. Ve druhém stupni jsou veškeré pevné částice včetně adsorbovaných nebezpečných látek zachyceny na rukávčovém filtru [25]. Ve třetím stupni dochází k dočištění kouřových plynů na kapacitním dioxinovém filtru, který obsahuje aktivní uhlí. Zde jsou zachycovány zejména perzistentní organické polutanty typu dioxinů, furanů a reziduí těžkých kovů. V praxi se používá například produkt zvaný Chezacarb [26].

Ze zkušeností provozovatelů takových zařízení vyplývá, že cena těchto speciálně syntetizovaných sorbentů je poměrně vysoká a značně ovlivňuje provozně-ekonomickou bilanci zařízení [27]. Práce si dává za cíl výrazně snížit provozní náklady spaloven nemocničního odpadu používáním levnějšího druhu sorbentu, kalcinovaného vápence, který má adsorbční vlastnosti a za určitých podmínek reaguje s nebezpečnými látkami v kouřových plynech.

Při stabilizaci chlorovodíku oxidem vápenatým je dosahováno 54% účinnosti při 800 °C, avšak až 80% účinnosti při 600 °C [28]. Účinnost reakcí je silně závislá na velikosti částic sorbentu, jeho poréznosti [29] a teplotě prostředí [30]. Zatímco konverze chlorovodíku se konstantě zvyšuje s rostoucí velikostí částic oxidu vápenatého, konverze oxidů síry roste se zmenšující se velikostí částic oxidu vápenatého [31]. Výzkumy naznačují, že uhličitán vápenatý je za určitých podmínek schopný stabilizovat také problematické polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany [32]. Také platí, že vyšší koncentrace oxidů síry v kouřových plynech vznik těchto sloučenin výrazně omezuje.

Oxid vápenatý vznikající při kalcinaci surového vápence přímo v proudu spalin, by se mohl stát vhodným adsorbčním činidlem pro stabilizaci kyselotvorných složek kouřových plynů, persistentních organických polutantů a těžkých kovů ve spalinách nemocničního odpadu. Výhodou by byly nízké provozní náklady při zachování optimální účinnosti rafinace spalin.

## 2 Současný stav řešené problematiky

Spaliny vzniklé spalováním odpadu obsahují kromě kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého a vodních pár také látky, které jsou nežádoucí a pro životní prostředí škodlivé. Takové látky je nutné z kouřových plynů odstranit, a proto musí být před jejich vypuštěním do ovzduší podrobeny komplexnímu procesu čištění.

### 2.1 Legislativní rámec Evropské unie

Evropská unie podporuje rozvoj spalovacích technologií jako vhodné alternativy ke skládkování nevyužitelných složek odpadů. Zároveň zavádí řadu opatření, jejichž cílem je předcházet negativním účinkům spalování odpadu ve vztahu ke znečišťování ovzduší, vody a půdy a z toho vyplývajícím ohrožení lidského zdraví. Tato opatření ukládají zejména povinnost získat povolení provozovat spalovací zařízení a stanovují limitní emisní hodnoty pro některé znečišťující látky vypouštěné do ovzduší a vody. V současnosti platí pro spalovny odpadů následující směrnice EU:

- Směrnice EP a Rady 2000/76/ES o spalování odpadů
- Směrnice EP a Rady 2008/1/ES o integrované prevenci a omezování znečištění,
- Směrnice EP a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění).

### 2.2 Legislativní rámec České republiky

Základním legislativním předpisem upravujícím problematiku emisí ze spalovacích zařízení do ovzduší je zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší. Prováděcími předpisy navazujícími na Zákon o ochraně ovzduší jsou následující nařízení:

- Vyhláška č. 330/2012 Sb. o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích
- Vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší

Základním legislativním předpisem upravujícím problematiku nakládání s odpady v ČR je zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech. Tento zákon byl několikrát novelizován. Za účelem praktického uplatnění tohoto zákona byly vydány příslušné prováděcí předpisy:

- Nařízení vlády č. 197/2003 Sb., o plánu odpadového hospodářství České republiky,

- Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 376/2001 Sb., o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů,
- Vyhláška č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví katalog odpadů, seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů),
- Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady,
- Vyhláška č. 374/2008 Sb., o přepravě odpadů,
- Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 382/2001Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě,
- Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 384/2001 Sb., o nakládání s polychlorovanými bifenoly, polychlorovanými terfenoly, monometyltetrachlordifenylmetanem, monometyldichlordifenylmetanem, monometyldibromdifenylmetanem a veškerými směsmi obsahujícími kteroukoliv z těchto látek v koncentraci větší než  $50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (o nakládání s PCB).

Podpora energetického využívání odpadů v České republice je zakotvena v dokumentu Státní energetické koncepce. Vychází z rámcové směrnice o odpadech 98/2008/ES, která definuje hierarchii nakládání s odpady. Na prvním místě je kladem důraz na prevenci vzniku odpadů, poté jeho opětovné používání a recyklaci následovanou energetickým využitím. Poslední možností je skládkování. Mezi dílčí cíle této koncepce patří:

- Dosáhnout maximalizace energetického využití druhotných zdrojů energie včetně vhodných průmyslových a komunálních odpadů s respektováním hierarchie nakládání s odpady po vytrídění recyklovatelné složky.
- Prioritně podporovat přímé (termické) využití nerecyklovatelných odpadů bez předchozí úpravy pro kogenerační systémy zásobování teplem v souladu s ochranou životního prostředí, zejména ochranou ovzduší.
- Snížit ukládání biologicky rozložitelných komunálních odpadů v souladu s požadavky EU a zvýšit poplatky za skládkování. Výnosy ze zvýšených poplatků směřovat do recyklace a podpory energetického využití odpadů.
- Podporovat kogenerační výrobu energie z bioplynových stanic, které používají jako palivo biologicky rozložitelný odpad z využitelných částí komunálních a zemědělských odpadů a odpadů z potravinářského průmyslu [33].



S ohledem na státní energetickou koncepci je zřejmé, že energetické využití odpadů je podporovanou technologií nakládání s odpady v České republice a je vhodné se výzkumem takových technologií zabývat jak na vědecké úrovni, tak i v komerční sféře.

V minulosti byl sestaven souhrn nejlepších dostupných technik tzv. BAT (Best Available Techniques), který hodnotí známé metody a techniky při ochraně životního prostředí, včetně technologií pro čištění kouřových plynů ve spalovnách odpadů. Jedná se o techniky, které jsou šetrné k životnímu prostředí a zároveň jsou aplikovatelné za standardních technických a ekonomických podmínek. Souhrn evropských nejlepších dostupných technik je uveden v referenčním dokumentu BREF (Reference Document on Best Available Techniques), který zpracovává Evropská komise pro jednotlivé obory ve spolupráci se všemi členskými státy na základě výměny informací národních technických agentur, nevládních organizací a průmyslu [34]. Tento dokument je součástí metodiky tzv. Integrované prevence a omezování znečištění (IPPC – Integrated Pollution Prevention and Control), která vyšla v platnost směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích [35]. Legislativní předpis Evropské unie byl do českého právního řádu transponován zákonem č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a o omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování [36].

Národní účast na tvorbě a revizi BREF mají rozděleny podle jednotlivých průmyslových činností Ministerstvo životního prostředí, Ministerstvo zemědělství a Ministerstvo průmyslu a obchodu, které navíc zajišťuje zveřejňování a informační podporu v oblasti BAT.

Emisní limity pro spalovny odpadů jsou násobně nižší v porovnání s jinými průmyslovými zařízeními na výrobu tepelné a elektrické energie. Je prokázáno, že spalovna odpadů nevyprodukuje více emisí než běžné kotle na tuhá paliva pro domácí vytápění [37].

Platná legislativa stanovuje povinnost kontinuálního měření koncentrací znečišťujících látek v koncových spalínách odváděných do atmosféry a je rozšířena i pro spalovny s nižším zpracovatelským výkonem. Kontinuální měření koncentrací znečišťujících látek před vypouštěním do atmosféry musí zahrnovat měření CO, obsahu tuhých látek, NO<sub>x</sub>, celkového organického uhlíku, SO<sub>2</sub>, HCl a HF. Od kontinuálního měření anorganických sloučenin Cl a F je možné upustit v případech, kdy je technologie čištění spalin vybavena zařízením, nebo metodou zajišťujícími zachyt těchto látek a zároveň nedochází k překračování emisních limitů pro HCl a HF. Četnost jednorázových měření koncentrací těžkých kovů a dioxinů je pro spalovny dvakrát do roka. Pro spalovny s nižším zpracovatelským výkonem je možná úleva v počtu jednotlivých měření.

Emisní limity pro spalovny odpadu podle vyhlášky č. 415/2012 Sb. jsou uvedeny v tabulce 1 a 2. Hodnoty jsou vztaženy k celkové jmenovité kapacitě za normálních stavových podmínek suchého plynu (tlak 101,325 kPa, teplota 273,15 K) při referenčním obsahu kyslíku 11 % ve spalínách.

**Tabulka 1:** Emisní limity pro obsah znečišťujících látek ve spalinách ze spaloven odpadů [38]

Znečišťující látka	Emisní limit <sup>1)</sup> [mg·m <sup>-3</sup> ]			
	Denní průměr	Půlhodinové průměry		10minutový průměr 95 %
		97 %	100 %	
Tuhé znečišťující látky	10	10	30	
NO <sub>x</sub>	200, 400 <sup>2)</sup>	200	400	
SO <sub>x</sub>	50	50	200	
Organické látky (TOC)	10	10	20	
HCl	10	10	60	
HF	1	2	4	
CO	50		100 <sup>2)</sup>	150 <sup>2)</sup>

**Tabulka 2:** Emisní limity pro znečišťující látky zjišťované primárně jednorázovým měřením [38]

Znečišťující látky	Emisní limity
Cd + Tl a jejich sloučeniny	0,05 mg·m <sup>-3</sup>
Hg a její sloučeniny	0,05 mg·m <sup>-3</sup>
Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V a jejich sloučeniny	0,5 mg·m <sup>-3</sup>
PCDD, PCDF	0,1 ng TEQ·m <sup>-3</sup>

## 2.3 Technologie termického zpracování odpadů

Termické metody zneškodňování odpadů lze obecně označit jako technologie, při kterých dochází k působení na odpad (odpadní látku) teplotou přesahující meze její chemické stability, popřípadě spolupůsobení teploty a kyslíku v prostředí s regulovaným obsahem kyslíku. Jedná se o metodu spalování, pyrolýzu a zplyňování odpadů. Existují i další technologie jako je například zkapalňování odpadů, dále plazmová metoda spalování a mokrá oxidace [39]. Tyto metody jsou však považovány za okrajové.

V současné době lze moderní procesy termické zpracování odpadů označovat jako energetické využívání odpadů. Takto získávaná energie zpravidla pochází z odpadu, který dosahuje podobné výhřevnosti jako například hnědé uhlí.

Termickou úpravou odpadů je možno původně nebezpečné látky v hořlavých odpadech přeměnit na relativně neškodné produkty. Je však nutné uvědomit si fakt, že uvedené tepelné metody nejsou konečným řešením zpracování odpadů. Současně vznikají také vedlejší produkty, kterými jsou popel, struska, plynné látky obsahující škodlivé částice.

Pracovní teploty jednotlivých technologií se pohybují v poměrně širokém rozmezí,

<sup>1</sup> V případě poruchy nesmí být za žádných okolností překročeny specifické emisní limity pro celkový organický uhlík a oxid uhelnatý stanovené podle této tabulky a koncentrace tuhých znečišťujících látek 150 mg·m<sup>-3</sup>, vyjádřené jako průměrné půlhodinové hodnoty.

<sup>2</sup> Pro spalovny odpadu s fluidním ložem může příslušný orgán povolit výjimky z emisních limitů pro CO, pokud v povolení provozu současně stanoví emisní limit vyjádřený jako průměrná hodinová hodnota nejvýše 100 mg·m<sup>-3</sup>.

nejčastěji v rozsahu od 300 °C do 1 500 °C, ve výjimečných případech i vyšší. U plazmové metody teplota dosahuje až několika tisíců stupňů (6 000 – 12 000 °C) [40].

Důležitým kritériem pro hodnocení jednotlivých procesů termického zneškodňování odpadů je především dosažitelný stupeň rozkladu odpadní látky. Ten je většinou ovlivněn nejen teplotou, ale zejména chemickým charakterem prostředí, ve kterém daný proces probíhá. V mnoha případech lze v redukčních podmínkách dosáhnout podobné hloubky destrukce odpadních látek za podstatně nižších teplot než v oxidačním prostředí.

Základním kritériem pro rozdělení procesů termického zneškodňování odpadů můžeme uvažovat charakter prostředí v reakční komoře. Na základě tohoto hlediska rozlišujeme:

### **Oxidační procesy**

Jedná se o procesy termického zneškodňování odpadů, při nichž je obsah kyslíku v reakčním prostoru stechiometrický nebo vyšší vzhledem k obsahu hořlavých látek ve zpracovávaném odpadu. V takovém případě hovoříme o spalování odpadů. Podle teplot v reakční komoře je možné oxidační procesy dále dělit na procesy:

- Nízkoteplotní: s teplotou reakčního prostoru do 1 000 °C;
- Vysokoteplotní: s teplotou reakčního prostoru nad 1 000 °C.

V současnosti však toto dělení pozbývá významu v souvislosti s převažujícím konstrukčním řešením termických zařízení na zneškodňování odpadů, kdy na reakční komoru s pracovními teplotami od 850 °C do 1 000 °C navazuje komora dodatečného spalování. V té zpravidla dochází k navýšení teploty produktů spalování přiváděných z reakční komory na teploty v rozmezí 1 000 °C až 1 300 °C [41].

### **Redukční procesy**

Jedná se o procesy termického zneškodňování odpadů, při nichž je obsah kyslíku v reakčním prostoru nulový nebo podstechiometrický vzhledem k obsahu hořlavých látek v odpadu. Mezi tyto procesy řadíme pyrolýzu a zplyňování.

#### **2.3.1 Současné technologie spalování odpadů**

Cílem spalování odpadů je snížit množství organických kontaminantů v odpadech, omezit celkové množství odpadů a těžké kovy v zachycovaném popílku. Spalováním se snižuje hmotnost odpadů na 25 až 30 % a objem na 10 % původní hodnoty [40]. Pro spalování se používají tekuté kaly, tuhé odpady a plynné odpady. Většina odpadů patří mezi méně hodnotná paliva a při spalování vznikají problémy. To platí zejména o komunálním odpadu, který je různorodým materiálem s rozdílnými vlastnostmi. Obtížně spalitelné odpady je nutné mísit s dobře spalitelnými v poměru, který zaručuje trvalé hoření směsi. Hlavním důvodem

zvýšeného zájmu o výstavbu spalovacích zařízení jsou přísná regulační opatření týkající se skládkování odpadů. Rozlišujeme několik druhů spalovacích pecí a topenišť:

- **Rotační pece** – otočné válce s žáruvzdornou vyzdívkou s mírným sklonem, které se pomalu otáčejí a tím zajišťují míšení odpadů. Vhodné pro spalování směsi komunálních i průmyslových odpadů, pastovité i kapalné odpady a kaly.
- **Muflové pece** – provoz je periodický, do zchlazené pece se zavezou odpady a pak se zahřívá. Vhodné pro spalování zdravotnických odpadů, ropných produktů, zbytků barev a laků.
- **Etážové pece** – pec má tvar stojatého válce, rozděleného na etáže. Osou válce prochází masivní hřídel opatřený rameny, na která se nasazují lopatky ze žáruvzdorné slitiny. Vhodné pro spalování kalů a odpadů s vysokou vlhkostí.
- **Fluidní spalování odpadů** – základní podmínkou je udržení částic fluidní vrstvy ve vznosu. V případě spalování kapalných a plyných odpadů je fluidní vrstva tvořena částicemi inertní hmoty, při spalování tuhého odpadu se částice tuhého odpadu podílejí na tvorbě fluidní vrstvy a musí být proto upraveny na vhodný rozměr a hmotnost.

Většina spaloven má ohniště vybavené rošty, na nichž se odpady spalují. Postupně probíhají následující pochody:

- **Předsoušení:** odpady se předsoušejí sáláním plamene z dalších pásem spalování a vzduchem přiváděným pod rošt, teplota kolem 100 °C, vlhkost odpadu se mění v páru.
- **Odplyňování odpadů:** odpady se ohřívají na teplotu 200 až 600 °C a dochází k reakcím mezi kyslíkem a uhlíkatými látkami v odpadech, hořlavé látky se přeměňují na těkavé složky.
- **Zapálení odpadů:** na povrchu odpadového lože vznikají místní ložiska hoření, těkavé složky procházejí ohništěm ve formě proudu plynu, teplota 500 až 800 °C.
- **Hoření:** nezbytný je dostatečný přívod vzduchu (přebytek až 40 %), hoří plyny i vzniklý polokoks, teplota 1000 až 1100 °C, teplo se odvádí spalinami, v loži vzniká popel a škvára.
- **Vyhořívání a odvádění tepla:** vzniká velké množství tepla, které je nutno odvádět, teplota je až 1200 °C, musí se udržovat pod bodem tavení popela vysokým přebytkem vzduchu, z roštu odcházejí popel, škvára a nespalitelný zbytek odpadů.

Mezi hlavní výhody spalování odpadů patří rychlý způsob odstranění odpadů, detoxikace organických polutantů, účinnější snížení objemu odpadů než kompostováním nebo skládkováním, a tím prodloužení životnosti skládek. Zbytek po spalování je tuhý, sterilní a nepodléhá rozkladu. Dále dochází ke snížení nároků a nákladů na zábor půdy a její rekultivaci. Jako hlavní nevýhody lze uvést vysoké investiční náklady, potřeba kvalifikované obsluhy pro

provoz a údržbu, emise plyných škodlivin, nutnost kvalitních kontrolních a měřících zařízení. Dle charakteru odstraňovaných odpadů lze spalovací zařízení rozdělit do pěti základních skupin:

- Spalování směsného komunálního odpadu (zpracování typických směsných a z velké části neupravených domovních odpadů a odpadů z domácnosti).
- Spalování předupravených komunálních nebo jiných odpadů: Zařízení, ve kterých se upravují odděleně sebrané odpady, předběžně upravené nebo připravené takovým způsobem, že se charakteristiky odpadu liší od směsného odpadu. Do tohoto pododvětví spadají také spalovny paliva, které je připraveno z odpadu tak, aby byla zajištěna homogenita a časová stabilita jeho fyzikálně-chemických vlastností.
- Spalování nebezpečných odpadů: Zahrnuje spalování jak v průmyslových provozech (spalovny zaměřené na spalování určitého typu průmyslového odpadu), tak i v komerčně provozovaných zařízeních (tam je obvykle přijímáno široké spektrum různých druhů odpadů).
- Spalování kalů z čistíren odpadních vod: V některých případech jsou kaly z čistíren odpadních vod spalovány odděleně od ostatních odpadů ve speciálních zařízeních. Jinde jsou takové odpady před spalováním míchány s ostatními odpady (např. s komunálním odpadem).
- Spalování zdravotnických odpadů: Zařízení určená k odstraňování zdravotnických odpadů, které obvykle pocházejí z nemocnic a jiných zdravotnických zařízení, jsou instalována buď v jednotlivých nemocnicích (v místě vzniku odpadu) anebo jsou provozována jako centrální komerčně provozovaná zařízení.

## 2.4 Charakteristika spalitelných materiálů

Mezi tuhá paliva, která lze spalovat, se řadí například uhlí a biomasa, ale také široká škála odpadů, kterou lze spalováním efektivně zneškodňovat, a tak získávat energii formou vzniklého tepla. Do této kategorie se řadí komunální, průmyslové, zemědělské, ale také organické odpady například včetně kalů z čistíček odpadních vod. Základním rozdílem mezi běžnými tuhými palivy a odpady je jejich nehomogenita a značná různorodost termofyzikálních a chemických vlastností.

Palivo je látka organického původu, jehož spalováním dochází k uvolňování energie, kterou lze dále využívat. Odpad jako palivo je charakterizováno třemi faktory:

- **Obsahem hořlaviny (C)** – obsah spalitelných látek: uhlíku, vodíku, síry. Vyjadřuje energetický potenciál paliva.

- **Obsahem popela (A)** – množství minerálních látek (křemičitany, uhličitany, sírany). Vznikem popela se ztěžuje přístup kyslíku k hořlavině.
- **Obsahem vlhkosti (W)**. Voda je zastoupena ve většině tuhých paliv. Její přítomnost je však nežádoucí, neboť snižuje výhřevnost paliva. Voda ve formě vodní páry odchází společně se spalinami a zvětšuje tak jejich objem.

Složení tuhých paliv se určuje hrubým rozborem, kdy se stanoví poměr obsahu vody a popelovin. Dále se určí výhřevnost paliva, prchavá a neprchavá hořlavina. Charakteristika tuhých paliv je popsána vztahem 1.

$$C + A + W = 100 \% \quad (1)$$

Z rovnice (1) vyplývá, že čím nižší je obsah vody a popeloviny, tím vyšší je obsah hořlaviny, a tedy i celková kvalita paliva a naopak. Obsah hořlaviny v palivu je závislý na zastoupení elementárních prvků hořlaviny: uhlíku (C), vodíku (H), kyslíku (O), dusíku (N) a síry (S). Uhlík, vodík a síra představují aktivní prvky hořlaviny a jsou nositeli chemicky vázané energie, která se při jejich spalování uvolňuje. Naopak kyslík a dusík považujeme za pasivní složku hořlaviny, protože nepřinášejí žádnou energetickou hodnotu [42].

Odpad jako materiál má schopnost samostatně hořet pouze za předpokladu, že obsahuje dostatečný podíl hořlaviny. V případě, že podíl nespalitelných částic paliva (popel, vlhkost) výrazně stoupne na úkor hořlaviny, nastává situace, kdy takový materiál není schopný samostatného hoření. Teplo, které se spalováním uvolňuje z hořlaviny, nedokáže energeticky zabezpečit odpaření vlhkosti z materiálů a ohřátí paliva na spalovací teplotu. Pokud nastane tato situace, je nutné směs doplnit o tzv. podpurné neboli stabilizační palivo, které zajišťuje pokrytí energetického rozdílu. Využívá se zejména v počáteční fázi spalování a v případech, kdy je výhřevnost odpadu příliš malá. V praxi se danému problému předchází tím, že se směšuje těžko spalitelný odpad s lehko spalitelným v poměru, který zaručuje trvalé hoření směsi.

Spalitelnost tuhého odpadu bez přívodu podpurného paliva je podmíněna minimální výhřevností paliva  $5\,000 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Této podmínky může být dosaženo v případě, že obsah popelovin je vyšší než 60 %, obsah vlhkosti je nižší než 50 % a zároveň obsah hořlaviny v materiálu je minimálně 25 %. Nicméně podle zákona 201/2012 Sb. musí být výhřevnost odpadu alespoň  $12 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  pro zařízení s příkonem do 0,3 MW a  $10 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  pro zařízení s příkonem větším než 0,3 MW [43]. Výhřevnost paliva se podle platné technické normy ČSN EN 17225-1 vypočte následujícím způsobem [44].

### 2.4.1 Biologické a klinické odpady

Biologické a klinické odpady mají své specifika, je potřeba věnovat pozornost rizikům těchto odpadů (např. infekce, jehly), estetickým standardům (zbytkové odpady z operací atd.)

a jejich chování při spalování (velmi rozdílná výhřevnost a vlhkost). Klinické odpady často obsahují materiály o velmi vysoké výhřevnosti, kterými jsou například plasty, ale mohou také obsahovat velice vlhké materiály, například krev, moč apod. Klinické odpady proto obvykle vyžadují delší dobu spalování. Podobně jako u nebezpečných odpadů se složení a charakteristika odpadu značně liší. Biologické a klinické odpady mohou v různém poměru obsahovat obaly, laboratorní odpady, použité lékařské nástroje, infekční látky, části těl, farmaceutika, veterinární odpady, kontaminované oděvy, hadry a tampóny, ostré materiály, např. jehly pro podkožní injekce, radioaktivní kontaminované materiály [34].

Někdy se používají rozdílné způsoby spalování pro potenciálně infekční a patologické odpady a pro odpady, které nejsou patologické. Zpracování patologických odpadů je omezeno na určené spalovny, zatímco ostatní odpady se mohou spalovat v běžných spalovnách komunálního odpadu. Rizika spojená s nakládáním s klinickým odpadem lze výrazně snížit vhodnou manipulací a zajištěním správného způsobu skladování.

## 2.5 Znečišťující látky vznikající při spalování odpadů

Jednotlivé druhy paliv se liší svými vlastnostmi jako je výhřevnost, vlhkost, chemické složení apod. To značným způsobem ovlivňuje spalovací proces a vznik znečišťujících látek. Z hlediska tvorby škodlivin má velký význam kvalita spalování. Významným faktorem ovlivňujícím kvalitu spalování je přísun množství kyslíku. Obecně při podstechimetrickém množství přiváděného kyslíku do spalovací komory dochází k nedokonalému spalování, což způsobuje produkci nežádoucích produktů spalování. Hoření značně ovlivňuje také způsob a kvalita směšování paliva se spalovacím vzduchem. Mezi další faktory patří teplota, délka spalovacího procesu apod. V tabulce 3 je uveden přehled látek vznikajících při spalování včetně jejich škodlivých vlastností [45].

**Tabulka 3:** Nebezpečné vlastnosti škodlivých složek ve spalinách [46]

Škodlivina	Dopady na klima, prostředí a zdraví obyvatel
CO <sub>2</sub>	Skleníkový efekt (přímo)
CO	Skleníkový efekt (nepřímo), vliv na astma a embrya
TZL	Skleníkový efekt (nepřímo), vliv na respirační systém, karcinogenní
NO <sub>x</sub>	Skleníkový efekt (přímo i nepřímo), způsobují smog, kyselá dešť, korozi materiálů a poškozují vegetaci, vliv na respirační systém
SO <sub>x</sub>	Skleníkový efekt (přímo i nepřímo), způsobují smog, kyselá dešť, korozi materiálů a poškozují vegetaci, vliv na respirační systém a astma
HCl	Způsobuje kyselá dešť, korozi materiálů a poškozují vegetaci, vliv na respirační systém, toxický

Škodlivina	Dopady na klima, prostředí a zdraví obyvatel
HF	Způsobuje kyselé deště, korozi materiálů a poškozuje vegetaci, vliv na respirační systém, toxický
PAH	Způsobují smog, karcinogenní
VOC	Skleníkový efekt (nepřímo), vliv na respirační systém
CH <sub>4</sub>	Skleníkový efekt (přímo i nepřímo), má několikanásobně větší negativní vliv na klima, než často uváděny oxid uhličitý
PCDD/F	Vysoce toxické, akumulují se v potravinové řetězci, poškozuji játra, centrální nervový systém a imunitu
NH <sub>3</sub>	Způsobuje kyselé deště, korozi materiálů a poškozuje vegetaci, vliv na respirační systém
O <sub>3</sub>	Skleníkový efekt (přímo), způsobuje smog, korozi materiálů a poškozuje vegetaci, vliv na respirační systém a astma
Těžké kovy	Některé jsou toxické a/nebo karcinogenní (především Hg, Cd, Tl a As), akumulují se v potravinové řetězci

### 2.5.1 Tuhé znečišťující látky

Tuhé znečišťující látky jinak nazýváme též poléťavý prach nebo popeloviny. Jsou přirozenou součástí atmosféry. Jedná se různorodou směs tuhých částic s velikostí od 1 nm do 100 μm. Podle velikosti se zařazují do kategorií PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, PM<sub>0,1</sub>. Směs prachu a vzduchu se nazývá aerosol a významně se podílí na atmosférických procesech. Vznikají běžně v přírodě například sopečnou činností, při lesních požárech nebo antropogenní činností jako produkty spalování fosilních paliv, stavební činností, těžbou atd. Tuhé znečišťující látky, které vznikají při spalování odpadů, mohou na svůj povrch adsorbovat škodlivé látky, jako jsou například těžké kovy, dioxiny a furany. To zvyšuje význam odprášení spalin v mechanických odlučovačích a filtrech. Zachycené částice je nutné bezpečně zpracovat [45].

### 2.5.2 Oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>)

Oxid uhelnatý je hořlavý, bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, který je o málo lehčí než vzduch. Je nedráždivý, avšak značně jedovatý pro lidský organizmus. Vzniká při spalování uhlikatých látek za nízkých teplot a při nedostatečném přístupu kyslíku. Je tedy dobrým indikátorem kvality spalovacího procesu. Při dostatečném přístupu kyslíku při spalování odpadů dochází k oxidaci oxidu uhelnatého na oxid uhličitý, který je lidskému organismu méně nebezpečný a běžně se vyskytuje v atmosféře.

Oxid uhelnatý je součástí kouřových a výfukových plynů, koksárenského, vysokopečnického a generátorového plynu. Výfukové plyny aut obsahují asi 3,5 % oxidu uhelnatého a jedná se o jeho nejproblematičtější složku. Cigaretový kouř obsahuje až 2 % CO.



V ovzduší oxid uhelnatý volně přechází na oxid uhličitý tzv. fotochemickou oxidací. V přírodě oxid uhelnatý spotřebovávají půdní bakterie a váží ho rostliny.

Oxid uhelnatý je silně toxický, ve spojení s krevním barvivem tvoří tzv. karboxyhemoglobin, který zamezuje přenosu kyslíku z plic do krevního oběhu. Akutní otrava se projevuje bolestmi hlavy, nevolností, zvracením, hučením v uších, dýchacími těžkostmi, zvýšenou srdeční činností, spánkem, v extrémních případech vede až k poškození mozku. Dochází k ní při koncentraci 0,06 – 0,12 % CO ve vzduchu. Při expozici více než 0,35 % CO za hodinu může nastat smrt [47].

Oxid uhelnatý se nezařazuje mezi hlavní skleníkové plyny, neboť nepohlcuje tepelné záření. Výzkumy naznačují, že ačkoliv CO není přímým skleníkovým plynem, ve větší míře přispívá ke globálnímu oteplování než stejné množství CO<sub>2</sub>. To je způsobeno tím, že CO má v atmosféře dvojitý účinek. Zprvé prodlužuje průměrnou dobu setrvání CH<sub>4</sub> v atmosféře o 20 %. Zadruhé v konečné fázi se přemění na CO<sub>2</sub> [48].

Vliv emisí CO je díky těmto dvěma efektům zhruba 2,2krát vyšší než stejné množství emisí CO<sub>2</sub>. Z toho vyplývá, že eliminace emisí CO má výrazně větší význam než snižování emisí CO<sub>2</sub>.

Oxid uhličitý je stálou složkou koloběhu uhlíku v přírodě, jeho výměna mezi biosférou a atmosférou probíhá nepřetržitě. V atmosféře nepodléhá žádným chemickým reakcím a může v ní setrvat v nezměněné podobě až několik let.

CO<sub>2</sub> není v nízkých koncentracích jedovatý, nicméně při vdechování většího množství může dojít k udušení. V krvi je přítomný trvale a vzniká oxidačními pochody v těle organismu, vylučuje se dýcháním.

V důsledku antropogenní činnosti, zejména spalováním fosilních paliv, stoupl obsah oxidu uhličitého v atmosféře za posledních 120 let přibližně o 14 % [49]. Dlouhodobí růst jeho obsahu v atmosféře vede k nepříznivým klimatickým změnám, proto je jeho produkce v současnosti monitorována.

### **2.5.3 Oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>)**

Oxidy dusíku jsou produktem oxidace dusíku. Jedná se zejména o tři sloučeniny. První bezbarvý a bez zápachy oxid dusnatý NO, který patří do kategorie tzv. skleníkových plynů a jeho kumulace v atmosféře přispívá ke globálnímu oteplování. Druhý je to červeno-hnědý oxid dusičitý, štiplavého zápachu, který společně s oxidy síry vede ke vzniku kyselých dešťů. Ty mají negativní vliv na vegetaci, stavby a také okyselují vodní plochy a toky. Tento plyn přispívá k tvorbě přízemního ozónu a vzniku tzv. fotochemického smogu. Má negativní vliv na živé rostliny včetně mnohých zemědělských plodin. Třetí oxid dusný N<sub>2</sub>O tzv. rajský plyn,

který vzniká při spalování za nízkých teplot. Tento plyn má značný význam v souvislosti se skleníkovým efektem a taktéž negativně přispívá ke globálnímu oteplování [50].

Oxid dusičitý ( $\text{NO}_2$ ) je červenohnědý plyn štiplavého zápachu. Je rozpustný ve vodě a má silné oxidační účinky. K jeho tvorbě dochází přímo ve znečištěné atmosféře oxidací oxidu dusnatého, ale vzniká také při různých procesech jako např. nitraci, výrobě kyseliny dusičné, NPK hnojiv, při úpravě kovů apod.

Oxidy dusíku působí nepříznivě na vnitřní lidské orgány. V krvi se  $\text{NO}_x$  váže na hemoglobin a tím zhoršuje přenos kyslíku z plic do krevního oběhu. To vede k poruchám srdeční činnosti, vyvolává cyanózu (modrofialové zbarvení kůže a sliznic způsobené nedostatečným okysličováním krve), rozšiřuje krevní cévy a tím snižují krevní tlak. Negativně také působí na rostliny.

Při spalování  $\text{NO}_x$  vzniká třemi základními způsoby:

- Oxidací dusíku ze spalovacího vzduchu při vysoké teplotě, tzv. vysokoteplotní  $\text{NO}_x$ . Jejich množství je ovlivněno zejména dobou setrvání a teplotou spalovacího procesu.
- Oxidací chemicky vázaného dusíku v palivu, tzv. palivový  $\text{NO}_x$ .
- Radikálovými reakcemi chemicky vázaného dusíku na rozhraní plamene, tzv. promptní  $\text{NO}_x$ , jehož produkce roste se stoupající teplotou spalování [45].

Množství tvorby  $\text{NO}_x$  roste se spalovací teplotou, dále s přebytkem vzduchu během spalování a s dobou zdržení spalin ve spalovacím prostoru. Jejich množství závisí na druhu paliva a také na uspořádání spalovacího zařízení. Obsah  $\text{NO}_x$  ve spalinách se proto pohybuje ve velmi širokém rozmezí na základě daných podmínek spalování [41].

## 2.5.4 Oxidy síry ( $\text{SO}_x$ )

Do této skupiny patří dva plyny, oxid siřičitý ( $\text{SO}_2$ ) a oxid sírový ( $\text{SO}_3$ ). Oxid siřičitý je bezbarvý, nehořlavý, štiplavě páchnoucí, toxický plyn. Při spalování paliv obsahujících síru dochází z 95 % ke vzniku  $\text{SO}_2$ , pouze malá část oxiduje na  $\text{SO}_3$ . Tento plyn je snadno rozpustný ve vodě, čímž vzniká kyselina sírová, která společně s oxidy dusíku způsobuje kyselé deště. Ne všechna síra obsažená v palivu oxiduje. Nepatrné množství zůstává v popelovinách a část je emitována ve formě solí. Bezbarvý plyn oxid siřičitý ( $\text{SO}_2$ ) dobře reaguje na povrchu pevných suspendovaných částic. Má dobrou rozpustnost ve vodě a může docházet k jeho oxid uvnitř vodních kapek rozptýlených v ovzduší [50].

Oxid siřičitý je z hlediska množství i účinků na životní prostředí jednou z hlavních znečišťujících látek v ovzduší. Převážná většina emisí přichází do ovzduší spalováním, přičemž přibližně 95 % obsahu síry je oxidován právě na oxid siřičitý. Z přírodních zdrojů se jedná zejména o vulkanickou činnost, kdy se do ovzduší uvolňuje sirovodík  $\text{H}_2\text{S}$ , který se v atmosféře rychle oxiduje na  $\text{SO}_2$  (2) [51].



Za atmosférických podmínek přechází oxid siřičitý katalytickou oxidací na oxid sírový (3). Rychlost reakce závisí na teplotě, vlhkosti, slunečním svitu, apod.



Při reakci oxidu sírového s vodními parami v atmosféře dochází ke vzniku kyseliny sírové (4), které mohou dále reagovat s prachovými alkalickými částicemi v atmosféře za vzniku síranů.



Přirozeně se z ovzduší odstraní 0,1 – 2 % přítomného  $\text{SO}_2$  za hodinu. Avšak při nízkém obsahu alkalických částic v ovzduší dochází k okyselení srážkových vod až do pH 4,0 a dochází ke vzniku kyselých dešťů. Ty negativně působí na půdní mikroorganismy, ničí lesy a jiné porosty, znehodnocují povrchové vody a způsobují úhyny ryb. Oxid siřičitý škodlivě působí na zdraví rostlin, živočichů a lidí, u kterých poškozuje zejména dýchací ústrojí. U lidí zvyšuje pravděpodobnost výskytu astmatu, rozedmy plic nebo bronchitidy. Mezi rostlinami  $\text{SO}_2$  nejcitlivěji působí na lišejníky, které velice rychle hynou. Jeho přítomnost ve vzduchu však negativně působí také na vyšší rostliny [52].

### 2.5.5 Halogenidy

Halogenidy jsou silně toxické a rakovinotvorné dvouprvkové sloučeniny vodíku s halogenem: chlor (HCl), fluor (HF), brom (HBr), jód (HI). Při spalování odpadů se nejčastěji vznikají s kyselina chlorovodíková a fluorovodíková, pro které jsou určeny emisní limity. Bromovodík a jodovodík nejsou z hlediska legislativy regulovány. Z normálních podmínek se tyto sloučeniny vyskytují v plynném stavu. Jsou to velmi silné bezbarvé kyseliny s extrémně silným zápachem. Při kontaktu s lidským organismem způsobují popálení očí, kůže, nosu, dýchacích cest, atd. Tyto plyny jsou velmi reaktivní. Způsobují korozi kovových materiálů, což má negativní vliv na stav spalovacího zařízení. Přispívají také k existenci kyselých dešťů [50].

### 2.5.6 Těžké kovy

Jedná se o kovy a metaloidy, které jsou stabilní a jejich hustota je větší než  $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Mezi těžké kovy, které jsou významné z hlediska emisí, a především lidského zdraví patří zejména olovo, arsen, nikl, kadmium a rtuť. Po spalování mohou zůstat v popelovinách, odpařit se do spalin, nebo pokrýt povrch emitovaných částic, které jsou účinně odlučovány společně s popílkem. Obecně lze říci, že k překročení emisních limitů sledovaných látek dochází jen velmi zřídka [45].

## 2.5.7 Perzistentní organické polutanty (POP)

Do této skupiny se zařazují toxické organické látky, které se vyznačují schopností dlouhodobě beze změny setrvávat v prostředí. Akumulují se v půdách i živých organizmech. Jejich tvorbu nelze úplně potlačit, neboť vznikají antropogenní i přírodní činností (požáry, výbuchy sopek apod.). Z hlediska toxicity jsou významné zejména chlorované deriváty: polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF), které mohou obsahovat 1 až 8 atomů chloru na molekulu. Bylo zjištěno, že počet atomů chloru a jejich poloha určuje jejich míru toxicity. Existují přibližně dvě stovky možných izomerů těchto látek. Nejtoxičtější z nich se jeví 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-p-dioxin a 2,3,7,8-tetrachlor-dibenzofuran [53].

PCDD a PCDF jsou krystalické látky s vysokým bodem tání a malou rozpustností ve vodě. Jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech a tucích. Jsou nebezpečné i ve stopovém množství, poškozují vnitřní orgány a imunitní systém, mají negativní dopad na reprodukci živočichů včetně člověka a mohou způsobovat rakovinu [54].

Při spalování odpadů dioxiny a furany vznikají následujícími způsoby: nedokonalým spalováním uhlíkatých látek za nízkých teplot nebo nedostatečné době setrvání ve spalovacím prostoru. Dále mohou vznikat při chlazení spalin, tzv. syntéza *de-novo*. Jedná se o rekombinaci fragmentů vzniklých při spalování rozkladem chlorovaných sloučenin [55]. Základním opatřením snížení emisí ve spalinách je zejména předcházení jejich vzniku. Musí být dodržena předepsaná teplota spalování, doba setrvání ve spalovací komoře a přísun dostatečného množství vzduchu ve spalovací zóně. I přestože jsou tyto podmínky dodrženy, v praxi dochází k elementární tvorbě dioxinů a furanů. Z toho důvodu musí být použita taková technologická opatření, která zajistí snížení emisí těchto látek podle platné legislativní normy [56].

### Syntéza *de-novo* a Deaconova reakce

Při spalování nebezpečného odpadu se ve spalinách objevují chlorované částice a velmi stabilní chlorovodík. Ten v oxidační atmosféře a za přítomnosti katalyticky aktivních částic popílku ( $\text{Cu}^{2+}$  nebo  $\text{Mn}^{4+}$ ) přechází na chlor [57]. Proces lze popsat rovnicí ve tvaru:



Vzniklý chlor je pak reaktantem, který dále vytváří chlorované radikály na základě jejich afinity. Tyto radikály vzájemnou interakcí vytvářejí různé persistentní látky, které jsou ve spalinách sledovány jako nežádoucí škodliviny. Rekombinační reakce probíhá v teplotním rozmezí 250 až 600 °C. Je tedy velká snaha eliminovat obsah chlorovodíku a chlorovaných látek ve spalinách a pro omezení vzniklých persistentních látek se pak využívá fyzikální

adsorpce. Problémem zůstává dechlorace spalin při zvýšené teplotě, kdy jsou disociační tlaky chloridů velmi vysoké a teplota tání chloridu vápenatého je 782 °C a chloridu sodného je 801 °C [28]. Tyto problémy limitují dehalogenaci spalin těmito sorbenty při vyšších teplotách. Pro potlačení emisí persistentních látek se proto v praxi často využívají jiné sorbenty při teplotách nižších než 250 °C [58].

Syntéza *de-novo* předpokládá mechanismus následných reakcí mezi částicemi uhlíku vznikající nedokonalým spalováním materiálu, molekulami kyslíku a chloridů za katalytického účinku především mědi. Při zplyňování uhlíku dochází vedle tvorby oxidů uhlíku také k dekompozici uhlíkaté struktury sazí. Zároveň dochází k tvorbě aromatických sloučenin, přičemž určitá část molekul může vytvářet dioxinové a furanové struktury.

Syntéza *de-novo* má za důsledek, že při průchodu spalin technologickou linkou pro využití tepla a technologickou linkou čištění spalin dochází při teplotách na 200 °C k částečné rekombinaci již rozložených dioxinů a jejich koncentrace se zvyšuje. Velkou roli hraje elektrostatický filtr, kde se navíc projevuje vliv elektrostatického působení na průběh rekombinačních reakcí [59]. Největší nárůst koncentrace PCDD/F bývá pozorován v rozmezí teplot 400 °C až 600 °C [60].

## 2.6 Čištění spalin

Zařízení pro termické zneškodňování odpadů přináší řadu pozitivních aspektů do problematiky nakládání s odpady, přesto jejich využití není zcela bez negativních vlivů na prostředí. Je nutné nadále nakládat s produkty těchto technologických procesů tak, aby došlo k jejich ošetření a dodržení všech limitů vycházejících z legislativní normy.

Z toho důvodu jsou v současné době spalovny nebezpečných odpadů vybaveny složitou technologií na čištění spalin, která se velmi významně promítá v celkových investičních nákladech zařízení. Technologie využívá zpravidla třístupňového systému čištění spalin, které jsou založeny na různých fyzikálních, chemických a fyzikálně chemických postupech [56]. Spalovna zpravidla produkuje z 1 tuny odpadů 6 000 m<sup>3</sup> spalin, několik m<sup>3</sup> odpadních vod a 0,25 až 0,4 tun tuhých zbytků.

Na základě dokumentu BREF byla vytvořena schémata, která znázorňují přehled možných variant kombinací systémů čištění spalin [34]. Jednotlivá zařízení systému čištění spalin jsou složena tak, aby vznikl úplný systém čištění znečišťujících látek. V praxi jsou jednotlivé technologické uzly různě slučovány a různě kombinovány, existuje více než 400 možných variací [61]. Na obrázcích 50 – 52 v příloze A jsou uvedeny nejběžněji používané systémy čištění spalin.

## 2.6.1 Řízení spalovacího procesu

Podstata řízení spalovacího procesu spočívá v ovládní příslušných prvků spalovny, aby bylo zamezeno vzniku znečišťujících látek, nebo byly tyto látky odstraněny. Jedná se o systematické řízení hořáků zemního plynu, přísunu vzduchu, dávkování činidel a kontinuální sledování řízení stavových veličin soustavy. Zejména teplota hraje zásadní roli při vzniku a eliminaci znečišťujících látek [62].

V dohořivací komoře odpadů dochází k termické degradaci dioxinů. Eliminace dioxinů ve spalinách nastává při teplotách nad 1 000 °C a výrazně souvisí s dobou zdržení ve spalovacím prostoru. Platná legislativa pro termické zneškodňování odpadů vyžaduje, aby minimální teplota spalin za posledním přívodem vzduchu byla minimálně na 850 °C. V případě spalování nebezpečných odpadů s obsahem halogenovaných organických sloučenin vyšším než 1 % hm. je vyžadována minimální teplota 1 100 °C a doba zdržení spalin za předepsaných podmínek nejméně 2 sekundy [63]. Tato metoda eliminace polychlorovaných bifenylnů se nazývá 3T (Temperature, Turbulence, Time).

- **Teplota** (temperature) – při eliminaci dioxinů je potřeba dodržet určitou teplotu, aby mohly proběhnout exotermní reakce.
- **Turbulence** – reakce probíhají s vyšší účinností při dokonalejším promísení. Proto je vhodné technickým řešením vytvořit turbulentní proudění spalin.
- **Čas** – reakcím je třeba zajistit dostatečnou dobu, aby mohly plně proběhnout.

Při vhodně navrženém a provozovaném spalovacím procesu je pravděpodobné, že dojde k tvorbě produktů úplné oxidace při nízkém zbytkovém obsahu CO, nízké koncentraci organických látek a nedopalu uhlíku ve škváře a popílku. Uhlík přítomný v odpadní hořlavině se oxiduje nejprve na oxid uhelnatý a následně na oxid uhličitý, což je závislé na přítomnosti kyslíku ve spalované směsi, teplotě a na dostatečném promíchávání spalin. Obsah CO je ukazatelem jakosti spalování. Při teplotách nad 800 °C a minimálně 6% obsahu kyslíku lze dosáhnout koncentrace CO pod úrovní emisního limitu [64].

Obsah kyselých složek surových spalinách je závislý na složení spalovaného odpadu. Dosažení koncentrace kyselých složek v koncových spalinách plynů pod úrovní emisního limitu je možné pouze v případě stopového množství S, Cl, a F ve zpracovávaném odpadu. V ostatních případech je nutná přítomnost chemického čištění spalin.

Dosažení koncentrace tuhých znečišťujících látek na úroveň pod 10 mg·m<sup>-3</sup> není zpravidla možné bez zařízení primárního stupně pro odlučování těchto látek. Tato skupina obsahuje popílek, eventuálně vzniklé saze při nedokonalém spalování. Rozbory odloučeného popílku ukazují, že v jemných částicích unášeného popílku jsou často navázány oxidy těžkých kovů [65]. Z toho důvodu je vyžadován vysoký stupeň odprášení surových spalin. V případě

přítomnosti kovů schopných tvořit těkavé látky (Hg, Cd, Tl) je nezbytné použití chemického nebo adsorpčního stupně záchytu.

## 2.6.2 Technologie odlučování emisí tuhých látek

Prachové částice jsou významnou složkou produktů spalovacího procesu, které patří mezi hlavní zdroje potenciálních emisí. Jejich obsah ve spalinách závisí na mnoha faktorech: obsahu popela v odpadu, výšce lože odpadu, množství spalovacího vzduchu přiváděného pod rošt, stupně promíchávání odpadů a rychlosti proudění plynu.

Prachové částice lze zachycovat různými typy odlučovačů, které pracují podle různých principů, s rozdílnou účinností. Na základě těchto vlastností rozlišujeme vhodnost zařízení pro jednotlivé druhy prachů. Podle principu fungování odlučovače dělíme na mechanické odlučovače, rukávcové filtry a elektrostatické odlučovače (ESP).

### Mechanické odlučovače

Princip práce mechanických odlučovačů je založen na gravitační a setrvačné odstředivé síle, při které dochází k oddělení pevných částic a plynu vlivem rozdílných hustot.

Snížením rychlosti proudění plynu v důsledku rozšíření průřezu potrubí dochází k pádu prachových částic do výsypek vlivem své vlastní tíhy. Tento nejjednodušší typ odlučovače, tzv. prachová komora, je v praxi kvůli své nízké účinnosti málo využívána.

Obvyklejším typem mechanických odlučovačů jsou tzv. cyklony, které využívají principu odstředivé síly. Zařízení má cylindrický tvar, do kterého je v horní části vhnán plyn. Plyn je uveden do rychlého rotačního pohybu. Při rotaci prachových částic dochází ke kontaktu se stěnou odlučovače, po níž sklouzávají tuhé částice do výsypky. Vyčištěný vzduch odchází průduchem v horní části komory. Sdružováním více odlučovačů vznikají sestavy s vyšší účinností, tzv. multicyklony, které zvyšují účinnost čištění [40]. Výhodou jsou nízké pořizovací náklady, malé nároky na údržbu, malá tlaková ztráta, široké rozmezí pracovních teplot a spolehlivost. Oproti ESP mají poměrně vysokou spotřebu energie v důsledku vyšším požadavkům na výkon spalínového ventilátoru, který se musí vyrovnat s tlakovou ztrátou průchodem spalin cyklonem. Mechanické odlučovače se používají ve spalovnách odpadu zpravidla pouze pro předběžné odprášení pevných částic. Po průchodu spalin cyklonem bývá dosahováno koncentrací pevných částic  $200 - 300 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , u multicyklon  $100 - 150 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### Rukávcové filtry

V praxi se nejčastěji využívají tkaninové rukávcové filtry, které mají velmi vysokou účinnost a dají se použít pro odloučení pevných částic různé velikosti, včetně částic o submikronovém rozměru. Znečištěný vzduch vstupuje do spodní části skříně látkového filtru,

kde dochází k částečnému odloučení hrubých částic prachu vlivem snížení rychlosti proudění. Plyn dále stoupá vzhůru a prochází přes tkaninové filtry, na kterých se zachycují pevné částice a vytvářejí souvislou vrstvu prachu. Činnost filtru je neustále monitorována na základě diferenciálního tlaku napříč filtrem. V případě snížení propustnosti filtru a poklesu tlaku je nutné filtr vyměnit, nebo provést tzv. pulzní regeneraci. Jedná se o proces, kdy se přivádí na vnitřní stranu filtru stlačený vzduch. Tím dochází k odtržení usazené vrstvy prachu, který padá do výsypky. Výhodou této technologie jsou nízké pořizovací náklady, spolehlivost a vysoká účinnost. Nelze ji však využívat pro zachycování vlhkých plynů [40]. Rukávcové filtry jsou citlivé na kondenzaci vody i na korozi. Spotřeba energie rukávcových filtrů je vyšší než u dalších systémů z důvodu vyšší ztráty tlaku při průchodu spalin filtrem. Jsou kladeny vyšší nároky na výkon spalínového ventilátoru. U filtrů dochází k velice účinnému odloučení pevných částic ze spalin, v praxi je dosahováno koncentrace menší než  $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Rukávcové filtry jsou často používány u suchých systémů čištění spalin. Vrstva zbytků funguje jako další filtr a jako adsorbční reaktor. Porovnání vlastností jednotlivých materiálů jako separačních látek v mechanických odlučovačích jsou uvedené v tabulce 4.

**Tabulka 4:** Provozní informace pro různé materiály rukávcových filtrů [34]

Tkanina	Maximální teplota (°C)	Odolnost		
		Kyselina	Zásada	Fyzická ohebnost
Bavlna	80	Špatná	Dobrá	Velmi dobrá
Polypropylen	95	Výborná	Výborná	Velmi dobrá
Vlna	100	Uspokojivá	Špatná	Velmi dobrá
Polyster	135	Dobrá	Dobrá	Velmi dobrá
Nylon	205	Špatná až uspokojivá	Výborná	Výborná
PTFE	235	Výborná	Výborná	Uspokojivá
Polyamid	260	Dobrá	Dobrá	Velmi dobrá
Skelná vata	260	Uspokojivá až dobrá	Uspokojivá až dobrá	Uspokojivá

### Elektrostatické odlučovače (ESP)

Elektrostatické odlučovače pracují na principu přitažlivých sil mezi elektricky nabitými částicemi prachu a sběrací elektrodou s opačným nábojem. Plyn, který vstupuje do pracovní komory, je nejprve ionizován pomocí stejnosměrných vysokonapěťových elektrod. Tyto částice jsou následně přitahovány k opačně nabitě sběrací elektrodě, na které ulpívají. Sběrací elektrodu je nutné pravidelně čistit, aby byla zabezpečena správná funkčnost zařízení [40]. S rostoucí vrstvou popílku na elektrodě stoupá také měrný elektrický odpor popílku. Pokud tato hodnota vzroste na  $10^{11} - 10^{12} \Omega \text{cm}$ , snižuje se účinnost odlučování částic.



Dalším faktorem ovlivňující účinnost je pracovní teplota. Ta by se měla pohybovat v rozmezí 150 – 250 °C. Při vyšších teplotách mezi 200 – 450 °C dochází k výrazně nižší účinnosti zachycování dioxinů a furanů [34]. Výhodou elektrostatických odlučovačů je vysoká účinnost pro odlučování velkých i malých částic. V praxi je dosahováno koncentrací pevných částic ve spalinách okolo 5 – 25 mg·m<sup>-3</sup> po průchodu ESP. Pokles tlaku spalin v průběhu ESP je nízký, což snižuje energetickou spotřebu. Pro správnou funkci odlučovače je nutné, aby byl tok spalin rovnoměrně rozložen přes celý povrch ESP. Investiční náklady jsou oproti ostatním typům odlučovačů pevných částic vyšší, i přesto je tento typ odlučovače běžně používán ve spalovnách odpadů [45].

### **Mokrý elektrostatický odlučovač**

Tento druh odlučovače je založen na stejném technologickém principu jako elektrostatický odlučovač. V tomto případě se však popel odloučený na sběrných deskách propírá kapalinou, nejčastěji vodou. To lze provádět periodicky, nebo kontinuálně. Uvedenou technologii je vhodné využívat v případech, kdy do odlučovače vstupuje také vlhkost nebo ochlazené spaliny. Dochází však tmavnutí kouře a je potřeba následně nakládat s procesní odpadní vodou.

### **Kondenzační elektrostatický odlučovač**

Tento typ odlučovače se používá k odlučování velmi jemných, tuhých, kapalných nebo lepkavých částic. Jeho uplatnění je proto zejména ve spalovnách nebezpečných odpadů. V tomto případě jsou sběrné povrchy tvořeny vertikálními plastovými trubkami sestavenými do svazků, které jsou zvenčí chlazeny vodou. Spaliny, které obsahují prach, se nejdříve zchladí na teplotu rosného bodu v šokovém chladiči pomocí přímého vstřikování vody a následně se nasatí parou. Ochlazením plynů ve sběrných trubkách vznikne vlivem kondenzace par tenká tekutá vrstva na vnitřním povrchu trubek. Ty jsou elektricky uzemněny a fungují jako usazovací elektrody. Vlivem elektrického pole se částice usazují mezi elektrodami v osách trubic a kondenzační vrstvě. Ta zajišťuje současně plynulé odvádění usazených částic z pracovního prostoru. Neustálé vlhčení zabraňuje tvorbě suchých míst a nálepů [34].

## **Ionizační mokré pračky plynů**

Tato technologie je založena na principu kombinace elektronického filtru a absorpční náplně. Zařízení vyžaduje málo energie, má vysokou účinnost a využívá se pro odstranění různých znečišťujících látek z toku spalin. Ionizační mokrý skrubr, jak se také jinak pojmenovává, je kombinací následujících principů:

- elektrostatického nabíjení částic, elektrostatické přitažlivosti a usazování aerosolových částic,
- vertikálního usazování hrubých, kapalných a pevných částic,
- absorpcí nebezpečných, korozivních a zapáchajících plynů.

Před každým stupněm náplňové věže se nachází zóna vysokého napětí, jejíž funkcí je ionizovat částice (prach, aerosol, částice menší než 1  $\mu\text{m}$ ) obsažené ve spalinách. Záporně nabitě částice indukují opačné náboje na neutrálním povrchu náplně a na padajících kapkách vody. Tím jsou přitahovány a vymývány v náplňovém oddíle. Jedná se o tzv. IF přitažlivost (image-force), která je dána pohybem elektronů. Nebezpečné, korozivní a zapáchající plyny jsou absorbovány stejným médiem a jako nezávadné sloučeniny odchází ze zařízení spolu s odpadními vodami.

### **2.6.3 Technologie snižování obsahu kyselých plynů**

Odstraňováním anorganických kyselých plynů ve spalinách se rozumí čištění zejména oxidů solí jako je například  $\text{SO}_2$  a halogenvodíků  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ . Známé technologie rozdělujeme je podle fyzikálního stavu do tří skupin na suché, polosuché a mokré procesy.

#### **Suché procesy**

Principem je vstřikování sorbentů v podobě suchého prášku, nejčastěji se používá uhličitan vápenatý, nebo uhličitan sodný. Činidlo je rozprašováno přímo do odpadu a směs putuje do reaktoru. Při reakci kyselých složek se sorbentem vznikají neutrální prachové látky, které jsou následně čištěny v mechanických odlučovačích, nejčastěji v rukávcových filtrech. Poměr dávkovaného činidla může záviset na teplotě a druhu činidla. Při použití vápna je tento poměr obvykle dvojnásobek až trojnásobek stechiometrického množství s ohledem na usazovanou látku, zatímco při použití uhličitanu sodného je poměr nižší, jak požadují emisní limity v rozsahu vstupních koncentrací [34]. Sorbent může být nastříkovaný také do proudu spalin, kde reaguje s kyselými složkami plynu. Pro jejich adsorpci je vhodný například hydrogenuhličitan sodný, který se při teplotách spalin nad 140 °C přemění na vysokoporézní uhličitan sodný. V praxi se do proudu spalin také dávkuje malé množství aktivního uhlí, které pohlcuje PCDD/F nebo těžké kovy.

Výhodou těchto systémů je zejména fakt, že nevznikají žádné odpadní vody, a tudíž není potřeba složité a nákladné zařízení pro čištění odpadních vod z provozu, což suchý systém čištění spalin zvýhodňuje. Systém pracuje při vyšších teplotách spalin, což vede k úsporám na opětovném ohřevu spalin v případě použití jednotky SCR (Selektivní katalytická redukce). Negativním aspektem používání této metody je vyšší produkce zbytků, než je tomu u polosuchého nebo mokrého systému.

## Alkalická činidla

V systémech čištění spalin jsou používány různé druhy alkalických činidel a jejich kombinací, které mají svoje výhody a nevýhody. Většinou jsou velmi ovlivněny celkovým výběrem technologie. Vápno se používá ve všech systémech čištění spalin, nejčastěji však v mokrých a polosuchých systémech. Hydratované vápno se používá v suchých systémech, hašené vápno pak v polosuchých systémech. Hydrogenuhličitan sodný se používá zejména u suchých systémů. Hydroxid sodný nebo vápenec jsou obecně používány pouze u mokrých systémů. Hydroxid sodný je vhodný pro proměnlivé vstupní koncentrace, např. ve spalovnách nebezpečného odpadu. Výhody a nevýhody činidel jsou shrnuty v tabulce 5.

**Tabulka 5:** Výhody a nevýhody jednotlivých alkalických činidel [34]

Činidlo	Výhody	Nevýhody	Komentář
Hydroxid sodný	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vysoce reaktivní s kyselými plyny.</li> <li>▪ Nízká spotřeba.</li> <li>▪ Malá produkce pevného odpadu.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vyšší náklady na kg činidla.</li> <li>▪ Proměnlivé náklady (čtvrtletně).</li> <li>▪ Tvorba rozpustných solí</li> <li>▪ Vysoce korozivní materiál.</li> <li>▪ Zápach, pokud je v kontaktu s vlhkostí.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Používán pouze u mokrých systémů.</li> </ul>
Vápno	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Střední reaktivita (vyšší s vápnem o velkém specifickém povrchu).</li> <li>▪ Možný provoz za vyšších teplot s vápnem o velkém specifickém povrchu.</li> <li>▪ Nižší náklady/kg činidla.</li> <li>▪ Nižší rozpustnost zbytků.</li> <li>▪ Umožňuje obnovu sádrovce z mokrých skrubrů.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Manipulace může být problematická a recyklace obtížná.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Zbytky ze suchých, polosuchých a středních systémů založených na vápně jsou vysoce alkalické.</li> </ul>
Vápenec	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Střední reaktivita.</li> <li>▪ Nižší náklady za kg činidla.</li> <li>▪ Nižší rozpustnost zbytků.</li> <li>▪ Umožňuje obnovu sádrovce z mokrých skrubrů.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Uvolňování CO<sub>2</sub>, uniká ze skrubru s HCl.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Není příliš používáno ve spalovnách tuhého komunálního odpadu.</li> <li>▪ Používáno především v mokrých systémech.</li> <li>▪ Někdy používáno v systému fluidních loží.</li> </ul>

Činidlo	Výhody	Nevýhody	Komentář
Hydrogen uhličitán sodný	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Vysoce reaktivní jak s SO<sub>2</sub> tak s HCl.</li> <li>▪ Nižší spotřeba (stechiometrický poměr ~ 1,25).</li> <li>▪ Nízká produkce zbytků závisí na stechiometrii.</li> <li>▪ Je možné čištění a opětovné použití zbytků.</li> <li>▪ Účinné ve velkém rozsahu teplot systému čištění spalin (140 – 300 °C, viz. komentář v níže uvedených provozních údajích).</li> <li>▪ Vyšší rozsah provozních teplot a vysoká účinnost na SO<sub>2</sub> může zvýšit kompatibilitu s jednotkou SCR.</li> <li>▪ Žádné vstřikování vody a není nutná kontrola vlhkosti.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Větší část zbytků je rozpustná.</li> <li>▪ Odstraňování rozpustných pevných zbytků může být problematické (je však možné jejich využití v chemickém průmyslu).</li> <li>▪ Vyšší náklady za kg činidla než u vápna.</li> <li>▪ Potřebné zmenšení zařízení, a to může způsobit problémy s provozuschopností z důvodu zanášení.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 10 – 15 kg·t<sup>-1</sup> spáleného TKO bez popílku a kotlového popele.</li> </ul>

## Polosuché procesy

V tomto případě je alkalické sorpční činidlo dávkováno v kapalně podobě jako suspenze, nebo roztok. Nejprve dojde k odpaření vody a k úplnému vysušení původně vodného pracího média, zbytek procesu je stejný jako v případě suchého systému. Výhodou je přímé využití tepla přímo ze spalin, čímž dochází k jejich ochlazení. V praxi je také používán systém na pomezí suchého a polosuchého procesu. V tomto systému je část pevných látek zachycených na rukávcovém filtru opětovně vstřikována do vystupujících spalin. K zachycenému popílku a reakčním činidlům je přidávána voda ve stanoveném poměru. Tím je zabezpečen volný průchod směsi a nedochází k lepení a drolení [34].

Některá zařízení si vyrábí Ca(OH)<sub>2</sub> pro čištění spalin přímo na místě hašením CaO. Účinná výroba vápna může být pro provoz rozhodující, stejně jako kontrola rizika zanášení vstřikovacího zařízení. Kritické jsou požadavky na teplotu. Je nutné zajistit prevenci rosných bodů, které způsobují korozi rukávcových filtrů – obvykle je používána vstupní teplota plynů nad 130 – 140 °C. Při teplotách nižších než 130 °C mohou nastat problémy s hygroskopickou povahou vytvořeného CaCl<sub>2</sub>. Činidla vyžadují specifické teploty pro jejich optimální reakční podmínky. V praxi je tato technologie čištění spalin použita v zařízení pro energetické využívání odpadu SAKO Brno [66].

## Mokrý procesy

U mokrých systémů jsou spaliny čištěny v tzv. sprchových pračkách oběhovou vodou, která je alkalizována přísávkem vápenného mléka. Dosahuje se velice účinného vyčištění spalin od kyselých složek, stejně tak od prachových částic. Nevýhodou je skutečnost, že v procesu vznikají netoxické solné odpadní vody, které je nutné dále zpracovávat. Existuje několik typů zařízení pracujících na základě mokrého procesu.

- tryskové pračky
- otáčivé pračky
- venturi pračky
- suché věžové pračky
- rozprašovací pračky
- náplňové věžové pračky

V prvním stupni jsou odlučovány především sloučeniny HCl a HF. Vznikající odpadní vody jsou několikrát recyklovány s přidáváním malého množství vody. Ve druhém stupni je eliminován oxid siřičitý za zásadité, nebo neutrální hodnoty pH, kdy se do proudu spalin přidává roztok hydroxidu sodného nebo vápenného mléka. Obecně platí, že používáním vápenného mléka nebo vápence jako neutralizačního činidla dochází k akumulaci síranů, uhličitánů a fluoridů ve formě ve vodě nerozpustných zbytků. Dané sloučeniny se odstraňují, čímž se dosáhne snížení koncentrace soli v odpadních vodách. V případě použití hydroxidu sodného jako neutralizačního činidla tento proces odpadá, protože reakční produkty jsou rozpustné ve vodě. Na druhou stranu vzniká uhličitán vápenatý, který tvoří v pračce usazeniny. Ty je potřeba pravidelně odstraňovat okyselením. V mokrých pračkách může také docházet ke snižování emisí PCDD/F nebo Hg<sup>2+</sup>. Pokud je použita první fáze skrubru o nízkém pH a koncentrace HCl v odpadu způsobuje okyselení této fáze, pak je možné odstranit HgCl<sub>2</sub>. Nikoliv však kovovou koncentraci rtuti, která není ovlivněna.

Některé spalovny používají odpadní vodu k šokovému chlazení spalin, ke kterému dochází přímo za spalovacím prostorem. Tím dochází k ochlazení spalin na přípustnou hodnotu a nedochází k poškození čistícího zařízení vlivem vysoké teploty spalin. Provádí se intenzivním skrápěním vodou nebo odpadním roztokem, což napomáhá také k čištění spalin od jemných prachových částic, halogenvodíků a oxidu siřičitého [34].

Tato technologie poskytuje nejvyšší účinnost při odstraňování rozpustných kyselých plynů při nízkém stechiometrickém přebytku neutralizačních činidel. Produkce pevných zbytků je oproti ostatním technologiím nízká. Avšak vzniká velké množství odpadních vod, které vyžaduje následné zpracování. V praxi je produkováno 250 – 500 litrů procesní vody na 1 tunu vstupního odpadu. Obecně se tento typ čištění kyselých plynů používá ve středních až větších zařízeních pro spalování odpadu. Zejména je vhodný pro odpady s vysoce proměnlivým vstupním složením plynů. Kapitálové nároky jsou vyšší než u ostatních systémů, a to hlavně z důvodu zpracování odpadní vody a vyššímu množství provozních jednotek.

## 2.6.4 Technologie snižování emisí oxidů dusíku, dioxinů a furanů

Třetí stupeň čištění spočívá v odstraňování organických látek ze spalin. Jedná se o halogenové aromatické uhlovodíky, polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), benzen, toluen a xylen (BTX) a polychlorované dioxiny a furany (PCDD/F). K odstranění těchto produktů se používají různé metody, mezi které patří:

- Adsorpce s aktivním uhlím, kdy je uhlí vsřikováno do spalin a následně vyfiltrováno z proudu plynu v rukávcových filtrech.
- Systém SCR – odstraňování plynných PCDD/F za pomoci katalytické oxidace.
- Katalytické rukávcové filtry, které jsou impregnované katalyzátorem, nebo se katalyzátor mísí přímo s organickým materiálem při výrobě vlákna. Běžná provozní teplota by měla dosahovat teploty nad 190 °C.
- Systém použití plastů impregnovaných uhlíkem k adsorpci PCDD/F. Plasty mají vysokou odolnost vůči korozi, z toho důvodu jsou často používány [67].

### Odstraňování oxidů dusíku NO<sub>x</sub>

Vysokoteplotní procesy jsou doprovázeny tvorbou oxidů dusíku, které jsou souhrnně označovány NO<sub>x</sub>. Vznik těchto sloučenin lze regulovat již na úrovni spalovacího procesu, kdy se nastavují podmínky pro maximální možné omezení tvorby těchto sloučenin. Obecně lze vznik NO<sub>x</sub> snížit omezením přívodu vzduchu do spalovacího procesu, aby nedocházelo k nadměrné oxidaci atmosférického dusíku a snížení spalovací teploty. Produkce těchto sloučenin roste exponenciálně při teplotách nad 1 300 °C. Důležitou roli ve spalovacím procesu hraje rovnoměrný přívod primárního a sekundárního spalovacího vzduchu, které ovlivňuje rozdělení teplot ve spalovacím prostoru, a tím možnost vzniku NO<sub>x</sub> [68].

V některých případech se využívá princip postupného spalování. To zahrnuje snižování dodávek kyslíku v primární reakční zóně a následně zvýšení dodávky kyslíku v navazujících spalovacích zónách, kde se oxidují vznikající plyny. Taková technologie vyžaduje efektivní turbulentní proudění vzduchu v sekundární zóně, aby se vznik produktů nedokonalého spalování držel na minimální úrovni.

Podle směrnice 200/76/ES jsou denní limity průměrné koncentrace NO<sub>x</sub> v čistém plynu 200 mg·m<sup>-3</sup> [69]. Pokud se tedy ve spalinách sloučeniny dusíku vyskytují, je nutné zavést sekundární opatření. Obecně se osvědčilo použití amoniaku nebo močoviny jako prostředků na snížení koncentrace NO<sub>x</sub>. Amoniak i močovina se aplikují ve vodných roztocích s koncentrací okolo 25 % [34]. Rovnice reakcí:



Existují dvě odlišné technologie:

- **Nekatalytický** (horký) proces, kdy je redukční činidlo vstříkováno do horkých reakčních prostorů spalovací komory a reaguje s oxidy dusíku.
- **Katalytický** proces, kdy je amoniak ve formě směsi se vzduchem přidáván do spalin a prochází přes speciální katalyzátor [40].

### **Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)**

Při selektivní nekatalytické redukci se využívá redukční činidlo, kterým je obvykle čpavek nebo močovina, se vstříkuje do pece a reaguje s oxidy dusíku. Reakční teplota se pohybuje v rozmezí 850 – 1 000 °C. V 60 – 80 % případech redukce oxidů dusíku pomocí této metody vyžaduje větší množství redukčního činidla, což způsobuje emise čpavku [68].

Při reakční teplotě 1 000 °C je redukce NO<sub>x</sub> asi 85% a únik amoniaku přibližně 15%. Při vyšších teplotách množství oxidů dusíku pocházejících ze čpavku roste, zatímco únik amoniaku se snižuje, podíl redukce NO<sub>x</sub> je vyšší. Při teplotách nad 1 200 °C dochází k oxidaci samotného amoniaku a vznikají oxidy dusíku. Naopak při nízkých provozních teplotách je redukce oxidů dusíku méně efektivní a únik čpavku větší. Amoniak se vstříkuje do spalovací komory v několika vrstvách, aby docházelo k optimálnímu využití i při měnících se spalovacích podmínkách. Přebytný amoniak lze odstranit v případě použití mokrého systému čištění spalin. Stripováním odpadních vod z pračky spalin lze následně amoniak vracet zpět do systému SNCR. Pro celkovou optimalizaci selektivní nekatalytické redukce je důležité efektivní míchání spalin redukčního činidla. Musí být zároveň zabezpečena dostatečná doba styku plynů, aby proběhly všechny potřebné redukční reakce [40]. Výhodou této technologie jsou nižší investiční náklady [45].

### **Selektivní katalytická redukce (SCR)**

Jedná se o technologii, jejímž principem je katalytický proces, během kterého se redukční činidlo (amoniak) ve směsi se vzduchem přidává do spalin a následně prochází přes katalyzátor. Tím je obvykle kovová konstrukce vyrobená z platiny, rhodia a oxidu titaničitého. Při průchodu katalyzátorem dochází k reakci amoniaku s oxidy dusíku, jejíž produkty jsou vodní páry a dusík.

Aby mohla reakce účinně proběhnout, musí se teplota spalin pohybovat v rozmezí od 180 do 450 °C. Ve většině spaloven tento proces probíhá při teplotách okolo 250 °C. Zařízení pro katalytickou redukci bývá umístěno až za stupněm odprášení a odstranění kyselého plynu v mokré vypírce. Zde se však pracovní teplota pohybuje okolo 50 °C. To znamená, že je nutné spaliny přehřívát, což je v praxi poměrně energeticky náročné. V praxi se používají tepelné výměníky, které snižují energetickou náročnost soustavy. Výhodou této technologie je fakt, že

umožňuje významné snížení NO<sub>x</sub> ve spalinách. Zároveň dochází ke značné redukci, až k úplné eliminaci oxidů síry ve spalinách.

S cílem snížit nebo vyloučit potřebu opětovného zahřívání spalin se někdy zařízení pro selektivní katalyckou redukci umisťuje za elektrostatický odlučovač částic. V tomto případě může docházet k nežádoucí zvýšené produkci PCDD/F [40].

## **Technologie snižování emisí sloučenin organického uhlíku**

U většiny spalovaných odpadů nelze dosáhnout emisních limitů, které jsou uvedeny ve směrnici 2000/76/ES, jen za použití primárních opatření. Aby bylo dosaženo přípustných emisních limitů 0,1 ng.m<sup>-3</sup> je nezbytné použít kombinaci primárních opatření předcházející produkci PCDD/F a sekundárních technik pro eliminaci vzniklých PCDD/F ve spalinách. Do této skupiny kromě PCDD/F patří také další nežádoucí organické sloučeniny, jako jsou halogenové aromatické uhlovodíky, polycyklické aromatické uhlovodíky, benzen, toluen a xylen [70].

## **Prevence vzniku PCDD/F**

Hlavní prevencí vzniku PCDD/F je dobře regulovaný proces spalování, který zabraňuje vzniku prekurzorů. Omezení doby zdržení spalin obsahující prachové částice v teplotní zóně 200 až 450 °C snižuje riziko tvorby PCDD/F. Pokud jsou v této teplotní zóně použita zařízení pro odprášení, prodlužuje se doba zdržení, což zvyšuje riziko tvorby PCDD/F. Teplota spalin před odlučovačem pevných částic by měla být pod 200 °C [57].

## **Adsorpce na aktivním uhlí**

Nejčastěji se uvedené organické sloučeniny odstraňují sorpcí na aktivním uhlí nebo hnědohelném polokoksu. V praxi se běžně používají dvě metody adsorpce. Jedná se o přímé vstřikování sorbentu do proudu spalin, kdy je sorbent následně zachycován na filtru pevných částic, a adsorpční čištění průchodem spalin skrz lože sorbentu [56].

Podstata první metody spočívá v přímém nastřikování aktivního uhlí do proudu spalin obvykle i s dalšími sorbenty, kdy dochází k záchytu nežádoucích látek na povrchu aktivního uhlí. V případě, že jsou ve směsi přítomny i alkalicky reagující složky, dochází k navázání kyselých složek plynu (SO<sub>2</sub>, HCl, HF). Sorbent rozptýlený ve spalinách je zachycován na povrchu rukávcového filtru, kde dobíhají reakce a dochází k odstranění nežádoucích složek spalin. V periodických intervalech dochází k tzv. regeneraci filtru, kdy se tlakovým pulsem vzduchu zachycený popílek odstraňuje z povrchu látkového filtru. Odloučený sorbent se může částečně recyklovat tím, že se znovu dávkuje do proudu spalin. V opačném případě je s ním nakládáno jako s nebezpečným odpadem.



Dávkování sorbentu je závislé na očekávaném obsahu znečišťujících látek v surových spalinách a na teplotě. Zpravidla se pohybuje v rozmezí 50 až 100 mg·m<sup>-3</sup> čištěných spalin. Teplota spalin by měla být vyšší než 150 °C, což odpovídá rosnému bodu spalin obsahující kyselé plyny. Zároveň by neměla překročit 200 – 220 °C. Při vyšší teplotě hrozí reálné nebezpečí vznícení uhlíkatého sorbentu. Pro zvýšení účinnosti adsorpce látek na povrchu práškového sorbentu je vhodné zajistit dobu kontaktu mezi aktivním uhlím a spalinami před rukávcovým filtrem řádově několik sekund. Tohoto efektu může být dosaženo například instalací trubního reaktoru do spalinového potrubí [66].

Podobné účinky můžeme sledovat také v polosuchém způsobu čištění spalin, kde je do proudu kouřových plynů nastříkováno vápenné mléko s přídavkem aktivního uhlí. Množství procesní vody je stanoveno tak, aby došlo k jejímu odpaření po kontaktu se spalinami.

Efekt zachycování PCDD/F je značně závislý na struktuře a zejména na velikosti pórů aktivního uhlí [71]. Uhlíkatý sorbent určený k eliminaci těchto částic musí mít velikost pórů odpovídající velikosti molekul dioxinů a furanů. Adsorpce na aktivním uhlí zároveň snižuje koncentraci těžkých kovů, které se ve spalinách vyskytují v plynné podobě.

Druhou metodou adsorpčního čištění spalin pomocí aktivního uhlíku je průchod spalin skrz pevně loženou vrstvu uhlíkatého sorbentu. Při takovém řešení však dochází ke značným tlakovým ztrátám. Je třeba proto vzít v úvahu vyšší energetické nároky na výkon spalinového ventilátoru, který má v konečném důsledku značný vliv na provozní náklady technologické linky. Jako vhodnější uspořádání se jeví zařízení s radiálním tokem spalin, které jsou z hlediska hydraulických odparů výhodnější oproti axiálním uspořádáním. Radiální absorbery vykazují tlakovou ztrátu spalin v rozmezí 0,5 – 1 kPa.

Z hlediska účinnosti zařízení hraje významnou roli struktura sorbentu a pracovní teplota. Při teplotách pod 90 °C výrazně klesá účinnost zařízení, pravděpodobně v důsledku kondenzací par kyselých složek plynu na aktivním povrchu sorbentu. Na druhou stranu je třeba brát v úvahu, že adsorpce je exotermický děj a při zvýšených teplotách spalin může dojít k samovolnému vznícení vrstvy aktivního uhlí v adsorberu v případě technologie s pevným ložem, nebo tkaninového filtru v případě technologie nástřiku sorbentu do proudu spalin.

Pro takové případy je nutné technologii vybavit čidly reagující na teplotu a teplotní trendy v loži nebo indikující zvýšený obsah oxidu uhelnatého v plynech jako důsledku vznikajících horkých. Zařízení musí být vybaveno systémem pro uhašení eventuálního požáru, což opět zvyšuje cenu takového zařízení.

V přibývajícím množství spalin prošlých dioxinovým filtrem dochází k postupnému snižování účinnosti adsorpčního materiálu v pevném loži. Z toho důvodu je potřeba pravidelně obměňovat sorpční materiál [34].

## Katalytické filtry

Dalším metodou je selektivní katalytická filtrace, kde je katalyzátor nanesen přímo na rukávcový filtr. Ten je vyrobený ze speciální tkaniny. Vnější vrstva zachycuje prachové částice obsahující organické látky a těžké kovy. Na vnitřní straně je nanesený katalyzátor, který rozkládá plynné PCDD/F. Vstupní teplota plynu do zařízení by se měla pohybovat okolo 200 °C, aby docházelo k účinnému odbourávání organických sloučenin. Filtrační plocha rukávců se pravidelně regeneruje a odloučený popílek se shromažďuje ve výsypce filtru [40].

## Technologie snižování emisí rtuti a ostatních těžkých kovů

Rtuť je vysoce toxická látka a akumuluje se v lidském těle, kde poškozuje lidské orgány a vylučování těchto látek z těla je velmi pomalé. Emisní limit stanovený zákonem č. 201/2012 Sb. je 0,05 mg·m<sup>-3</sup>.

Aby nedocházelo k emisi rtuti do ovzduší, je důležité dodržovat primární technologie, které zabezpečují prevenci a kontrolu vniknutí rtuti do odpadu. Mezi tyto technologie patří:

- Oddělený sběr odpadu, jenž může obsahovat těžké kovy. Jsou to například bateriové články, baterie, dentální amalgám apod.
- Informování původců odpadů o správném nakládání s odpady obsahující rtuť.
- Kontrola a omezení přijímaného odpadu, který může být kontaminován rtutí. Jedná se například o rozbor vzorků odpadů apod.

Rtuť se zcela vypařuje při teplotě 357 °C a vyskytuje se ve spalinách v plynném skupenství ve dvou formách: jako anorganická rtuť (především dvojmocná Hg<sup>2+</sup>, v podobě chloridu) a elementární rtuť (kovová). Je třeba uvědomovat si chování obou forem s tím, že oba druhy se odstraňují jiným způsobem. Důležité je, aby při spalování odpadu obsahující rtuť byl přítomný chlór. Ten přispívá k zachycování rtuti ve formě iontů, které je možné zachycovat v absorbéru, například v mokrých pračkách spalin. Množství obsahu chloru v odpadu je však důležité kontrolovat. Vyšší množství chloru způsobuje vznik nežádoucích sloučenin dioxinů, furanů a jiných toxických sloučenin chloru.

Odstraňování elementární formy rtuti – čisté rtuti z proudu spalin se provádí pomocí:

- Přímého odstraňování rtuti na aktivním uhlí, které je obohaceno sírou nebo na koksu z nístějové pece.
- Transformace na dvojmocnou rtuť přidáním oxidačních činidel a odstraněním v mokré pračce plynů. Odpadní vody jsou následně dodány do čistíren odpadních vod, která mají instalováno zařízení pro odstraňování těžkých kovů. V něm je rtuť převáděna na stabilnější formu, například HgS, která je vhodnější ke konečné eliminaci.

Bylo zjištěno, že neutralizace oxidem siřičitým v peci po přidání vápence snižuje podíl

čisté rtuti a tím zefektivňuje proces odstraňování rtuti z proudu plynů [72].

Ostatní těžké kovy se při spalování přeměňují především na netěkavé oxidy a odlučují se v zařízeních na odstraňování tuhých znečišťujících látek. Ke snižování emisí těžkých kovů se používá aktivní uhlí.

### **Technologie snižování emisí skleníkových plynů**

Mezi skleníkové plyny vznikající spalováním patří oxid uhličitý a oxid dusný. Oxid uhličitý je možné zneškodňovat reakcí s NaOH přímo ve spalinách a tím produkovat uhličitán sodný. Emise oxidu dusného v praxi vznikají při spalovacích teplotách nižších než 850 °C a při použití selektivní nekatalytické reakce ke snížení NO<sub>x</sub>, především při používání močoviny jako reakčního činidla.

Ideální teplota pro současné snižování emisí NO<sub>x</sub> a produkci N<sub>2</sub>O se pohybuje v rozpětí okolo 850–900 °C [72]. Produkce emisí N<sub>2</sub>O se snižuje v případě, že je v dohořivací komoře dosaženo teploty nad 900 °C nebo je použita metoda selektivní katalytické redukce. K prevenci produkce emisí oxidu dusného se používají tyto metody:

- Optimalizace SNCR – snížení dávkování reakčního činidla.
- Optimalizace teplotního rozsahu pro aplikaci činidel SNCR.
- Optimální umístění trysek pro injektáž.
- Optimální způsob míchání plynu ve vhodných teplotních zónách.
- Návrh dohořivacích zón s přebytky vzduchu vyššími, než je stechiometrický poměr. Tím proběhne oxidace oxidu dusného.
- Používání amoniaku místo močoviny v SNCR.

Podobně lze eliminovat oxid dusný z procesů s nedostatečným příívodem kyslíku. Jsou to procesy s podstechiometrickým poměrem kyslíku. Jedná se například o technologii zplyňování odpadů, pyrolýzu a spalování v pecích s fluidním ložem, které probíhají za speciálních podmínek [40].

### 3 Cíle práce a hypotézy

Cílem předkládané disertační práce je zkoumání účinků uhličitánu vápenatého jako rafinačního činidla při stabilizaci kyselých složek spalin, perzistentních organických polutantů typu polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů při spalování organických a klinických odpadů.

Základním předpokladem je, že oxid vápenatý vznikající tepelným rozkladem uhličitánu vápenatého, dobře reaguje s kyselými složkami spalin, které váže na svůj povrch a celkově eliminuje koncentraci sledovaných škodlivin ve spalinách. Takto zareagované nebezpečné látky jsou společně s práškovým sorbentem zachycovány na rukávčovém filtru v další fázi technologie čištění spalin. Existují příklady využití vápence pro stabilizaci spalin, nicméně se jedná výhradně o technologie čištění spalin na mokré bázi.

Cílem práce je navržení komplexní technologie na bázi suché sorpce s využitím drceného surového vápence jako primárního sorpčního činidla. Dílčí motivací pro návrh takového inovativního řešení je snížení provozních nákladů při dodržení veškerých emisních limitů stanovené zákonem o ovzduší. Celková, nebo i částečná náhrada běžně používaných sorbentů ve spalovně odpadu se suchou technologií čištění spalin, dává předpoklad pro značnou úsporu provozních nákladů vzhledem k vysoké pořizovací ceně běžných sorbentů.

Současně dalším předpokladem je nízká investiční náročnost navrhovaného řešení. Předpokládá se, že tato inovativní metoda čištění spalin bude vycházet z podstaty standardních, běžně používaných suchých systémů čištění spalin. Měla by být koncipovaná tak, aby byla plně kompatibilní s takovým systémem, nebo byla jeho doplňkem. Z tohoto důvodu nesmí docházet k zásadním technologickým, či stavebním úpravám zařízení pro čištění spalin při aplikaci navrhované technologie v praxi.

Hlavní hypotézou disertační práce je: kalcinovaný uhličitánu vápenatý snižuje koncentrace chlorovodíku, oxidu siřičitého perzistentních organických polutantů typu polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů ve spalinách při spalování organických a klinických odpadů. Tato hypotéza je testována v poloprovozních podmínkách zařízení pro čištění spalin. Tomu předchází několik dílčích cílů, které musí být splněny, aby mohla být testována hlavní hypotéza práce.

Dílčím cílem práce je navržení vlastního zařízení, které bude využívat teplo spalin k rozkladu uhličitánu vápenatého na oxid vápenatý, který je primárním reaktantem při stabilizaci definovaných polutantů. Pro takový návrh je nutné nejprve zvolit vhodný typ surového vápence, stanovit průběh kalcinace a definovat ideální procesní podmínky kalcinace jako je doba a teplota. Na základě znalosti ideálních procesních podmínek bude navržena vhodná konstrukce a strojní uspořádání kalcinační jednotky, která bude zároveň vyhovovat

technologickým požadavkům zařízení pro čištění spalin v typové spalovně biologických a klinických odpadů. Takový návrh musí respektovat materiálovou a entalpickou bilanci rafinačního procesu.

Po vlastní výrobě prototypové jednotky podle technologického a konstrukčního návrhu bude jednotka nainstalována ve stávajícím zařízení pro termickou likvidaci odpadů, kde bude testován hlavní cíl této práce: praktické ověření rafinačních účinků kalcinovaného surového vápence na snižování koncentrace  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  a PCDD/F ve spalinách. Měření bude provedeno v poloprovozních podmínkách spalovny biologických a klinických odpadů při různých provozních režimech. Smyslem bude zhodnocení použitelnosti uhličitanu vápenatého jako rafinačního činidla v systému suchého čištění spalin z hlediska jeho účinnosti a schopnosti dosahovat požadovaných emisních limitů s ohledem na procesní možnosti dané technologie.

S ohledem na vlastní účinnost navrhované technologie snižovat emise definovaných látek ve spalinách bude v závěru práce proveden ekonomický rozbor navrhovaného řešení v porovnání s provozními a investičními náklady typového zařízení na stabilizaci spalin. Budou posouzeny možnosti uplatnění takové technologie v praxi.

## 4 Materiály a metody

Metodika disertační práce je řešena s ohledem na stanovenou hypotézu a dílčí výzkumné úkoly. Jedná se o řadu různých měření, které se svojí podstatou liší, proto je metodika členěna do několika dílčích částí.

### 4.1 Charakteristika vápence

Výběr vhodného druhu vápence je posuzován z hlediska komerční dostupnosti, velikosti frakce a typu vhodného pro odlučování kyselých složek plynu. Pro experimentální měření je zvolen vápenec z lomu Čertovy schody s velikostí částic 5 – 20 mm. Jedná se o vápenec s obsahem účinné látky vyšším než 95 % hmotnosti. Zvolenou frakci vápence lze charakterizovat síťovou analýzou. Názorná ukázka je na obrázku 1.



Obrázek 1: Částice vápence

#### 4.1.1 Síťová analýza

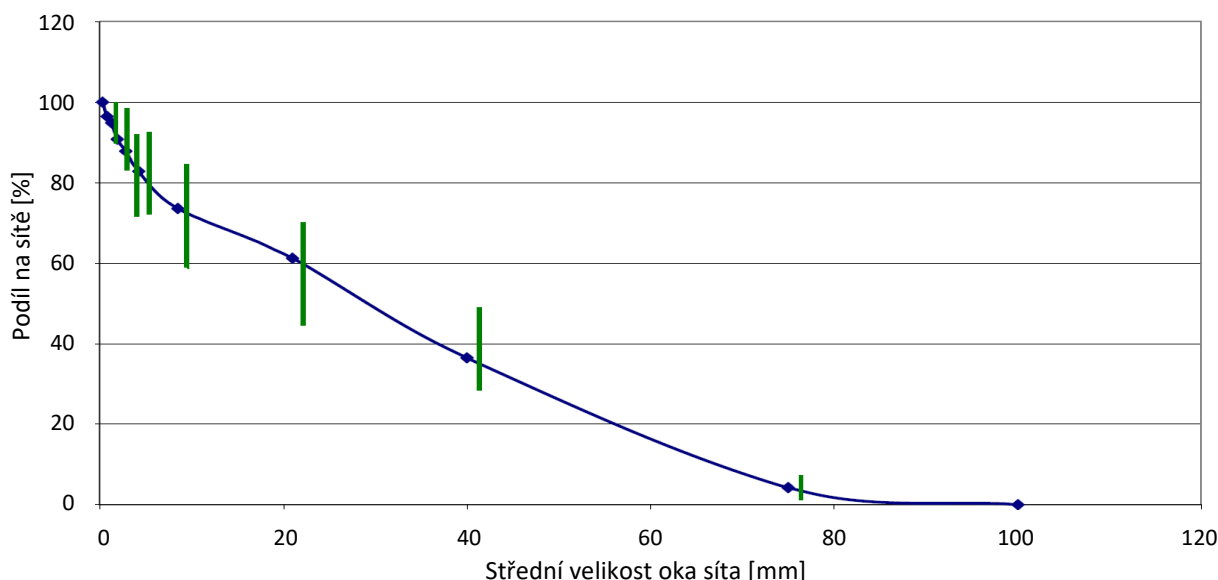
Síťová analýza je klasickou měřicí metodou, při které je vzorek sypké látky proséván sadou sít s různě velkými otvory, přičemž materiál postupuje od největších po nejmenší otvory. Sítem projdou pouze částice, jejichž příčný rozměr je menší než rozměr otvoru síta. Obecně se předpokládá, že sítem lehce prochází částice, které mají svůj největší rozměr maximálně 0,75násobek velikosti oka. Částice, jejichž největší rozměr je blízký velikosti oka síta, nebo jejichž rozměr je větší, procházejí sítem velice obtížně, nebo okem síta neprochází, čímž síto ucpávají. Je proto důležité zabezpečit, abych částice menších rozměrů, než je rozměr oka, měli možnost náhodným pohybem se dostat do kontaktu s okem síta a okem propadnout do nižšího patra síťového analyzátoru. Celé zařízení vibruje, čímž dochází k nahodilému pohybu částic na síti. Je zřejmé, že prosévání je třeba provádět po určitou dobu, aby mohlo dojít ke kontaktu částice s okem síta [73].

## Způsob provádění síťové analýzy

Síťová analýza je prováděna podle normy ČSN EN 933-1 (721193) část 1: Stanovení zrnitosti – Síťový rozbor.

Suchý vzorek materiálu je nasypán na sloupec sít, který se sestává ze dna, víka a určitého počtu sít sestavených na sobě a uspořádaných od horního síta k dolní podle velikosti otvorů. Sloupcem sít se mechanicky třese. Prosévání pokračuje tak dlouho, dokud se všechny materiál, který může propadnout jedním sítem, nepřemístí na síto další. Prosévání lze považovat za ukončené ve chvíli, kdy další prosévání nevede ke změně hmotnosti zachyceného materiálu na jednotlivém síti větší než 1 % hmotnosti [74].

**Obrázek 2:** Závislost podílu frakce vzorku na síti na střední velikosti oka síta



Proséváním vzorku sypké látky soustavou sít ( $n$ ) s rozměry otvorů  $x_1, x_2, \dots, x_n$  se původní vzorek rozdělí na  $n + 1$  frakcí. Na jednotlivých sítích zůstanou hmotnostní zbytky  $m_1, m_2, \dots, m_n, m_{n+1}$ .

Celková hmotnost  $m_c$  je vyjádřena vztahem:

$$m_c = \sum_{i=1}^{n+1} m_i \quad [\text{kg}] \quad (8)$$

Soubor částic A tvořících hmotnostní zbytek  $m_n$ , ležící na síti s rozměrem  $x_n$  patří do velikostního rozmezí určeného rozměry ok síta  $x_{n-1}$  a  $x_n$  podle vztahu:

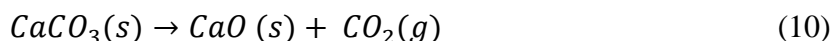
$$x_{n-1} > A \geq x_n \quad [\text{mm}] \quad (9)$$

Částice shodného rozměru s rozměrem oka sítem neprojde. Pro měření jsou použity rozměry ok: 100, 75, 40, 20, 10, 5, 4, 3, 2, 1, 0,063 + dno. Výsledky naměřených dat jsou uvedeny na obrázku 2.

## 4.2 Kalcinace vápence

Kalcinace uhličitanu vápenatého a charakteristika procesu jsou sledovány v závislosti na čase při různých teplotách. Jsou stanoveny konverzní křivky, kdy je sledován úbytek látky přeměnou na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Experimentální měření je prováděno v laboratorních podmínkách.

Vybrané částice vápence jsou použity pro určení charakteristiky kalcinace při teplotě 850 °C, 950 °C a 1050 °C. Kalcinaci vápence můžeme vyjádřit podle rovnice:



Tepelný rozklad vápence je experimentálně určen následujícím způsobem. Každá částice je vložena do platinové misky, která je následně umístěna do muflové pece na měřenou dobu. Po uplynutí doby je miska s částicí vyjmuta z pece a vážením zjištěn úbytek hmotnosti částice. Pro měření je použita muflová pec LAC LMH 07/12 s příkonem 3 kW a maximálním výhřevem do 1 200 °C. Vzorek se umísťuje na topné komory, která je uzavřena výsuvnými keramickými dvířky. Pec je vybavena odvětráváním zabraňujícím kondenzaci par při výpalu.



Obrázek 3: Použitá muflová pec <sup>3</sup>

Před měřením je pec vyhřívána po dobu 2 hodin na teplotu 1 100 °C, aby bylo dosaženo tepelné stabilizace. Je provedeno celkem 9 měření průběhu tepelného rozkladu vybrané frakce vápence. Tři opakování pro teploty 850 °C, 950 °C a 1050 °C. Výpočtem je určena přibližná hustota částice a průměr částice, který je vypočten z rovnice objemu koule. Tato hodnota je orientační, neboť částice měly různé nedefinovatelné tvary, které se nicméně nejbližší podobají geometrickému tvaru koule.

$$\text{Výpočet hustoty: } \rho = \frac{m}{V} \quad (11)$$

$$\text{Výpočet objemu koule: } V = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \quad (12)$$

---

<sup>3</sup> Produktový list LAC



**Tabulka 6:** Fyzikální vlastnosti částic vápence

Měření částice	Teplota °C	Hmotnost CaCO <sub>3</sub> g	Objem ml	Hustota kg.m <sup>-3</sup>	Velikost částice cm
1	1 050	37,658	14,3	2626,08	3,01
2	1 050	29,476	10,8	2724,21	2,74
3	1 050	44,384	17,2	2575,97	3,20
4	950	22,967	8,6	2667,48	2,54
5	950	29,610	11,6	2543,81	2,81
6	950	25,982	9,9	2627,10	2,66
7	850	37,658	14,3	2633,43	3,01
8	850	33,291	11,7	2852,70	2,81
9	850	44,384	17,5	2531,89	3,22

Velikost vybraných částic vápence se pohybuje v rozmezí 2,54 – 3,22 cm, tyto částice lze považovat za stejnou frakci. Hustota se pohybuje v rozmezí 2531,89 – 2852,70 kg·m<sup>-3</sup>. Pro teploty 850 °C, 950 °C a 1 050 °C jsou stanoveny konverzní křivky a kinetika kalcinační reakce pro zadané teploty.

Definice konverze: 
$$\alpha = \frac{(N_A)_{zreag.}}{(N_A)_0} \quad (13)$$

Za předpokladu, že objem v systému se nebude měnit, tedy  $V = konst.$ , potom platí:

$$\alpha = \frac{(c_A)_{zreag.}}{(c_A)_0} = \frac{c_{A_0} - c_A}{c_{A_0}} \quad (14)$$

Koncentrace lze také vyjádřit: 
$$c = \frac{N_A}{V} = \frac{m_A}{M_A \cdot V} \quad (15)$$

Po dosazení molární hmotnosti a hmotnosti složky do rovnice konverze a zkrácení V,

rovnici konverze vyjádříme následovně: 
$$\alpha = \frac{\frac{m_{A_0}}{M_{A_0}} - \frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_{A_0}}{M_{A_0}}} \quad (16)$$

$$M_{CaCO_3} \cong 100,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{CaO} \cong 56,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{CO_2} \cong 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

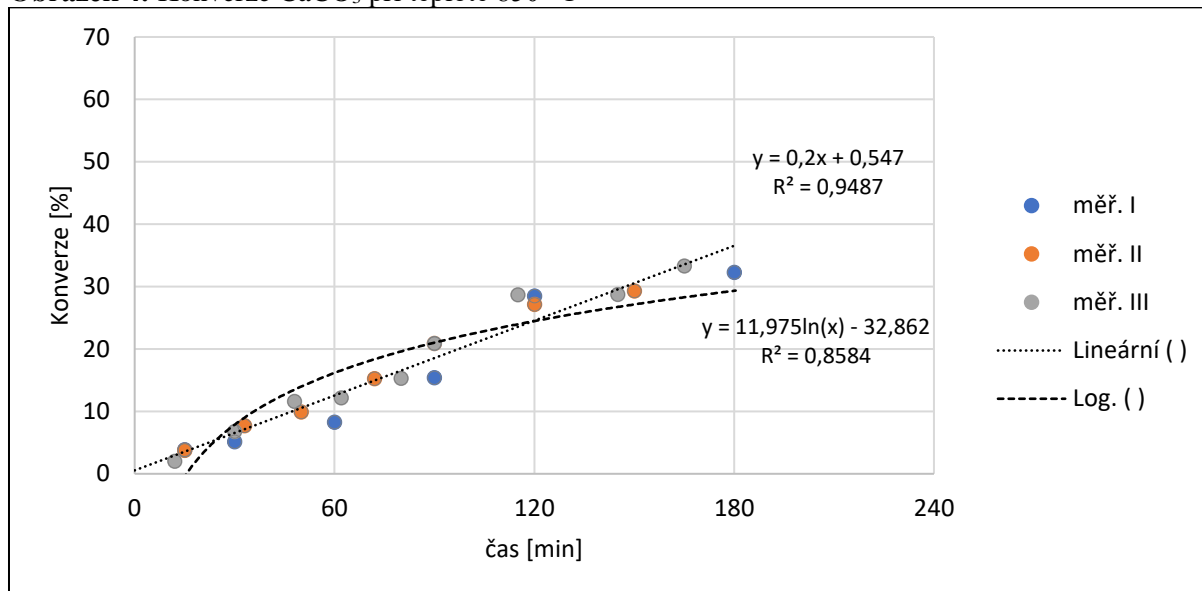
Po upravení vzorce a dosazení získáváme konečnou rovnici pro výpočet konverze kalcinační reakce.

$$\alpha = \frac{\Delta m_{CaCO_3} \cdot M_{CaCO_3}}{m_{CaCO_3} \cdot (1 - M_{CaO})} \quad (17)$$

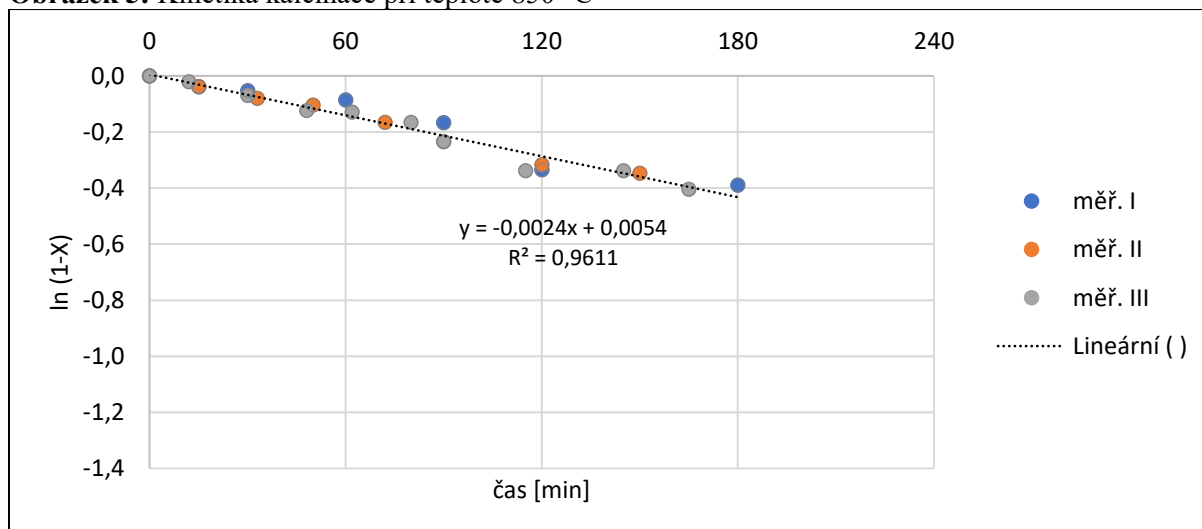
Podle principu vratné reakce konverze kalcinační reakce CaCO<sub>3</sub> nemůže být 100%, protože po ochlazení CaO opět reaguje s CO<sub>2</sub>. Z tabulek je určena maximální hodnota konverze pro dané podmínky: X<sub>max</sub> = 65. Funkce konverze reakce konverguje k X<sub>max</sub> pro t → ∞. V grafech

4 – 9 jsou znázorněné stanovené konverzní křivky. Tabulky naměřených a vypočtených hodnot, které se týkají kalcinace vápence, konverzních a kinetických křivek reakce jsou uvedeny v příloze A.

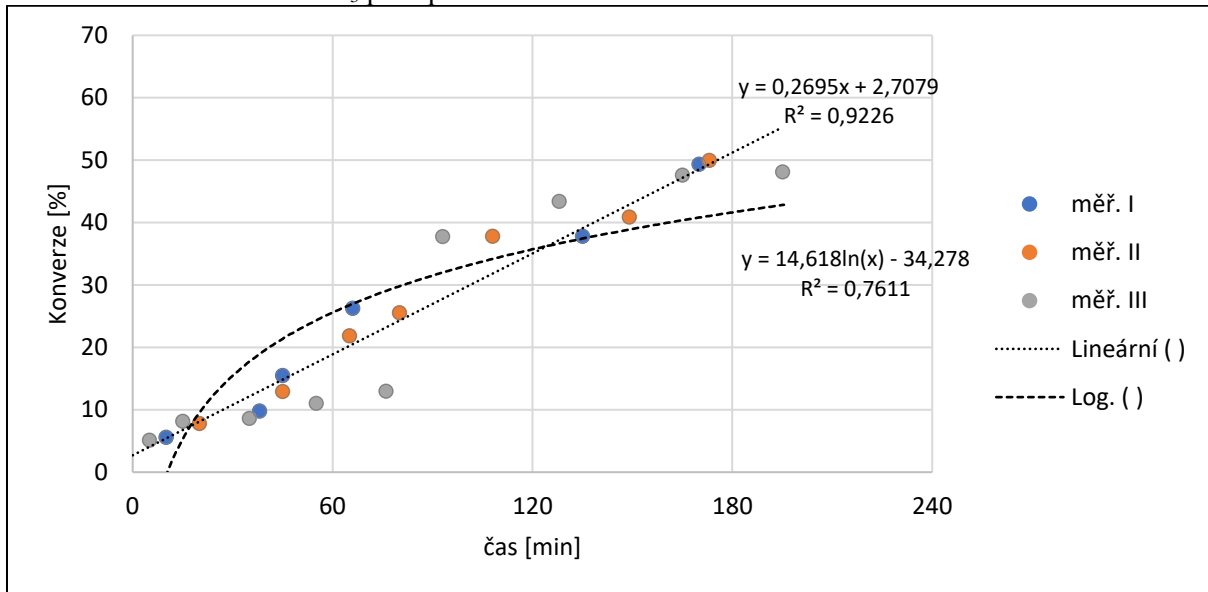
**Obrázek 4:** Konverze CaCO<sub>3</sub> při teplotě 850 °C



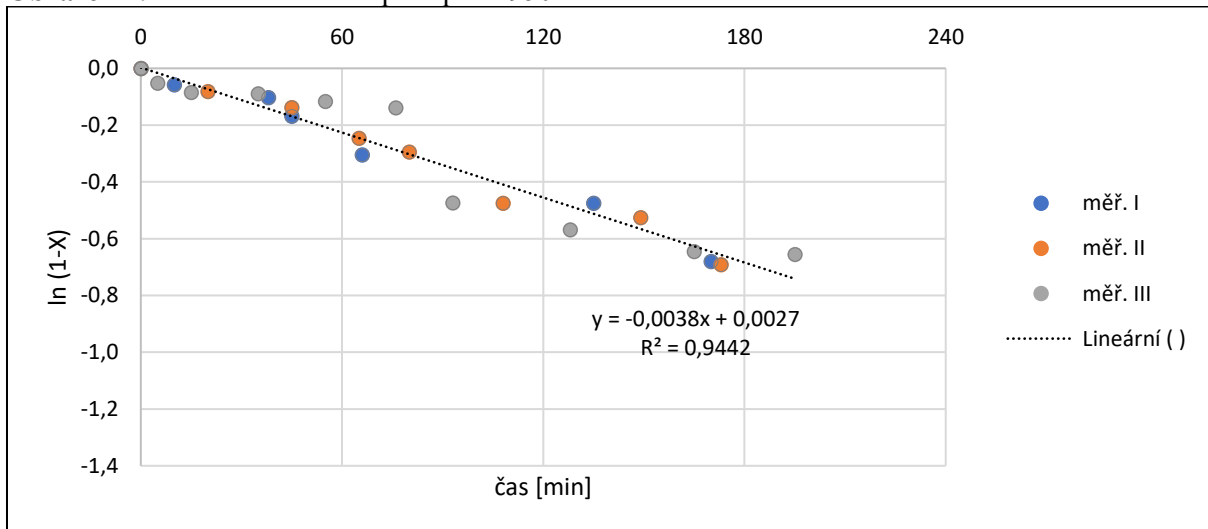
**Obrázek 5:** Kinetika kalcinace při teplotě 850 °C



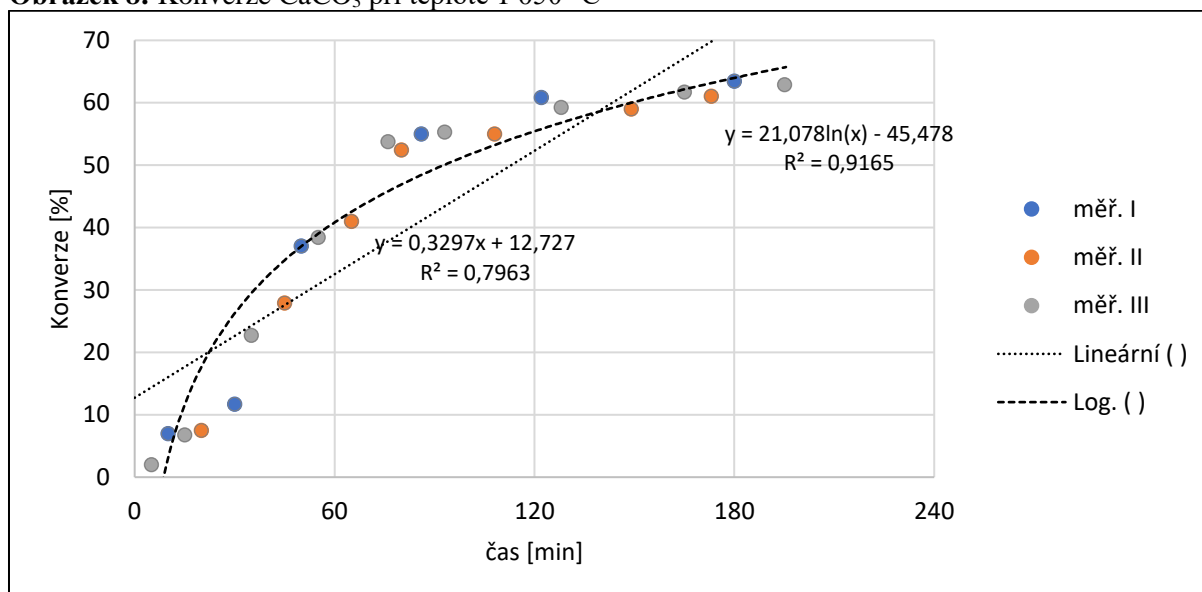
**Obrázek 6:** Konverze CaCO<sub>3</sub> při teplotě 950 °C



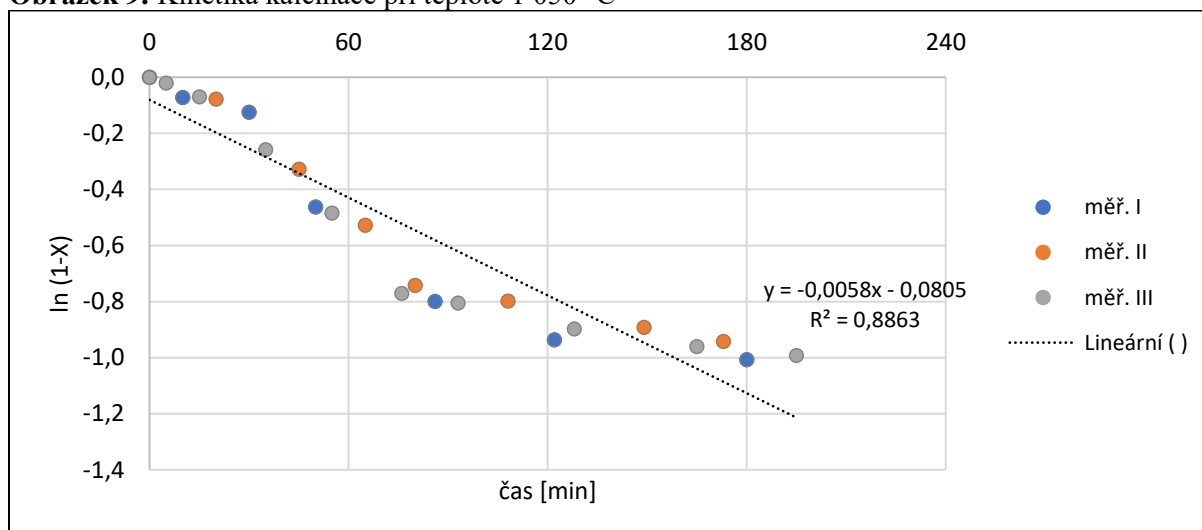
**Obrázek 7:** Kinetika kalcinace při teplotě 950 °C



**Obrázek 8:** Konverze CaCO<sub>3</sub> při teplotě 1 050 °C



**Obrázek 9:** Kinetika kalcinace při teplotě 1 050 °C



Z grafů 4 – 9 vyplývá, že kalcinace probíhá při různých teplotách s různou dynamikou reakce. Obecně lze říci, že s rostoucí teplotou se rychlost reakce zvyšuje. Při teplotě 850 °C je konverze přibližně 10% po 60 minutách a přibližně 30% po 120 minutách. Při teplotě 950 °C je konverze stanovená na hodnotě přibližně 20 % po 60 minutách a přibližně 40 % po 120 minutách. Konverze při 1 050 °C je stanovena přibližně na úrovni 40 % již po 60 minutách a 60 % po 120 minutách. Naměřené hodnoty jsou proloženy regresní křivkou, která má tvar funkce přirozeného logaritmu. Při teplotě 1 050 °C má regresní křivka vysoký stupeň determinace, více než 0,91. Při nižší teplotách se zdá, že se kalcinace chová spíše lineárně, protože lineární regresní křivka má těsnější stupeň determinace než logaritmická regresní křivka. Nicméně podle chemicko-fyzikálního principu je správná logaritmická funkce, která odpovídá Arrheniově rovnici [75], [76].

Rychlost reakce:  $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$ , kde (18)

k ... rychlostní konstanta,

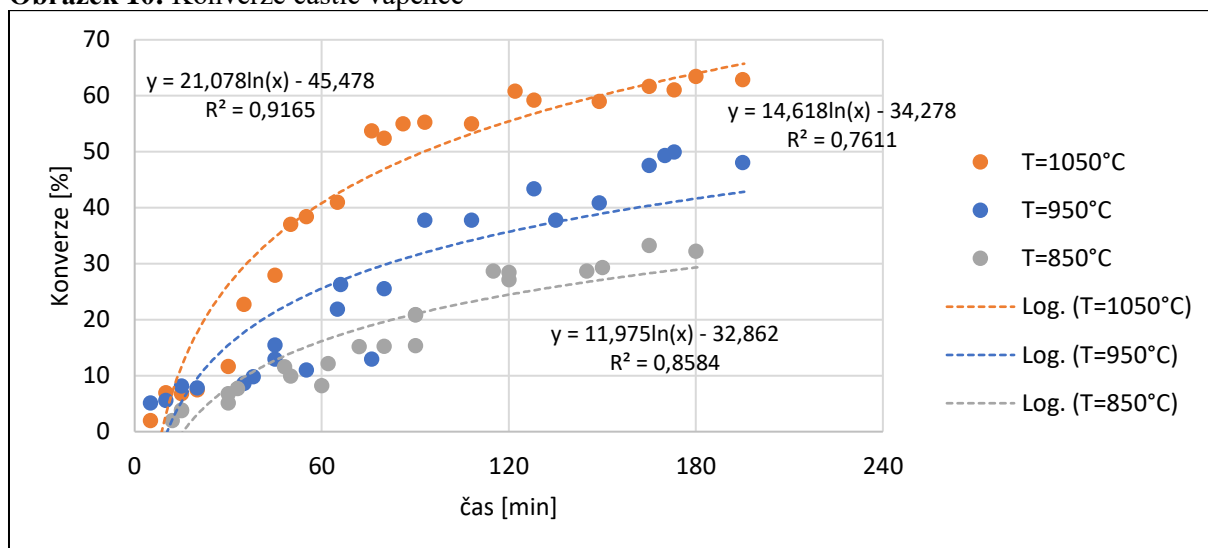
A ... frekvenční faktor (konstanta pravděpodobnost srážky),

$E_a$  ... aktivační energie,

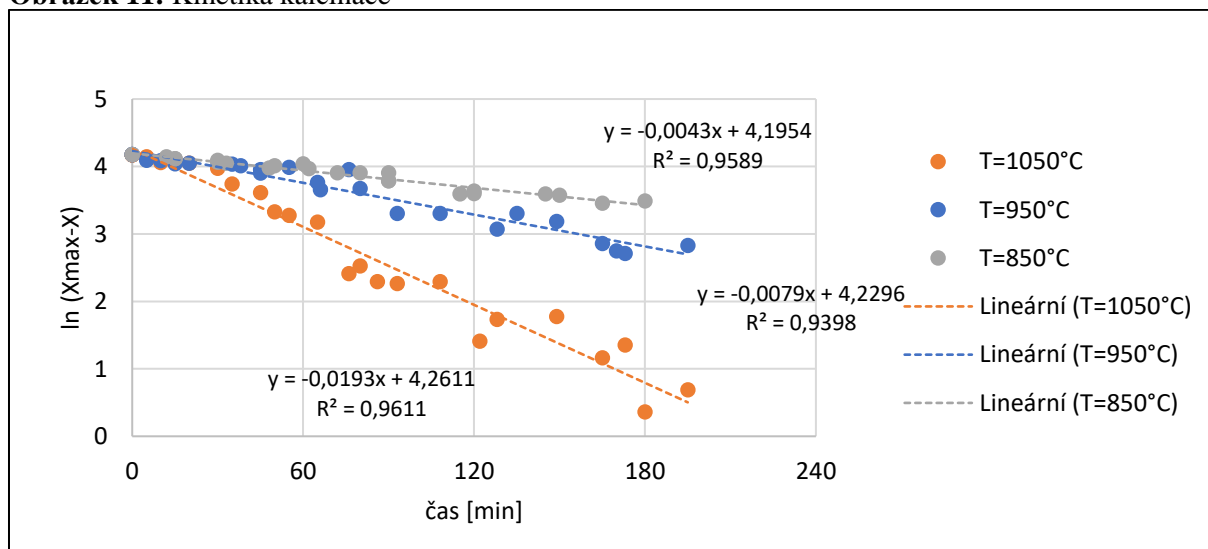
R ... universální plynová konstanta,

T ... termodynamická teplota.

**Obrázek 10:** Konverze částic vápence



**Obrázek 11:** Kinetika kalcinace



Po úpravě Arrheniovy rovnice dostaneme vhodný tvar rovnice pro výpočty [77].

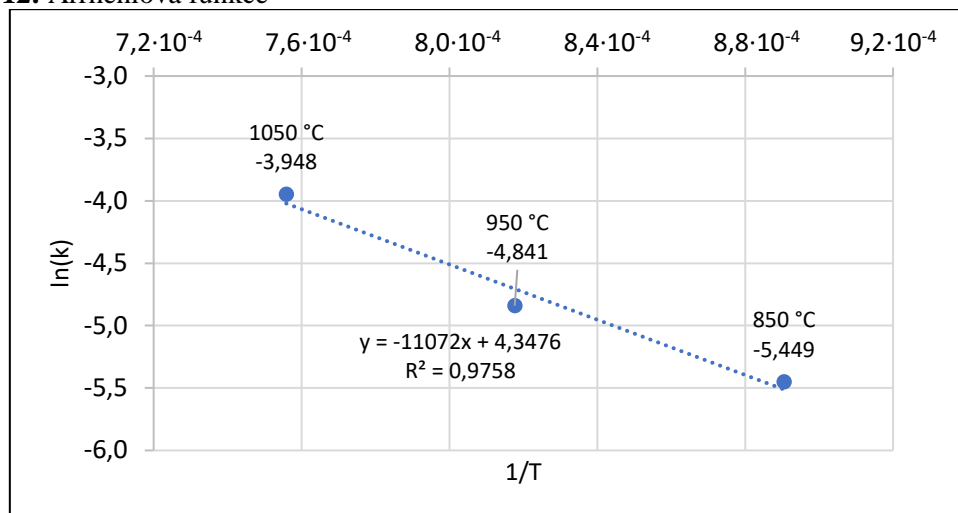
$$X = X_{max} - c \cdot e^{(-k\tau)} \quad (19)$$

$$\ln(X_{max} - X) = -k\tau + \ln c \quad (20)$$

Jsou stanoveny předpisy funkcí pro rychlosti reakce pro kalcinaci vápence při teplotách 850 °C, 950 °C a 1050 °C. Na základě rovnice 18 jsou určeny koeficienty kinetiky reakce.

**Tabulka 7:** Koeficienty kinetiky reakce

t	k	ln(k)	1/T
850 °C	0,0043	-5,449	$8,90 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
950 °C	0,0079	-4,841	$8,18 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
1 050 °C	0,0193	-3,948	$7,56 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$

**Obrázek 12:** Arrheniova funkce

$$\ln(k) = -\frac{E}{RT} + \ln(A) \quad (21)$$

$$y = -\frac{E}{R} + \ln(A) \quad (22)$$

$$A = e^{4,3476} = 77,29 \text{ s}^{-1} \quad (23)$$

$$E/R = 11\,072 \quad (24)$$

$$R = 8\,315 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (25)$$

$$E = 1\,331,65 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (26)$$

Z uvedené analýzy kalcinace zvolené frakce vápence vyplývá, že částice jsou dostatečně vykalcinované za dobu 120 minut při teplotě 1 050 °C za předpokladu, že maximální teoretická dosažitelná hodnota konverze je pro dané podmínky 65% [78]. Lze předpokládat, že menší částice budou kalcinovat kratší dobu, avšak tato závislost nebyla experimentálně ověřena. Při teplotách nižších než 1 050 °C se doba kalcinace prodlužuje. Po 120 minutách při teplotě 950 °C je dosažena přibližně 40% konverze. Za předpokladu nízké koncentrace oxidu uhličitého v těsném okolí reakce lze předpokládat kratší dobu kalcinace. Literatura uvádí, že právě koncentrace oxidu uhličitého má vliv na průběh reakce [79]. Pro následující výpočty a návrh kalcinační pece je uvažována vhodná teplota 1 000 – 1 100 °C a doba kalcinace vápence 2 hodiny.

### 4.3 Tlaková ztráta vrstvy

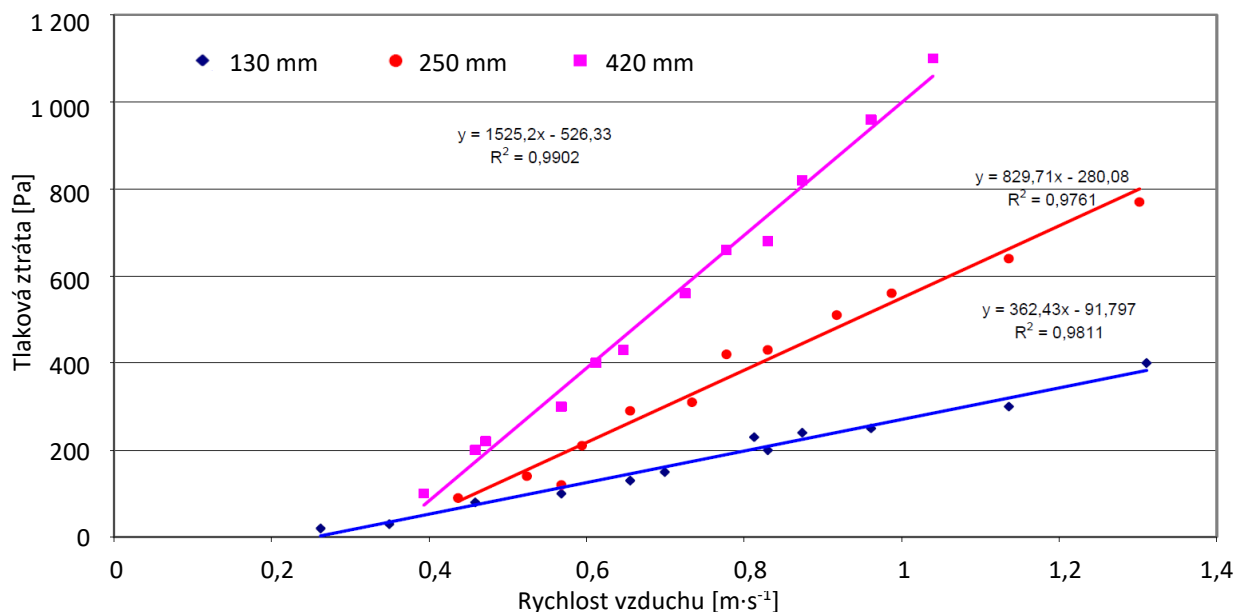
Kalcinace vápence se může provádět ve dvou typech technologií. Prvním je kalcinace v sypané vrstvě, kdy se vrstva vápence sype do kalcinátoru a tvoří tak sesuvnou vrstvu tuhého materiálu. Proces kalcinace se může realizovat v souproudém i protiproudém uspořádání. V obou případech je však zásadním limitujícím faktorem strojní uspořádání, které nebývá jednoduché a musí zajistit výstup kalcinovaného vápna do mlýna k jeho drcení. Tento problém může být vyřešen tím, že se kalcinace provádí v rotační peci, kde vrstva nezaplňuje celý volný průřez. Sklonem kalcinátoru spolu s rychlostí otáčení je zajištěna požadovaná doba kalcinace, která tvoří základní prvek pro zkonstruování prototypového zařízení.



Obrázek 13: Sypaná vrstva vápence

Pro potvrzení této hypotézy je testována alternativní technologie tzv. sypané vrstvy, kdy je měřena tlaková ztráta v sypané vrstvě vápence. Měření je provedeno ve skleněném válci, ve kterém je ve vrstvě umístěn vápenc. Jako proudící plyn je použit vzduch při laboratorní teplotě.

Obrázek 14: Závislost tlakové ztráty vrstvy vápence na lineární rychlosti vzduchu



Na obrázku 13 je parná velká nerovnoměrnost mezerovitosti sypané vrstvy dané frakce vápence. Průtok plynu je měřen rotametrem. Tlaková ztráta sypané vrstvy je měřena U-manometrem plněným vodou. Průměr skleněného válce je 90 mm a je opatřen roštem, který slouží jako rozdělovač proudu plynu. Vlastní měření je provedeno pro tři výšky sypané vrstvy. Výsledek měření je zobrazen na obrázku 14.

Z naměřených hodnot vyplývá, že tlaková ztráta sypané vrstvy je lineárně závislá na rychlosti plynu při normálních podmínkách. Pro přepočítání této závislosti na jinou teplotu a složení plynné fáze je třeba zachovat hodnotu poměru hustot a viskozit. Obecně by měla být zachována stejná hodnota  $Re$ . Vzhledem k tomu, že budeme uvažovat stejnou velikost frakce vápence, je možné přepočítat rychlost podle následující rovnice:

$$w_T = (w \cdot \rho / \mu)_{20} \cdot (\mu / \rho)_T \quad (27)$$

kde index vyjadřuje teplotu a hodnoty jsou vztaženy pro 20 °C. Referenčním plynem je vzduch a poměr  $(\mu / \rho)$  pro vzduch při teplotě 20 °C je roven  $15,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [80].

## 4.4 Charakteristika odpadu

Spalované odpady mohou být specifické, a to nejen z hlediska nebezpečnosti, ale i z hlediska chemického složení. Jednou takovou skupinou jsou nemocniční odpady, kde se termicky likvidují použité nástroje a náplně, textilie, papírové pleny, plasty, léky ale také nehořlavé obaly jako je sklo a kovové uzávěry. Spaliny pak jsou proměnlivého složení a nezbytnou podmínkou jejich destrukce je, aby procházely teplotní zónou o teplotě alespoň 1 100 °C. Hlavními polutanty jsou oxidy síry, dusíku a halogenvodíky. V řadě případů jsou ve spalinách nadlimitní hodnoty persistentních látek, jako jsou polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany (PCDD/F).

### 4.4.1 Charakteristika vstupního odpadu

Vstupní materiál pro spalování je nemocniční odpad označený následujícími kódy podle Katalogu odpadů [81]: 180102, 180103, 180104, 200301, 150202, 150110. Vzhledem k podstatě nemocničního odpadu a předpisů pro nakládání s nebezpečným odpadem není možné vzniklý odpad ze spalovny odvážet a provádět na něm analýzu v laboratoři. Z toho důvodu je namodelován vzorek odpovídajícího složení nemocničního odpadu, který slouží pro laboratorní účely. Na obrázku 15 a 16 je vyfocen nemocniční odpad místo skladování ve spalovně odpadů.





**Obrázek 15:** Skladování nemocničního odpadu



**Obrázek 16:** Složení odpadu

Ke stanovení palivářských rozborů spalovaného odpadu jsou použity měřicí zařízení a přístroje v Laboratoři analýzy organických materiálů Technické fakulty, ČZU. Pro určení spalného tepla a výhřevnosti materiálu je použit poloautomatický kalorimetr LECO AC-600. Na elementární analyzátoru CHN628+S je stanoven obsah uhlíku, vodíku, kyslíku, síry a dusíku. Tyto parametry určují vhodnost materiálu pro spalování a mají vliv na veškeré stechiometrické výpočty. Na termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA – 701 je stanovena celková vlhkost, popeloviny a obsah prchavých hořlavin spalovaného materiálu.



**Obrázek 17:** Analyzátor LECO TGA 701, CHN + S 628

Charakteristika modelovaného nemocničního odpadu je popsána v tabulce 8, která stanovuje procentuální zastoupení jednotlivých složek odpadu včetně elementární charakteristiky. Dále je stanovena výhřevnost jednotlivých složek. Jako souhrnná charakteristika odpadu je považován vážený průměr vypočtený na základě procentuálního zastoupení jednotlivých složek modelované směsi nemocničního odpadu.

**Tabulka 8:** Charakteristika spalovaného odpadu (výsledné průměrné hodnoty)

	Procentní podíl	H <sub>2</sub> O	Obsah popela	Cl	F	S	Výhřevnost
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[MJ·kg <sup>-1</sup> ]
Papír	24	5,8	5	0,5	-	4,2	15,4
Plastické hmoty	23	0,1	0,5	18	3	6,7	24,8
Textil	29	6,6	14,2	13,2	1,8	9,5	15,1
Biologická složka	14	32,1	18,6	5,3	2,1	12	11,4
Rozpouštědla, olej	10	0,6	0,8	16,1	1,3	21,3	39,6
<b>Vážený průměr</b>		<b>7,9</b>	<b>8,1</b>	<b>10,4</b>	<b>1,6</b>	<b>9,1</b>	<b>19,3</b>

## 4.5 Materiálová a entalpická bilance

Pro návrh technologie je zapotřebí respektovat množství a složení spalin, jejich přípustné emisní limity a reaktivitu sorbentu. Pro tento účel je stanovena materiálová a entalpická bilance kalcinační jednotky.

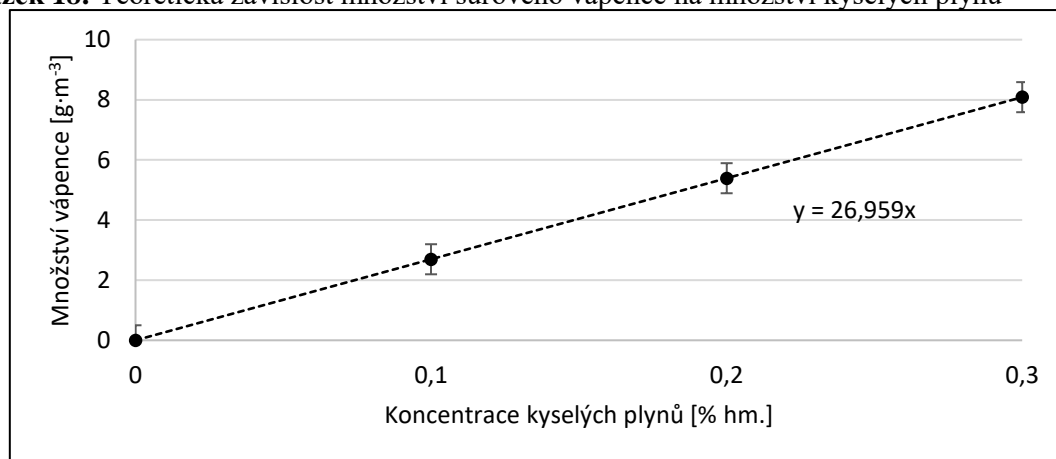
Bilance je počítána na základě dostupných analýz a kvalifikovaných odhadů v případě účinnosti a přestupu hmoty. Základní technologické informace respektované při bilančních výpočtech jsou následující:

- odhadovaný objem spalin cca  $500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,
- množství kyselých plynů 0,1 % hm., 0,2 % hm. a 0,3 % hm.

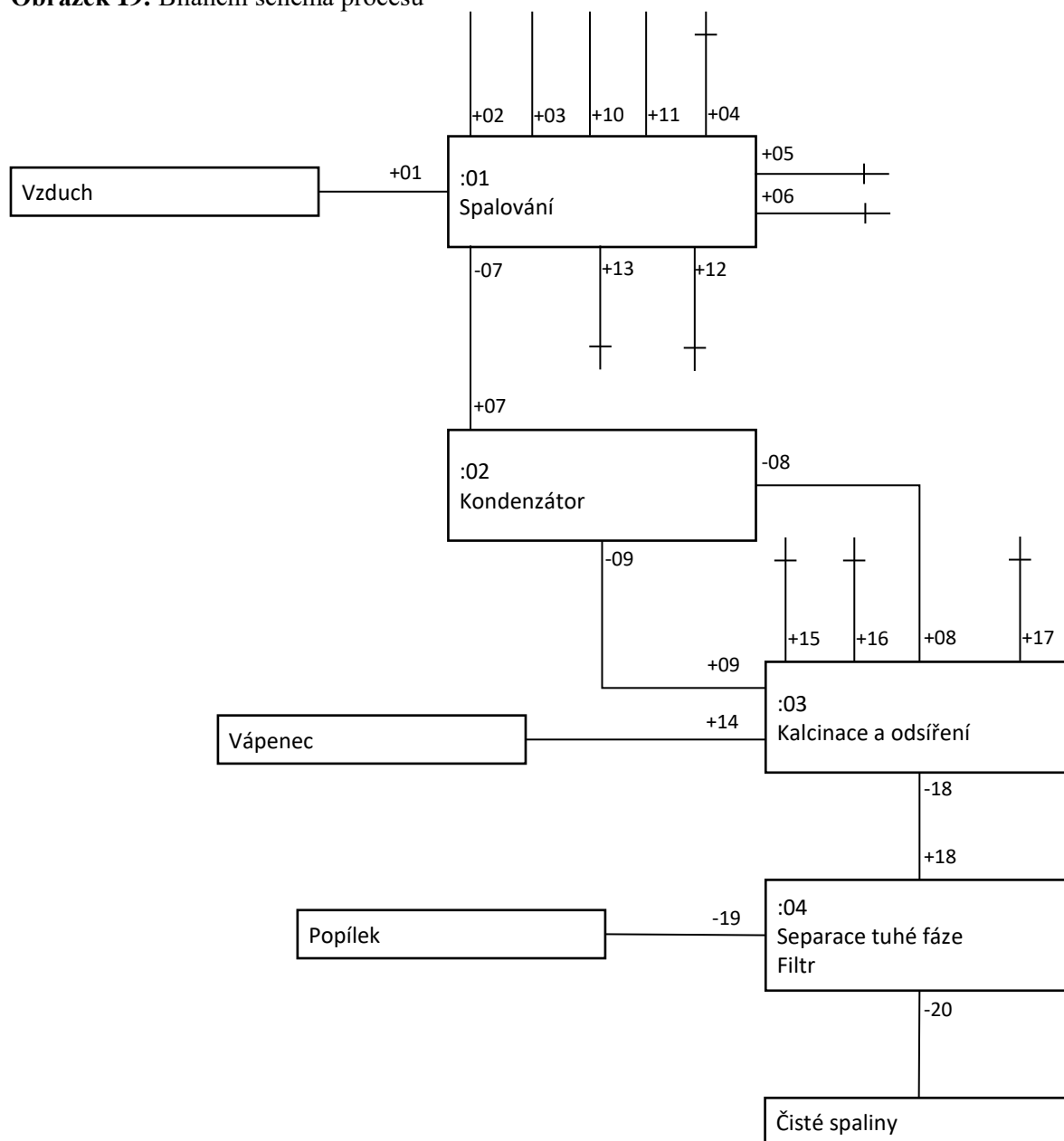
V příloze C je namodelována materiálová a entalpická bilance celého procesu spalovny včetně všech vstupů a výstupů v jednotlivých stupních procesu tak, jak je znázorněno v diagramu č. 18.

V souhrnu je stanoven teoretický vstup oxidu vápenatého jako produktu vznikajícího při kalcinaci a jeho spotřeba v závislosti na množství likvidovaných kyselých plynů na vstupu. Teoretická spotřeba CaO v závislosti na hmotnostní koncentraci plynného chlorovodíku a oxidu siřičitého je 0,1 % hm., 0,2 % hm nebo 0,3 % hm. je lineární funkcí. Výsledek je znázorněn na obrázku 19.

**Obrázek 18:** Teoretická závislost množství surového vápence na množství kyselých plynů



**Obrázek 19:** Bilanční schéma procesu



**Tabulka 9:** Popis vstupů a výstupů

01	Vzduch	11	Chlor
02	Uhlík	12	Vznik SO <sub>2</sub>
03	Vodík	13	Vznik HCl
04	Spalování C na CO	14	Vápenec
05	Vznik CO <sub>2</sub>	15	Kalcinace vápence
06	Vznik vody	16	Záchyt chloru
07	Spaliny	17	Záchyt SO <sub>2</sub>
08	Vlhkost	18	Spaliny odsířené
09	Suché spaliny	19	Popílek
10	Síra	20	Spaliny za filtrem

## 4.5.1 Entalpická bilance

Obecně je předpokládáno, že do kalcinace vstupuje přírodní vápenc a ten bude nejprve kalcinován spaliny ze spalovací pece. Na základě literárních údajů lze předpokládat, že vzniklý kalcinovaný oxid vápenatý je reaktivní a pozitivně působí také na destrukci POP látek, především na dioxiny a na furany [82]. Je proto třeba dodržet vhodné podmínky k těmto reakcím, především teplotu v kalcinačním reaktoru. Z toho důvodu je stanovena entalpická bilance v kalcinačním reaktoru.

Na základě obecných entalpických dat je vypočtena tepelná ztráta na jednotce. Pro výpočet reakčního tepla je třeba pro reakci (10) možné využít entalpická data z tabulky 10.

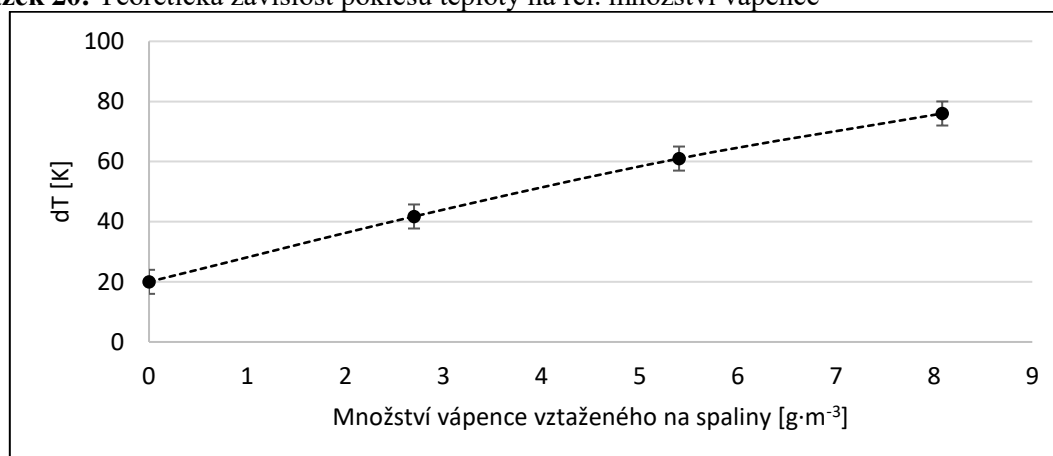
**Tabulka 10:** Entalpická data [83]

	CaCO <sub>3</sub> kJ·mol <sup>-1</sup>	CaO kJ·mol <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> kJ·mol <sup>-1</sup>	reakce kJ·mol <sup>-1</sup>
dH <sup>298</sup>	-1 207,7	-639,7	-393,5	174,5

Z výsledku plyne, že rozklad vápence je reakcí endotermní, a proto se spaliny budou ochlazovat. Předpokládáme, že vstupní spaliny odcházející z odpalovací komory do kalcinačního reaktoru mají teplotu cca 1 000°C.

Pokles teploty je při odhadnutých tepelných ztrátách kolem 42 °C. Pro různou koncentraci kyselých plynů ve spalínách nebo pro různé relativní množství vápence vztaženého na objem spalin je závislost poklesu teploty spalin při kalcinaci uvedeno na obrázku 20.

**Obrázek 20:** Teoretická závislost poklesu teploty na rel. množství vápence



## 4.6 Návrh kalcinačního reaktoru

Navrhovaná technologie zahrnuje tři stupně čištění. První stupeň čištění je založen na využití surového drceného vápence jako vysokoteplotního katalyzátoru, který má za určitých podmínek schopnost redukovat vznik nebezpečných uhlovodíků, jako jsou PCDD/F a PCB. Průchodem horkých spalin kalcinační pecí se uvolňuje oxid vápenatý, který eliminuje kyselé

složky plynu ve spalinách (HCl, SO<sub>x</sub>).

Ve druhém stupni čištění je produkt, katalyticky inaktivní kalcinovaný vápenec z prvního stupně nadrcen na požadovanou velikost a je rozprašován do proudu spalin při teplotě cca. 140 – 200 °C. Dále je do proudu spalin dávkován vysokoaktivní sorbent na bázi aktivního uhlí, který za stanovených podmínek, teplot a dob zdržení zajistí odstranění stopového množství PCDD/F a PCB ze spalin. Zároveň je tento sorbent schopen odstraňovat rtuťové páry, což má za následek rozšíření jeho možnosti využití především v aplikacích, kde se likvidují klinické odpady. Takto vyčištěné spaliny jsou ve třetím stupni odváděny do stacionárního tkaninového filtru pro separaci pevných částic.

#### 4.6.1 Stanovení základních parametrů

Kalcinační jednotka využívá teplo spalin pouze pro lokální potřebu. Nelze předpokládat využití tepla na výrobu páry, protože je teplo spotřebováno ke kalcinaci vápence.

Kvalifikovanou analýzou jsou stanoveny následující procesní předpoklady:

- vstupní plyn cca 624 kg·h<sup>-1</sup>,
- množství kyselých plynů 0,1 % hm., 0,2 % hm. a 0,3 % hm.,
- kalcinační reaktor konstruován v rotačním uspořádání,
- při 1 050 °C je maximální kalcinace na prvním stupni dosažena do 120 minut.

Na základě modelu materiálové a entalpické bilance (Příloha C), která je popsána v kapitole 4.5, jsou stanoveny výchozí parametry pro návrh kalcinační pece. Jsou vypočteny tři úrovně dávkování vápence do kalcinační pece podle předpokládané úrovně množství kyselých plynů ve spalinách.

**Tabulka 11:** Stanovení fyzikálních parametrů kalcinační pece podle bilančního modelu 1

Vstupní plyn:	623,547 kg·hod <sup>-1</sup>
c <sub>p</sub> plynu	1,1 kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
teplota plynu	1 273 K
<b>Vápenec</b>	<b>1,268 kg·hod<sup>-1</sup></b>
c <sub>p</sub> vápence	1,03 kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Teplota	290 K
reakční teplo	174,5 kJ·mol <sup>-1</sup> 2 212,66 kJ·hod <sup>-1</sup>
teplotní ztráty	15 000 kJ·hod <sup>-1</sup>
teplota výstupní	1 245,92 K
pokles teploty	27,08 K
sytná váha vápence	1,1 kg·dm <sup>-3</sup>
doba kalcinace	2 hod
<b>požadovaný objem vápence</b>	<b>2,31 dm<sup>3</sup></b>

**Tabulka 12:** Stanovení fyzikálních parametrů kalcinační pece podle bilančního modelu 2

Vstupní plyn:	624,005	kg·hod <sup>-1</sup>
c <sub>p</sub> plynu	1,1	kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
teplota plynu	1 273	K
<b>Vápenec</b>	<b>2,538</b>	<b>kg·hod<sup>-1</sup></b>
c <sub>p</sub> vápence	1,03	kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Teplota	290	K
reakční teplo	174,5	kJ·mol <sup>-1</sup>
	4 428,81	kJ·hod <sup>-1</sup>
teplotní ztráty	15 000	kJ·hod <sup>-1</sup>
teplota výstupní	1 240,75	K
pokles teploty	32,25	K
sytná váha vápence	1,1	kg·dm <sup>-3</sup>
doba kalcinace	2	hod
<b>požadovaný objem vápence</b>	<b>4,62</b>	<b>dm<sup>3</sup></b>

**Tabulka 13:** Stanovení fyzikálních parametrů kalcinační pece podle bilančního modelu 3

Vstupní plyn:	624,463	kg·hod <sup>-1</sup>
c <sub>p</sub> plynu	1,1	kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
teplota plynu	1 273	K
<b>Vápenec</b>	<b>3,811</b>	<b>kg·hod<sup>-1</sup></b>
c <sub>p</sub> vápence	1,03	kJ·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Teplota	290	K
reakční teplo	174,5	kJ·mol <sup>-1</sup>
	6 650,20	kJ·hod <sup>-1</sup>
teplotní ztráty	15 000	kJ·hod <sup>-1</sup>
teplota výstupní	1 235,60	K
pokles teploty	37,40	K
sytná váha vápence	1,1	kg·dm <sup>-3</sup>
doba kalcinace	2	hod
<b>požadovaný objem vápence</b>	<b>6,93</b>	<b>dm<sup>3</sup></b>

Zároveň je stanoveno, že kalcinační pec bude rotačního typu s válcovým tvarem vnitřního pláště. Dávkovaný vápenec bude rovnoměrně rozprostřen po vnitřní stěně reaktoru ve spodní části a vlivem pomalého otáčení a mírného sklonu pece bude docházet posouvání vápence reaktorem tak, aby doba setrvání materiálu v peci byla minimálně 2 hodiny.

Pro dosažení maximálního efektu kalcinace vápence v peci, je nutné, aby reakční plocha vápence byla co největší. Tedy, aby materiál byl rozprostřen po vnitřním plášti pece v tenké vrstvě. Plnění vnitřního válce bude relativně malé, čímž bude zajištěno efektivní promíchávání materiálu při rotaci pece. Tím bude zabezpečen rovnoměrný přísun horkých spalin ke všem částicím vápence.

**Tabulka 14:** Vstupní parametry pro návrh kalcinační pece

Min. objem vápence	10 dm <sup>3</sup>
Tloušťka vrstvy max.	50 mm
Zaplnění vnitřního pláště pece max.	10 %
Doba setrvání min.	120 min

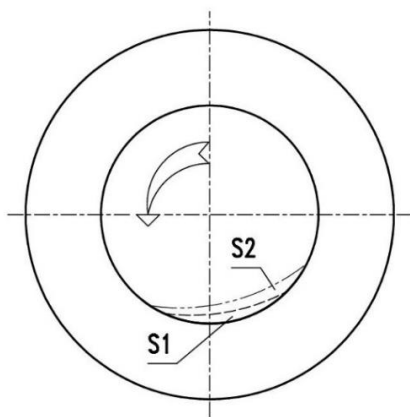
#### 4.6.2 Konstrukční řešení

Návrh konstrukčního řešení kalcinační pece vychází ze vstupních parametrů specifikovaných v tabulce 14. Na základě těchto parametrů jsou stanoveny základní rozměry kalcinační pece, tedy délka a vnitřní průměr pece, které odpovídají požadovaným podmínkám.

**Tabulka 15:** Stanovované dimenze navrhované rotační pece

Poměr délka : průměr	3-5
Délka pece	x
Vnitřní průměr	d

Na základě znalosti mechanického chování sypné směsi v rotačním válci odhadujeme předpokládaný tvar řezu materiálu v peci. Vápenec je rozprostřen ve spodní části válce. Tloušťka vrstvy se zmenšuje s jejím rozprostřením do stran. Materiál je unášen ve směru otáčení pece. Schéma řezu pece a předpokládaného tvaru vápence v peci je znázorněno na obrázku 21.



**Obrázek 21:** Řez kalcinační pece. Předpokládané rozprostření vápence v navrhovaném reaktoru.

Pro konstrukční návrh reaktoru je zvolena výchozí dimenze, vnitřní průměr o rozměru 500 mm a délka reaktoru 1 650 mm. Poměr délka : průměr je 3,3. S použitím konstrukčního softwaru je vypočtena plocha S1 a S2 (obrázek 21) odpovídající předpokládanému tvaru a plnění reaktoru sypnou směsí vápence.

$$\text{Vnitřní obsah, řez reaktoru: } S = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 = \pi \cdot \left(\frac{500}{2}\right)^2 = 196\,350 \text{ mm}^2 \quad (28)$$

$$\text{Vnitřní objem reaktoru: } V = S \cdot l = 196\,350 \cdot 1\,650 \cong 324 \text{ dm}^3 \quad (29)$$

**Tabulka 16:** Vypočtené hodnoty pro navržené dimenze reaktoru

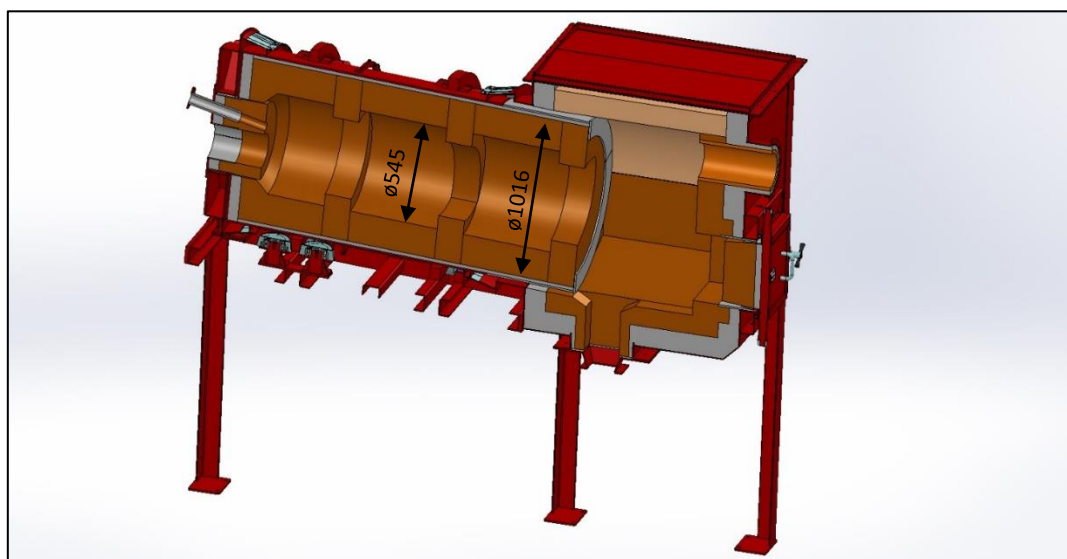
$S1 = 6\,530\text{ mm}^2$	$S2 = 17\,250\text{ mm}^2$
$V1 = 10,77\text{ dm}^3$	$V2 = 28,46\text{ dm}^3$
zaplnění pece 3,3 %	zaplnění pece 8,8 %

Získané hodnoty odpovídají stanoveným vstupním podmínkám. Objem vápence v peci je větší než  $10\text{ dm}^3$  a zaplnění pece je nižší než 10 % a to i v případě plnění pece objemem  $V2$ . Z počítačového modelu vyplývá, že tloušťka vrstvy je menší než 50 mm i pro objem  $V2$ . Zvolené základní dimenze reaktoru – vnitřní průměr 500 mm a délka 1 650 mm – se jeví jako vhodné základní hodnoty pro konstrukční návrh reaktoru. Tloušťka vyzdívky je minimálně 200 mm a koeficient přestupu tepla  $5\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ . Konstrukční návrh jednotky má následující rozměry (tabulka 17).

**Tabulka 17:** Základní rozměry kalcinační jednotky

Délka pece	1650 mm
Vnitřní průměr pece	545 mm
Tloušťka vyzdívky	235 mm
Vnější průměr pece	1016 mm
Poměr délka : průměr	3

Navrhovaná kalcinační jednotka se skládá ze dvou hlavních částí. Statická část, do které ústí vstup spalínovodu, je vybavena kontrolními dvířky a ve spodní části je umístěn výpad vápence. Pod ním je instalován mlýn, na kterém se drtí vápenec na jemnější částice. Druhou hlavní částí navrhované konstrukce pece je vlastní rotační pec, která na jedné straně ústí do statické části kalcinační jednotky. Na opačném konci je umístěn výstup spalin a otvor pro dávkování  $\text{CaCO}_3$ . Rotační pec je navržena s mírným sklonem, aby docházelo k postupnému posunu materiálu pecí.

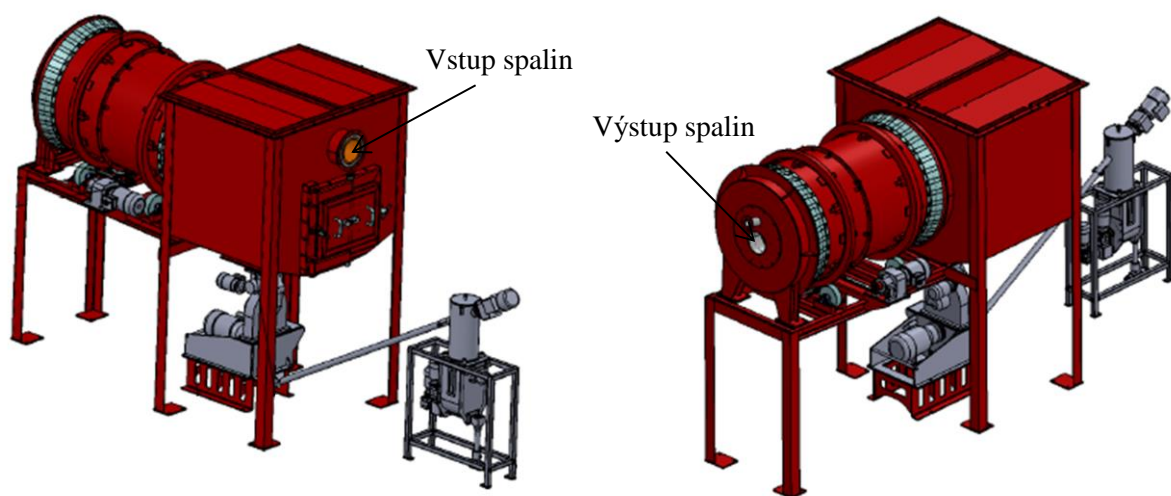


**Obrázek 22:** 3D model, řez kalcinační jednotkou



Na základě předešlých výpočtů a konstrukčních předpokladů je vytvořen konstrukční návrh kalcinační pece, která tvoří nejdůležitější prvek nově navrhované technologie. Na obrázku 22 je znázorněn model kalcinačního pece. V příloze D (obrázek 53) je znázorněn bokorys konstrukčního návrhu.

Na 3D modelu kalcinační jednotky (obrázek 23) je znázorněn vstup a výstup jednotlivých proudů spalin a surového vápence do rotačního kalcinačního reaktoru, který ústí do odlučovače pevných částic. Ve spodní části odlučovače je umístěn kolíkový mlýn pro následnou úpravu vykalcinovaného vápence s kontinuálním odvodem do další části technologie.



**Obrázek 23:** 3D model kalcinační jednotky

Během detailnějšího konstrukčního rozpracování kalcinační jednotky je navržena modifikace vnitřního prostoru kalcinační pece. Jedná se o vestavbu, která zvyšuje prachový podíl jemného páleného vápna v prostoru reaktoru. Tato vestavba je umístěna na třech místech v peci. Detail vnitřní vestavby je dobře patrný na obrázku 24. Navržená prototypová jednotka je vyrobena podle konstrukčního návrhu.



**Obrázek 24:** Detail vnitřní vestavby

## 4.7 Stávající zařízení pro likvidaci odpadů

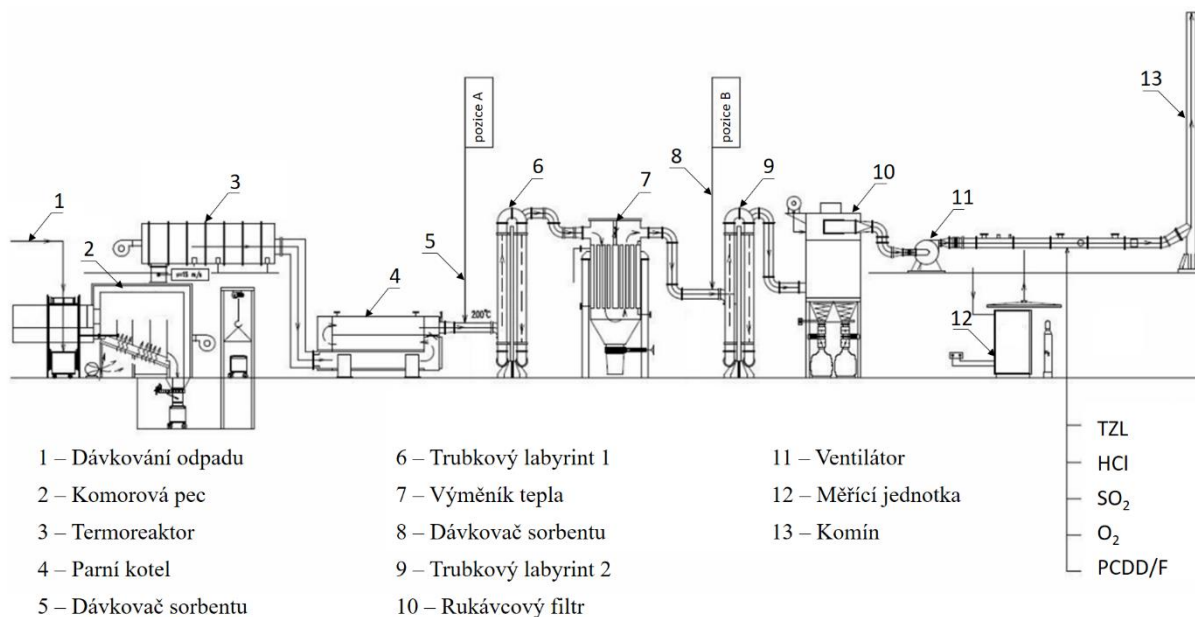
Stávající zařízení spalovny biologického a nemocničního odpadu Johnson Controls Fabrics Strakonice je vybaveno pyrolýzní komorovou pecí Hoval – Schiestl GG 24, termoreaktorem TR 24 a parním kotlem THD IV 0580 s tepelným výkonem 1 508 kW. Kapacita pece je 250 kg·h<sup>-1</sup>. Spalovaný odpad se dávkuje v pravidelných intervalech po 60 – 65 kg každých 15 min.

Čištění spalin je realizováno technologií selektivní suché adsorpce spalin. Suchá adsorbce spočívá v nezávislém dávkování suchých sorbentů ve velmi jemné konzistenci přímo do spalin. Množství dávkovaných sorbentů se reguluje podle hodnot kontinuálně zjišťovaných hmotnostních koncentrací znečišťujících látek ve spalinách, před jejich výstupem do ovzduší. Následně, po proběhnutí adsorpčních pochodů znečišťujících látek s aktivními látkami sorbentů, jsou všechny tuhé částice ze spalovacího procesu a z procesu čištění spalin mechanicky odloučeny průchodem spalin tkaninovým filtrem.

Teplota v peci se automaticky udržuje na úrovni 900 až 950 °C pomocí dvou plynových hořáků. Karbonizovaný plyn smíchaný se vzduchem je spalován v dospalovací komoře při teplotě 1 100 až 1 150 °C, odkud spaliny postupují do parního kotle. Zde jsou ochlazené na 200 až 220 °C. Za kotlem je umístěn dávkovač sorbentu (pozice A). Spaliny dále procházejí labyrintem 1 o průměru 0,34 m a délce 8 m, kde dochází k turbulentnímu proudění a maximalizuje se tak množství srážek stabilizovaných látek ve spalinách s přidávaným sorbentem. Spaliny prochází chladičem, kde jsou ochlazené na teplotu 130 až 135 °C a dále postupují labyrintem 2 o průměru 0,34 m a délce 17 m až do tkaninového filtru. Objem trubkového labyrintu 1 je 0,73 m<sup>3</sup> a objem trubkového labyrintu 2 je 1,6 m<sup>3</sup>. Mezi chladičem a labyrintem 2 je umístěn dávkovač (pozice B), kde lze dávkovat sekundární druh sorbentu. Pevné částice ve spalinách včetně nebezpečných látek zareagovaných s dávkovanými sorbenty jsou zachyceny na filtru pevných částic. Schéma spalovny je zobrazeno na obrázku 25.

### 4.7.1 Základní parametry spalovny

Spalovací pec	typ GG 24
Termoreaktor	typ TR 24
Výrobce	Hoval – Schiestl GG 24
Rok výroby	1989
Nominální teplota	
- v peci (1. stupeň)	600 – 700 °C
- v termoreaktoru (2. stupeň)	1000 – 1200 °C
Podpůrné palivo	zemní plyn
Dávkování	diskontinuální



**Obrázek 25:** Technologické schéma spalovny

## 4.8 Zapojení kalcinační pece

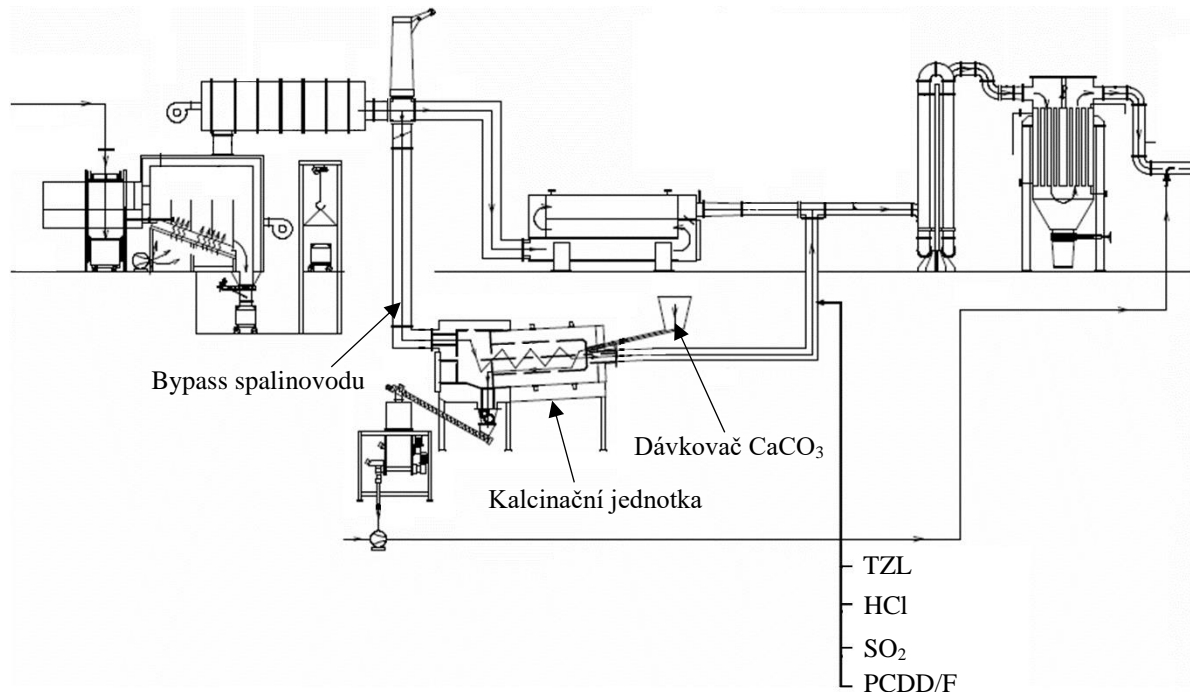
Pro účely experimentálního měření a ověření účinnosti navrhované technologie v praxi je kalcinační jednotka převezena a instalována v provozu spalovny odpadu ve Strakonících (obrázek 54 v příloze E).

Spaliny jsou v dopalovací komoře vyhřáté na teplotu 1 100 °C. K ohřevu se používá zemní plyn. Činnost hořáku je řízena na základě požadované teploty. Za dopalovací komorou je vytvořen bypass spalínovodu. Část spalín je odvětvena do kalcinační pece, kde dochází ke kalcinaci dávkovaného vápence. Místo odvětvení a provedení je zobrazeno na obrázku 54. Kalcinační pece je umístěna mimo prostor spalovny a řídí se potřebami provozu samotné spalovny odpadů. To se týká především způsobu obsluhy spalovací pece a druhu odpadu a vlastního provozu pece. Koordinací obou pracovišť je vytvořeno měřící období, kdy jsou prováděné odpovídající experimenty potřebné k ověření funkčnosti prototypového zařízení. Dlouhodobý provoz, v délce několika měsíců není z organizačního hlediska možný. Napojení komory kalcinační jednotky je na obrázku 57 (příloha E).

Průchodem spalín kalcinační pecí dochází jednak k vlastní kalcinaci, ale také k zřetelné změně tvaru a velikosti částic oxidu vápenatého. Bypass spalín se zpět do spalínovodu napojuje za kotlem. Prachový podíl je unášen proudem spalín dál až do labyrintu, kde kyselé plyny reagují s oxidem vápenatým. Jedná se o část spalínovodu, který je několikrát zatočený tak, aby uvnitř docházelo k turbulentnímu proudění a zvýšila tak se pravděpodobnost srážek částic ve spalínách. Smyslem je zajistit dobré promíchání prachových částic a dostatečnou dobu setrvání sorbentů ve spalínách. Spalínový labyrint je zobrazen na obrázku 58 (příloha E). Spaliny dále

pokračují technologickou linkou čištění spalin v nezměněné sestavě.

Podíl kalcinovaného vápence, který neutvoří prachové částice padá z komory pece do drtiče (obrázek 55), kde se v mlýnu nadrtí na prachový podíl a pneumaticky se dopravuje za labyrint a před chladič spalin. Zapojení kalcinační jednotky do stávající technologie je zobrazeno na obrázku 26.



**Obrázek 26:** Zapojení kalcinační jednotky do technologické linky čištění spalin

V malých provozovnách jsou vždy problémy se sociálním zajištěním obslužného personálu a pracovního prostředí. Proto je vhodné využít část tepla ze spalin na ohřev užitkové vody a na lokální topení. Takový výměník je zařazen ve spalinových cestách. Jedná se o dvouchodý výměník, jehož konstrukce zajišťuje čištění prachových podílů. Na obrázku 59 (příloha E) je zobrazen výměník a jeho napojení na topný systém. Spaliny za výměníkem tepla dále procházejí labyrintem až do tkaninového filtru umístěného mimo vlastní spalovnu. Za spalinovým výměníkem tepla je možnost dávkovat sorbent do proudu spalin. Teplota spalin po ochlazení je 130 °C a při běžném provozu se v tomto místě dávkuje bikarbonát.

Množství spalin procházejících kalcinační pecí je měřeno Prantlovou trubicí a sledováno tlakovou ztrátou měřenou lokálním U-manometrem. Množství spalin je řízeno polohou spalinové klapky.

## 4.9 Testy funkčnosti jednotky

Testy prototypové jednotky probíhají v poloprovozu spalovny. Je provedena série měření, která jsou zaměřena na sledování klíčových parametrů spalovacího procesu a procesu

čištění spalin s ohledem na měření emisí ve spalinách. První série testů je zaměřena na provozní faktory kalcinační jednotky jako je například rychlost otáčení rotační pece nebo množství a způsob dávkování uhličitanu vápenatého do jednotky. Je provedeno měření tuhých znečišťujících látek (TZL) ve spalinách, kdy jsou sledovány následující závislosti:

- Vliv otáček kalcinační pece na TZL,
- Vliv dávkování  $\text{CaCO}_3$  na TZL.

Experimentální zkoušky probíhají ve spalovně biologických a klinických odpadů, přičemž největší podíl spalovaných materiálů tvoří odpady z provozu nemocnice.

V kalcinační peci dochází nejen k rozkladu vápence, ale vlivem otáčení pece také k jeho otěru a únosu spalinami dál spalinovodem k tkaninovému filtru. Vápenec se manuálně sype do zásobníku, odkud je dávkován do kalcinační pece (příloha E, obrázek 60). Dávkované množství je řízeno otáčkami šnekového podavače. Rychlost otáčení kalcinační pece je řízena otáčkami elektromotoru, který otáčí peci pomocí řetězového převodu. Otáčivá část kalcinační pece je zaústěna do stacionární komory a čela. Náklon rotační části činí  $5^\circ$ . Kalcinovaný vápenec se z rotačního válce sype do komory, odkud je ze dna vynášen šnekovým podavačem do drtiče.

V rámci stanovení účinnosti je sledováno množství prachového podílu vzniklého otěrem vápence při otáčení. Tato hodnota odpovídá množství tuhých znečišťujících látek ve spalinách před chladičem; tj. vstup do labyrintu 1. Měření je prováděno isokinetickým odběrem a množství prachu je stanoveno gravimetricky.

#### **4.9.1 Měření úletu tuhých znečišťujících látek**

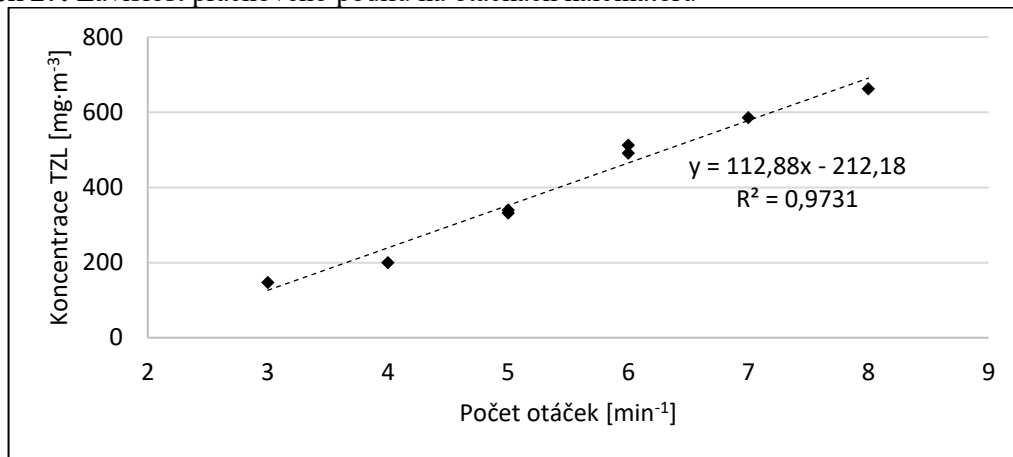
Při měření prachového podílu je dávkován vápenec do kalcinační pece. Teplota v peci je měřena pyrometrem v komoře. Pec je vyhřívána na provozní teplotu po dobu 38 hodin. Po tuto dobu je provoz spalovny, na kterou je zařízení připojeno, ve standardním provozu a na jednotce se neprovádějí žádné testy. Jsou provedeny pouze tzv. teplé zkoušky, ověření funkčnosti strojního zařízení na jednotce na provozních teplotách. Po 38 hodinách je dosažená teplota na výstupu z pece  $805^\circ\text{C}$ . Po ustálení teploty je obnoveno dávkování a je měřen obsah tuhých částic ve spalinách. Při tomto experimentu je dávkováno konstantní množství  $3,2\text{ kg}$  vápence za hodinu a pomocí frekvenčního měniče je upravována rychlost otáčení jednotky. Kalcinovaný vápenec, který projde rotačním válcem, není drcen, ale je shromažďován v komoře.

#### **4.10 Vliv otáček kalcinátoru na úlet TZL**

Z výsledků měření vyplývá, že frekvence otáčení kalcinační pece má vliv na úlet prachového podílu ve spalinách. V grafu 27 jsou zobrazené střední hodnoty koncentrace TZL

pro frekvenci otáčení: 2 – 7 otáček za minutu. Při vyšší rychlosti otáčení dochází ke zvýšenému oteru částic vápence o vnitřní plášť kalcinační pece a vzájemně o sebe, čímž vzniká jemný prachový podíl, který je unášen spalinami spalinovým potrubím k tkaninovému filtru. Jako optimální se jeví frekvence 5 otáček za minutu, kdy je dosažena dostačující úroveň oteru a následného úletu kalcinovaného vápence. Zároveň dochází k plynulému posunu materiálu v kalcinační peci. Proto je pro následující zkoušky stanovena tato hodnota jako výchozí hodnota nastavení otáček kalcinační pece.

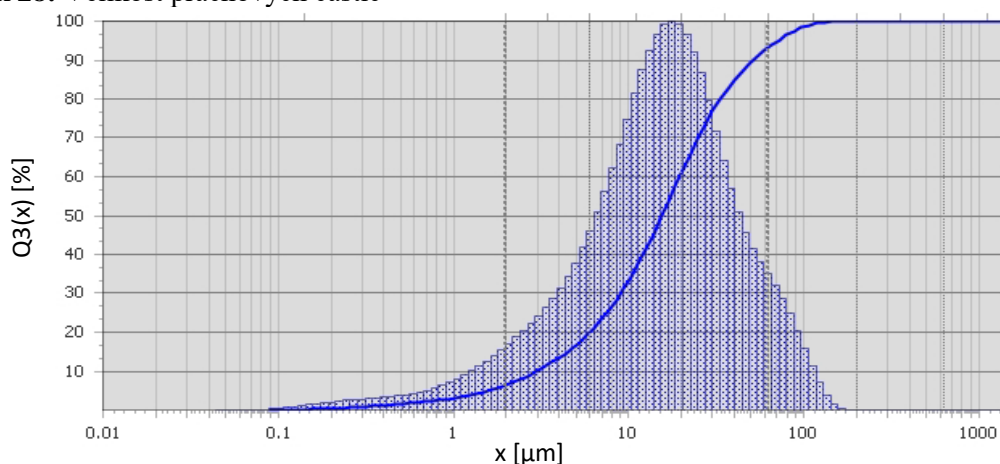
**Obrázek 27:** Závislost prachového podílu na otáčkách kalcinátoru



## 4.11 Velikost prachových částic

Pro reakce CaO s kyselými polutanty je důležitá velikost povrchu částic. Je třeba, aby částice byly velice jemné, a tím byla zajištěna dostatečná rychlost reakcí. Obsah TZL je měřen gravimetrickou analýzou kalibrovaného filtru, kterým prochází změřené množství spalin.

**Obrázek 28:** Velikost prachových částic



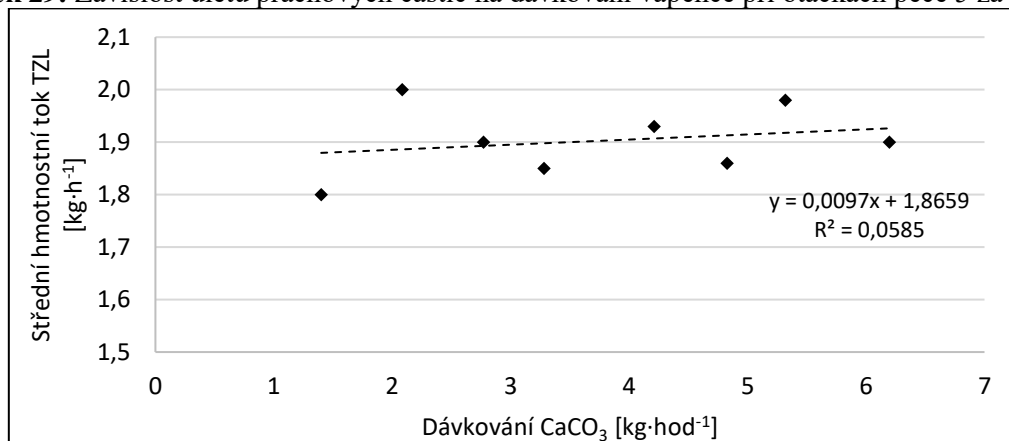
Nejmenší částice mají velikost 0,5 μm a největší přibližně cca 100 μm. Na základě zjištěných dat zobrazených na histogramu (obrázek 28) je rozdělení velikosti částic blízké normálnímu rozdělení. Střední hodnota velikosti částic je 20μm.

## 4.12 Vliv dávkování vápence na TZL

Během dalšího experimentálního měření je stanoven vliv dávkování vápence na množství úletu kalcinovaného vápna. Předpokladem je, že při změně dávkovaného množství se změní také úlet částic v systému. V prvním kroku je stanovena nejprve zadrž vápence v režimu studených zkoušek. Při otáčkách 5 za minutu je dávkován vápenec, až do doby, kdy je množství dávkovaného vápence shodné s množstvím vápence vypadávajícím z kalcinační komory. V takto ustáleném stavu se dávkování vápence do pece vypne a je zastaveno otáčení rotační části. Následně je rotační válec vyprázdněn a množství vápence je zváženo. Tímto pokusem je zjištěno, že reálná zadrž systému je 18 kg a objem 16 litrů.

Další měření je prováděno při otáčkách 5 za minutu a mění se pouze dávkovaný průtok vápence. Vápenec je tedy v různých průtocích dávkován do vyhřáté pece, přičemž se s každou změnou měří TZL ve spalinách.

**Obrázek 29:** Závislost úletu prachových částic na dávkování vápence při otáčkách pece 5 za minutu



Změna koncentrace TZL ve spalinách bez zpracování hrubého kalcinátu jeho mletím a pneumatickým dávkováním do spalin je prakticky neidentifikovatelná, a proto je možno považovat množství prachového podílu nezávislé na dávkovaném množství vápence.

## 4.13 Stanovení účinnosti zařízení

Druhá etapa experimentálních měření testuje vlastní rafinačními účinky navrhované technologie. Jsou měřeny emisní koncentrace SO<sub>2</sub>, HCl a PCDD/F ve spalinách. Jako druhotné ukazatele jsou měřeny obsah O<sub>2</sub> ve spalinách a koncentrace CO, které indikují průběh spalovacího procesu. Hodnoty O<sub>2</sub> ve spalinách jsou použity pro přepočet emisních koncentrací na referenční obsah kyslíku 11 % obj. v případě, že hodnota O<sub>2</sub> ve spalinách byla nižší než 11 % obj. Dále jsou měřeny fyzikální a technologické parametry vzdušiny a emise TZL. Cílem je komplexní ověření rafinačních účinků kalcinovaného uhličitanu vápenatého při použití navržené prototypové kalcinační jednotky.



Kalcinační pec je zapojena podle schématu uvedeného na obrázku 26. Měřicí místo je umístěné na horizontálním spalinovém potrubí (průměr potrubí 355 mm) na výstupu z kalcinační pece, před odlučovačem pevných částic (obrázek 30). Z tohoto důvodu nelze naměřené emisní hodnoty posuzovat z hlediska emisních limitů, protože nejsou měřeny na konci technologické linky čištění spalin, ale na jejím začátku. Naměřené hodnoty lze porovnávat mezi sebou na základě jednotlivých režimů kalcinační pece. Tímto způsobem je hodnocena účinnost zařízení.



**Obrázek 30:** Připojení odběrové sondy

Měření emisí ve spalinách je provedeno v souladu s příslušnými předpisy a technickými normami. Odběrová trasa pro přívod vzorků do analyzátorů se sestává ze sondy s vytápěným filtrem s vysokou odlučivostí tuhých částic, topené hadice, chladicího modulu s peristaltickým čerpadlem kondenzátu, sušicí jednotky a druhého absorpčního chladicího modulu. Odběrovou trasu pro přívod vzorku emisí organických sloučenin tvoří přímá topená trasa do analyzátoru. Měřené koncentrace jsou snímány každou sekundu prostřednictvím A/D převodníku do externího PC, kde jsou měřená data vyhodnocována.

Teplota spalin je stanovena termočlánkovým teploměrem Kane May s rozsahem 0 – 1000 °C. Rozlišení 0,1 °C, nejistota měření 1 °C.

Stanovení hmotnostní koncentrace tuhých znečišťujících látek je měřeno gravimetrickou metodou podle normy ISO 9096, ČSN EN 13284-1, ČSN 124070. Gravimetrická aparatura se sestává z vyhřívané sondy pro izokinetický odběr, interního zachycovače s filtračním materiálem na bázi skleněných mikrovláken, filtr o průměru 30 mm. Pro stanovení navážky prachu jsou použity váhy Sartorius s přesností 1 mg a rozlišením 0,1 mg. Objem odsáté vzdušiny pro vzorkování je stanoven plovákovým průtokoměrem a současně suchým plynoměrem. Vlhkost vzdušiny je stanovena kondenzačně. Nejistota měření představuje 10 % rel.



Rychlost proudění a objemového toku je stanovována podle normy ČSN ISO 10780. Použitý analyzátor Prandtlova sonda Airflow. Nejistota měření objemového toku je 5 % rel.

Vlhkost plynu v potrubí je stanovována podle normy ČSN EN 14790. Použitý analyzátor Hygrophil H4220. Přesnost měření je  $\pm 5$  % rel.

Stanovení kyslíku je provedeno paramagnetickou metodou podle normy ČSN EN 14789. Použitý analyzátor Magnos 5T. Použitý rozsah: 0–21 % s přesností  $\pm 2$  % rel.

Hmotnostní koncentrace anorganických sloučenin chlorovodíku je stanovována fotometricky podle normy ČSN EN 1911. Stanovení HCl je prováděno sorpcí do redestilované vody s analytickým stanovením potenciometrickou titrací a paralelním stanovením spektrofotometrií.

Hmotnostní koncentrace plynných znečišťujících látek SO<sub>2</sub> je stanovována automatizovaným systémem podle normy ČSN ISO 7935 a ČSN EN 14212. SO<sub>2</sub> – ultrafialová fluorescenční spektrometrie. Použitý analyzátor Horiba typ APSA 350 s rozsahem 0 – 1000 ppm. Přesnost přístroje je udávána 1 % z rozsahu. Použitý rozsah: 0 – 200 ppm.

Hmotnostní koncentrace organických perzistentních látek je stanovována výpočtem z naměřených hodnot PCDD/F podle normy ČSN EN 1948, 1-4. Pro stanovení je použita aparatura pro izokinetický odběr. Hlavní odběrová trasa se sestává z vyhřívané izokinetické sondy firmy Gothe s výměnnými hlavicemi a filtrem ze skleněných mikrovláken s účinností zachytu 99,95 % testovacího aerosolu 3  $\mu$ m, dále směšovací komory, filtru skleněného a PUF pěnou, clonkové tratě, plynoměru a zdroje sání.

**Tabulka 18:** Faktor toxického ekvivalentu

Kongener	I-TEF NATO	Kongener	I-TEF NATO
<b>Polychlorované dibenzodioxiny (PCDD)</b>		<b>Polychlorované dibenzofurany (PCDF)</b>	
2,3,7,8-TCDD	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05
		2,3,4,7,8-PeCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
		2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
		1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDD	0,001	OCDF	0,001

Před odběrem je aparatura vmyta acetonem a toluenem. PUF a skleněný filtr je v laboratoři 12 hodin extrahován toluenem a sušen. Před expozicí je PUF a skleněný filtr označován vzorkovacími standardy pro stanovení výtěžnosti. Vzorky pro stanovení PCDD/F

jsou zpracovány v laboratoři po přidavku známých vnitřních standardů  $C^{13}$  a stanoveny na přístroji GC-MS. Výsledkem je koncentrace jednotlivých kongenerů PCDD/F, které jsou vyhodnoceny podle příslušné toxicity a vyjádřeny pomocí mezinárodního ekvivalentu toxicity (I-TEF = International toxicity equivalence factor) jako TEQ. TEQ je klíčovou hodnotou pro porovnání s emisními limity.

## 4.14 Rozvrh analýz

Navržená a zkonstruovaná kalcinační pec je připojena do stávajícího technologického zařízení na čištění kouřových plynů ve spalovně odpadů. Před zahájením vlastních testů na měření účinnosti této nové technologie je vypracován harmonogram jednotlivých zkoušek a měření.

### 1. den: Zprovoznění potrubí pro proudění kouřových plynů reaktorem

V prvním dnu je nejprve ověřeno, že proudění spalin je správným způsobem odkloněno do kalcinační pece. Je ověřeno, že kouřové plyny procházejí kalcinační pecí a při návratu do původní technologie neunikají mimo spalinovod.

#### Postupné odzkoušení všech funkcí celé rafinační jednotky.

Jsou prověřeny jednotlivé funkce vlastní rafinační jednotky v následujícím rozsahu:

- otáčení rotačního reaktoru,
- dávkování vápence,
- odzkoušení mlýnu a dávkovače sorbentu,
- postupná kontrola teploty v rafinačním ohnisku.

### 2. den: Testování účinnosti kalcinační pece

Druhý den je přistoupeno již k vlastním testům účinnosti rafinační technologie. Do spalovny je dávkováno standardní palivo. Je trvale dávkován sorbent do rotačního reaktoru. Vápenec po průchodu kalcinační pece je následně mletý a nadávkovaný do spalinovodu. Měření hmotnostních koncentrací je prováděno na výstupu z kalcinační jednotky. Měření probíhá v rozsahu: spalin, PCDD/F, HCl, SO<sub>2</sub>, TZL.

#### Odstavení technologie – měření referenčních emisních hodnot

Pro získání referenčních emisních hodnot, je kalcinační jednotka vyřazena z provozu. Pecí nadále prochází spaliny, nicméně není dávkován žádný sorbent. Kalcinační pec se otáčí s frekvencí 30 Hz. Dávkovač sorbentu a mlýn jsou odstaveny z provozu. Jsou měřeny referenční hodnoty hmotnostních koncentrací spalin ve stejném rozsahu.

### 3. den: Pokračování zkoušek

Třetí den pokračují poloprovozní zkoušky. Ve spalovně je spalováno obohacené palivo.

Kalcinační jednotka je plně v chodu a je trvale je dávkován sorbent do rotačního reaktoru. Měření koncentrací probíhá na výstupu z kalcinační jednotky. Měření probíhá v rozsahu: průtok spalin, PCDD/F, HCl, SO<sub>2</sub>, TZL.

## 4.15 Palivo

Při poloprovozních zkouškách je do spalovací komory dávkován klinický a biologický odpad, který je v tomto zařízení standardně zneškodňován: Jedná se o **standardní palivo**, jehož charakteristika je popsána v kapitole 4.4.1 Charakteristika vstupního odpadu.

Druhým typem paliva, které je při poloprovozní zkouškách použito je **palivo obohacené** o chlor. Do standardního paliva je rovnoměrně přimícháno 100 kg PET a 20 litrů roztoku chlornanu sodného o koncentraci 4,6 %. Tím je uměle zvýšen obsah chloru v palivu dle modelované stechiometrie 0,3 hm % spalin, která je popsána v kapitole 4.5. Díky zvýšenému obsahu chloru ve spalovaném odpadu vzniká větší množství emisí na bázi chloru a je možné dobře sledovat účinnost jejich stabilizace.

V určitých fázích poloprovozních zkoušek není dávkováno **žádné palivo**. V takovém režimu jsou sledovány jen některé parametry kouřových plynů.

Odpady jsou uloženy v nerozebíratelných boxech o velikosti 30 litrů, nebo v plastových pytlech, které jsou barevně rozlišeny podle jednotlivých oddělení nemocnice, a jsou následně vkládány do typových kontejnerů typu Meva o celkovém objemu 1100 l. Tyto kontejnery jsou plněny cca ze dvou třetin a následně jsou hydraulicko-mechanickým dávkovacím zařízením vkládány do komorové spalovací pece. Kontejnery se nesmí přeplňovat, aby nedošlo k vypadnutí odpadu při dávkování a nedošlo ke styku obsluhy s odpadem.

Jedna vsádka paliva je cca 840 litrů, což odpovídá 100 – 120 kg. Tento typ komorové pece, jak je popsán v kapitole 4.7 neumožňuje kontinuální plnění. Po jejím naplnění, musí spalovaný materiál dohořet, poté zle znovu dávkovat další palivo ke spálení. Dávkování paliva je přibližně každých 30 minut. Vsádka paliva za hodinu je celkem 200 – 250 kg.

## 4.16 Druh vápence pro experimentální měření

Pro potřebu experimentálních měření kalcinační jednotky byl zvolen mletý vápenec typu GRID z lomu Čertovy schody. Výrobce garantuje minimální 95% obsah CaCO<sub>3</sub>, přičemž charakteristické rozpětí je 98,6 – 99,2 %. Velikost částic zvoleného typu frakce jsou v rozmezí 1 – 4 mm. Detailní granulometrie je uvedena v technickém listu v příloze F.

## 5 Výsledky a diskuze

Po připojení kalcinační pece do zařízení pro čištění spalin a úspěšném testování funkčnosti instalovaného zařízení se přistoupilo k vlastním testování účinnosti stabilizace kyselých složek plynu a PCDD/F ve spalinách. V této kapitole jsou uvedeny výsledky měření během jednotlivých režimů, které jsou podrobněji popsány v podkapitole 5.1. Zjištěné výsledky měření jsou porovnávány vzájemně mezi sebou, ale také s jinými autory, kteří se podobnou problematikou zabývali. Dále je sledován vliv přítomnosti chlornanů na tvorbu PCDD/F ve spalinách a účinky oxidu vápenatého na jejich stabilizaci. Pro zvýšení účinků navrhované technologie při stabilizaci PCDD/F je do proudu spalin dávkován přírůstek aktivního uhlí. Jeho účinky jsou sledovány v podkapitole 5.5. Na závěr je navržená technologie posouzena z ekonomického hlediska.

### 5.1 Výsledky provozních zkoušek

V této kapitole jsou shrnuty výsledky jednotlivých měření hmotnostních koncentrací jednotlivých sledovaných látek v různých režimech instalovaného zařízení. Měření probíhalo kontinuálně podle příslušné normy a výsledky měření jsou graficky znázorněny na jednotlivých grafech v této kapitole. Z hlediska porovnatelnosti jednotlivých výsledků byly vypočteny půlhodinové průměry koncentrací jednotlivých látek, které jsou uvedeny v dílčích tabulkách. Výsledky jsou posuzované nejen z hlediska vlastních hodnot hmotnostních koncentrací, ale také s ohledem na průběh spalovacího procesu.

#### 5.1.1 Režim I

V prvním režimu byla kalcinační pec v provozu a bylo dávkováno 15 kg  $\text{CaCO}_3$  za hodinu. Měření v režimu I trvalo 70 minut od 10:50 do 12:00. Byly měřeny hmotnostní koncentrace tuhých znečišťujících látek, oxidu siřičitého a koncentrace oxidu uhelnatého a kyslíku ve spalinách. V režimu I nebyly měřeny koncentrace chlorovodíku, dioxinů a furanů. Měření probíhalo kontinuálně, v tabulce 19 jsou uvedeny fyzikální a technologické parametry spalin vyjádřené v půlhodinových průměrech.

Čas:	10:50-12:00
Rotace kalcinačního reaktoru:	5 ot. $\text{min}^{-1}$
Druh aditiva dávkovaného do reaktoru:	15 kg $\text{CaCO}_3$ za hod.
Měření:	TZL, $\text{SO}_2$ , $\text{O}_2$ , CO

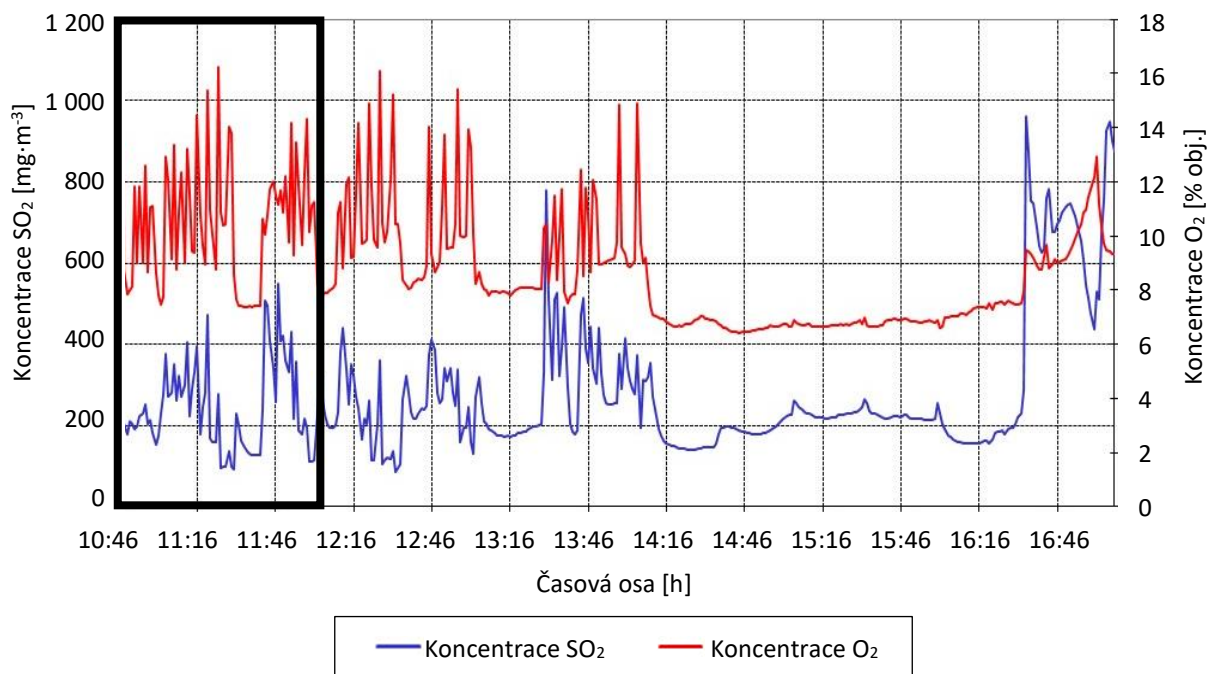
**Tabulka 19:** Fyzikální parametry vzdušiny, režim I

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
začátek měření	[h]	10:50	11:25	11:45	
konec měření	[h]	11:20	11:40	12:00	
teplota vzdušiny	[°C]	149,5	153	151	<b>151,2</b>
vlhkost vzdušiny	[% obj.]	12,3	12,7	13,4	<b>12,8</b>
obsah O <sub>2</sub>	[% obj.]	10,46	8,91	11,6	<b>10,32</b>
střední rychlost vzdušiny	[m·s <sup>-1</sup> ]	21,7	20,4	20	<b>20,7</b>
střední objemový tok vzdušiny	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	7 738	7 270	7 146	<b>7 385</b>
střední objemový tok vzdušiny za norm. stavu	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	4 687	4 385	4 319	<b>4 464</b>
střední objem. tok suché vzdušiny za n. s.	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	4 109	3 827	3 740	<b>3 892</b>
střední objem. tok vzdušiny za n. s. a 11 % O <sub>2</sub>	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	4 331	4 627	3 516	<b>4 158</b>

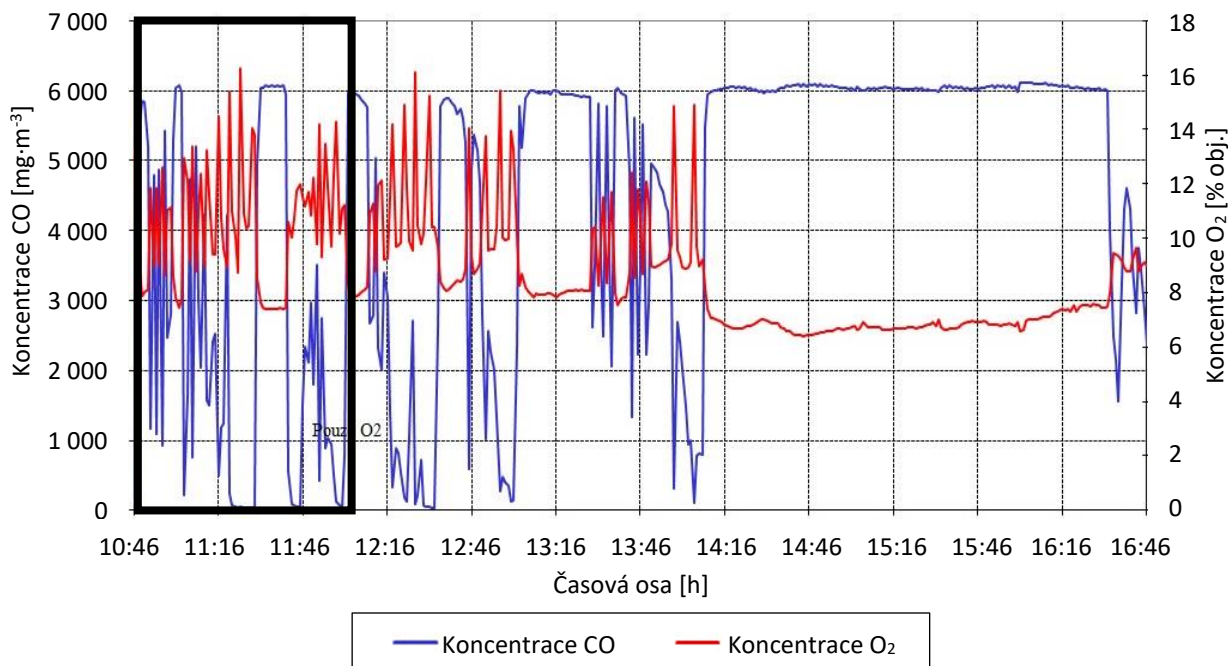
**Tabulka 20:** Emisní koncentrace TZL, režim I

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
střední hmot. koncentrace TZL – provozní	[mg·m <sup>-3</sup> ]	176,4	432,9	252,1	<b>287,1</b>
střední hmot. koncentrace TZL normální stav	[mg·m <sup>-3</sup> ]	291,2	717,7	417,1	<b>475,3</b>
střední hmot. koncentrace TZL n.s., suchý, 11 % O <sub>2</sub>	[mg·m <sup>-3</sup> ]	332,1	822,2	512,4	<b>555,6</b>
střední hmotnostní tok – Es	[kg·h <sup>-1</sup> ]	1,47	3,147	1,801	<b>2,104</b>

Na obrázcích 31 a 32 jsou zobrazeny naměřené hodnoty koncentrací SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> a CO zaznamenané při kontinuálním měření.

**Obrázek 31:** Graf průběhu koncentrace SO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>, režim I

**Obrázek 32:** Graf průběhu koncentrace CO a O<sub>2</sub>, režim I



**Tabulka 21:** Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, režim I

Čas měření		Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> – suchá vzdušina, 0 °C, 101,325 kPa/			Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> /		Průměrné objemové koncentrace (11 % /K/	
		CO	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>
[h]	[h]	[ppm]	[ppm]	[obj %]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]
10:46	11:15	2 613	81	10,27	3 267	231,1	3 318	247,6
11:16	11:45	1 964	68	10,09	2 455	194,7	2 466	215,4
11:46	12:15	2 284	91	10,44	2 855	259,2	2 907	276,0
<b>10:50</b>	<b>12:00</b>	<b>2 027</b>	<b>79</b>	<b>10,44</b>	<b>2 534</b>	<b>224,9</b>	<b>2 575</b>	<b>245,4</b>
střední hodnota					4 195	250,3	4 211	259,1
minimum					2 410	160,7	2 427	160,7
maximum					6 071	525,4	6 071	529,5

Obsah SO<sub>2</sub> ve spalínách byl zjevně ovlivněný průběhem spalovacího procesu a kvalitou hoření paliva. To bylo možné sledovat na hodnotách koncentrací O<sub>2</sub> a CO (obrázek 32), které jsou indikátorem nedostatku kyslíku ve spalovací peci. Z naměřených hodnot byl patrný vliv dávkování paliva do spalovací komory v pravidelných intervalech, které bylo možné sledovat zejména na hodnotách O<sub>2</sub>. Těmto intervalům odpovídaly také hodnoty emisí SO<sub>2</sub> ve spalínách, které přibližně v půlhodinových intervalech prudce vzrostly a pak s doprovodnými oscilacemi koncentrací postupně klesaly.

Nejen na základě naměřených koncentrací O<sub>2</sub> a CO lze konstatovat, že spalování odpadu neprobíhalo ideálním způsobem a spalovací proces nebyl ustálený (obrázek 31). Proto také naměřené emisní hodnoty vykazovaly značnou volatilitu a výchytky dosahovaly značných

odchylek. Pro následné zpracování a porovnání naměřených dat byly hodnoty zprůměrovány za jednotlivé časové úseky, čímž byly eliminovány extrémní hodnoty a data byla lépe porovnatelná. V režimu I nebyly měřeny koncentrace HCl ani PCDD/F.

### 5.1.2 Režim II

V režimu II byla kalcinační jednotka v provozu a bylo do ní dávkováno 15 kg CaCO<sub>3</sub> za hodinu. Měření probíhalo 230 minut od 12:10 do 16:00. Rychlost otáčení pece byla 5 otáček za minutu a do spalovací komory bylo dávkováno standardní palivo. Během kontinuálního měření byly sledovány koncentrace oxidu siřičitého (tabulka 24), tuhých znečišťujících látek (tabulka 23) a koncentrace oxidu uhelnatého a kyslíku ve spalinách (tabulka 22). Navíc byly měřeny koncentrace chlorovodíku (tabulka 25), dioxinů a furanů (tabulka 26). Fyzikální a technologické parametry spalin vyjádřené v půlhodinové průměry jsou uvedeny v tabulce 22.

Čas:	12:10-16:00
Rotace kalcinačního reaktoru:	5 ot. min. <sup>-1</sup>
Druh aditiva dávkovaného do reaktoru:	15 kg CaCO <sub>3</sub> za hod.
Měření:	TZL, HCl, PCDD/F, SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO

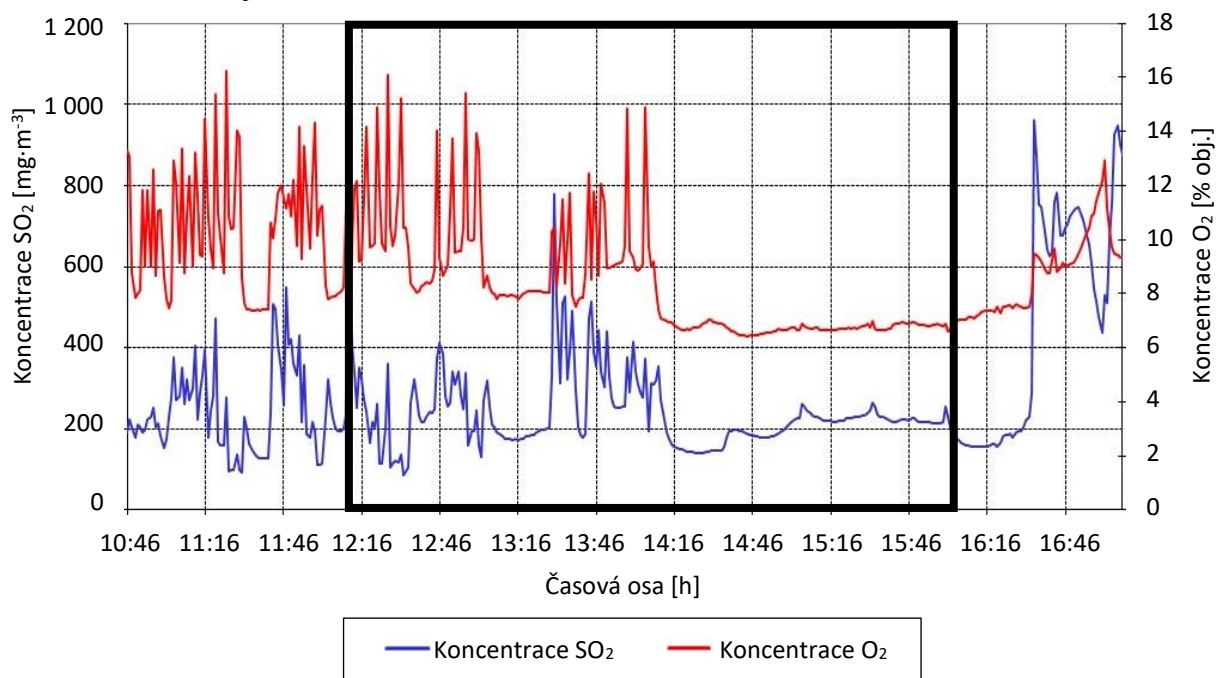
**Tabulka 22:** Fyzikální parametry vzdušiny, režim II

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
začátek měření	[h]	12:10	12:30	12:50	
konec měření	[h]	12:25	12:45	13:05	
teplota vzdušiny	[°C]	154	157,3	156,1	<b>155,8</b>
vlhkost vzdušiny	[% obj.]	14,2	14,7	14,4	<b>14,5</b>
obsah O <sub>2</sub>	[% obj.]	10,92	9,72	10,74	<b>10,46</b>
střední rychlost vzdušiny	[m·s <sup>-1</sup> ]	19.6	20.2	20.0	<b>19.9</b>
střední objemový tok vzdušiny	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	6 990	7 202	7 113	<b>7 102</b>
střední objemový tok vzdušiny za norm. stavu	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	4 195	4 288	4 246	<b>4 243</b>
střední objem. tok suché vzdušiny za n. s.	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	3 598	3 656	3 634	<b>3 629</b>
střední objem. tok vzdušiny za n. s. a 11 % O <sub>2</sub>	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	3 626	4 124	3 728	<b>3 826</b>

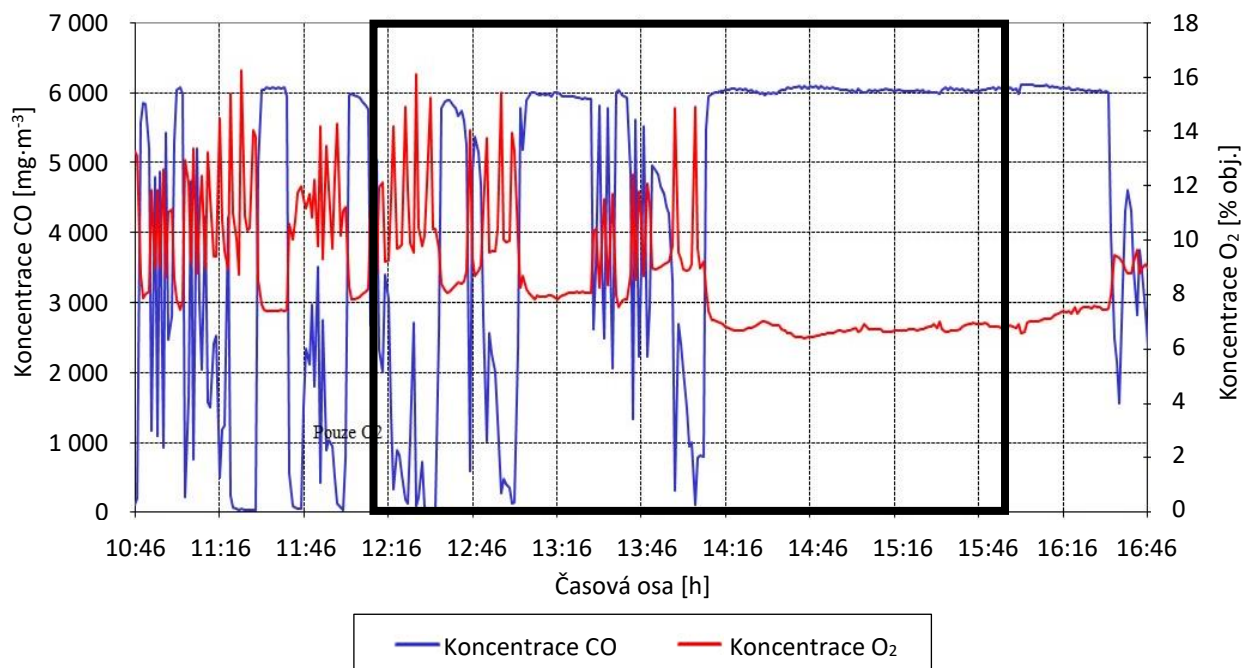
**Tabulka 23:** Emisní koncentrace TZL, režim II

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
střední hmot. koncentrace TZL – provozní	[mg·m <sup>-3</sup> ]	102,8	172,4	75,1	<b>116,8</b>
střední hmot. koncentrace TZL normální stav	[mg·m <sup>-3</sup> ]	171,4	289,5	125,8	<b>195,5</b>
střední hmot. koncentrace TZL n.s., suchý, 11 % O <sub>2</sub>	[mg·m <sup>-3</sup> ]	199,8	339,6	147,0	<b>228,8</b>
střední hmotnostní tok – Es	[kg·h <sup>-1</sup> ]	0,7188	1,241	0,534	<b>0,831</b>

**Obrázek 33:** Graf průběhu koncentrace SO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>, režim II



**Obrázek 34:** Graf průběhu koncentrace CO a O<sub>2</sub>, režim II



Režim I a II byl z hlediska spalovacího procesu srovnatelný. V časovém úseku 10:45-13:15 koncentrace SO<sub>2</sub> oscilovala v rozmezí 200 – 400 mg·m<sup>-3</sup>, v extrémech 100 – 500 mg·m<sup>-3</sup> (obrázek 33). Nárůst koncentrace cca o 100 mg·m<sup>-3</sup> byl měřený v intervalu od 13:30 do 14:15. Koncentrace se pohybovala v rozmezí cca 300-500 mg·m<sup>-3</sup>, extrémy dosahovaly až 800 mg·m<sup>-3</sup>.

V intervalu 14:15-16:15 nebylo dodáváno žádné palivo. Docházelo pouze k dohořívání již nadávkovaného odpadu. Tato skutečnost je patrná z hodnot O<sub>2</sub>, které se pohybovaly okolo



7 – 8 %, dále koncentrace CO setrvala na hodnotě více jak  $6\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (obrázek 34). Koncentrace  $\text{SO}_2$  se v tomto časovém intervalu pohybovala okolo  $200\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (obrázek 33). Poté bylo znovu dávkováno nové palivo a měřené hodnoty  $\text{SO}_2$  skokově vzrostly na  $600 - 800\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  v extrémech až  $950\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

**Tabulka 24:** Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace  $\text{SO}_2$ , CO,  $\text{O}_2$ , režim II

Čas měření		Průměrné objemové koncentrace / $K_{ss}$ – suchá vzdušina, $0\text{ }^\circ\text{C}$ , $101,325\text{ kPa}$ /			Průměrné objemové koncentrace / $K_{ss}$ /		Průměrné objemové koncentrace (11 %) / $K$ /	
[h]	[h]	CO [ppm]	$\text{SO}_2$ [ppm]	$\text{O}_2$ [obj %]	CO [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\text{SO}_2$ [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	CO [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\text{SO}_2$ [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
12:16	12:45	1 928	66	10,41	2 410	188,4	2 427	207,4
12:46	13:15	2 995	80	9,57	3 743	229,1	3 760	240,9
13:16	13:45	3 998	104	8,84	4 997	296,2	5 018	301,3
13:46	14:15	2 783	101	9,30	3 479	286,7	3 496	297,9
14:16	14:45	4 827	56	6,73	6 033	160,7	6 033	160,7
14:46	15:15	4 835	73	6,64	6 044	209,4	6 044	209,4
15:16	15:45	4 822	80	6,76	6 028	227,4	6 028	227,4
15:46	16:15	4 857	68	6,96	6 071	195,1	6 071	195,1
16:16	16:46	3 883	143	8,15	4 853	407,4	4 853	407,4
<b>12:10</b>	<b>16:00</b>	<b>2 213</b>	<b>81</b>	<b>8,29</b>	<b>4 721</b>	<b>230,1</b>	<b>4 732</b>	<b>236,6</b>
střední hodnota					4 353	240,5	4 369	248,9
minimum					2 410	160,7	2 427	160,7
maximum					6 071	407,4	6 071	407,4

V intervalu 13:10-14:30 byla stanovena průměrná koncentrace HCl na úrovni  $196\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (tabulka 25). Ta následně vzrostla na  $264\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  v průběhu časového úseku od 14:35 do 15:50, kdy docházelo k dohořívání paliva. Průměrná hodnota emisní koncentrace HCl byla  $230,3\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Od 13:10 do 16:00 byla stanovena hmotností koncentrace PCDD/F  $0,450\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  (tabulka 26).

**Tabulka 25:** Emisní koncentrace HCl, režim II

Doba odběru	$V_n$	$K_s$	$K_{ss}$	$\text{O}_2$	$K$ (11 % $\text{O}_2$ )	$E_s$
[h]	[ $\text{m}^3$ ]	[ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	[%]	[ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
13:10-14:30	0,1005	168	196,43	8,57	196,43	0,7128
14:35-15:50	0,1001	226	264,24	6,7	264,24	0,9589
<b>průměr</b>			<b>230,33</b>	<b>7,64</b>	<b>230,33</b>	<b>0,836</b>

$V_n$  = odebraný objem pro stanovení vzorku (n.s.)

$K_{ss}$  = koncentrace složky za n.s. v suché vzdušině

$K$  = koncentrace složky za n.s. v suché vzdušině a obsahu  $\text{O}_2 = 11\%$

$E_s$  = hmotnostní tok složky

**Tabulka 26:** Emisní koncentrace PCDD/F, režim II

čas měření 13:10 - 16:00	jednotka	průměr
TEQ – K ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ , $101,325\text{ kPa}$ , suchá, 11 % $\text{O}_2$ )	[ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	<b>0,45</b>

### 5.1.3 Režim III

Ve třetím režimu, který trval od 16:05 do 20:00, byla kalcinační jednotka v provozu. Z důvodu nedosažení odpovídající teploty v kalcinační reaktoru bylo změněno dávkování  $\text{CaCO}_3$  za  $\text{Ca(OH)}_2$ . Do pece bylo dávkováno 15 kg  $\text{Ca(OH)}_2$  za hodinu. Kontinuální měření emisních koncentrací probíhalo ve stejném rozsahu jako v režimu II. Výsledky jsou uvedeny v následujících tabulkách 27 – 30 a grafech 35 a 36.

Čas:	16:05-20:00
Rotace kalcinačního reaktoru:	5 ot. $\text{min}^{-1}$
Druh aditiva dávkovaného do reaktoru:	15 kg $\text{Ca(OH)}_2$ za hod.
Měření:	TZL, HCl, PCDD/F, $\text{SO}_2$ , $\text{O}_2$ , CO

**Tabulka 27:** Fyzikální parametry vzdušiny, režim III

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
začátek měření	[h]	16:05	16:25	16:45	
konec měření	[h]	16:20	16:40	17:00	
teplota vzdušiny	[°C]	148,1	147,8	155,5	<b>150,5</b>
vlhkost vzdušiny	[% obj.]	13,0	12,6	12,7	<b>12,8</b>
obsah $\text{O}_2$	[% obj.]	7,22	8,25	10,09	<b>8,52</b>
střední rychlost vzdušiny	[ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	16,7	17,1	17,2	<b>17,0</b>
střední objemový tok vzdušiny	[ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ]	5 954	6 083	6 116	<b>6 051</b>
střední objemový tok vzdušiny za norm. stavu	[ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ]	3 639	3 720	3 672	<b>3 677</b>
střední objem. tok suché vzdušiny za n. s.	[ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ]	3 165	3 250	3 207	<b>3 208</b>
střední objem. tok vzdušiny za n. s. a 11 % $\text{O}_2$	[ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ]	4 362	4 144	3 499	<b>4 002</b>

**Tabulka 28:** Emisní koncentrace TZL, režim III

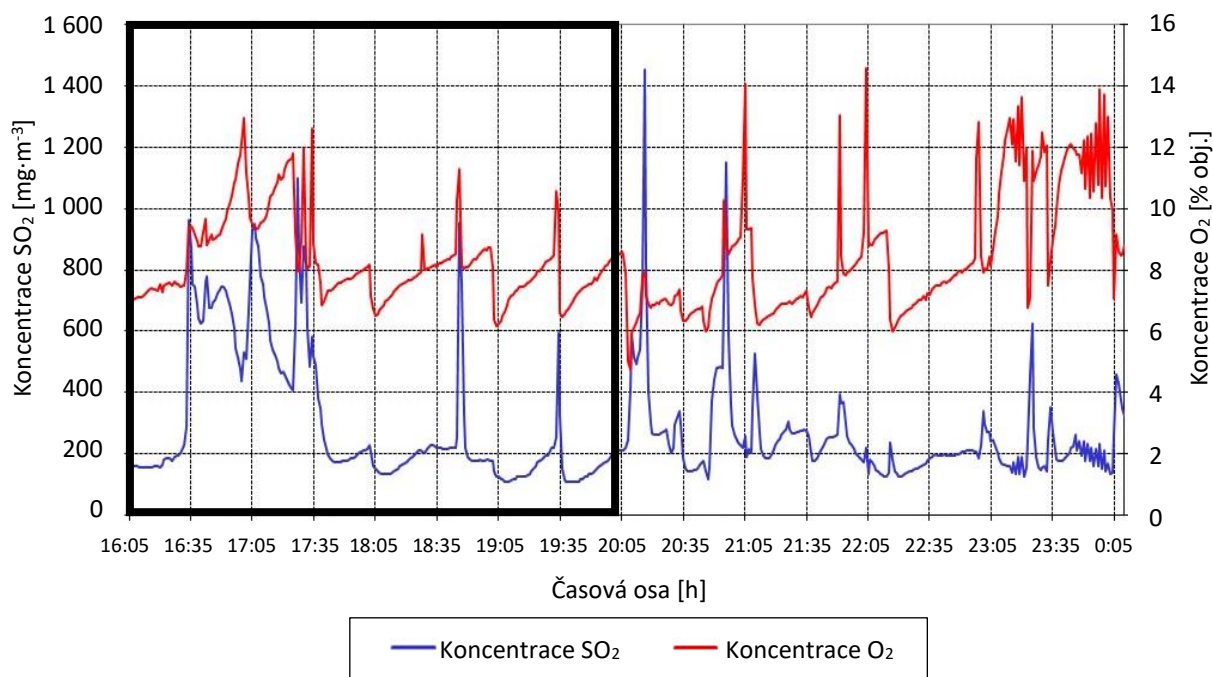
parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
střední hmot. koncentrace TZL – provozní	[ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	414,9	317,1	155,4	<b>295,8</b>
střední hmot. koncentrace TZL normální stav	[ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	678,8	518,5	258,8	<b>485,4</b>
střední hmot. koncentrace TZL n.s., suchý, 11 % $\text{O}_2$	[ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	780,4	593,4	296,4	<b>556,7</b>
střední hmotnostní tok – Es	[ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	2,4702	1,929	0,951	<b>1,783</b>

V režimu III nebylo dosaženo požadované teploty a nedocházelo k ideálnímu tepelnému rozkladu. Dosažená teplota byla však dostatečná pro termický rozklad  $\text{Ca(OH)}_2$ . Dávkování  $\text{Ca(OH)}_2$  bylo ovlivněno soudržností a klenbováním materiálu v násypce, který zůstal v dávkovači a neposouval se do kalcinační pece. Tato závada byla zjištěna přibližně po 45-ti minutách od začátku měření režimu III, což se projevilo také na měřených koncentracích. Spíše než požadovaných 15  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$   $\text{Ca(OH)}_2$ , bylo reálně dosaženo dávkování 10  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Tato závada byla patrná na hodnotách koncentrace  $\text{SO}_2$ . Po obnovení dávkování sorbentu do kalcinační pece a ustálení systému došlo k výraznému snížení koncentrace  $\text{SO}_2$ , která je patrná v čase 17:30.

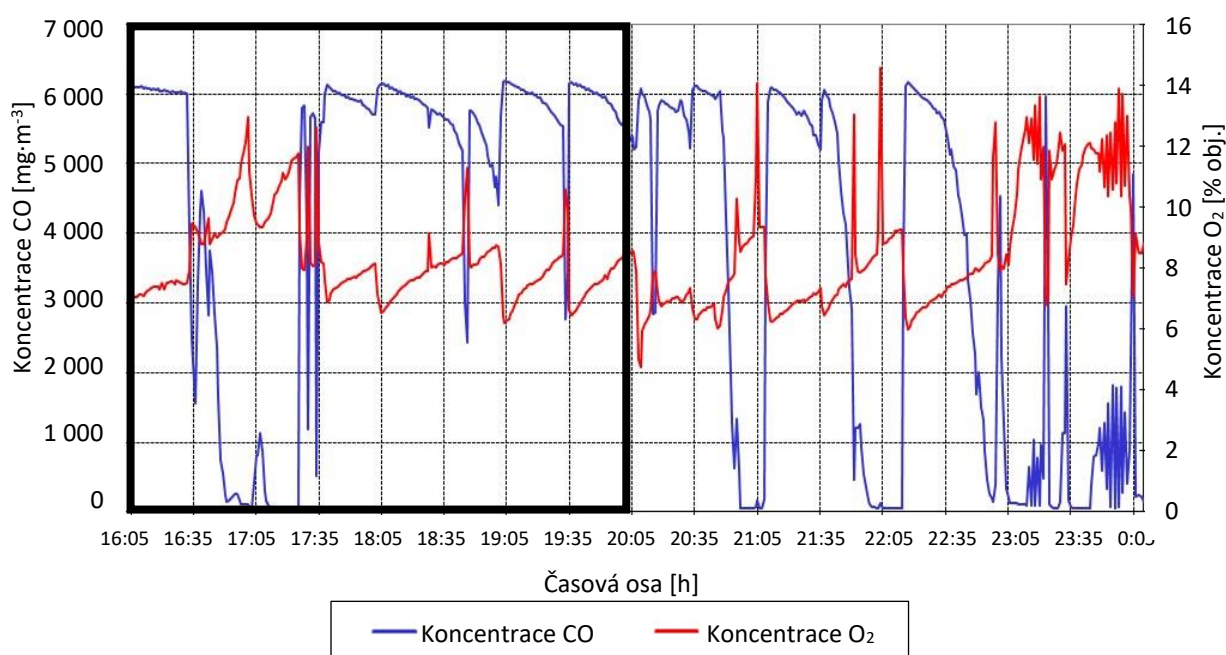
V režimu III hrála značnou roli kvalita spalovacího procesu ve spalovací peci.

V časovém intervalu 16:40-17:40, po nadávkování nové várky paliva do pece, byl patrný vysoký obsah  $O_2$  v systému (obrázek 36). Naopak koncentrace CO byla poměrně nízká, v průměru okolo  $1\,500\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Od 17:40 do 20:00 došlo ke stabilizaci spalovacího procesu. Obsah  $O_2$  se pohyboval v rozmezí 6-9 %, při dávkování paliva došlo k náhlému krátkodobému nárůstu na 10,5-11 %  $O_2$  ve spalínách. Koncentrace CO kolísala v rozmezí  $5\,000 - 6\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Při dávkování nového paliva klesla na úroveň  $3\,000\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . V těchto krátkých časových úsecích jsme sledovali prudký nárůst koncentrace  $SO_2$  na  $900$  a  $600\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  (obrázek 35). Jinak se koncentrace  $SO_2$  stabilně pohybovala na úrovni okolo  $200 - 300\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

**Obrázek 35:** Graf průběhu koncentrace  $SO_2$ ,  $O_2$ , režim III



**Obrázek 36:** Graf průběhu koncentrace CO,  $O_2$ , režim III



**Tabulka 29:** Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, režim III

Čas měření		Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> – suchá vzdušina, 0 °C, 101,325 kPa/			Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> /		Průměrné objemové koncentrace (11 % /K/	
[h]	[h]	CO [ppm]	SO <sub>2</sub> [ppm]	O <sub>2</sub> [obj %]	CO [mg·m <sup>-3</sup> ]	SO <sub>2</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	CO [mg·m <sup>-3</sup> ]	SO <sub>2</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]
16:05	16:34	4 695	72	7,43	5 868	204,2	5 868	204,2
16:35	17:04	1 183	232	9,89	1 479	660,9	1 481	668,2
17:05	17:34	1 166	225	10,09	1 457	641,0	1 464	651,1
17:35	18:04	4 710	80	7,66	5 887	229,3	5 887	229,3
18:05	18:34	4 738	62	7,54	5 923	175,9	5 923	175,9
18:35	19:04	4 187	85	8,37	5 234	243,2	5 237	244,1
19:05	19:34	4 585	59	7,70	5 731	167,4	5 731	167,4
19:35	20:00	4 719	54	7,55	5 899	154,2	5 899	154,2
<b>16:05</b>	<b>20:00</b>	<b>3 737</b>	<b>109</b>	<b>8,28</b>	<b>4 671</b>	<b>311,2</b>	<b>4 673</b>	<b>313,6</b>
střední hodnota					4 354	287,9	4 356	289,9
minimum					1 457	151,2	1 464	151,2
maximum					5 923	660,9	5 923	668,2

V režimu III bylo dávkováno pouze 10 kg Ca(OH)<sub>2</sub>. Byl patrný nárůst koncentrace HCl na průměrnou úroveň 257,4 mg·m<sup>-3</sup> v časové úseku 17:05-19:50 (tabulka 30). Oproti tomu hodnota PCDD/F poklesla, což značí na schopnost Ca(OH)<sub>2</sub> eliminovat emise PCDD/F (tabulka 31). Průměrná hodnota koncentrace v tomto režimu byla 0,073 ng·m<sup>-3</sup>.

**Tabulka 30:** Emisní koncentrace HCl, režim III

Doba odběru	V <sub>n</sub>	K <sub>s</sub>	K <sub>ss</sub>	O <sub>2</sub>	K (11 % O <sub>2</sub> )	E <sub>s</sub>
[h]	[m <sup>3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[%]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[kg·h <sup>-1</sup> ]
17:05-18:25	0,0998	204	233,87	8,69	233,87	0,7502
18:30-19:50	0,0997	245	280,88	7,93	280,88	0,901
<b>průměr</b>			<b>257,38</b>	<b>8,31</b>	<b>257,38</b>	<b>0,83</b>

**Tabulka 31:** Emisní koncentrace PCDD/F, režim III

čas měření 13:10 - 16:00	jednotka	průměr
TEQ – K (0 °C, 101.325 kPa, suchá, 11 % O <sub>2</sub> )	[ng·m <sup>-3</sup> ]	<b>0,073</b>

### 5.1.4 Režim IV

Ve čtvrtém režimu byla kalcinační jednotka mimo provoz a do systému nebyl dávkován žádný vápenec ani jiný druh sorbentu. Do komorové spalovací pece bylo dávkováno standardní palivo v pravidelných intervalech. V časovém období od 20:10 do 00:10 byly měřeny hodnoty surových spalin ve stejném rozsahu jako v režimu III. Výsledky tohoto měření poslouží jako referenční hodnoty pro porovnání výsledků a stanovení účinnosti navržené technologie.

Čas:	20:10-00:10
Rotace kalcinačního reaktoru:	0 ot. min. <sup>-1</sup>

Druh aditiva dávkovaného do reaktoru: bez dávkování

Měření: TZL, HCl, PCDD/F, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO

**Tabulka 32:** Fyzikální parametry vzdušiny, režim IV

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
začátek měření	[h]	20:10	20:30	20:50	
konec měření	[h]	20:25	20:45	21:05	
teplota vzdušiny	[°C]	185,3	168,5	155,7	<b>169,8</b>
vlhkost vzdušiny	[% obj.]	12,2	12,2	11,5	<b>12,0</b>
obsah O <sub>2</sub>	[% obj.]	6,84	6,71	8,99	<b>7,51</b>
střední rychlost vzdušiny	[m·s <sup>-1</sup> ]	17,3	17,3	15,8	<b>16,8</b>
střední objemový tok vzdušiny	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	6 159	6 162	5 625	<b>5 982</b>
střední objemový tok vzdušiny za norm. stavu	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	3 473	3 607	3 385	<b>3 489</b>
střední objem. tok suché vzdušiny za n. s.	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	3 050	3 166	2 996	<b>3 071</b>
střední objem. tok vzdušiny za n. s. a 11 % O <sub>2</sub>	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	4 320	4 524	3 598	<b>4 147</b>

**Tabulka 33:** Emisní koncentrace TZL, režim IV

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
střední hmot. koncentrace TZL – provozní	[mg·m <sup>-3</sup> ]	248,4	238,2	208,2	<b>231,6</b>
střední hmot. koncentrace TZL normální stav	[mg·m <sup>-3</sup> ]	440,5	406,8	346,0	<b>397,8</b>
střední hmot. koncentrace TZL n.s., suchý, 11 % O <sub>2</sub>	[mg·m <sup>-3</sup> ]	501,6	463,6	391,0	<b>452,0</b>
střední hmotnostní tok – Es	[kg·h <sup>-1</sup> ]	1,5300	1,468	1,171	<b>1,390</b>

V režimu IV nebyly dávkovány žádné sorbenty a naměřené koncentrace reprezentují hodnoty surových spalin. Průměrná hmotnostní koncentrace HCl v časovém intervalu od 20:30 do 23:15 byla 458,4 mg·m<sup>-3</sup>, což je téměř dvojnásobek průměrných koncentrací naměřených v režimu II a III (tabulka 34). Z těchto výsledků je patrné, že navržená technologie má vliv na snižování koncentrace HCl ve spalinách.

**Tabulka 34:** Emisní koncentrace HCl, režim IV

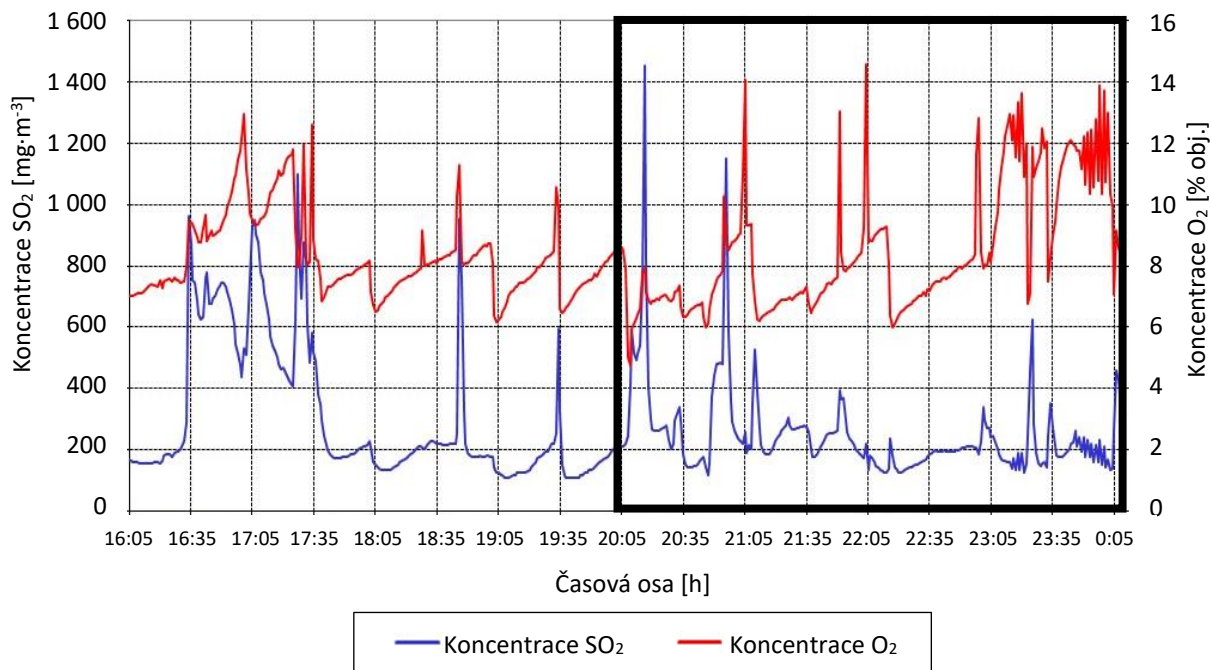
Doba odběru	V <sub>n</sub>	K <sub>s</sub>	K <sub>ss</sub>	O <sub>2</sub>	K (11 % O <sub>2</sub> )	E <sub>s</sub>
[h]	[m <sup>3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[%]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[kg·h <sup>-1</sup> ]
20:30-21:50	0,102	370	420,33	8,69	420,33	1,2907
21:50-23:15	0,1005	437	496,45	7,93	496,45	1,5244
<b>průměr</b>			<b>458,39</b>	<b>8,31</b>	<b>458,39</b>	<b>1,408</b>

Podobný efekt pozorujeme i u koncentrací PCDD/F. V průběhu měření 16:10-20:00, v režimu IV, bez dávkování sorbentů byla stanovená průměrná koncentrace PCDD/F na úrovni 0,878 ng·m<sup>-3</sup> (tabulka 35). Tedy hodnota dvojnásobně vyšší než v režimu II a dvanásobná oproti režimu III.

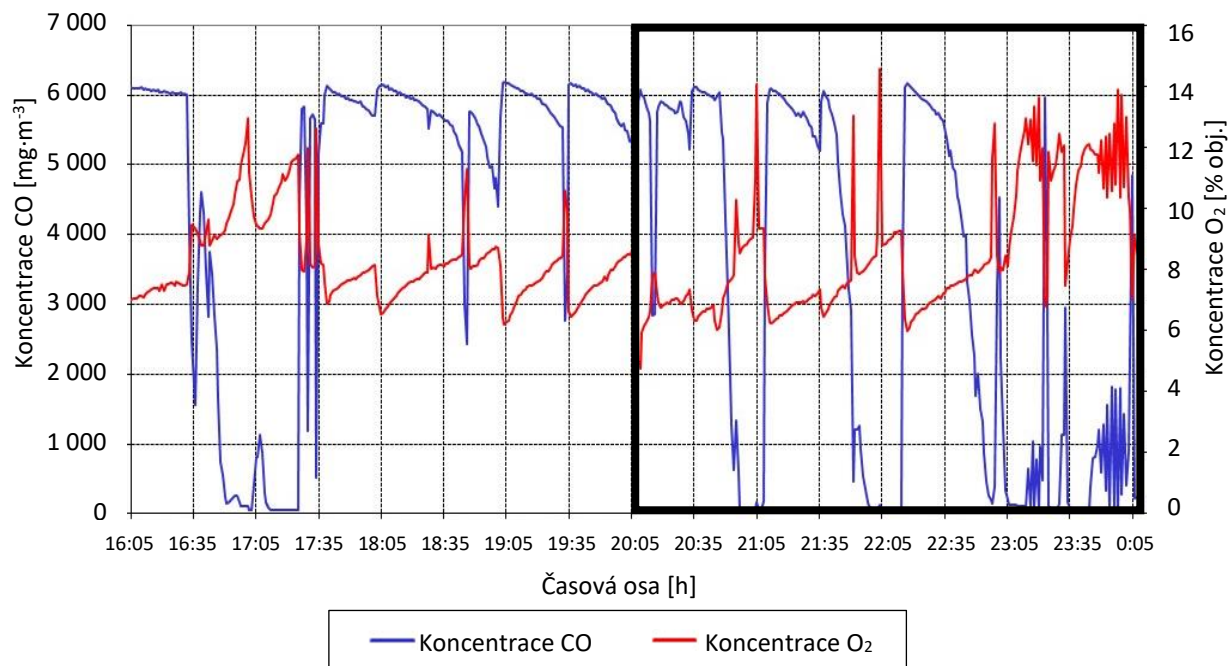
**Tabulka 35:** Emisní koncentrace PCDD/F, režim IV

čas měření 13:10 - 16:00	jednotka	průměr
TEQ – K (0 °C, 101.325 kPa, suchá, 11 % O <sub>2</sub> )	[ng·m <sup>-3</sup> ]	<b>0,878</b>

**Obrázek 37:** Graf průběhu koncentrace SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, režim IV



**Obrázek 38:** Graf průběhu koncentrace CO, O<sub>2</sub>, režim IV



V časovém úseku 20:00-23:00 byl spalovací proces relativně stabilní a vyrovnaný. Pouze během dávkování paliva docházelo k náhlým výkyvům O<sub>2</sub> a koncentrace CO (obrázek 38). Přestože byl spalovací proces relativně dobrý, byly naměřeny extrémní hodnoty SO<sub>2</sub>, které v maximech dosahovaly více než 1 400 mg·m<sup>-3</sup> (obrázek 37). Jinak se koncentrace pohybovala v rozmezí 200 – 400 mg·m<sup>-3</sup>, v průměru okolo 260 mg·m<sup>-3</sup>. Během poslední hodiny 23:00-24:00 docházelo ke kolísání spalovacího procesu. Nicméně koncentrace SO<sub>2</sub> zůstala, až na několik výkyvů, na podobné úrovni, průměrně 218 mg·m<sup>-3</sup>.

**Tabulka 36:** Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, režim IV

Čas měření		Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> – suchá vzdušina, 0 °C, 101,325 kPa/			Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> /		Průměrné objemové koncentrace (11 %) /K/	
		CO	SO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>
[h]	[h]	[ppm]	[ppm]	[obj %]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]
20:09	20:38	4 510	134	6,76	5 638	382,2	5 638	382,2
20:39	21:08	2 105	109	8,14	2 631	311,4	2 632	314,1
21:09	21:38	4 571	92	6,79	5 714	262,7	5 714	262,7
21:39	22:08	1 684	80	8,29	2 105	227,1	2 109	232,4
22:09	22:38	3 668	54	7,32	4 585	155,2	4 585	155,2
22:39	23:08	1 682	76	8,35	2 103	217,2	2 105	218,7
23:09	23:38	514	69	11,04	642	196,5	661	209,4
23:39	0:10	610	75	11,05	762	213,0	781	227,3
<b>20:10</b>	<b>0:10</b>	<b>2 403</b>	<b>86</b>	<b>8,49</b>	<b>3 004</b>	<b>245,4</b>	<b>3 010</b>	<b>250,1</b>
střední hodnota					3 922	248,9	3 926	252,3
minimum					642	155,2	661	155,2
maximum					5 959	577,2	5 959	587,4

### 5.1.5 Režim V

V režimu pět byl sledován zejména vliv obsahu chloru v palivu na následný vznik chlorovodíku, dioxinů a furanů ve spalinách. V tomto režimu byla kalcinační pec v provozu a bylo do ní dávkováno 15 kg Ca(OH)<sub>2</sub> za hodinu. Do komorové spalovací pece bylo místo standardního paliva v pravidelných intervalech dávkováno palivo obohacené o příměs látek obsahující velké množství sloučenin chloru. Měření probíhalo od 9:00 do 12:05 ve stejném rozsahu jako režim II a III. Výsledky měření jsou vedeny v tabulkách 37-41 a v grafech 39, 40.

Čas:	9:00-12:05
Rotace kalcinačního reaktoru:	5 ot. min. <sup>-1</sup>
Druh aditiva dávkovaného do reaktoru:	15 kg Ca(OH) <sub>2</sub> za hod.
Měření:	TZL, HCl, PCDD/F, SO <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO

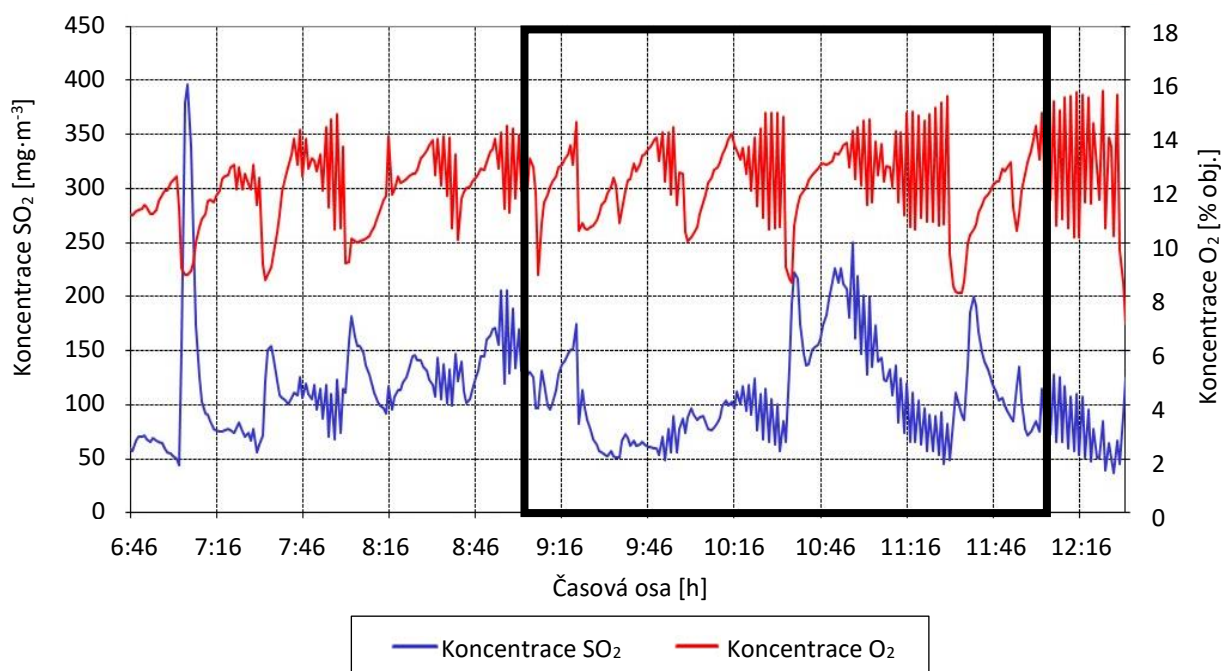
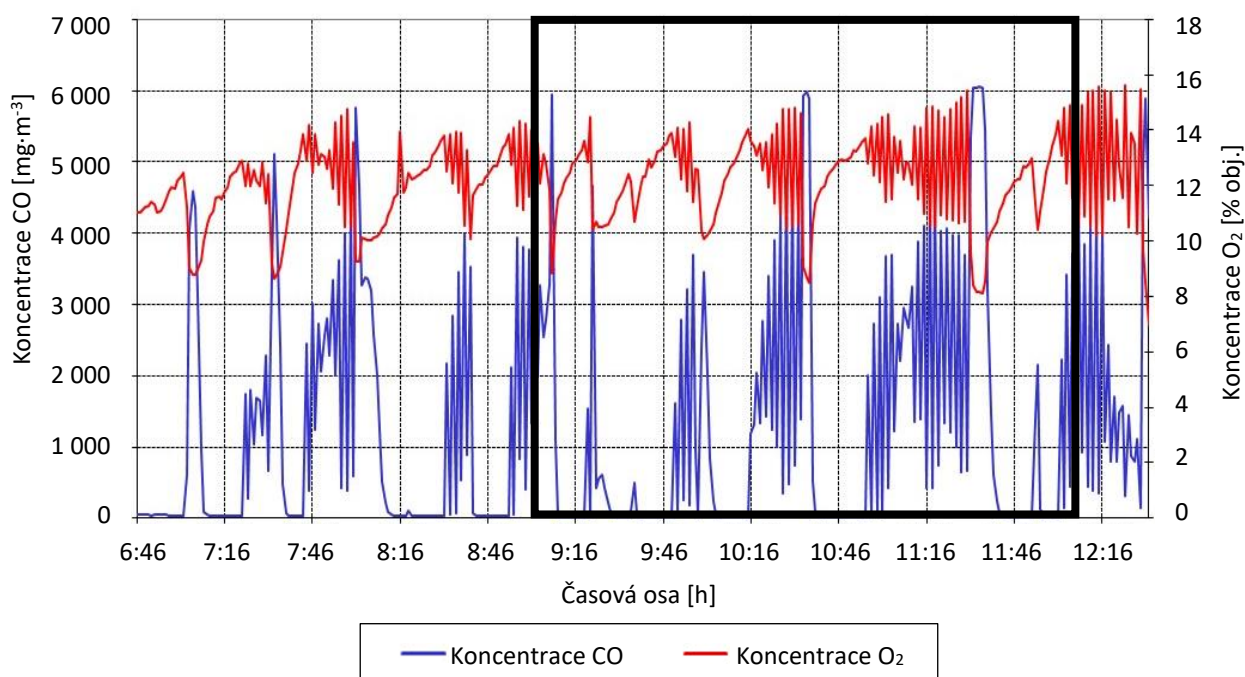
**Tabulka 37:** Fyzikální parametry vzdušiny, režim V

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
začátek měření	[h]	8:00	8:20	8:40	
konec měření	[h]	8:15	8:35	8:55	
teplota vzdušiny	[°C]	147,1	147,8	153,3	<b>149,4</b>
vlhkost vzdušiny	[%obj.]	12,0	11,5	12,6	<b>12,0</b>
obsah O <sub>2</sub>	[%obj.]	10,60	12,91	12,55	<b>12,02</b>
střední rychlost vzdušiny	[m·s <sup>-1</sup> ]	18,0	18,4	18,5	<b>18,3</b>
střední objemový tok vzdušiny	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	6 410	6 555	6 594	<b>6 520</b>
střední objemový tok vzdušiny za norm. stavu	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	3 895	3 974	3 944	<b>3 938</b>
střední objem. tok suché vzdušiny za n. s.	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	3 426	3 517	3 447	3 463
střední objem. tok vzdušiny za n. s. a 11 % O <sub>2</sub>	[m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	3 563	2 845	2 913	3 107



**Tabulka 38:** Emisní koncentrace TZL, režim V

parametr/měření č.:	jednotka	1	2	3	průměr
střední hmot. koncentrace TZL – provozní	[mg·m <sup>-3</sup> ]	262,4	287,3	258,7	<b>269,5</b>
střední hmot. koncentrace TZL normální stav	[mg·m <sup>-3</sup> ]	431,8	473,8	432,6	<b>446,1</b>
střední hmot. koncentrace TZL n.s., suchý, 11 % O <sub>2</sub>	[mg·m <sup>-3</sup> ]	490,9	661,9	585,7	579,5
střední hmotnostní tok – Es	[kg·h <sup>-1</sup> ]	1,6818	1,883	1,706	<b>1,757</b>

**Obrázek 39:** Graf průběhu koncentrace SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, režim V**Obrázek 40:** Graf průběhu koncentrace CO, O<sub>2</sub>, režim V



Spalovací proces byl stabilní. V průběhu sledovaného časového intervalu 9:00-12:00 obsah O<sub>2</sub> osciloval v rozmezí 10-16 %, průměrně 12,23 % (obrázek 40). Průměrná koncentrace CO byla 1 258 mg·m<sup>-3</sup>. Naměřené hodnoty SO<sub>2</sub> byly oproti přechozím měřením relativně nižší, pohybovaly se v rozmezí od 50 do 200 mg·m<sup>-3</sup>, v extrémech max. 250 mg·m<sup>-3</sup> (obrázek 39). V tomto případě bylo dávkováno 15 kg Ca(OH)<sub>2</sub> za hodinu. Jeví se, že Ca(OH)<sub>2</sub> v tomto množství dobře působil na stabilizaci SO<sub>2</sub> ve spalinách. Průměrná hodnota byla 110 mg·m<sup>-3</sup>.

**Tabulka 39:** Půlhodinové průměrné hmotnostní koncentrace SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>, režim V

Čas měření		Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> – suchá vzdušina, 0 °C, 101,325 kPa/			Průměrné objemové koncentrace /K <sub>ss</sub> /		Průměrné objemové koncentrace (11 % /K/	
[h]	[h]	CO [ppm]	SO <sub>2</sub> [ppm]	O <sub>2</sub> [obj %]	CO [mg·m <sup>-3</sup> ]	SO <sub>2</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	CO [mg·m <sup>-3</sup> ]	SO <sub>2</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]
9:00	9:15	1 321	37	12,08	1 651	105,6	1 847	121,6
9:16	9:45	248	25	12,01	311	72,6	324	83,7
9:46	10:15	554	23	12,48	693	66,4	743	78,9
10:16	10:45	1 460	36	12,22	1 825	102,2	1 973	119,6
10:46	11:15	1 038	46	13,00	1 298	130,4	1 491	166,6
11:16	11:45	1 959	33	11,48	2 449	93,4	2 532	104,9
11:46	12:15	816	26	12,82	1 019	75,4	1 102	95,1
<b>9:00</b>	<b>12:05</b>	<b>1 006</b>	<b>33</b>	<b>12,23</b>	<b>1 258</b>	<b>93,5</b>	<b>1 356</b>	<b>110,6</b>
střední hodnota					1 222	95,2	1 316	110,6
minimum					311	66,4	324	78,9
maximum					2 449	130,4	2 532	166,6

V režimu V bylo dávkováno palivo obohacené o chloridy. Výsledky měření koncentrace HCl skokově narostly na úroveň 867 mg·m<sup>-3</sup> (tabulka 40) a PCDD/F na úroveň 8,348 ng·m<sup>-3</sup> (tabulka 41).

**Tabulka 40:** Emisní koncentrace HCl, režim V

Doba odběru	V <sub>n</sub>	K <sub>s</sub>	K <sub>ss</sub>	O <sub>2</sub>	K (11 % O <sub>2</sub> )	E <sub>s</sub>
[h]	[m <sup>3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[%]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[kg·h <sup>-1</sup> ]
8:15-9:30	0,1019	735	835,71	12,36	967,26	2,8944
9:35-10:50	0,1015	581	660,61	12,39	767,26	2,2879
<b>průměr</b>			<b>748,16</b>	<b>12,38</b>	<b>867,26</b>	<b>2,591</b>

**Tabulka 41:** Emisní koncentrace PCDD/F, režim V

čas měření 13:10 - 16:00	jednotka	průměr
TEQ – K (0 °C, 101.325 kPa, suchá, 11 % O <sub>2</sub> )	[ng·m <sup>-3</sup> ]	<b>8,348</b>

## 5.2 Porovnání výsledků

V následující tabulce (42) je uveden souhrnný přehled průměrných výsledků, které byly naměřeny během jednotlivých testovacích režimů.

**Tabulka 42:** Souhrnný přehled výsledků

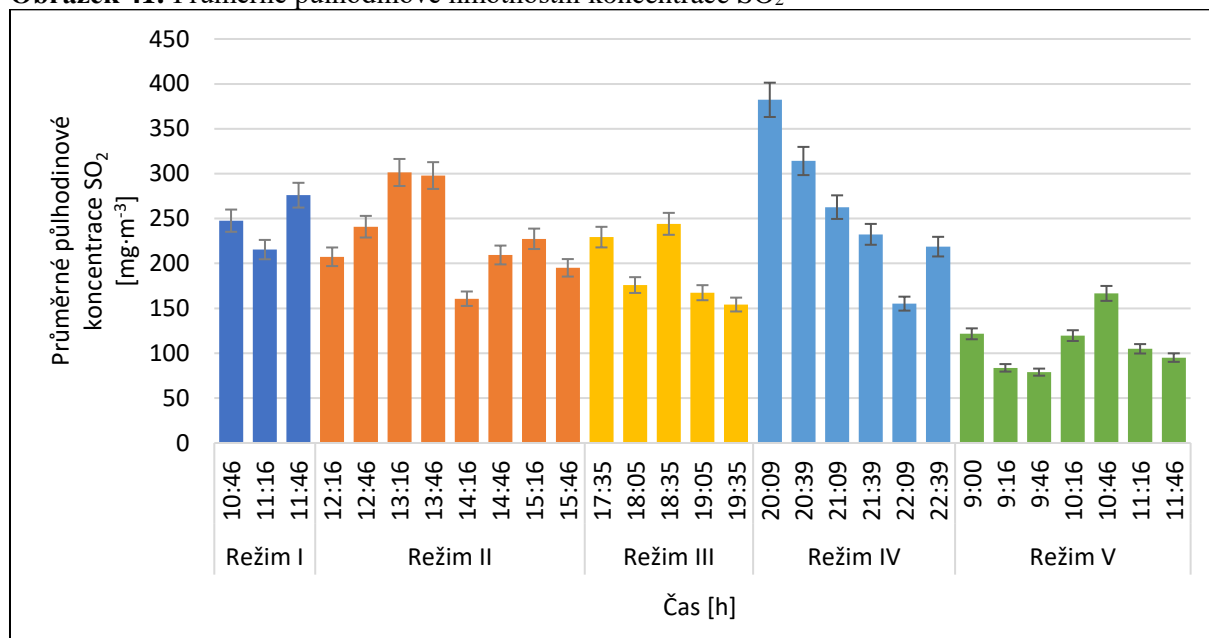
	<b>Objemový tok</b>	<b>Hmotnostní koncentrace</b>		<b>Hmotnostní tok</b>
	n.s., suché, $V_{spNss}$	n.s., suché, 11 % $O_2 - K$		$E_s$
	stř.	stř.	max.	
	$[m^3 \cdot h^{-1}]$	$[mg \cdot m^{-3}]$ nebo $[ng \cdot m^{-3}]$		$[kg \cdot h^{-1}]$ nebo $[mg \cdot h^{-1}]$
<b>Režim I</b>				
<b>TZL</b>	3 892	<b>555,6</b>	822,2	2,1043
<b>SO<sub>2</sub></b>	3 892	<b>245,4</b>	529,5	0,8754
<b>CO</b>	3 892	<b>2575</b>	3318	9,8636
<b>Režim II</b>				
<b>TZL</b>	3 629	<b>228,8</b>	339,6	0,8315
<b>SO<sub>2</sub></b>	3 629	<b>236,6</b>	301,3	0,8352
<b>CO</b>	3 629	<b>4732</b>	276,0	17,1314
<b>HCl</b>	3 629	<b>230,3</b>	264,2	0,8359
<b>PCDD/F (TEQ)</b>	3 629	<b>0,450</b>	x	0,00163
<b>Režim III</b>				
<b>TZL</b>	3 208	<b>556,7</b>	780,4	1,7832
<b>SO<sub>2</sub></b>	3 208	<b>313,6</b>	668,2	0,9983
<b>CO</b>	3 208	<b>4673</b>	5923	14,9844
<b>HCl</b>	3 208	<b>257,4</b>	280,9	0,8256
<b>PCDD/F (TEQ)</b>	3 208	<b>0,073</b>	x	0,00023
<b>Režim IV</b>				
<b>TZL</b>	3 071	<b>452,0</b>	501,6	1,3896
<b>SO<sub>2</sub></b>	3 071	<b>250,1</b>	382,2	0,7535
<b>CO</b>	3 071	<b>3010</b>	5714	9,2236
<b>HCl</b>	3 071	<b>458,4</b>	496,4	1,4076
<b>PCDD/F (TEQ)</b>	3 071	<b>0,878</b>	x	0,00270
<b>Režim V</b>				
<b>TZL</b>	3 463	<b>579,5</b>	661,9	1,7571
<b>SO<sub>2</sub></b>	3 463	<b>110,6</b>	166,6	0,3237
<b>CO</b>	3 463	<b>1356</b>	2532	4,3559
<b>HCl</b>	3 463	<b>867,3</b>	967,3	2,5911
<b>PCDD/F (TEQ)</b>	3 463	<b>8,348</b>	x	0,02535

### 5.2.1 Stanovení účinnosti zařízení na stabilizaci SO<sub>2</sub> ve spalinách

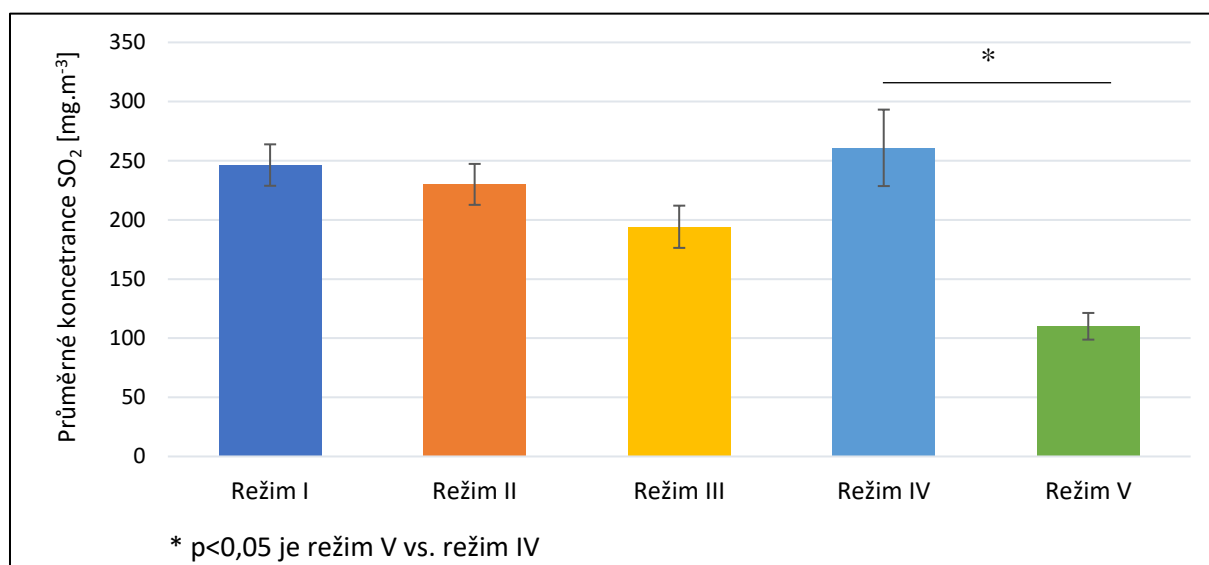
Pro statistické porovnání naměřených hodnot koncentrací SO<sub>2</sub> byly odstraněny ojedinělé okrajové a hodnoty a dále hodnoty, které byly zjevně ovlivněny průběhem spalovacího procesu, zasahovaly nebo se překrývaly s jiným režimem měření. Pro statistické porovnání nebyly také brány v úvahu hodnoty koncentrace, které byly naměřené mezi 16:05 a 17:35 (začátek režimu III), kdy vlivem technické závady nedocházelo k dávkování sorbentu do kalcinační pece. Naměřené hodnoty v tomto čase by lépe reprezentovali stav surových

spalin, tedy režim, kdy byla kalcinační jednotka vypnuta. Ve statistickém zhodnocení tyto hodnoty nejsou uvažovány. V grafu 41 jsou zobrazeny půlhodinové průměry za jednotlivé režimy určené pro statistické porovnání.

**Obrázek 41:** Průměrné půlhodinové hmotnostní koncentrace SO<sub>2</sub>



**Obrázek 42:** Statistické porovnání průměrných koncentrací SO<sub>2</sub>



Z porovnání koncentrací SO<sub>2</sub> (grafy 41 a 42) vyplývá, že nejvyšší průměrná koncentrace byla v režimu IV, kdy byla rafinační technologie vyřazena z provozu a byly měřeny koncentrace surových spalin. Průměrná koncentrace v tomto režimu byla 260,9 mg·m<sup>-3</sup>. Nižší průměrná hodnota koncentrace byla stanovena z naměřených hodnot pro režimy I: 246,3 mg·m<sup>-3</sup> a režim II: 230,0 mg·m<sup>-3</sup>, kdy bylo do kalcinační pece dávkováno 15 kg CaCO<sub>3</sub>. Došlo zde k relativnímu poklesu, ale sledovaný efekt nebyl statisticky významný. To mohlo

být způsobeno tím, že v kalcinační peci nedocházelo k ideálnímu rozkladu  $\text{CaCO}_3$  a neuvolňovalo se dostatečné množství  $\text{CaO}$ . Oproti tomu v režimu III a V, kdy bylo do systému dávkováno  $\text{Ca(OH)}_2$ , bylo dosaženo výraznějšího poklesu koncentrací  $\text{SO}_2$ . V režimu III byla výsledná průměrná hodnota koncentrace  $\text{SO}_2$ :  $194,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , což je o 25,6 % méně než hodnota  $\text{SO}_2$  surových spalin. Nicméně tento rozdíl nebyl statisticky významný.

V režimu V bylo do pece dávkováno obohacené o chlor, což na sledování koncentrace  $\text{SO}_2$  nemá vliv. V průběhu režimu V byla průměrná koncentrace  $\text{SO}_2$  stanovena na úrovni  $110,1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , což je o 57,8 % méně oproti průměrné koncentraci  $\text{SO}_2$  surových. Zjištěný rozdíl je statisticky významný. Zjištěné výsledky naznačují, že  $\text{Ca(OH)}_2$  má lepší účinnost stabilizace  $\text{SO}_2$  než  $\text{CaCO}_3$ , který se pravděpodobně za daných podmínek hůře rozkládá. Jednou příčin mohl být pokles teploty spalin při průchodu alternativním spalinovodem vedoucím do kalcinační pece a tepelný rozklad  $\text{CaCO}_3$  neprobíhal podle ideálních předpokladů.

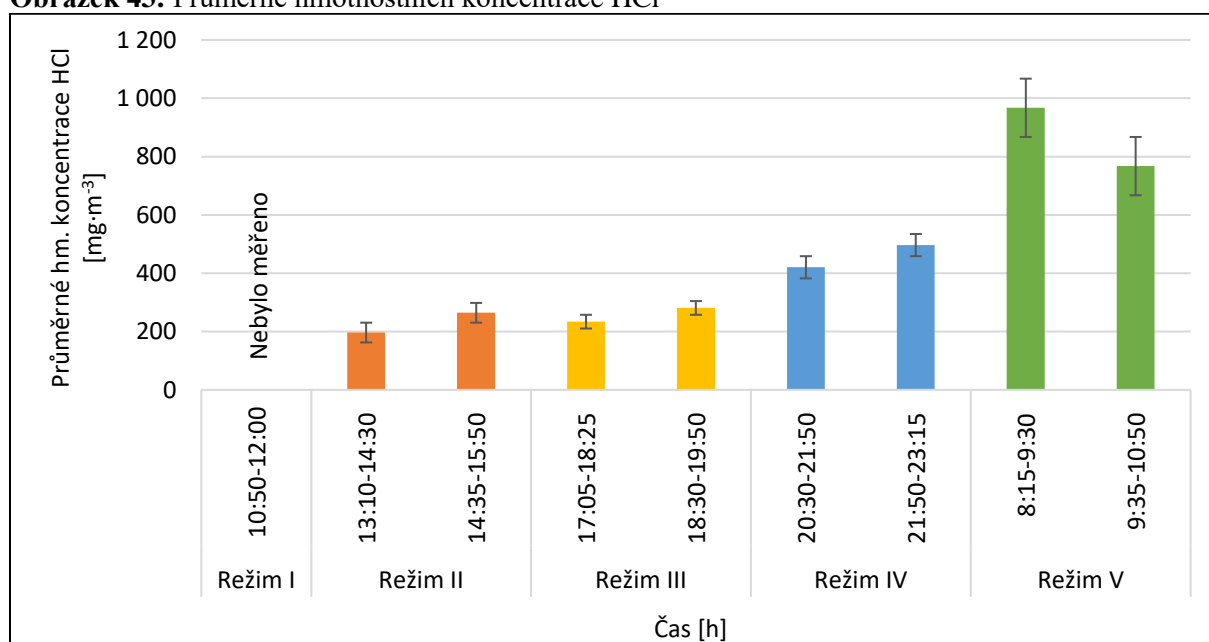
Mahuli ve své práci uvádí, že s  $\text{SO}_2$  nejlépe reaguje  $\text{CaO}$ , následně  $\text{Ca(OH)}_2$  a nejméně reaktivní z této skupiny je  $\text{CaCO}_3$  [84]. Přičemž zásadní vliv na kinetiku vlastní reakce má zejména teplota, při které reakce probíhá [85], [86]. Uvádí, že nejvyšší účinnost sorbentu na bázi vápníku při stabilizaci oxidů síry je dosahováno při teplotách nad  $800 - 1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$  [87], [88]. Této teploty bylo dosaženo v termoreaktoru a také teplota spalin na vstupu kalcinační pece pravděpodobně dosahovala  $850 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nicméně teplota spalin po průchodu kalcinační pecí prudce klesala. V místě měření se pohybovala teplota spalin okolo  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , což lze považovat za teplotu relativně nízkou pro vytvoření ideálních podmínek pro efektivní průběh dané chemické reakce.

Z výsledků měření emisních koncentrací nelze jednoznačně prokázat významný rafinační účinek navržené technologie na stabilizaci  $\text{SO}_2$  ve spalinách. Měření emisí  $\text{SO}_2$  bylo značně ovlivněno průběhem spalovacího procesu, přebytkem kyslíku ve spalovací peci a pravděpodobně nehomogenitou paliva. Současně bylo patrné, že proudění spalin v systému nebylo ideální. Napojením kalcinační pece do systému pomocí bypassu došlo k prodloužení spalinového potrubí, které bylo na mnoha místech ostře zahnuté. Tím se značně zvýšily výkonové nároky na instalovaný ventilátor, který byl v takovém případě poddimenzovaný. V důsledku toho, proudění spalin v systému nebylo ideální, což mělo také vliv na účinnost testované technologie stabilizovat kyselé složky plynu ve spalinách.

## 5.2.2 Stanovení účinnosti zařízení na stabilizaci HCl a PCDD/F ve spalinách

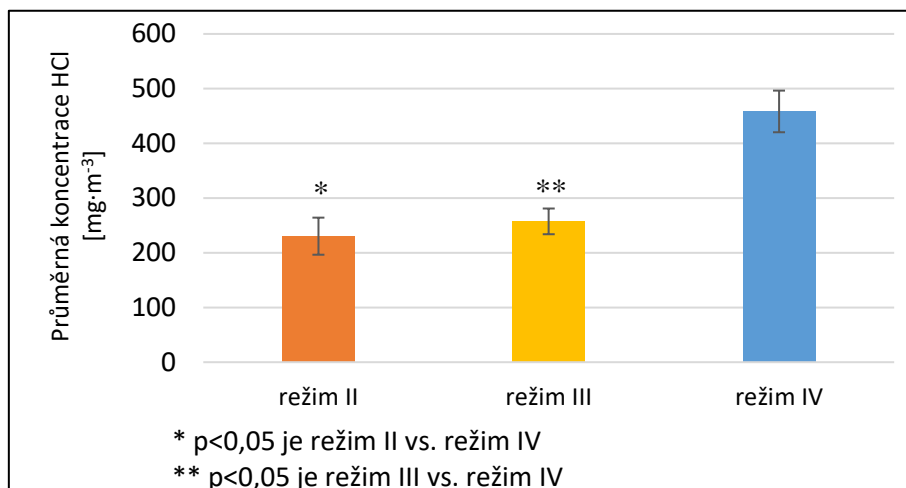
Na obrázku 43 jsou porovnány průměrné hmotnostní koncentrace naměřené v jednotlivých časových úsecích v průběhu jednotlivých sledovaných režimů. Z grafu je patrné, že nejvyšších koncentrací HCl bylo dosaženo během režimu V, kdy bylo dávkováno obohacené palivo. Průměrná hodnota dosáhla úrovně  $867,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  a naměřená hodnota PCDD/F byla  $8,348 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , což je řádově vyšší oproti hodnotě surových spalin. Režim V však nelze statisticky porovnávat s ostatními režimy, protože z hlediska sledování koncentrací HCl byly v systému jiné vstupní podmínky.

**Obrázek 43:** Průměrné hmotnostních koncentrace HCl



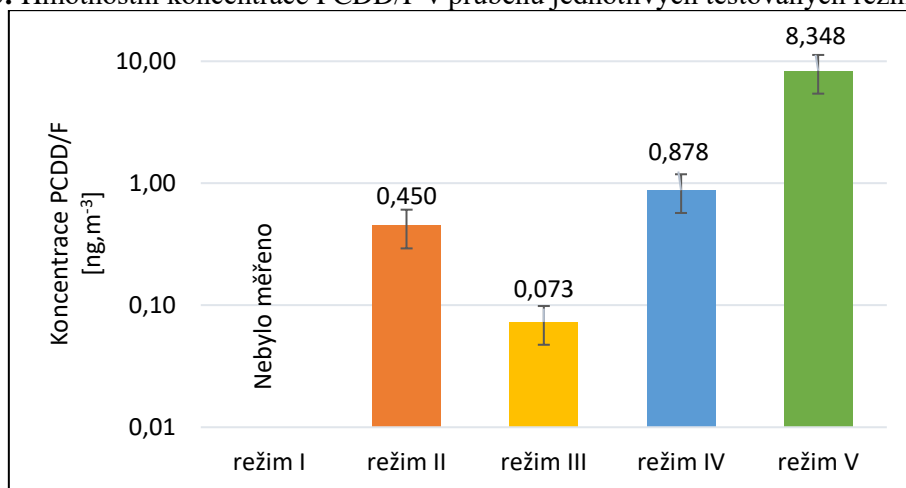
V režimu IV nebyly dávkovány žádné sorbenty a navržená technologie byla vypnuta. Průměrná koncentrace HCl v surových spalinách byla  $458,4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Oproti tomu v režimu II a III, kdy bylo dávkováno  $15 \text{ kg CaCO}_3$  za hodinu a  $10 \text{ kg Ca(OH)}_2$ , byly naměřené hodnoty výrazně nižší. Průměrná hodnota hmotnostní koncentrace HCl v režimu II byla  $230,3 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  a v režimu III byla  $257,4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Koncentrace HCl v režimu II byla o 49,8 % nižší oproti koncentraci surových spalin. Tento rozdíl je statisticky významný, z čehož vyplývá, že kalcinovaný  $\text{CaCO}_3$  dle navržené technologie má rafinační účinky na stabilizaci HCl ve spalinách. Průměrná koncentrace HCl v režimu III byla o 43,9 % nižší oproti hodnotám surových spalin. Rozdíl je statisticky významný. Porovnání je zobrazeno na obrázku 44.

**Obrázek 44:** Statistické porovnání průměrných koncentrací HCl



Podobné výsledky lze sledovat také v případě koncentrací PCDD/F (obrázek 45). V režimu IV byla naměřená koncentrace surových spalin 0,878 ng·m<sup>-3</sup>. V režimu II byla naměřena koncentrace 0,450 ng·m<sup>-3</sup> PCDD/F, což je přibližně dvakrát nižší hodnota. Je tedy patrné, že dávkování CaCO<sub>3</sub> do kalcinační pece a jeho následný tepelný rozklad působí pozitivně na stabilizaci PCDD/F ve spalinách. Výraznějšího poklesu bylo dosaženo v režimu III, kdy byl dávkován Ca(OH)<sub>2</sub>. Naměřená koncentrace 0,073 ng·m<sup>-3</sup> byla řádově nižší než v hodnota surových spalin.

**Obrázek 45:** Hmotnostní koncentrace PCDD/F v průběhu jednotlivých testovaných režimů



Problematice stabilizace chlorovodíku pomocí vápence a oxidu vápenatého se ve svých experimentálních výzkumech zabývali Gullet [89], Li [90], Mura [91] a Wang [93], kteří shodně uváděli, že vápenec a CaO velice dobře adsorbuje HCl při nižších teplotách. V jejich případě se jednalo o reakce při teplotách nižších než 600 °C. Studie Partanena a Mury shodně ukazují, že reakční a konverzní stupeň je značně ovlivněn vlastnostmi a charakteristikou vlastního sorbentu. Vyšší reaktivity a vyšší konverzního stupně bylo dosaženo u menších částic sorbentu a částic s vyšší porozitou a vyšším měrným povrchem [30], [92]. Partanen dále

sledoval chování čtyř různých druhů vápence při teplotách v rozmezí 400 – 600 °C a uvádí, že produkty kalcinace při nízkých teplotách blokuje póry sorbentu, při vyšších teplotách vzniká roztavený  $\text{CaCO}_3$  a vzniká  $\text{CaCl}_2$  [30]. Daoudi and Walters použili termogravimetrii, aby studovali reakce mezi  $\text{HCl}$  a  $\text{CaO}$  při teplotách v rozmezí 310 – 670 °C [29]. Zjistili, že konverze  $\text{CaO}$  je nejvyšší při teplotách okolo 600 °C. Tento fenomén je pravděpodobně způsoben vysokoteplotním slinováním [29]. Podobné výsledky publikoval Weinell, který se zabýval na reakci  $\text{HCl}$  s vápnem a vápencem při teplotách do 1 000 °C a zjistil, že vazebná kapacita je nejvyšší při teplotách 500 – 600 °C [94]. Tyto výsledky naznačují, že relativně malé adsorpce je možné při teplotách 700 – 900 °C. Studie sledující reakční kinetiku mezi  $\text{HCl}$  a  $\text{CaO}$  ukazují, že při reakci prvního řádu se hodnota aktivační energie pohybuje v rozmezí  $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [29] až  $45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [91].

Naměřené a vyhodnocené výsledky jsou velice podobné výsledkům, které byly dříve opublikovány jinými autory. Výsledky měření shodně prokazují schopnost  $\text{CaO}$  reagovat a stabilizovat chlorovodík ve spalinách. Nelze přesně určit při jaké teplotě probíhaly tyto reakce nejintenzivněji. S jistotou lze konstatovat, že teplota spalin v kalcinačním reaktoru se na vstupu pohybovala v rozmezí 850 až 950 °C a místě měření koncentrací spalin ve spalinovodu se teplota pohybovala okolo 150 °C. Z technických důvodů nebylo možné měřit blíže reaktoru, proto nelze s přesností určit, při jakých teplotách probíhala reakce  $\text{CaO}$  s  $\text{HCl}$  nejintenzivněji, což ovšem nebylo cílem této práce. S odkazem na uvedenou literaturu lze předpokládat, že při ochlazování spalin z horní teploty v reaktoru až na teplotu naměřenou ve spalinovodu docházelo k reakcím mezi  $\text{CaO}$  a  $\text{HCl}$ . Naměřené výsledky prokazují, že navržený chemický proces, tedy navržená technologie má rafinační účinky na stabilizaci chlorovodík ve spalinách.

### 5.3 Vliv chlornanu na tvorbu PCDD/F ve spalinách

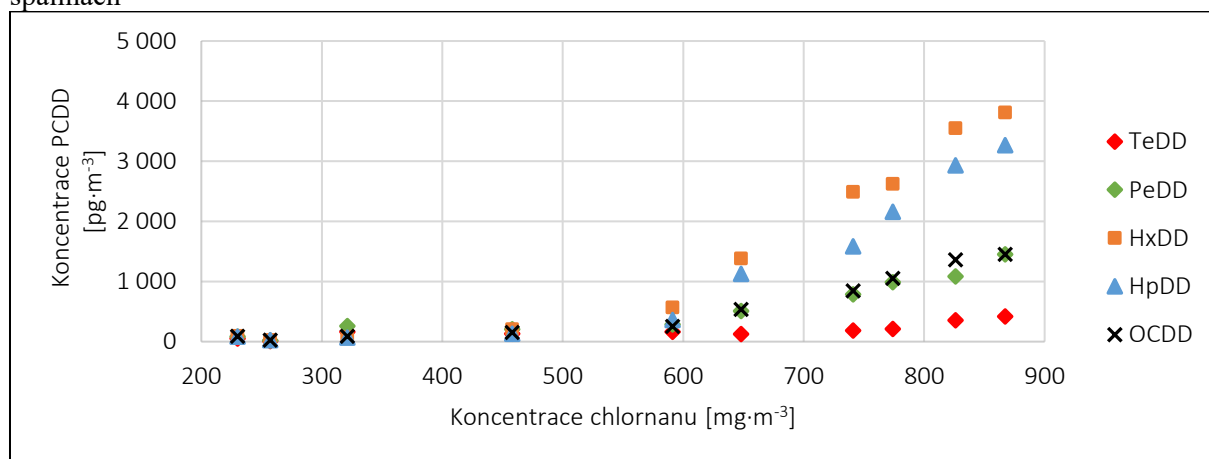
Z měření vyplývá, že koncentrace polychlorovaných dioxinů exponenciálně roste s obsahem chloridů ve spalinách. To shodně potvrzuje také Hatanaka ve své publikaci [95]. Tento nárůst se zásadně liší podle druhu kongeneru. Je zřejmé, že koncentrace polychlorovaných dibenzofuranů je téměř o řád vyšší než koncentrace polychlorovaných dibenzodioxinů. Také Littarlu ve své práci uvádí, že koncentrace furanů je násobně vyšší než koncentrace dioxinů ve spalinách, které vznikly *de novo* syntézou při teplotách 150 – 200 °C [96].

Bylo zjištěno, že při koncentraci chloru  $458 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  se tvorba TeDD, PeDD, HxDD, HpDD a OCDD významně nemění (obrázek 46). Koncentrace těchto kongenerů je na stejné hladině, a to  $150 - 200 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Avšak koncentrace TeDD, PeDD, HxDD, HpDD a OCDD při koncentraci chlornanu  $867 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  se výrazně liší. Nejvíce zastoupený je HxDD a HpDD

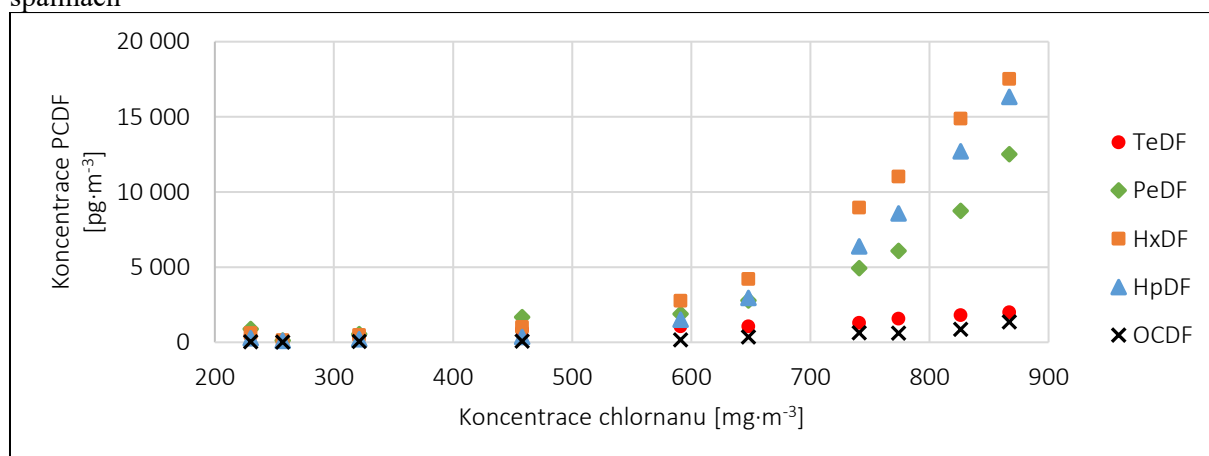
s koncentrací  $3\,811\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $3\,266\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

Oproti tomu tvorba polychlorovaných dibenzofuranů probíhá odlišně. Při koncentraci chloridů  $458\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  se TeDF, PeDF, HxDF tvoří výrazněji než HpDF a OCDF. Nejvyšší koncentrace  $1\,677\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  byla naměřena u kongeneru PeDF (obrázek 48). S rostoucí koncentrací chloridů v kouřových plynech vznikají však zejména kongenery s 5, 6 a 7 atomy. Nejvíce byl zastoupen HxDF a HpDF s koncentrací  $17\,522\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $16\,334\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  při koncentraci  $867\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  chloridů ve spalinách. Na druhou stranu koncentrace TeDF a OCDF nerostou tak výrazně jako koncentrace PeDF, HxDF a HpDF. Při koncentraci  $867\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  chloridů ve spalinách byla zjištěna nejvyšší koncentrace TeDF  $1\,966\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$  a OCDF  $1\,361\text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Velmi podobné výsledky byly publikovány pro spalování průmyslových odpadů a pro spalování komunálních odpadů [97].

**Obrázek 46:** Závislost koncentrace jednotlivých kongenerů PCDD na koncentraci chloridů ve spalinách



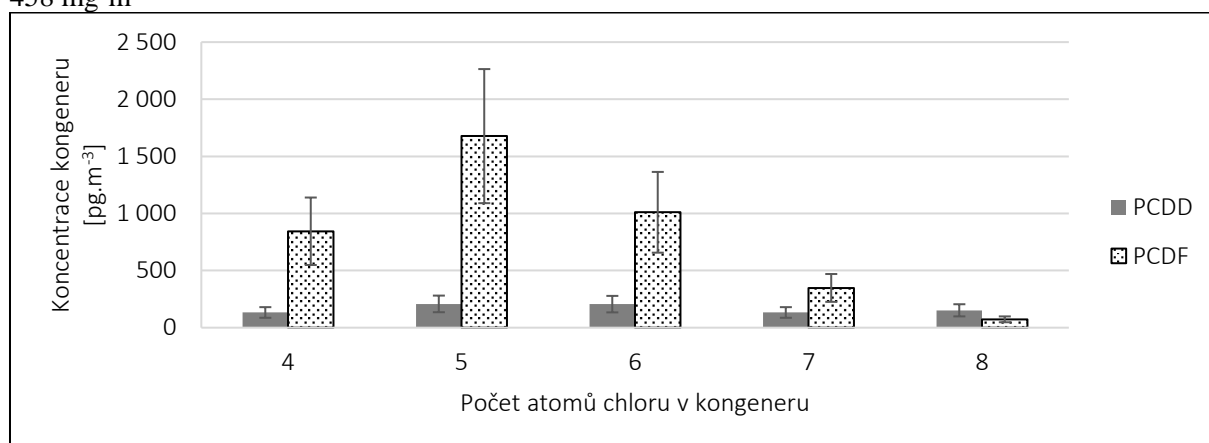
**Obrázek 47:** Závislost koncentrace jednotlivých kongenerů PCDF na koncentraci chloridů ve spalinách



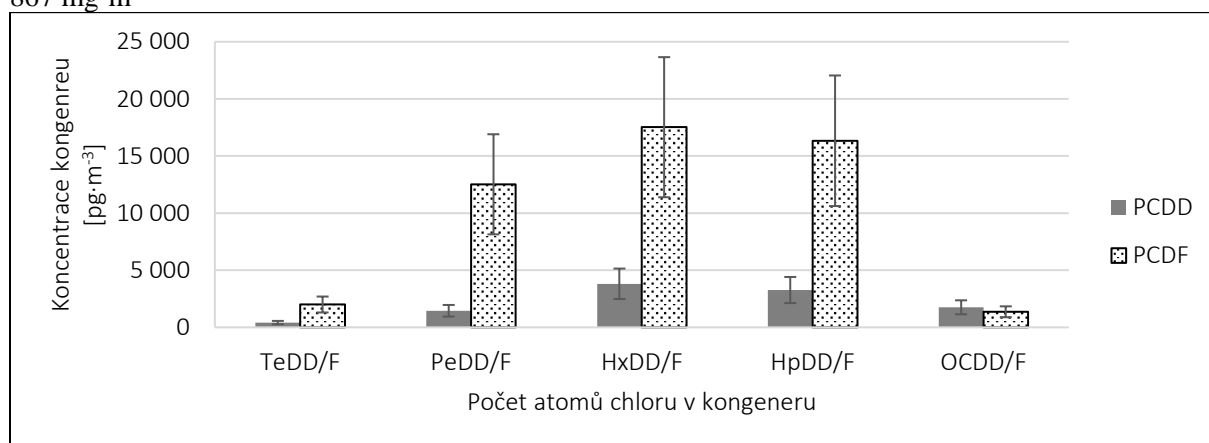
K zřetelnému nárůstu koncentrace jednotlivých kongenerů dochází při koncentraci přibližně  $600\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  chloridů ve spalinách. Oproti ostatním kongenerům, je výrazný růst koncentrace sledován zejména u PeDF, HxDF, HpDF.



**Obrázek 48:** Rozdělení jednotlivých kongenerů PCDD/F ve spalinách při koncentraci chloridů  $458 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$



**Obrázek 49:** Rozdělení jednotlivých kongenerů PCDD/F ve spalinách při koncentraci chloridů  $867 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$



## 5.4 Vliv oxidu vápenatého na snížení koncentrace PCDD/F ve spalinách

Byl sledován vliv dávkování uhličitanu vápenatého na koncentraci PCDD/F v kouřových plynech. Drcený vápenec byl dávkován do kalcinační pece v množství 15 kg za hodinu. Koncentrace chlorovodíku poklesla z  $458 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  na  $230 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Redukce jednotlivých kongenerů PCDD/F jsou uvedeny v tabulce 43 a 44.

Jednotlivé kongenery PCDD/F reagují na přítomnost CaO ve spalinách různě. Nejvyššího poklesu bylo dosaženo u TeDD, a to 61,7 %. S rostoucí počtem atomů chloru se efekt jejich eliminace snižuje. Průměrný pokles koncentrací všech kongenerů PCDD je 51,6 %.

**Tabulka 43:** Vliv dávkování vápence na eliminaci PCDD

PCDD	HCl	TeDD	PeDD	HxDD	HpDD	OCDD	$\Sigma$ PCDD
I-TEF	[ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
Počáteční koncentrace	458	133	208	206	133	152	832
Koncentrace při dávkování 5 kg $\text{CaCO}_3$ za hod.	230	51	86	94	85	87	403
Pokles koncentrace		61,7 %	58,7 %	54,4 %	36,1 %	42,8 %	51,6 %

Podobný účinek byl pozorován i v souvislosti s jednotlivými kongenery PCDF. Největšího poklesu koncentrace bylo dosaženo u TeDF, 51,9 %. Průměrný pokles koncentrací všech kongenerů PCDF je 44,4 % a 45,7 % pro PCDD a PCDF dohromady. Výsledek ukazuje, že oxid vápenatý snižuje koncentraci HCl ve spalinách a zároveň pozitivně působí na snižování koncentrace PCDD/F.

**Tabulka 44:** Vliv dávkování vápence na eliminaci PCDF

PCDF	HCl	TeDF	PeDF	HxDF	HpDF	OCDF	Σ PCDF
I-TEF	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[pg·m <sup>-3</sup> ]	[pg·m <sup>-3</sup> ]	[pg·m <sup>-3</sup> ]	[pg·m <sup>-3</sup> ]	[pg·m <sup>-3</sup> ]	[pg·m <sup>-3</sup> ]
Počáteční koncentrace	458	844	1,677	1,010	348	73	3,952
Koncentrace při dávkování 5 kg CaCO <sub>3</sub> za hod.	230	406	883	612	263	33	2,197
Pokles koncentrace		51,9 %	47,3 %	39,4 %	24,4 %	54,8 %	44,4 %

Gunes obdobně publikoval, že 80% účinnost eliminace byla zjištěna u kongeneru TeDF, zatímco 100% účinnost byla naměřena pro TeDD, PeDD a PeDF. Účinky redukce ostatních kongenerů se pohybovaly v rozmezí od 97 do 99 % [60]. Nižší chlorované kongenery mají vyšší tlaky par, tedy mají tendenci přecházet do plynné fáze, a proto mají vyšší možnost adsorpce na aktivním uhlí [58]. Na druhé straně vyšší chlórové kongenery mají tendenci být přítomny ve formě částic kvůli jejich nižším tlakům par [60].

## 5.5 Přídavek aktivního uhlí pro intenzifikaci technologie

Dodržení emisních limitů PCDD/F není možné pouze přidávkem sorbentů vhodných pro eliminaci kyselých plynů jako jsou oxidy síry a halogenvodíků. U malých a středních zdrojů znečištění se v praxi pro potlačení exhalací persistentních látek používá adsorpce na aktivním uhlí [98]. Vzhledem k tomu, že spaliny obsahují kyslík, je třeba dávkovat aktivní uhlí do proudu spalin při bezpečné teplotě. Jiným důvodem je teplota, kdy adsorpce na povrchu je možná v přijatelném množství.

**Tabulka 45:** Fyzikální a mechanické vlastnosti vybraných sorbentů [70]

Typ sorbentu		Norit	Chezacarb
Měrný povrch	m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	1 000	900 – 1 100
Obsah popele	%	12,6	1,5 (max.)
Obsah vody	%	0,32	1,0 (max.)
Hodnota pH		11,8	6,5 – 9,0
Sypná hmotnost	g·l <sup>-1</sup>	430	60
Specifický objem (sypný)	cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	2,32	16,6

Aktivní uhlí se dávkovalo do proudu spalin, za chladičem, při teplotě 120 °C. Aktivní uhlí je odebíráno dvojitým šnekem ze zásobníku do kolíkového mlýna, kde se při vysokých otáčkách mele na jemné částice menší než 5 μm. Částice jsou pak pneumaticky vzduchem transportovány a tryskou rozptylovány do proudu spalin. Při vysoké turbulenci (Re ≥ 105)

procházejí spaliny labyrintem 2 do tkaninového filtru kde se tuhé částice popelovin spolu se sorbentem eliminují. Byly testovány dva druhy aktivního uhlí, Norit a Chezacarb.

je aktivní uhlí, které je již výrobcem upravováno speciálně pro čištění spalin ve fluidní technologii. Je dodáván jako mleté aktivní uhlí s velikostí částic menší jak 0,05 mm o sypné hmotnosti cca 420 g·l<sup>-1</sup>. Před jeho dávkováním není třeba upravovat velikost částic pro sorpční proces.

Sorbent Chezacarb je výrobcem dodáván ve formě granulátu o velikosti cca 1 mm a sypné hmotnosti cca 120 g·l<sup>-1</sup>. Granulát, dodávaný výrobcem, je připravován volnou aglomerací (peletizací) základních uhlíkatých částic o velikosti cca 10 nm. Před jeho dávkováním je nicméně nutné granulát rozemlít na částice menší než 0,05 mm [99].

Hodnota PCDD/F dosahovala 3,187 ng·m<sup>-3</sup> v případě, kdy do systému nebyly dávkovány žádné uhlíkaté sorbenty (tabulka 46).

**Tabulka 46:** Referenční hodnoty, bez dávkování sorbentu

	koncentrace analytu					průtok spalin [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]
	SO <sub>2</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	HCl [mg·m <sup>-3</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	O <sub>2</sub> [% obj.]	PCDD/F [ng·m <sup>-3</sup> ]	
průměr	202,2	296	213	8,95	<b>3,187</b>	3 820
nejistota	± 6,31	± 3,4	± 11,7	± 1,26	± 35 % rel	

Následně byly testovány oba druhy uhlíkatých sorbentů. Postupně byly dávkovány do systému. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 47 – 50.

**Tabulka 47:** Přídavek 280 g·hod<sup>-1</sup> aktivního uhlí Chezacarb

	koncentrace analytu					průtok spalin [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]
	SO <sub>2</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	HCl [mg·m <sup>-3</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	O <sub>2</sub> [% obj.]	PCDD/F [ng·m <sup>-3</sup> ]	
průměr	201,2	304	190	8,45	<b>0,487</b>	3 710
nejistota	± 6,22	± 3,1	± 11,4	± 1,25	± 35 % rel	

**Tabulka 48:** Přídavek 290 g·hod<sup>-1</sup> aktivního uhlí Norit

	koncentrace analytu					průtok spalin [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]
	SO <sub>2</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	HCl [mg·m <sup>-3</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	O <sub>2</sub> [% obj.]	PCDD/F [ng·m <sup>-3</sup> ]	
průměr	196,2	331	196	8,65	<b>0,522</b>	3 890
nejistota	± 6,22	± 3,1	± 11,8	± 1,23	± 35 % rel	

Při dávkování aktivního uhlí do spalin bylo dosaženo významného snížení koncentrace PCDD/F ve spalinách. V případě dávkování 280 g·hod<sup>-1</sup> aktivního uhlí typu Chezacarb poklesla koncentrace PCDD/F na 0,487 ng·m<sup>-3</sup> (tabulka 47) z původních 3,187 ng·m<sup>-3</sup>. V případě dávkování 290 g·hod<sup>-1</sup> aktivního uhlí typu Norit poklesla koncentrace PCDD/F na 0,522 ng·m<sup>-3</sup> (tabulka 48). Nicméně taková koncentrace PCDD/F stále překračuje přípustnou hodnotu, proto bylo dávkované množství zvýšeno pro oba typy aktivního uhlí.

**Tabulka 49:** Přídavek 390 g·hod<sup>-1</sup> aktivního uhlí Chezacarb

	koncentrace analytu					průtok spalin
	SO <sub>2</sub>	HCl	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	PCDD/F	
rozměr	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[% obj.]	[ng·m <sup>-3</sup> ]	[m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]
průměr	179	303,1	171	9,2	<b>0,079</b>	4 100
nejistota	± 6,2	± 3,3	± 12,8	± 1,5	± 35 % rel	

**Tabulka 50:** Přídavek 400 g·hod<sup>-1</sup> aktivního uhlí Norit

	koncentrace analytu					průtok spalin
	SO <sub>2</sub>	HCl	NO <sub>x</sub>	O <sub>2</sub>	PCDD/F	
rozměr	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[mg·m <sup>-3</sup> ]	[% obj.]	[ng·m <sup>-3</sup> ]	[m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]
průměr	186,7	313	201	8,57	<b>0,081</b>	4 020
nejistota	± 6,31	± 3,3	± 11,1	± 1,20	± 35 % rel	

V případě přídavku 390 g·hod<sup>-1</sup> aktivního uhlí typu Chezacarb koncentrace PCDD/F ve spalinách klesla na 0,079 ng·m<sup>-3</sup>. Podobného výsledku bylo dosaženo v případě dávkování aktivního uhlí typu Norit. Koncentrace PCDD/F ve spalinách klesla na 0,081 ng·m<sup>-3</sup>. V obou těchto případech je splněn emisní limit, který stanovuje, že koncentrace PCDD/F nesmí přesáhnout 0,1 ng·m<sup>-3</sup>.

Při porovnání výsledků koncentrací je zřejmé, že aktivní uhlí je účinným sorbentem pro snížení persistentních látek. Karademir ve své práci uvádí obecně, že účinnost aktivního uhlí eliminovat PCDD/F ve spalinách je 84 % [100].

Oba použité vzorky Chezacarb i Norit vykazovaly velice podobnou účinnost stabilizace PCDD/F ve spalinách. Do proudu spalin je potřeba dávkovat cca 0,1 g aktivního uhlí na 1 m<sup>3</sup> spalin s původní koncentrací PCDD/F 3 – 4 ng·m<sup>-3</sup>, aby bylo dosaženo splnění emisního limitu pro persistentní látky.

## 5.6 Souhrn technologických výsledků

Z provedených experimentů lze stanovit rozmezí spotřeby vápenného hydrátu pro běžné podmínky provozu spalovny biologického a klinického odpadu. Pokud bude koncentrace SO<sub>2</sub> ve spalinách na úrovni do 250 mg·m<sup>-3</sup> a koncentrace HCl do 500 mg·m<sup>-3</sup> je při obvyklém přebytku potřeba 1 až 1,5 g vápence na m<sup>3</sup> spalin. Kromě toho je třeba pro dosažení emisního limitu PCDD/F dávkovat 0,08 až 0,1 g aktivního uhlí na m<sup>3</sup> spalin. Toto je předpokládaná spotřeba sorbentů pro obvyklý režim spalování nemocničního odpadu. Dále je třeba kalkulovat, že na 1 m<sup>3</sup> spalin vznikne 1,5 až 2 g odloučeného popílku na rukávovém filtru.

## 5.7 Ekonomická provozní nákladovost

Tato kapitola porovnává reálné provozní náklady stávající technologie čištění spalin ve spalovně klinického odpadu tak, jak je popsána v kapitole 4.7, a předpokládané provozní náklady nově navržené rafinační technologie využívající kalcinovaný vápenec jako primární rafinační činidlo. Hlavní ekonomický přínos spočívá v nahrazení hydrogenuhličitanu sodného a hydroxidu vápenatého drceným vápencem.

Při experimentálním měření v poloprovozu spalovny byly naměřeny emisní hodnoty při absenci všech čistících technologií (režim IV), které jsou uvedeny v tabulce 51. Tyto hodnoty jsou vstupními daty pro ekonomické zhodnocení navrhované technologie čištění spalin.

**Tabulka 51:** Naměřené hodnoty při reálném provozu spalovny při absenci všech čistících technologií

Množství spalin	3 071	$\text{m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$
SO <sub>2</sub>	250,1	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
HCl	458,4	$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$
PCDD/F	0,878	$\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
Popílek	1,6	$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$

Základní vstupní hodnotou pro výpočet nákladovosti je množství spalin při provozu spalovny. Průměrná naměřená hodnota byla  $3\,071 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . Pro výpočtový model je uvažována hodnota  $3\,500 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ .

Ceny jednotlivých sorbentů jsou uvedeny v Kč za kg tabulce 52. Je patrné, že pořizovací cena běžných sorbentů (hydrogen uhličitan sodný a hydroxid vápenatý) jsou řádově vyšší než cena jemně mletého surového vápence. Nejnižší zjištěná cena 1 tuny surového vápence se zrnitostí do 4 mm je 90 Kč ve vápence Vitošov [101]. Vápenka Varín nabízí 1 tunu vápence okolo 130 Kč [102]. Pro výpočtový model provozní nákladovosti je použita pořizovací cena 0,1 až 1,2 Kč za tunu drceného vápence a je sledován ekonomický dopad na nákladovost technologie.

**Tabulka 52:** Ceny surovin

NaHCO <sub>3</sub> [103]	12,5 Kč·kg <sup>-1</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> [104]	9,0 Kč·kg <sup>-1</sup>
Aktivní uhlí Chezacarb [105]	105,0 Kč·kg <sup>-1</sup>
Aktivní uhlí Norit [106]	105,0 Kč·kg <sup>-1</sup>
Surový jemně mletý vápenec [101]	0,1 – 1,2 Kč·kg <sup>-1</sup>

Odpad vznikající při čištění spalin se řadí mezi nebezpečný a poplatek za uložení na skládku se pohybuje okolo  $7\,500 \text{ Kč} \cdot \text{t}^{-1}$ . Také popílek vznikající při rafinaci spalin zachycený na mechanickém filtru je považován a nebezpečný odpad. Lze ho ale s výhodou odevzdat na příslušných skládkách ke stabilizaci, kde se poplatek za stabilizaci pohybuje v rozmezí 1000 – 2000 Kč·t<sup>-1</sup>. To je rovněž zohledněno výpočtovém modelu nákladovosti technologie.

Pro výpočet je uvažováno 250 provozních dnů v roce, tedy 6 000 provozních hodin.

K tomu jsou vztažené spotřeby jednotlivých surovin na typové spalovně (tabulka 53) a vyčísleny roční provozní náklady na stabilizaci spalin stávající technologie. Za takových podmínek je roční provozní náklad vyčíslen na 473 tisíc Kč.

**Tabulka 53:** Spotřeby surovin a roční nákladovost na typové spalovně

Kapacita spalovny	rok	Roční náklady (tis. Kč)
Množství spalin	21 mil. m <sup>3</sup>	-
Popílek	22 800 kg	34
Spotřeba Na(HCO) <sub>3</sub>	9 000 kg	113
Spotřeba Ca(OH) <sub>2</sub>	13 800 kg	124
Spotřeba ak. uhlí – NORIT	1 920 kg	202
<b>Celkem náklady</b>		<b>473</b>

Pro výpočet nákladovosti navržené technologie je třeba vycházet z předpokládané spotřeby drceného vápence, která má největší vliv na celkovou ekonomickou bilanci. Při navrhování kalcinačního reaktoru byla vypočtena teoretická spotřeba drceného vápence pro obsah kyselých složek plynu 0,1 % hm., 0,2 % hm. a 0,3 % hm. ve spalinách. Teoretická spotřeba drceného vápence je 2,5 až 8 g na 1 m<sup>3</sup> spalin v závislosti na obsahu kyselých složek plynu ve spalinách. Při provozních zkouškách bylo dávkováno 15 kg·hod<sup>-1</sup> vápence, což odpovídá 4,29 g·m<sup>-3</sup> při produkci 3 500 m<sup>3</sup>·hod<sup>-1</sup> spalin. V tabulce 54 je uvedena teoretická spotřeba surového vápence.

**Tabulka 54:** Teoretická spotřeba drceného vápence

Hm. podíl kyselých plynů	Spaliny [kg·hod <sup>-1</sup> ]	Spaliny [m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup> ]	Spotřeba vápence [kg·hod <sup>-1</sup> ]	Spotřeba vápence [g·m <sup>-3</sup> ]
0,1 hm. %	623,6	486,13	1,268	2,61
0,2 hm. %	624,0	486,30	2,538	5,23
0,3 hm. %	624,5	486,47	3,811	7,84

Bylo stanoveno, že na eliminaci PCDD/F ve spalinách na požadovanou emisních úroveň je zapotřebí dávkovat 0,1 g aktivního uhlí na 1 m<sup>3</sup> spalin. Vstupní hodnoty pro výpočtový model nákladovosti navrhované technologie jsou uvedeny v tabulce 55.

**Tabulka 55:** Teoretické vstupy v rámci nové technologie

Drcený vápenec	2,5 – 8	g·m <sup>-3</sup>
Aktivní uhlík	0,1	g·m <sup>-3</sup>

Na základě znalosti spotřeby surového vápence a aktivního uhlí na jednotkové množství spalin byla stanovena teoretická spotřeba obou surovin pro nově navrhovanou technologii, která je uvedena v tabulce 56. Spotřeba dávkovaného vápence se liší podle koncentrace kyselých složek plynu ve spalinách, jak bylo dříve uvedeno. Podle toho se také mění množství vznikajícího popílku zachycovaném na rukávcovém filtru.

**Tabulka 56:** Množství vzniklého popílku a použitých surovin při normálním provozu v rámci nové prototypové technologie

Množství spalin		3 500	m <sup>3</sup> ·hod <sup>-1</sup>
Popílek	min.	11	kg·hod <sup>-1</sup>
Spotřeba CaCO <sub>3</sub>	min.	9	kg·hod <sup>-1</sup>
Spotřeba Chezacarbu		0,4	kg·hod <sup>-1</sup>

Spotřeba aktivního uhlí pro nově navrhovanou technologii je jako i v případě původní technologie čištění spalin je považována za konstantní. Proto také roční náklad na spotřebu této suroviny považován za konstantní. Celkovou ekonomickou provozní bilanci ovlivňují zejména spotřeba surového vápence, s níž úzce souvisí následná produkce popílku. Čím více drceného vápence je dávkováno do kalcinační pece, tím více popílku je zachycováno na mechanickém filtru pevných částic. Provozní nákladovost ovlivňují dále cena surového drceného vápence a poplatek za stabilizaci vzniklého popílku. Pro výpočtový model nákladovosti byly zvoleny tyto proměnné parametry:

- množství dávkovaného vápence (v intervalu 2,5 – 8 g·m<sup>-3</sup>),
- cena surového drceného vápence (v intervalu 0,1 – 1,2 Kč·kg<sup>-1</sup>),
- poplatek za stabilizaci vzniklého popílku (interval 1 000 – 2 000 Kč·t<sup>-1</sup>).

V tabulce 57 je uvedena teoretická roční provozní nákladovost navrhované technologie při spotřebě 9 kg surového vápence za hodinu, ceně vápence 0,5 Kč za kg a poplatku 1 500 Kč za stabilizaci 1 tuny popílku.

**Tabulka 57:** Bilance ročních spotřeb surovin pro rafinaci spalin dle navržené technologie

Kapacita spalovny	rok	Roční náklady (tis. Kč)
Množství spalin	21 mil. m <sup>3</sup>	-
Popílek	66 490 kg	100
Spotřeba vápence	54 790 kg	27
Spotřeba Chezacarbu	2 100 kg	221
<b>Celkem náklady</b>		<b>348</b>

Za takových podmínek jsou roční provozní náklady této technologie 348 000 Kč, což je o 125 000 Kč méně, než jsou předpokládané roční náklady na provoz stávající technologie čištění spalin. V takovém případě by byla splněna dílčí hypotéza této práce, že navrhovaná technologie sníží roční náklady na provoz technologie čištění spalin při dodržení emisních limitů. Nicméně lze předpokládat, že ekonomické porovnání daných dvou technologií a jejich vzájemná bilance se může měnit při změně vstupních parametrů, které jsou definovány výše. Vypracovaný ekonomický bilanční model posuzuje vhodnost nasazení nově navrhované rafinační technologie na základě proměnných vstupních podmínek (tabulky 58, 59, 60). Výsledné hodnoty vyjadřují rozdíl ročních provozních nákladů stávající a nově navrhované technologie čištění spalin při různých cenách vstupní suroviny, poplatku za zneškodnění

vzniklého popílku a hodinové spotřebě surového vápence. Zelené hodnoty značí podmínky, při kterých by bylo z ekonomického hlediska výhodné použití nově navržené technologie. Naopak červené hodnoty značí podmínky, za jakých je vhodnější využívání současné technologie. V případě černých hodnot má nová technologie ekonomický přínos, nicméně je velice malý. Za těchto podmínek je vhodnější využití stávající technologie bez stavebních a technologických úprav.

**Tabulka 58:** Porovnání ročních provozních nákladů stávající a nově navrhované technologie čištění spalin při sazbě 1 000 Kč·t<sup>-1</sup> za stabilizaci popílku

Spotřeba vápence		Cena drceného vápence [Kč·kg <sup>-1</sup> ]				
[g·m <sup>-3</sup> ]	[kg·hod <sup>-1</sup> ]	0,1	0,2	0,5	1	1,2
2,5	8,8	171	166	150	124	113
2,6	9,1	169	163	147	119	108
3,0	10,5	160	153	134	103	90
3,5	12,3	148	141	119	82	67
4,0	14,0	137	128	103	61	44
4,3	15,0	130	121	94	49	31
4,5	15,8	125	116	87	40	21
5,0	17,5	113	103	71	19	-2
5,2	18,3	108	97	64	9	-13
5,5	19,3	102	90	56	-2	-25
6,0	21,0	90	78	40	-23	-48
6,5	22,8	79	65	24	-44	-71
7,0	24,5	67	53	8	-65	-95
7,5	26,3	56	40	-7	-86	-118
7,8	27,4	48	31	-18	-100	-133
8,0	28,0	44	27	-23	-107	-141

**Tabulka 59:** Porovnání ročních provozních nákladů stávající a nově navrhované technologie čištění spalin při sazbě 1 500 Kč·t<sup>-1</sup> za stabilizaci popílku

Spotřeba vápence		Cena drceného vápence [Kč·kg <sup>-1</sup> ]				
[g·m <sup>-3</sup> ]	[kg·hod <sup>-1</sup> ]	0,1	0,2	0,5	1	1,2
2,5	8,8	150	145	129	103	93
2,6	9,1	147	141	125	97	87
3,0	10,5	134	127	108	77	64
3,5	12,3	117	110	87	51	36
4,0	14,0	100	92	66	24	8
4,3	15,0	90	81	54	9	-9
4,5	15,8	83	74	45	-2	-21
5,0	17,5	66	56	24	-28	-49
5,2	18,3	59	48	15	-40	-62
5,5	19,3	50	38	3	-54	-77
6,0	21,0	33	20	-18	-81	-106
6,5	22,8	16	2	-39	-107	-134
7,0	24,5	-1	-15	-60	-133	-162
7,5	26,3	-18	-33	-81	-159	-191
7,8	27,4	-29	-45	-95	-177	-210
8,0	28,0	-34	-51	-102	-186	-219



Při provozních zkouškách kalcinační pece a měření její účinnosti na stabilizaci kyselých složek plynu ve spalínách bylo dávkováno 15 kg drceného vápence za hodinu. Tato hodnota se jevila jako optimální s ohledem na účinnost zařízení. Zaplnění pece je v takovém případě přibližně 8,5 %, což odpovídá technologickým předpokladům konstrukčního návrhu kalcinační pece. Zároveň bylo experimentálně zjištěno, že dávkování vstupní suroviny do pece nemá významný vliv na úlet prachových částic oxidu vápenatého, a proto se vyšší množství dávkované do kalcinační pece jeví jako neopodstatněné a zbytečně prodražuje provoz zařízení.

V tabulkách 58, 59, 60 je tečkovaně vyznačeno pole výsledků, kterým odpovídá nejpravděpodobnější kombinace vstupních podmínek, a tedy představují nejpravděpodobnější výsledky bilančního modelu.

**Tabulka 60:** Porovnání ročních provozních nákladů stávající a nově navrhované technologie čištění spalín při sazbě  $2\,000\text{ Kč}\cdot\text{t}^{-1}$  za stabilizaci popílku

Spotřeba vápence		Cena drceného vápence [ $\text{Kč}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]				
[ $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	[ $\text{kg}\cdot\text{hod}^{-1}$ ]	0,1	0,2	0,5	1	1,2
2,5	8,8	130	125	109	83	72
2,6	9,1	125	119	103	76	65
3,0	10,5	108	101	83	51	38
3,5	12,3	86	78	56	20	5
4,0	14,0	64	55	30	-12	-29
4,3	15,0	51	42	15	-30	-48
4,5	15,8	42	32	4	-44	-62
5,0	17,5	19	9	-23	-75	-96
5,2	18,3	10	-1	-34	-89	-111
5,5	19,3	-3	-14	-49	-107	-130
6,0	21,0	-25	-37	-75	-138	-163
6,5	22,8	-47	-60	-101	-170	-197
7,0	24,5	-69	-83	-128	-201	-230
7,5	26,3	-91	-107	-154	-233	-264
7,8	27,4	-106	-122	-172	-254	-287
8,0	28,0	-113	-130	-180	-264	-298

Z výsledků ekonomického bilančního modelu vyplývá, že pořizovací cena surového vápence a poplatek za zneškodnění vzniklého popílku mají značný vliv na ekonomiku navrhované technologie, čímž přímo ovlivňují možnosti nasazení takové technologie v praxi.

V případě poplatku  $1\,000\text{ Kč}\cdot\text{t}^{-1}$  za uložení popílku na skládku vychází ekonomická bilance navržené technologie velice příznivě (tabulka 58). Při hodinové spotřebě 15 kg vápence je provozní bilance navrhované technologie výhodnější, a to při všech možných cenách vstupní suroviny. Také v případě poplatku 1 500 Kč za zneškodnění 1 tuny vzniklého popílku, vychází ekonomická bilance stále příznivě pro nově navrhovanou technologii (tabulka 59). Nicméně při vyšších cenách vstupní suroviny, nebo při zvýšené spotřebě surového vápence je již ekonomicky výhodnější využívání stávající technologie. Naopak za situace, kdy je poplatek za zneškodnění 1 tuny zachyceného popílku 2 000 Kč, je ekonomická bilance navrhované

technologie nepříznivá a její nasazení v praxi se jeví spíše jako nevýhodné (tabulka 60). Kladný ekonomický přínos by vznikl pouze v případě, že cena 1 tuny surového vápence by byla nižší než 200 Kč a spotřeba této suroviny by nepřesáhla 15,5 kg za hodinu.

Obecně lze však předpokládat, že spotřeba surového vápence bude přibližně  $15 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ , což je hodnota, pro kterou byla technologie experimentálně testována. V takovém případě se ekonomická bilance provozu jeví příznivě pro většinu navržených možností. Nejvyššího ekonomického efektu, tedy nejvyšší předpokládané úspory 121 000 Kč ročně lze teoreticky dosáhnout při ceně 200 Kč za tunu vstupní suroviny a poplatku 1 000 Kč za stabilizaci 1 tuny popílku. Při vyšších cenách vstupní suroviny a poplatku za stabilizaci popílku je navržená technologie výhodná a přináší ekonomické opodstatnění až do situace, kdy by cena za stabilizaci popílku byla  $2\,000 \text{ Kč} \cdot \text{t}^{-1}$  a cena suroviny byla vyšší než  $500 \text{ Kč} \cdot \text{t}^{-1}$ .

Z tohoto hlediska se technologie jeví jako ekonomicky přínosná. V konkrétních případech lze dosáhnout téměř 30% úspory ročních provozních nákladů. Výhodou takového řešení je skutečnost, že kalcinační pec je doplňkem stávajícího technologického zařízení a není zapotřebí velkých stavebních a technických úprav. Samotné zařízení není investičně náročné. Návratnost takové investice lze odhadovat v rozmezí 4 až 6 let s ohledem na provozně ekonomickou bilanci.

## 6 Závěr

Tato práce se zabývala zkoumáním rafinačních účinků kalcinovaného uhličitanu vápenatého jako primárního adsorpční činidla při stabilizaci oxidu siřičitého, chlorovodíku a persistentních organických látek typu polychlorovaných dibenzodioxiny a dibenzofuranů ve spalinách při spalování biologických a klinických odpadů. Uhličitan vápenatý se při vyšších teplotách rozkládá na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Vzniklý oxid vápenatý je vysoce reaktivní a má schopnost reagovat s kyselými složkami plynu ve spalinách [28]. Výchozí látkou se stal surový vápenec jako alternativa k běžně používaným sorbentům v zařízeních pro čištění spalin založených na suchém principu. Uhličitan vápenatý se používá v některých aplikacích technologie pro čištění spalin na principu mokré metody [61]. Využití surového vápence pro snižování emisních koncentrací výše uvedených nebezpečných látek v suchém režimu však není detailně prozkoumané. Cílem práce bylo navrhnout technologii čištění spalin, která by vycházela z principů suché sorpční metody a využívala kalcinovaný vápenec jako primární rafinační činidlo, a ověřit jeho účinky na stabilizaci sledovaných látek ve spalinách. K tomuto cíli vedla řada dílčích výzkumných úkolů, měření a testů, které byly provedeny v logické posloupnosti.

V laboratorních podmínkách byly provedeny měření průběhu kalcinace při teplotách 850 °C, 950 °C a 1 050 °C. Bylo zjištěno, že průběh kalcinace probíhá při různých teplotách s různou dynamikou. Při čemž, s rostoucí teplotou se rychlost reakce zvyšuje. Experimentálně bylo zjištěno, že při teplotě 1 050 °C jsou částice vápence s hmotností max. do 50 g plně vykalcinované během 120 minut. Tento údaj se stal základním parametrem pro návrh kalcinačního zařízení.

Pro návrh zařízení byla možná dvě technická uspořádání. První, průchod spalin přes sypanou vrstvu vápence, který se však jevil jako nevhodný vzhledem k velké tlakové ztrátě v systému při průchodu plynu skrz vrstvu sypaného materiálu. Měřením bylo zjištěno, že tlaková ztráta sypané vrstvy je lineárně závislá na rychlosti plynu. Tento problém může být snadno vyřešen použitím druhého možného technického uspořádání, kdy kalcinace probíhá v rotační peci a vrstva vápence nezaplňuje celý volný průřez. Tento způsob byl zvolen pro vlastní technický návrh kalcinačního zařízení.

Na základě modelu materiálové a entalpické bilance byla stanovena předpokládaná spotřeba vápence nezbytného pro eliminaci kyselých složek plynu ve spalinách. Bylo stanoveno, že při množství 0,3 % hm. kyselých složek plynu ve spalinách bude zapotřebí dávkovat 3 811 g·hod<sup>-1</sup> vápence, což při požadované době 2 hodin setrvání sorbentu v kalcinační peci odpovídá objemu 6,93 dm<sup>3</sup> této látky. Sklonem kalcinačního zařízení spolu s rychlostí otáčení byla zajištěna požadovaná doba kalcinace.

Na základě těchto výchozích parametrů byl navržen konstrukční řešení kalcinační pece, která se skládala z dvou hlavních částí. V rotační část o průměru 545 mm a délce 1 650 mm docházelo ke kalcinaci drceného surového vápence. Vlivem mírného sklonu docházelo k postupnému posuvu materiálu směrem ke statické části jednotky, do které ústil vstup spalinového potrubí. Kouřové plyny postupovaly proti směru posuvu vápence v peci a předávaly část svého tepla k tepelnému rozkladu uhličitanu vápenatého na oxid uhličitý a oxid vápenatý. Vlivem otáčení kalcinační pece, mechanickým třením částic materiálu o povrch pece a o sebe navzájem docházelo k uvolňování prachových částic oxidu vápenatého do proudu spalin. Oxid vápenatý byl unášen v proudu kouřových plynů dál spalinovodem, kde docházelo k reakcím s částicemi sledovaných nebezpečných látek.

Na základě konstrukčního návrhu byla vyrobena prototypová jednotka, která byla převezena do stávající spalovny biologického a klinického odpadu ve Strakoniciích, kde byla připojena k technologické lince čištění spalin. Za termoreaktorem byl vytvořen bypass spalinovodu a proud spalin byl odkloněn do prototypové kalcinační jednotky. Zpět se znovu napojil před trubním spalinovým reaktorem.

Kalcinační jednotka byla podrobena nejprve řadě provozních testů, které určily vhodné parametry nastavení této jednotky před vlastním měřením účinnosti navrženého zařízení. Byla stanovena výchozí hodnota rychlosti otáčení kalcinační pece 5 ot. za min. a dávkování drceného surového vápence na úrovni 15 kg za hodinu. Chod spalovny odpadů probíhal v poloprovozním režimu po celou dobu zkoušek.

Hlavním cílem zkoušek bylo ověření účinnosti navržené technologie snižovat koncentraci  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  a  $\text{PCDD/F}$  ve spalinách. V průběhu měření jednotlivých režimů byly porovnávány koncentrace surových spalin sledovaných látek s koncentracemi kouřových plynů, které byly rafinovány v prototypové jednotce dle navržené technologie čištění spalin. Kromě koncentrací  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  a  $\text{PCDD/F}$  byly také měřeny koncentrace  $\text{CO}$  a obsah  $\text{O}_2$  ve spalinách, které jsou hlavními indikátory kvality spalovacího procesu. Z naměřených hodnot byl patrný vliv dávkování paliva do spalovací komory v pravidelných intervalech, které bylo možné sledovat na hodnotách  $\text{O}_2$ . Spalování odpadu nebylo lineární, což bylo možné dobře sledovat na kolísajících hodnotách  $\text{CO}$  a  $\text{O}_2$ .

Při statistickém porovnání koncentrací  $\text{SO}_2$  surových a rafinovaných spalin bylo zjevné, že nejvyšší koncentrace  $\text{SO}_2$  byly naměřeny v režimu IV, kdy byla kalcinační jednotka vyřazena z provozu. Průměrná hodnota  $260,9 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  reprezentovala koncentraci surových spalin. V režimech I a II, kdy byla kalcinační jednotka v provozu a do kalcinační pece bylo dávkováno 15 kg surového vápence za hodinu, byla průměrná hodnota o 10,1 % nižší. Nicméně tento rozdíl nebyl statisticky významný. Významnějšího poklesu koncentrace  $\text{SO}_2$  bylo dosaženo v režimu III a V, kdy byl do kalcinační pece místo uhličitanu vápenatého dávkován hydroxid vápenatý.

Při dávkování přibližně 10 kg Ca(OH)<sub>2</sub> v režimu III byla koncentrace SO<sub>2</sub> o 25,6 % nižší oproti koncentraci surových spalin. Statisticky významný byl rozdíl 57,8 % mezi průměrnou koncentrací SO<sub>2</sub> surových spalin a průměrnou hodnotou koncentrace v režimu V, kdy bylo dávkováno 15 kg Ca(OH)<sub>2</sub>. Z výsledků vyplývá, že za daných podmínek hydroxid vápenatý dosahuje lepší účinnosti stabilizace oxidu siřičitého ve spalinách než kalcinovaný vápenec.

Mahuli ve své práci uvádí, že s SO<sub>2</sub> nejlépe reaguje CaO, následně Ca(OH)<sub>2</sub> a nejméně reaktivní z této skupiny je CaCO<sub>3</sub> [84]. Zásadní vliv na kinetiku vlastní reakce má zejména teplota, při které reakce probíhá [85], [86]. Uvádí, že nejvyšší účinnost sorbentu na bázi vápníku při stabilizaci oxidů síry je dosahováno při teplotách nad 800 – 1 000 °C [87], [88]. Této teploty bylo dosaženo v termoreaktoru. Teplota spalin na vstupu kalcinační pece pravděpodobně dosahovala 850 – 950 °C. Nicméně teplota spalin po průchodu kalcinační pecí prudce klesala. V místě měření se pohybovala teplota spalin okolo 150 °C, což lze považovat za teplotu relativně nízkou pro vytvoření ideálních podmínek pro efektivní průběh dané chemické reakce. Z výsledků měření emisních koncentrací nelze jednoznačně prokázat významný rafinační účinek navržené technologie na stabilizaci SO<sub>2</sub> ve spalinách.

Koncentrace HCl byla měřena během režimu II – V. V režimu V bylo spalováno palivo obohacené o látky obsahující vysoké množství chloru. V ostatních režimech bylo dávkováno standardní palivo a byla porovnávána účinnost navržené technologie stabilizovat koncentrace chlorovodíku ve spalinách. Nejvyšší průměrná koncentrace 458,4 mg·m<sup>-3</sup> byla stanovena v režimu IV, kdy byla kalcinační jednotka vyřazena z provozu. V režimu II, kdy bylo dávkováno 15 kg CaCO<sub>3</sub> za hodinu, byla průměrná koncentrace HCl o 49,8 % nižší a o 43,9 % v režimu III, kdy bylo dávkováno 10 kg Ca(OH)<sub>2</sub>. Oba rozdíly byly statisticky významné.

Gullet a Mura publikovali, že vápenec a CaO velice dobře adsorbuje HCl při teplotách nižších než 600 °C [89], [91]. Výsledky experimentálního měření shodně prokazují schopnost CaO reagovat a stabilizovat chlorovodík ve spalinách. Nelze přesně určit při jaké teplotě probíhaly tyto reakce nejintenzivněji. S jistotou lze konstatovat, že teplota spalin v kalcinačním reaktoru se na vstupu pohybovala v rozmezí 850 až 950 °C a místě měření koncentrací spalin byla přibližně 150 °C. S odkazem na uvedenou literaturu lze předpokládat, že při ochlazování spalin z horní teploty v reaktoru až na teplotu naměřenou ve spalinovodu docházelo k reakcím mezi CaO a HCl. Naměřené výsledky prokazují, že navržená technologie má rafinační účinky na stabilizaci chlorovodíku ve spalinách.

V průběhu experimentálních testů rafinační technologie byl měřen vliv obsahu chloridů ve spalinách na tvorbu persistentních organických polutantů. Bylo zjištěno, že množství těchto látek exponenciálně roste se rostoucí koncentrací chloridů ve spalinách. Současně bylo zjištěno, že množství furanů je řádově vyšší než množství vzniklých dioxinů. Stejný výsledek publikoval Nakahata, který uvádí, že ve spalinách dochází k větší tvorbě furanů než dioxinů [107]. Nejvíce

byly zastoupeny zejména kongenery s 5, 6 a 7 atomy chloru v molekule furanu.

Kromě stabilizace oxidu siřičitého a chlorovodíku ve spalinách byl také sledován vliv oxidu vápenatého na eliminaci dioxinů a furanů ve spalinách. Bylo zjištěno, že za přítomnosti oxidu vápenatého ve spalinách dochází ke snižování koncentrací jednotlivých kongenerů PCDD/F. Průměrný pokles činil 51,6 % pro sloučeniny typu PCDD a 44,4 % pro sloučeniny typu PCDF. Gunes ve své práci uvádí, že tímto způsobem lze dosáhnout 80 – 99% účinnosti eliminace některých kongenerů PCDD/F [60]. Toto tvrzení však nebylo měřením potvrzeno.

Pro dosažení požadované stabilizace PCDD/F ve spalinách bylo zapotřebí použití aktivního uhlíku, který byl dávkován do proudu spalin za chladičem. V tomto místě teplota spalin dosahovala 120 °C a bylo možné jemný práškový sorbent takto dávkovat. Byly testovány dva druhy sorbentu: aktivní uhlík typu Chezacarb a Norit. Bylo zjištěno, že oba druhy sorbentu mají srovnatelnou účinnost stabilizace PCDD/F. Přídavek aktivního uhlíku významně redukuje koncentraci PCDD/F ve spalinách. Karademir ve své práci uvádí, že účinnost aktivního uhlí eliminovat PCDD/F je až 84% [100]. Měřená koncentrace PCDD/F byla snížena z původních 3,187 ng.m<sup>-3</sup> na 0,08 ng.m<sup>-3</sup>, což odpovídá přibližně 2,5 % původní koncentrace. Ideální množství dávkovaného sorbentu na bázi uhlíku bylo stanoveno na úrovni 0,1 g na 1 m<sup>3</sup>, aby bylo dosaženo emisního limitu pro persistentní látky.

Použitím surového drceného vápence jako alternativního sorpčního činidla namísto běžně používaných sorbentů Na(HCO)<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> lze snížit provozní náklady technologické linky pro čištění spalin. Třemi hlavními faktory ovlivňující provozní ekonomickou bilanci jsou: pořizovací cena vstupních surovin (standardních sorbentů versus surového drceného vápence), poplatky za stabilizaci vzniklého popílku a množství dávkovaného vápence. Při spotřebě 9 kg surového vápence za hodinu, ceně vápence 0,5 Kč za kg a poplatku 1 500 Kč za stabilizaci 1 tuny popílku lze dosáhnout 26% teoretické roční úspory provozních nákladů oproti provozním nákladům při použití standardních sorbentů. V takovém případě lze odhadnout návratnost investice na pořízení navržené technologie v rozmezí 4 až 6 let. Výhodou je skutečnost, že kalcinační jednotka je pouze doplňkem stávající technologické linky na není potřeba velkých stavebních a technických úprav.

Hlavní hypotéza disertační práce tedy, že kalcinovaný uhličitán vápenatý snižuje koncentrace chlorovodíku, oxidu siřičitého perzistentních organických polutantů typu polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů ve spalinách při spalování organických a klinických odpadů, byla splněna částečně. Bylo zjištěno, že kalcinovaný uhličitán vápenatý má rafinační účinky na stabilizaci HCl ve spalinách a napomáhá ke snižování koncentrace PCDD/F ve spalinách. Aby bylo dosaženo emisního limitu pro PCDD/F je však potřeba do proudu spalin přidávat sorbent na bázi aktivního uhlí. Účinek kalcinovaného uhličitánu vápenatého na stabilizaci SO<sub>2</sub> nelze z naměřených dat jednoznačně prokázat.

Během experimentálních měření kalcinační jednotky v poloprovozu spalovny došlo k řadě nežádoucích jevů, které měly vliv na průběh měření a vlastní stanovení účinnosti navržené technologie. Jedním z nich bylo například nevhodné umístění kalcinační jednotky mimo prostor spalovny. Napojením kalcinační pece do systému pomocí bypassu došlo k prodloužení spalinového potrubí, které bylo na mnoha místech ostře zahnuté. Tím se značně zvýšily výkonové nároky na instalovaný ventilátor, který byl v takovém případě přetížený. V důsledku toho, proudění spalin v systému nebylo ideální, což mělo vliv na účinnost testované technologie stabilizovat kyselé složky plynu ve spalinách. Díky umístění jednotky mimo prostor spalovny současně docházelo k výraznému ochlazení spalin ve spalinovém potrubí, které bylo o několik metrů delší než původní spalinovod, čímž se snižovala termodynamika kalcinace vápence v jednotce.

Z důvodů krátkého časového okna, které bylo vyhrazeno k testování navrženého zařízení v reálném provozu spalovny, a pevně daného harmonogramu prací, nebylo možné snadno reagovat na zjištěné problémy a měnit průběh experimentálního měření.

I přes výše uvedené nedostatky, cíl práce byl splněn v plném rozsahu. Byla navržena nová technologie na principu suché sorpční metody, která využívá kalcinovaný vápenec jako primární rafinační činidlo pro stabilizaci  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  a PCDD/F ve spalinách. Účinky navrženého a zkonstruovaného zařízení byly ověřeny v praxi. Navržená technologie dává dobrý předpoklad pro využití v praxi, je však potřeba odstranit její dílčí nedostatky a pokračovat v detailním zkoumání účinků kalcinovaného uhlíčitanu vápenatého na stabilizaci kouřových plynů.

## 7 Seznam literatury

- [1] PAGH, P., WEJDLING, H. Solid Waste Technology and Management. Vol. 1. Chichester: Wiley and Sons, 2010. ISBN 9781405175173. Introduction to Waste Legislation and Regulation, pp. 52–59.
- [2] SU, X., ZHANG, L., XIAO, Y., SUN, Y. GAO, X., J. SU, J. Evaluation of a flue gas cleaning system of a circulating fluidized bed incineration power plant by the analysis of pollutant emissions. *Powder Technology*, 2015, vol. 286, pp. 9–15.
- [3] BERGKNUT, M., LAUDON, H., JANSSON, S., LARSSON, A., GOCHT, T., WIBERG, K. Atmospheric deposition, retention, and stream export of dioxins and PCBs in a pristine boreal catchment. *Environmental pollution*, 2011, vol. 159, no. 6, pp. 1592–1598.
- [4] WEY, M., OU, W., LIU, Z., TSENG, H., YANG, W., CHIANG, B. Pollutants in incineration flue gas. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, vol. 82, no. 3, pp. 247–262.
- [5] FIEDLER, H. Dioxins and Furans (PCDD/PCDF). *Environmental Chemistry*, 2003, vol. 3, no. 26, pp. 11–13.
- [6] ZHOU, H., MENG, A., LONG, Y., LI, Q., ZHANG, Y. A review of dioxin-related substances during municipal solid waste incineration. *Waste Management*, 2015, vol. 36. Elsevier Ltd., pp. 106–118.
- [7] HU, M., CHEN, S., HUANG, K., LIN, Y., LEE, W., CHANG-CHIEN, G., TSAI, J., LEE, J. Characterization of, and health risks from, polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from incense burned in a temple. *Science of the Total Environment*, 2009, vol. 407, no. 17, pp. 4870–4875.
- [8] VEHLow, J. Air pollution control systems in WtE units: An overview. *Waste Management*, 2015, vol. 37, pp. 58–74.
- [9] JO, E. Y., PARK, S. M., YEO, I. S., CHA, J. D., LEE, J. Y., KIM, Y. H., LEE, T. K., PARK, C. G. A study on the removal of sulfate and nitrate from the wet scrubber wastewater using electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment*, 2016, vol. 57, no. 17, pp. 7833–7840.
- [10] GRIECO, E., POGGIO, A. Simulation of the influence of flue gas cleaning system on the energetic efficiency of a waste-to-energy plant. *Waste Management*, 2009, vol. 86, no. 9, pp. 1517–1523.
- [11] XIE, H. W., ZHANG, Y. Research on Flue Gas Cleaning of Waste Incineration by Rotating Spray Drying. *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 518–523, pp. 3455–3458.
- [12] YANG, Q., DUSSAN, K., MONAGHAN, R. F. D., ZHAN, X. Energy recovery from thermal treatment of dewatered sludge in wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, 2016, vol. 74, no. 3, pp. 672–680.
- [13] OUDA, O. K. M., RAZA, S. A., NIZAMI, A. S., REHAN, M., AL-WAKED, R., KORRES, N. Waste to energy potential: A case study of Saudi Arabia. *Bioresource Technology*, 2016. vol. 61, pp. 328–340.
- [14] BRNA, T. G. Cleaning of flue gases from waste combustors. *Combustion Science and Technology*, 1990, vol. 74, no. 1–6, pp. 83–98.
- [15] NAWAWI, D., GUERNION, P. Y., FOUTREL, G. Fluorine mass balance in EFW plant: Comparison of different flue gas cleaning systems. *Annual International Conference on Incineration and Thermal Treatment Technologies*, 2006, vol. 1, pp. 311–317.
- [16] POGGIO, A., GRIECO, E. Influence of flue gas cleaning system on the energetic efficiency and on the economic performance of a WTE plant. *Waste Management*, 2010, vol. 30, no. 7, pp. 1355–1361.



- [17] KALENDER, M., AKOSMAN, C. Dry sorbent injection (DSI) system for the abatement of VOCs from gas streams. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, vol. 226, no. 3.
- [18] ALLEN, R. W. K., ARCHER, E. D., MACINNES, J. M. Adsorption by particles injected into a gas stream. *Chemical Engineering Journal*, 2001, vol. 83, no. 3, pp. 165–174.
- [19] CUNILL, F., IZQUIERDO, J. F., MARTINEZ, J. C., TEJERO, J., QUEROL, J. Influence of different additives on the reaction between hydrated lime and sulfur dioxide. *Environmental Progress*, 1991, vol. 10, no. 4, pp. 273–277.
- [20] LADOMERSKÝ, J., HRONCOVÁ, E. Environmental analysis of hospital waste and carcasses treatment and disposal. *Production Management and Engineering Sciences*, 2016, pp. 467–474.
- [21] HUNT, G., SEWELL, M. Utilizing dry sorbent injection technology to improve acid gas control. *International Conference on Thermal Treatment Technologies and Hazardous Waste Combustors*, 2015, pp. 144–156.
- [22] VAN CANEGHEM, J., BREMS, A., LIEVENS, P., BLOCK, C., BILLEN, P. VERMUELEN, I., DEWIL, R., BAEYENS, J. VANDECASTEELE, C. Fluidized bed waste incinerators: Design, operational and environmental issues, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, vol. 38, no. 4, pp. 551–582.
- [23] CAO, J., ZHONG, W., JIN, B., WANG, Z., WANG, K. Treatment of hydrochloric acid in flue gas from municipal solid waste incineration with Ca-Mg-Al mixed oxides at medium-high temperatures. *Energy and Fuels*, 2014, vol. 28, no. 6, pp. 4112–4117.
- [24] FUJITA, S., OGAWA, N., YAMASAKI, T., FUKUNDA, T., SATAKA, S., SUZUKI, K., SHIBASAKI, Y., TOSHIKI, M. A new sorbent, hydrogarnet, with purging HCl gas at high temperature. *Chemical Engineering Journal*, 2004, vol. 102, no. 1, pp. 99–104.
- [25] AGRANOSKI, I. E., MOUSTAFA, S., BRADDOCK, R. D. Performance of activated carbon loaded fibrous filters on simultaneous removal of particulate and gaseous pollutants. *Environmental Technology*, 2005, vol. 26, no. 7, pp. 757–766.
- [26] TUKAČ, V., HANIKA, J. Catalytic Effect of Active Carbon Black Chezcarb in Wet Oxidation of Phenol. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 1996, vol. 61, no. 7, pp. 1010–1017.
- [27] AMUTHA RANI, D., BOCCACCINI, A. R., DEEGAN, D., CHEESEMAN, C. R. Air pollution control residues from waste incineration: Current UK situation and assessment of alternative technologies. *Waste Management*, 2008, vol. 28, no. 11, pp. 2279–2292.
- [28] SHEMWELL, B., LEVENDIS, Y. A., SIMONS, G. A. Laboratory study on the high-temperature capture of HCl gas by dry-injection of calcium-based sorbents. *Chemosphere*, 2001, vol. 42, no. 5, pp. 785–796.
- [29] DAOUDI, M., WALTERS, J. K. The reaction of HCl gas with calcined commercial limestone particles: The effect of particle size. *Chemical Engineering Journal*, 1991, vol. 47, no. 1, pp. 11–16.
- [30] PARTANEN, J., BACKMAN, P., BACKMAN, R., HUPA, M. Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part I: the effects of temperature, gas atmosphere and absorbent quality. *Fuel*, 2005, vol. 84, no. 12, pp. 1664–1673.
- [31] MATSUKATA, M., TAKEDA, K., MIYATANI, T., UEYAMA, K. Simultaneous chlorination and sulphation of calcined limestone. *Chemical Engineering Science*, 1996, vol. 51, no. 11, pp. 2529–2534.
- [32] LU, S. Y., CHEN, T., YAN, J. H., LO, X. D., NI, Y., CEN, K. F. Effects of calcium-based sorbents on PCDD/F formation from pentachlorophenol combustion proces. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 147, no. 1–2, pp. 663–671.

- [33] *Státní energetická koncepce České republiky*. Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2014.
- [34] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technologiích spalování odpadů*. Evropská kancelář IPPC, 2005.
- [35] *Směrnice Evropského parlamentu a rady 2010/75/EU*. Evropský parlament a Rada Evropské unie, 2010.
- [36] *Zákon č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci*. Česká republika, 2002.
- [37] *Studie zaměřená na environmentální dopady stacionárních spalovacích zdrojů a stanovení jejich technických a emisních parametrů*. Středisko pro efektivní využívání energie, 2008.
- [38] *Vyhláška 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*. Česká republika, 2012.
- [39] *ČSN 06 3090 – Zařízení pro termické odstraňování/zneškodňování*. Český normalizační institut, 2007.
- [40] OBROUČKA, K. *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2001. ISBN 8024800098.
- [41] RYBÍN, M. *Spalování paliv a hořlavých odpadů v ohništích průmyslových kotlů*. 2., přeprac. vyd. Praha: SNTL, 1985.
- [42] HORÁK, J., KUBESA, P. *O spalování tuhých paliv v lokálních topeništích* [Online]. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2012. [cit. 24-4-2018]. URL: <<https://energetika.tzb-info.cz/8618-o-spalovani-tuhych-paliv-v-lokalnich-topenistich-1>>
- [43] *Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší*. Ministerstvo životního prostředí, 2012.
- [44] *ČSN EN ISO 17225-1 Tuhá biopaliva – Specifikace a třídy paliv*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015.
- [45] MÁŠA, V., PAVLAS, M. *Projekty v oblasti energetiky a strojírenství* [Online]. [cit. 15-3-2018]. URL: <<http://partnerstvi-energetiky.msek.cz/wp-content/uploads/2013/01/projekty-v-oblasti-energetiky-a-strojirenstvi.pdf>>
- [46] VAN LOO, S., KOPPEJAN, J. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. London; Sterling, VA: Earthscan, 2008. ISBN 9781849773041.
- [47] ROCHETTE, L., COTTIN, Y., ZELLER, M., VERGELY, C. Carbon monoxide: mechanisms of action and potential clinical implications. *Pharmacology & therapeutics*, 2013, vol. 137, no. 2, pp. 133–52.
- [48] BLEECKER, M. L. Carbon monoxide intoxication. *Handbook of clinical neurology*, 2015, vol. 131, pp. 191–203.
- [49] VAN LOON, G., DUFFY, S. *Environmental chemistry: A global perspective*. Oxford University Press, 2000. ISBN 9780198564409.
- [50] *Informace o látkách ohlašovaných do IRZ* [Online]. Ministerstvo životního prostředí ČR, Integrovaný registr znečišťování. [cit. 19-3-2018]. URL: <<https://www.irz.cz/node/20>>
- [51] MANAHAN, S. E. *Fundamentals of environmental chemistry*. Lewis Publishers, 2001. ISBN 9780873715874.
- [52] DAL POZZO, A., ANTONIONI, G., GUGLIELMI, D., STRAMIGIOLI, C., COZZANI, V. Comparison of alternative flue gas dry treatment technologies in waste-to-energy processes. *Waste Management*, 2016, vol. 51, pp. 81–90.

- [53] CORMIER, S. A., LOMNICKI, S., BACKES, W., DELLINGER, B. Origin and Health Impacts of Emissions of Toxic By-Products and Fine Particles from Combustion and Thermal Treatment of Hazardous Wastes and Materials. *Environmental Health Perspectives*, 2016, vol. 114, no. 6, pp. 810–817.
- [54] KIZLINK, J. *Nakládání s odpady*. Fakulta chemická VUT v Brně, 2012. ISBN 9788021444133.
- [55] HUANG, H., BUEKENS, A. *De novo* synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans Proposal of a mechanistic scheme. *Science of The Total Environment*, 1996, vol. 193, no. 2, pp. 121–141.
- [56] KURAŠ, M. *Odpady a jejich zpracování*. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2014. ISBN 9788086832807.
- [57] STANMORE, B. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 2004, vol. 136, no. 3, pp. 398–427.
- [58] CHI, K. H., CHANG, S. H., HUANG, C. H., CHANG, M. B. Partitioning and removal of dioxin-like congeners in flue gases treated with activated carbon adsorption. *Chemosphere*, 2006, vol. 64, no. 9, pp. 1489–1498.
- [59] ANDERSSON, S., KREISZ, S., HUNSINGER, H. Innovative material technology removes dioxins from flue gases. *Filtration & Separation*, 2003, vol. 40, no. 10, pp. 22–25.
- [60] GUNES, G., SARAL, A., YILDIZ, Ş., KUZU, S. L. Determination of optimum dose of adsorbent for PCDD/F removal in the flue gas of a medical waste incineration plant. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 104, pp. 695–702.
- [61] JECHA, D. *Absorpční čištění spalin vznikajících spalováním odpadů*. Brno, 2010. Disertační práce na VÚT v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [62] LÖSCHAU, M. Effects of combustion temperature on air emissions and support fuel consumption in full scale fluidized bed sludge incineration: with particular focus on nitrogen oxides and total organic carbon. *Waste Management & Research*, 2018, vol. 36, no. 4, pp. 342–350.
- [63] *Nařízení vlády č. 354/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky pro spalování odpadu*. Vláda České republiky, 2002.
- [64] HARTMAN, M., TRNKA, O., VESELÝ, V., SVOBODA, K. Termická oxidace oxidu uhelnatého ve spalných plynech. *Chemické listy*, 2011, vol. 105, no. 7, pp. 546–552.
- [65] JENSEN, P. E., KIRKELUND, G. M., PEDERSEN, K. B., DIAS-FERREIRA, C., OTTOSEN, L. M. Electrolytic upgrading of three different municipal solid waste incineration residue types with focus on Cr, Pb, Zn, Mn, Mo, Sb, Se, V, Cl and SO<sub>4</sub>. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 181, pp. 167–178.
- [66] JIRSA, P. *Návrh inovace zařízení pro čištění spalin ve spalovně nebezpečného odpadu*. Praha, 2015. Diplomová práce na České zemědělské universitě v Praze, Fakulta technologických zařízení staveb.
- [67] ŠALDOVÁ, L. *Databáze spaloven odpadů v Evropě*. Brno, 2012. Bakalářská práce na Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební.
- [68] JEDLIČKA, F., JECHA, D., BÉBAR, L., ORAL, J., STEHLÍK, P. Combined Flue Gas Cleaning from Persistent Organic Compounds and Nitrogen Oxides in the Multifunction Filter. *Chemical Engineering Transactions*, 2012, vol. 29, pp. 1063–1068. 2012.
- [69] *Směrnice 2000/76/ES Evropského parlamentu a Rady o spalování odpadu*. Evropský parlament a Rada Evropské unie, 2000.

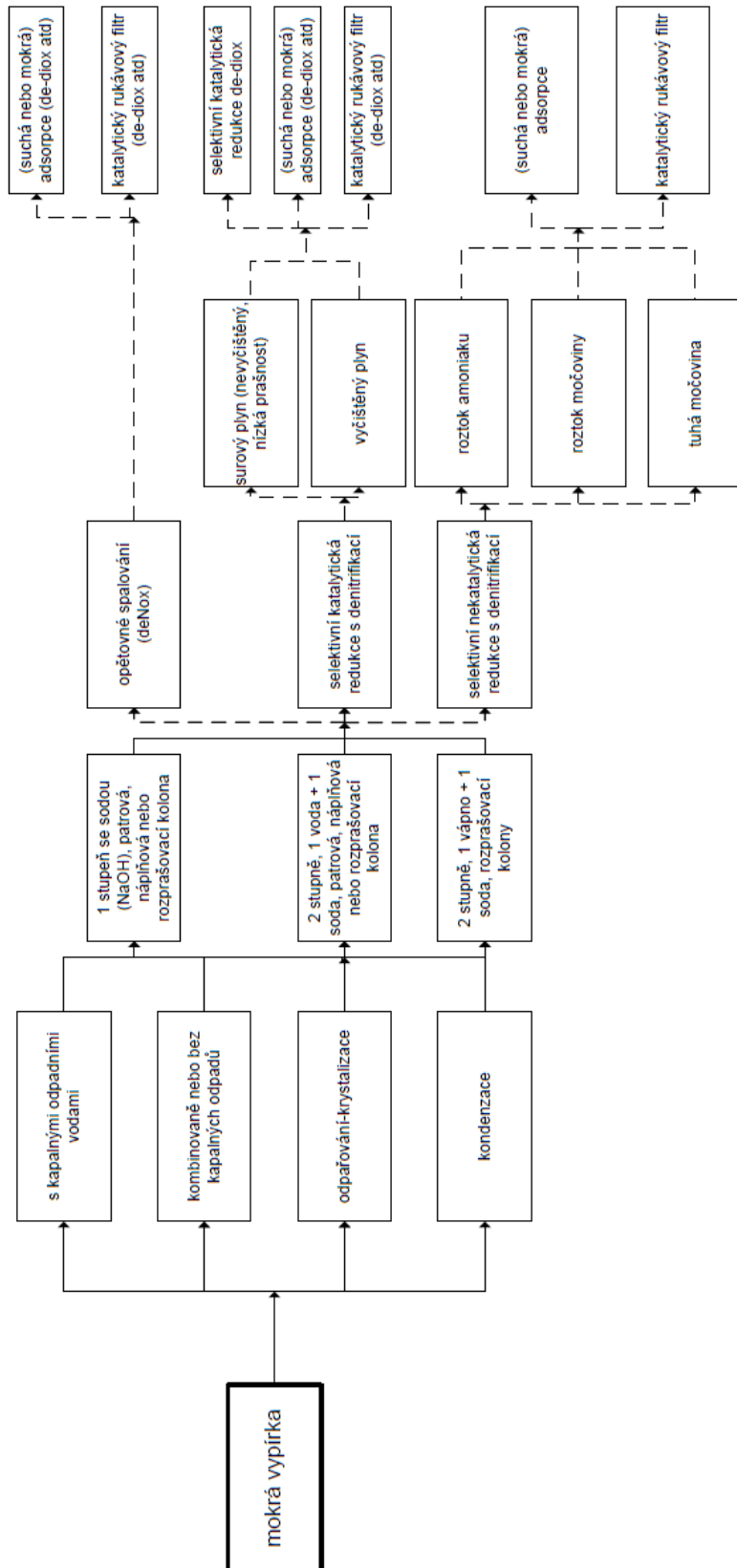
- [70] JIRSA, P. *Technologie na zachycování škodlivých látek typu PCDD/F kouřových spalin vznikajících spalováním nebezpečných odpadů*. Praha, 2007. Disertační práce na České zemědělské univerzita v Praze, Technická fakulta.
- [71] ZHAO, X., LI, X., ZHOU, X., CHEN, T., LU, S., CEN, K., Modification of mesoporous activated carbon for adsorption of PCDD/Fs. *Journal of Zhejiang University*, 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1842–1848.
- [72] STEHLÍK, P. Heat transfer as an important subject in waste-to-energy systems. *Applied Thermal Engineering*, 2007, vol. 27, no. 10, pp. 1658–1670.
- [73] ANDĚL, A. *Mechanické pochody*. Praha: České vysoké učení technické, 1992. ISBN: 9788001008225.
- [74] ČSN EN 933-1 (721193) – Zkoušení geometrických vlastností kameniva – Část 1: Stanovení zrnitosti – Síťový rozbor. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 2012
- [75] LAIDLER, K. J. The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 1984, vol. 61, no. 6, p. 494. ISSN: 0021-9584.
- [76] MURPHY, B., MURPHY, C., HATHAWAY, B. *Chemical kinetics II: The Arrhenius equation and graphical problems*. London: Royal Society Of Chemistry, 1997. ISBN: 9780854045532.
- [77] ATKINS, P. W., DE PAULA, J. *Atkins' Physical chemistry*. Oxford: Oxford university press, 2014. ISBN: 9780199697403.
- [78] ABANADES, J. C., ALVAREZ, D. Conversion Limits in the Reaction of CO<sub>2</sub> with Lime. *Energy & Fuels*, March 2003, vol. 17, no. 2, pp. 308–315. ISSN: 0887-0624.
- [79] CHRISSAFIS, K. Multicyclic study on the carbonation of CaO using different limestones. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, August 2007, vol. 89, no. 2, pp. 525–529. ISSN: 1388-6150.
- [80] HOLEČEK, O. *Chemicko-inženýrské tabulky*. Praha, Vysoká škola chemicko-technologická, Chemicko-inženýrská fakulta, 2001. ISBN: 8070804440.
- [81] *European waste catalogue and hazardous waste list*. Environmental Protection Agency, 2002.
- [82] BAZAIKIN, Y. V., MALKOVICH, E. G. DEREVSCHIKOV, V. S. LYSIKOV, A., OKUNEV, A. G. Evolution of sorptive and textural properties of CaO-based sorbents during repetitive sorption/regeneration cycles. *Chemical Engineering*, October 2016, vol. 152, pp. 709–716. ISSN: 00092509.
- [83] LEITNER, J., VOŇKA, P. *Termodynamika materiálů*. Vysoká škola chemicko-technologická, 1992. ISBN: 8070801670.
- [84] MAHULI, S. K., AGNIHOTR, R., JADHAV, R., CHAUK, S., FAN, L. S. Combined calcination, sintering and sulfation model for CaCO<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub> reaction. *AIChE J*, February 1999, vol. 45, no. 2, pp. 367–382.
- [85] WU, L. Y., TONG, S. R., WANG, W. G., GE, M. F. Effects of temperature on the heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on calcium carbonate. *Atmospheric Chemistry and Physics*, July 2011, vol. 11, no. 13, pp. 6593–6605. ISSN: 1680-7324.
- [86] YAN, Z., WANG, Z., WANG, X., LIU, H., QIU, J. Kinetic model for calcium sulfate decomposition at high temperature. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, October 2015, vol. 25, no. 10, pp. 3490–3497. ISSN: 1003-6326.
- [87] WANG, H., XU, H., ZHENG, C., QIU, J. Temperature dependence on reaction of CaCO<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> coal combustion. *Journal of Central South University of Technology*, October 2009, vol. 16, no. 5, pp. 845–850, ISSN: 1005-9784.

- [88] YANG, J. H., SHIH, S. M., LIN, P. H. Effect of Carbon Dioxide on the Sulfation of High Surface Area  $\text{CaCO}_3$  at High Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, February 2012, vol. 51, no. 6, pp. 2553–2559. ISSN: 0888-5885.
- [89] GULLET, B. K., JOZEWICZ, W., STEFANSKI, L. A. Reaction kinetics of calcium-based sorbents with hydrogen chloride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, November 1992, vol. 31, no. 11, pp. 2437–2446. ISSN: 0888-5885.
- [90] LI, M., SHAW, H., YANG, C. L. Reaction Kinetics of Hydrogen Chloride with Calcium Oxide by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, June 2000, vol. 39, no. 6, pp. 1898–1902. ISSN: 0888-5885.
- [91] MURA, G., LALLAI, A. On the kinetics of dry reaction between calcium oxide and gas hydrochloric acid. *Chemical Engineering Science*, June 1992, vol. 47, no. 9–11, pp. 2407–2411. ISSN: 0009-2509.
- [92] MURA, G., LALLAI, A. Reaction kinetics of gas hydrogen chloride and limestone. *Chemical Engineering Science*, June 1994, vol. 49, no. 24, pp. 4491–4500. ISSN: 0009-2509.
- [93] WANG, W., YE, Z., BJERLE, I. The kinetics of the reaction of hydrogen chloride with fresh and spent Ca-based desulfurization sorbents. *Fuel*, January 1996, vol. 75, no. 2, pp. 207–212. ISSN: 0016-2361.
- [94] WEINELL, C. E., JENSEN, P. I., DAM-JOHANSEN, K., LIVBJERG, H. Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, January 1992, vol. 31, no. 1, pp. 164–171. ISSN: 0888-5885.
- [95] HATANAKA, T., KITAJIMA, A., TAKEUCHI, M. Role of Chlorine in Combustion Field in Formation of Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins and Dibenzofurans during Waste Incineration. *Environmental Science & Technology*, December 2005, vol. 39, no. 24, pp. 9452–9456. ISSN: 0013-936X.
- [96] LITTARRU, P., VARGIU, L. Generation of PCDD/F in Fly Ash from Municipal Solid Waste Incinerators. *Journal of the Air & Waste Management Association*, August 2003, vol. 53, no. 8, pp. 914–917. ISSN: 1096-2247.
- [97] KIM, B. H., LEE, S., MAKEN, S., SONG, H. J., PARK, J. W., MIN, B. Removal characteristics of PCDDs/Fs from municipal solid waste incinerator by dual bag filter (DBF) systém. *Fuel*, March 2007, vol. 86, no. 5–6, pp. 813–819. ISSN: 0016-2361.
- [98] YUNZHOU, C., CURRIE, R. J., DAVIS, J. W., WILKEN, M., MARTIN, G. D., FISHMAN, V. N., GHOSH, U. Effectiveness of Activated Carbon and Biochar in Reducing the Availability of Polychlorinated Dibenzo- p -dioxins/Dibenzofurans in Soils. *Environmental Science & Technology*, January 2012, vol. 46, no. 2, pp. 1035–1043. ISSN: 0013-936X.
- [99] Saze [online]. Litvínov: Unipetrol Services, 2010. [cit. 16-4-2019]. URL: <[http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/Documents/BezpecnostniListy/Saze\\_Sdeleni\\_CZ.pdf](http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/Documents/BezpecnostniListy/Saze_Sdeleni_CZ.pdf)>
- [100] KARADEMIR, A., KORUCU, M. Assessment of emissions and removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) at start-up periods in a hazardous waste incinerator) Assessment of emissions and removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) at start-up periods in a hazardous waste incinerator Assessment of emissions and removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) at start-up periods in a hazardous waste incinerator. *Journal of the Air & Waste Management Association*, April 2013, vol. 63, no. 7, pp. 788–795. ISSN: 1096-2247.
- [101] Vápenec velmi jemně mletý [Online]. Vápenka Vitošov, 2013. [cit. 23-4-2019]. URL: <<https://www.vitosov.cz/vapno-a-vapenec/vapenec-velmi-jemne-mlety#obsah>>

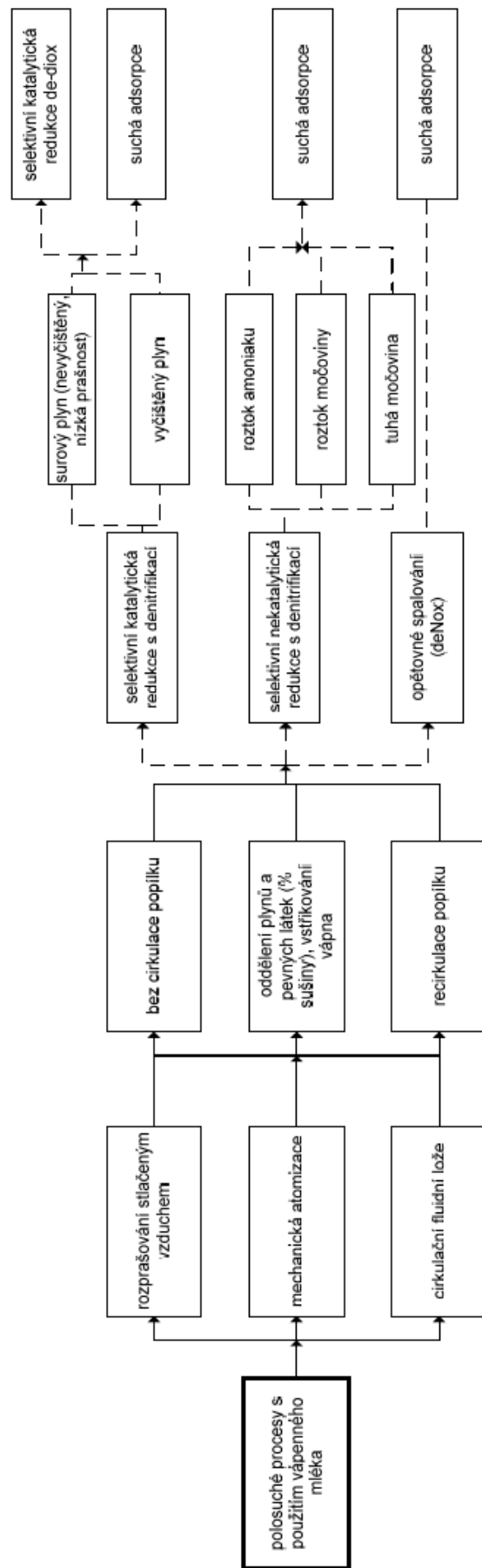
- [102] *Produkty: vápenec* [Online]. Vápenka Varín, 2019. [cit. 23-4-2019]. URL: <<http://www.dolvap.sk>>
- [103] *Hydrogenuhličitan sodný* [Online]. OQEMA, 2010. [cit. 20-4-2019]. URL: <<https://www.oqema.cz/web/structure/chemicka-vyroba-hydrogenuhlicitan-sodny-310601252000-31.html>>
- [104] *Sorbacal SP* [Online]. OQEMA, 2010. [cit. 20-4-2019]. URL: <<https://www.oqema.cz/web/structure/chemicka-vyroba-sorbacal-sp-310301330000-31.html>>
- [105] *Chezacarb AC 30* [Online]. OQEMA, 2010. [cit. 20-4-2019]. URL: <<https://www.oqema.cz/web/structure/katalog-produktu-chezacarb-ac-30-318800801000-15.html>>
- [106] Aktivní uhlí Norit GAC 830 W [Online]. OQEMA, 2010. [cit. 20-4-2019]. URL: <<https://www.oqema.cz/web/structure/katalog-produktu-aktivni-uhli-norit-gac-830-w-312404260000-15.html>>
- [107] NAKAHATA, D. T., MULHOLLAND, J. A. Effect of dichlorophenol substitution pattern on furan and dioxin formation. *Proceedings of the Combustion Institute*, January 2000, vol. 28, no. 2, pp. 2701–2707.

# 8 Přílohy

## 8.1 Příloha A: Systémy čištění spalin

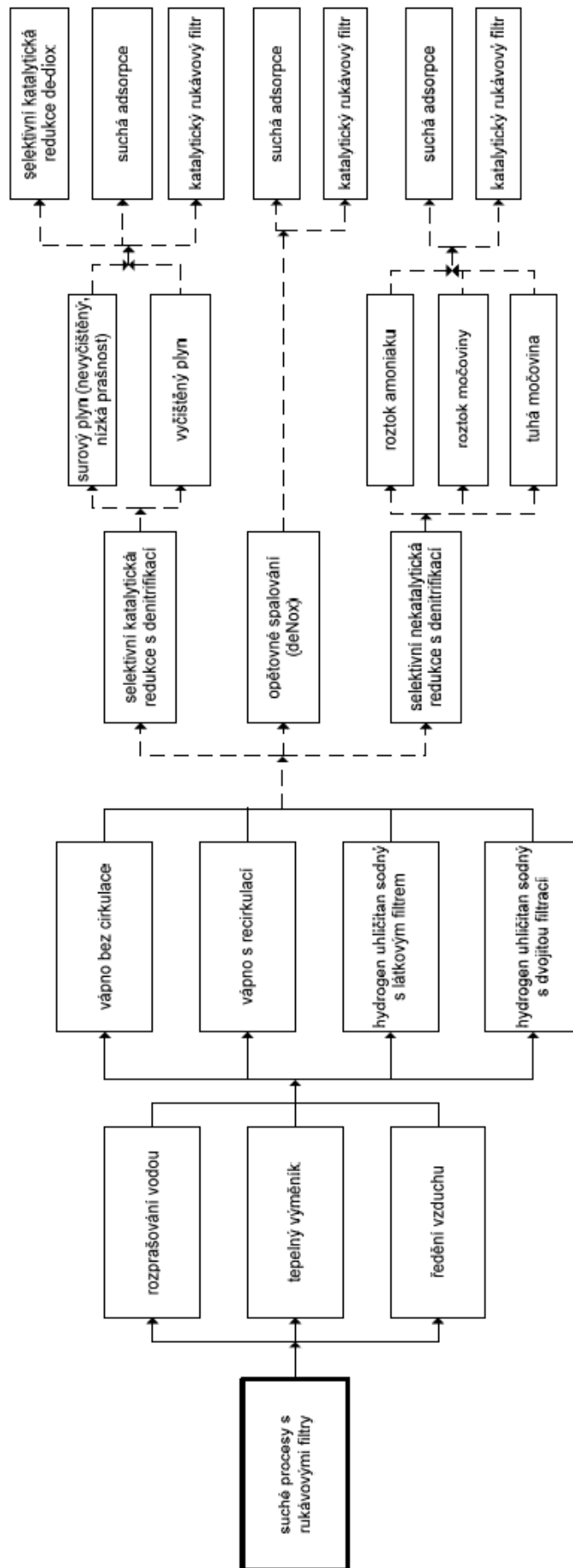


Obrázek 50: Kombinace systémů čištění spalin vycházejí z technologií mokrého čištění spalin [61]



**Obrázek 51:** Kombinace systémů čištění spalin vycházejí z technologií polosuchého čištění spalin [61]





**Obrázek 52:** Kombinace systémů čištění spalin vycházejí z technologií suchého čištění spalin [61]

## 8.2 Příloha B: Data kalcinace vápence

Měření 1					teplota 1 050 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	$\ln(1-X)$	$\ln(X_{\max}-X)$
[min]	[g]	[g]	X [%]		$X_{\max} = 65$
0	37,658			0,000	4,173
10	36,504	1,154	6,97	-0,072	4,059
30	35,726	1,932	11,67	-0,124	3,975
50	31,527	6,131	37,03	-0,463	3,327
86	28,551	9,107	55,01	-0,799	2,291
122	27,591	10,067	60,81	-0,937	1,408
180	27,152	10,506	63,46	-1,007	0,363

Měření 2					teplota 1 050 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	$\ln(1-X)$	$\ln(X_{\max}-X)$
[min]	[g]	[g]	X [%]		$X_{\max} = 65$
0	29,476			0,000	4,173
20	28,506	0,97	7,49	-0,078	4,050
45	25,858	3,618	27,92	-0,327	3,610
65	24,166	5,31	40,98	-0,527	3,175
80	22,684	6,792	52,42	-0,743	2,524
108	22,351	7,125	54,99	-0,798	2,294
149	21,832	7,644	58,99	-0,891	1,776
173	21,568	7,908	61,03	-0,942	1,354

Měření 3					teplota 1 050 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	$\ln(1-X)$	$\ln(X_{\max}-X)$
[min]	[g]	[g]	X [%]		$X_{\max} = 65$
0	44,384			0,000	4,173
5	43,996	0,388	1,99	-0,020	4,142
15	43,061	1,323	6,78	-0,070	4,062
35	39,951	4,433	22,72	-0,258	3,742
55	36,891	7,493	38,40	-0,485	3,277
76	33,898	10,486	53,74	-0,771	2,412
93	33,596	10,788	55,29	-0,805	2,263
128	32,824	11,56	59,25	-0,898	1,732
165	32,344	12,04	61,71	-0,960	1,161
195	32,109	12,275	62,91	-0,992	0,687

Měření 4					teplota 950 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	ln (1-X)	ln(Xmax-X)
[min]	[g]	[g]	X [%]		Xmax = 65
0	22,967			0,000	4,174
10	22,402	0,565	5,60	-0,058	4,084
38	21,976	0,991	9,82	-0,103	4,011
45	21,406	1,561	15,46	-0,168	3,903
66	20,315	2,652	26,27	-0,305	3,657
135	19,15	3,817	37,81	-0,475	3,303
170	17,984	4,983	49,35	-0,680	2,750

Měření 5					teplota 950 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	ln (1-X)	ln(Xmax-X)
[min]	[g]	[g]	X [%]		Xmax = 65
0	29,618			0,000	4,174
20	28,601	1,017	7,81	-0,081	4,046
45	27,934	1,684	12,93	-0,139	3,953
65	26,771	2,847	21,87	-0,247	3,764
80	26,294	3,324	25,53	-0,295	3,676
108	24,697	4,921	37,80	-0,475	3,303
149	24,294	5,324	40,89	-0,526	3,183
173	23,116	6,502	49,94	-0,692	2,712

Měření 6					teplota 950 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	ln (1-X)	ln(Xmax-X)
[min]	[g]	[g]	X [%]		Xmax = 65
0	25,982			0,000	4,174
5	25,398	0,584	5,11	-0,052	4,092
15	25,05	0,932	8,16	-0,085	4,040
35	25,001	0,981	8,59	-0,090	4,033
55	24,725	1,257	11,01	-0,117	3,989
76	24,501	1,481	12,97	-0,139	3,952
93	21,668	4,314	37,77	-0,474	3,304
128	21,026	4,956	43,39	-0,569	3,073
165	20,547	5,435	47,58	-0,646	2,857
195	20,489	5,493	48,09	-0,656	2,828

Měření 7					teplota 850 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	ln (1-X)	ln(Xmax-X)
[min]	[g]	[g]	X [%]		Xmax = 65
0	37,658			0,000	4,174
15	37,022	0,636	3,84	-0,039	4,113
30	36,809	0,849	5,13	-0,053	4,092
60	36,294	1,364	8,24	-0,086	4,039
90	35,112	2,546	15,38	-0,167	3,904
120	32,947	4,711	28,46	-0,335	3,598
180	32,321	5,337	32,24	-0,389	3,489

Měření 8					teplota 850 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	ln (1-X)	ln(Xmax-X)
[min]	[g]	[g]	X [%]		Xmax = 65
0	33,291			0,000	4,174
15	32,745	0,546	3,73	-0,038	4,115
33	32,168	1,123	7,67	-0,080	4,049
50	31,841	1,45	9,91	-0,104	4,009
72	31,064	2,227	15,22	-0,165	3,908
90	30,234	3,057	20,89	-0,234	3,787
120	29,321	3,97	27,13	-0,316	3,634
150	29,004	4,287	29,29	-0,347	3,575

Měření 9					teplota 850 °C
Čas kalcinace	Hmotnost	Úbytek	Konverze	ln (1-X)	ln(Xmax-X)
[min]	[g]	[g]	X [%]		Xmax = 65
0	44,384			0,000	4,174
12	43,996	0,388	1,99	-0,020	4,143
30	43,061	1,323	6,78	-0,070	4,064
48	42,128	2,256	11,56	-0,123	3,979
62	42,013	2,371	12,15	-0,130	3,967
80	41,408	2,976	15,25	-0,165	3,907
90	40,311	4,073	20,87	-0,234	3,787
115	38,789	5,595	28,68	-0,338	3,592
145	38,783	5,601	28,71	-0,338	3,592
165	37,891	6,493	33,28	-0,405	3,457

## 8.3 Příloha C: Entalpická bilance

### Model 1

Proud č.: 1	vzduch			MW		
Hmotnost:	600	kg·h <sup>-1</sup>			471,4073	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7479	448,74	28	16,02643	76,15325
O:		0,2321	139,26	32	4,351875	20,67893
H <sub>2</sub> O:		0,02	12	18	0,666667	3,167819
Proud č.: 2	uhlík					
Hmotnost:	20,504	kg·h <sup>-1</sup>				
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		1	20,5039			
Proud č.: 3	vodík					
Hmotnost:	2,563	kg·h <sup>-1</sup>				
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		1	2,563			
Proud č.: 4	spalování C na CO *					
Hmotnost:	0,026					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		-12,01	-0,3172			
O:		-15,99	-0,4223			
CO:		28	0,7396			
Proud č.: 5	vznik CO <sub>2</sub> *					
Hmotnost:	1,681					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		-12,01	-20,1867			
O:		-31,99	-53,7696			
CO <sub>2</sub> :		44	73,9563			
Proud č.: 6	vznik vody *					
Hmotnost:	1,263					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		-2,02	-2,5522			
O:		-15,99	-20,203			
H <sub>2</sub> O:		18,01	22,7552			
Proud č.: 7	spaliny					
Hmotnost:	623,547	kg·h <sup>-1</sup>			486,1316	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7197	448,74	28	16,02643	73,84667
O:		0,1039	64,7671	32	2,023972	9,326069
CO:		0,0012	0,7396	28	0,026414	0,121712
CO <sub>2</sub> :		0,1186	73,9563	44	1,680825	7,744915
H <sub>2</sub> O:		0,0557	34,7552	18	1,930844	8,896956
HCl:		6,30·10 <sup>-4</sup>	0,3925	36,5	0,010753	0,04955
SO <sub>2</sub> :		3,15·10 <sup>-4</sup>	0,1963	64	0,003067	0,014133

Proud č.: 8	vlhkost					
Hmotnost:	34,755	kg·h <sup>-1</sup>				
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H <sub>2</sub> O:		1	34,7552			
Proud č.: 9	suché spaliny					
Hmotnost:	588,792	kg·h <sup>-1</sup>			442,8807	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7621	448,74	28	16,02643	81,0584
O:		0,11	64,7671	32	2,023972	10,23684
CO:		0,0013	0,7396	28	0,026414	0,133598
CO <sub>2</sub> :		0,1256	73,9563	44	1,680825	8,501269
HCl:		6,67·10 <sup>-4</sup>	0,3925	36,5	0,010753	0,054389
SO <sub>2</sub> :		3,33·10 <sup>-4</sup>	0,1963	64	0,003067	0,015513
Proud č.: 10	síra					
Hmotnost:	0,098	kg·h <sup>-1</sup>				
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
S:		1	0,0982			
Proud č.: 11	chlor					
Hmotnost:	0,382	kg·h <sup>-1</sup>				
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
Cl:		1	0,3818			
Proud č.: 12	Vznik SO <sub>2</sub>	*				
Hmotnost:	0,003					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
O:		-31,99	-0,098			
S:		-32,06	-0,0982			
SO <sub>2</sub> :		64,05	0,1963			
Proud č.: 13	Vznik HCl	*				
Hmotnost:	0,011					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		-1	-0,0108			
Cl:		-35,45	-0,3818			
HCl:		36,45	0,3925			
Proud č.: 14	Vápenec					
Hmotnost:	1,268	kg·h <sup>-1</sup>				
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CaCO <sub>3</sub> :		1	1,268			
Proud č.: 15	kalcinace vápence *					
Hmotnost:	0,013					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CO <sub>2</sub> :		44	0,5575			
CaCO <sub>3</sub> :		-100,08	-1,268			
CaO:		56,08	0,7105			

Proud č.: 16	záchyt chloru *				
Hmotnost:	0,005				
Entalpie:	0				
Tepelný tok:	0	X	N		
H <sub>2</sub> O:		18,01	0,097		
HCl:		-72,91	-0,3925		
CaO:		-56,08	-0,3019		
CaCl <sub>2</sub> :		110,98	0,5975		
Proud č.: 17	záchyt SO <sub>2</sub> *				
Hmotnost:	0,003				
Entalpie:	0				
Tepelný tok:	0	X	N		
O:		-15,99	-0,049		
SO <sub>2</sub> :		-64,05	-0,1963		
CaO:		-56,07	-0,1718		
CaSO <sub>4</sub> :		136,13	0,4171		
Proud č.: 18	spaliny odsířené				
Hmotnost:	624,815	kg·h <sup>-1</sup>			
Entalpie:	0				
Tepelný tok:	0	X	N		
N:		0,7182	448,74		
O:		0,1036	64,7181		
CO:		0,0012	0,7396		
CO <sub>2</sub> :		0,1193	74,5137		
H <sub>2</sub> O:		0,0558	34,8522		
CaO:		3,79·10 <sup>-4</sup>	0,2368		
CaCl <sub>2</sub> :		9,56·10 <sup>-4</sup>	0,5975		
CaSO <sub>4</sub> :		6,68·10 <sup>-4</sup>	0,4171		
Proud č.: 19	popílek				
Hmotnost:	1,251	kg·h <sup>-1</sup>			
Entalpie:	0				
Tepelný tok:	0	X	N		
CaO:		0,1892	0,2368		
CaCl <sub>2</sub> :		0,4774	0,5975		
CaSO <sub>4</sub> :		0,3333	0,4171		
Proud č.: 20	spaliny za filtrem				
Hmotnost:	623,564	kg·h <sup>-1</sup>		486,1922	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0				
Tepelný tok:	0	X	N		
N:		0,7196	448,74	28	16,02643
O:		0,1038	64,7181	32	2,022441
CO:		0,0012	0,7396	28	0,026414
CO <sub>2</sub> :		0,1195	74,5137	44	1,693493
H <sub>2</sub> O:		0,0559	34,8522	18	1,936233
					% obj.

## Model 2

Proud č.: 1	vzduch			MW		
Hmotnost:	600				471,4073	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7479	448,74	28	16,02643	76,15325
O:		0,2321	139,26	32	4,351875	20,67893
H <sub>2</sub> O:		0,02	12	18	0,666667	3,167819
Proud č.: 2	uhlík					
Hmotnost:	20,483					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		1	20,4829			
Proud č.: 3	vodík					
Hmotnost:	2,56					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		1	2,5604			
Proud č.: 4	spalování C na CO *					
Hmotnost:	0,026					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		-12,01	-0,3169			
O:		-15,99	-0,4219			
CO:		28	0,7388			
Proud č.: 5	vznik CO <sub>2</sub> *					
Hmotnost:	1,679					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		-12,01	-20,166			
O:		-31,99	-53,7145			
CO <sub>2</sub> :		44	73,8805			
Proud č.: 6	vznik vody *					
Hmotnost:	1,257					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		-2,02	-2,5388			
O:		-15,99	-20,0968			
H <sub>2</sub> O:		18,01	22,6356			
Proud č.: 7	spaliny					
Hmotnost:	624,004				486,2982	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7191	448,74	28	16,02643	73,82137
O:		0,1039	64,8306	32	2,025956	9,332015
CO:		0,0012	0,7388	28	0,026386	0,121539
CO <sub>2</sub> :		0,1184	73,8805	44	1,679102	7,734327
H <sub>2</sub> O:		0,0555	34,6356	18	1,9242	8,863303
HCl:		0,0013	0,7858	36,5	0,021529	0,099166
SO <sub>2</sub> :		6,30·10 <sup>-4</sup>	0,3929	64	0,006139	0,028278



Proud č.: 8	vlhkost					
Hmotnost:	34,636					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H <sub>2</sub> O:		1	34,6356			
Proud č.: 9	suché spaliny					
Hmotnost:	589,369			443,1961	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7614	448,74	28	16,02643	81,00071
O:		0,11	64,8306	32	2,025956	10,23958
CO:		0,0013	0,7388	28	0,026386	0,133359
CO <sub>2</sub> :		0,1254	73,8805	44	1,679102	8,486512
HCl:		0,0013	0,7858	36,5	0,021529	0,108811
SO <sub>2</sub> :		6,67·10 <sup>-4</sup>	0,3929	64	0,006139	0,031028
Proud č.: 10	síra					
Hmotnost:	0,197					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
S:		1	0,1967			
Proud č.: 11	chlor					
Hmotnost:	0,764					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
Cl:		1	0,7643			
Proud č.: 12	Vznik SO <sub>2</sub>	*				
Hmotnost:	0,006					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
O:		-31,99	-0,1962			
S:		-32,06	-0,1967			
SO <sub>2</sub> :		64,05	0,3929			
Proud č.: 13	Vznik HCl	*				
Hmotnost:	0,022					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		-1	-0,0216			
Cl:		-35,45	-0,7643			
HCl:		36,45	0,7858			
Proud č.: 14	Vápenec					
Hmotnost:	2,538					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CaCO <sub>3</sub> :		1	2,5385			
Proud č.: 15	kalcinace vápence *					
Hmotnost:	0,025					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CO <sub>2</sub> :		44	1,116			
CaCO <sub>3</sub> :		-100,08	-2,5385			
CaO:		56,08	1,4224			
	záchyt chloru *					

Proud č.: 16						
Hmotnost:	0,011					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H <sub>2</sub> O:		18,01	0,1941			
HCl:		-72,91	-0,7858			
CaO:		-56,08	-0,6044			
CaCl <sub>2</sub> :		110,98	1,1961			
Proud č.: 17      záchyt SO <sub>2</sub> *						
Hmotnost:	0,006					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
O:		-15,99	-0,0981			
SO <sub>2</sub> :		-64,05	-0,3929			
CaO:		-56,07	-0,344			
CaSO <sub>4</sub> :		136,13	0,8351			
Proud č.: 18      spaliny odsířené						
Hmotnost:	626,543					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
N:		0,7162	448,74			
O:		0,1033	64,7325			
CO:		0,0012	0,7388			
CO <sub>2</sub> :		0,1197	74,9966			
H <sub>2</sub> O:		0,0556	34,8297			
CaO:		7,57·10 <sup>-4</sup>	0,4741			
CaCl <sub>2</sub> :		0,0019	1,1961			
CaSO <sub>4</sub> :		0,0013	0,8351			
Proud č.: 19      popílek						
Hmotnost:	2,505					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CaO:		0,1892	0,4741			
CaCl <sub>2</sub> :		0,4774	1,1961			
CaSO <sub>4</sub> :		0,3333	0,8351			
Proud č.: 20      spaliny za filtrem						
Hmotnost:	624,038			486,4195	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
N:		0,7191	448,74	28	16,02643	73,80296
O:		0,1037	64,7325	32	2,022891	9,31557
CO:		0,0012	0,7388	28	0,026386	0,121508
CO <sub>2</sub> :		0,1202	74,9966	44	1,704468	7,84921
H <sub>2</sub> O:		0,0558	34,8297	18	1,934983	8,91075

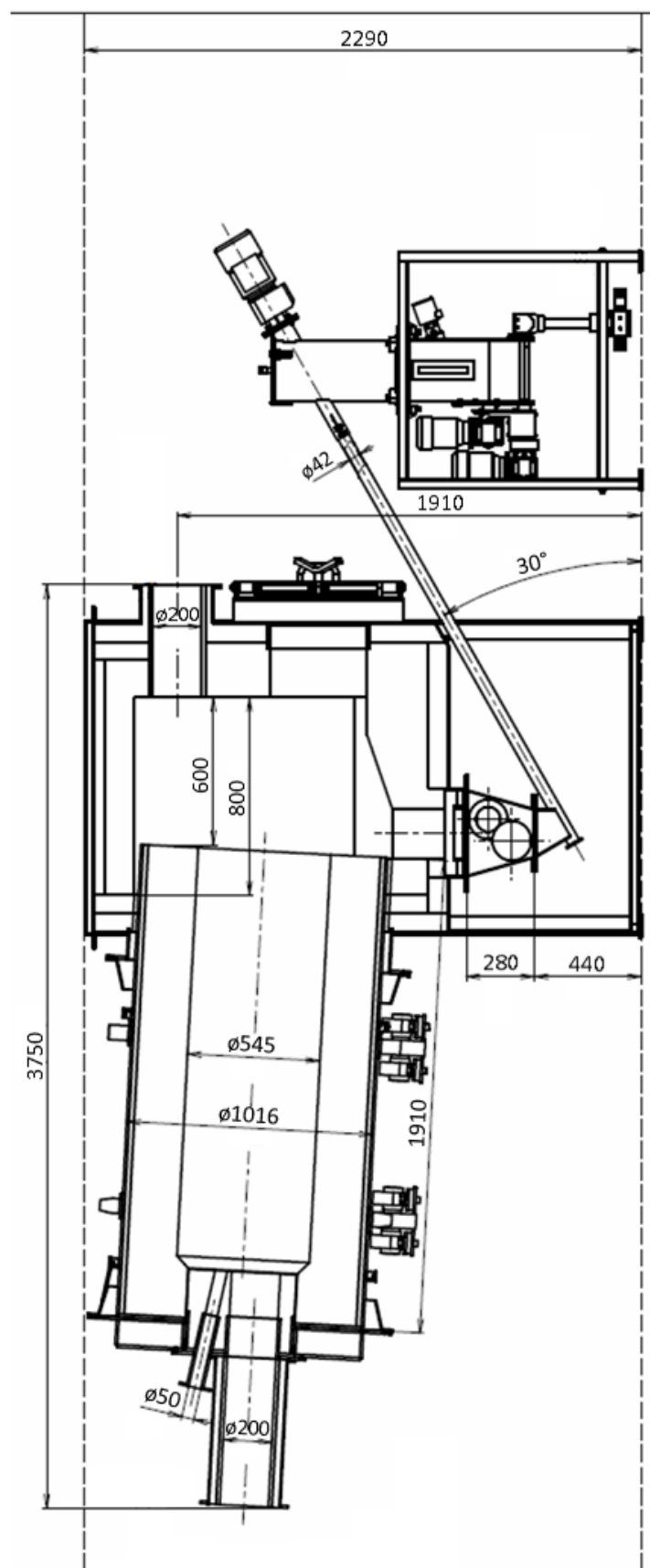
### Model 3

Proud č.: 1	vzduch			MW		
Hmotnost:	600				471,4073	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7479	448,74	28	16,02643	76,15325
O:		0,2321	139,26	32	4,351875	20,67893
H <sub>2</sub> O:		0,02	12	18	0,666667	3,167819
Proud č.: 2	uhlík					
Hmotnost:	20,462					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		1	20,4619			
Proud č.: 3	vodík					
Hmotnost:	2,558					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		1	2,5577			
Proud č.: 4	spalování C na CO *					
Hmotnost:	0,026					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		-12,01	-0,3166			
O:		-15,99	-0,4215			
CO:		28	0,738			
Proud č.: 5	vznik CO <sub>2</sub> *					
Hmotnost:	1,677					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
C:		-12,01	-20,1453			
O:		-31,99	-53,6593			
CO <sub>2</sub> :		44	73,8047			
Proud č.: 6	vznik vody *					
Hmotnost:	1,25					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		-2,02	-2,5254			
O:		-15,99	-19,9904			
H <sub>2</sub> O:		18,01	22,5158			
Proud č.: 7	spaliny					
Hmotnost:	624,462				486,4651	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7186	448,74	28	16,02643	73,79604
O:		0,1039	64,8941	32	2,027941	9,33795
CO:		0,0012	0,738	28	0,026357	0,121365
CO <sub>2</sub> :		0,1182	73,8047	44	1,67738	7,72374
H <sub>2</sub> O:		0,0553	34,5158	18	1,917544	8,829614
HCl:		0,0019	1,1799	36,5	0,032326	0,14885
SO <sub>2</sub> :		9,45·10 <sup>-4</sup>	0,5899	64	0,009217	0,042442

č.: 8	vlhkost					
Hmotnost:	34,516					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H <sub>2</sub> O:		1	34,5158			
Proud č.: 9	suché spaliny					
Hmotnost:	589,947			443,5121	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N		kmol·h <sup>-1</sup>	% obj.
N:		0,7606	448,74	28	16,02643	80,94299
O:		0,11	64,8941	32	2,027941	10,24231
CO:		0,0013	0,738	28	0,026357	0,133119
CO <sub>2</sub> :		0,1251	73,8047	44	1,67738	8,471764
HCl:		0,002	1,1799	36,5	0,032326	0,163266
SO <sub>2</sub> :		1,00·10 <sup>-3</sup>	0,5899	64	0,009217	0,046552
Proud č.: 10	síra					
Hmotnost:	0,295					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
S:		1	0,2953			
Proud č.: 11	chlor					
Hmotnost:	1,148					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
Cl:		1	1,1475			
Proud č.: 12	Vznik SO <sub>2</sub>	*				
Hmotnost:	0,009					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
O:		-31,99	-0,2947			
S:		-32,06	-0,2953			
SO <sub>2</sub> :		64,05	0,5899			
Proud č.: 13	Vznik HCl	*				
Hmotnost:	0,032					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H:		-1	-0,0324			
Cl:		-35,45	-1,1475			
HCl:		36,45	1,1799			
Proud č.: 14	Vápenec					
Hmotnost:	3,811					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CaCO <sub>3</sub> :		1	3,8115			
Proud č.: 15	kalcinace vápence *					
Hmotnost:	0,038					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CO <sub>2</sub> :		44	1,6757			
CaCO <sub>3</sub> :		-100,08	-3,8115			
CaO:		56,08	2,1358			
	záchyt chloru *					

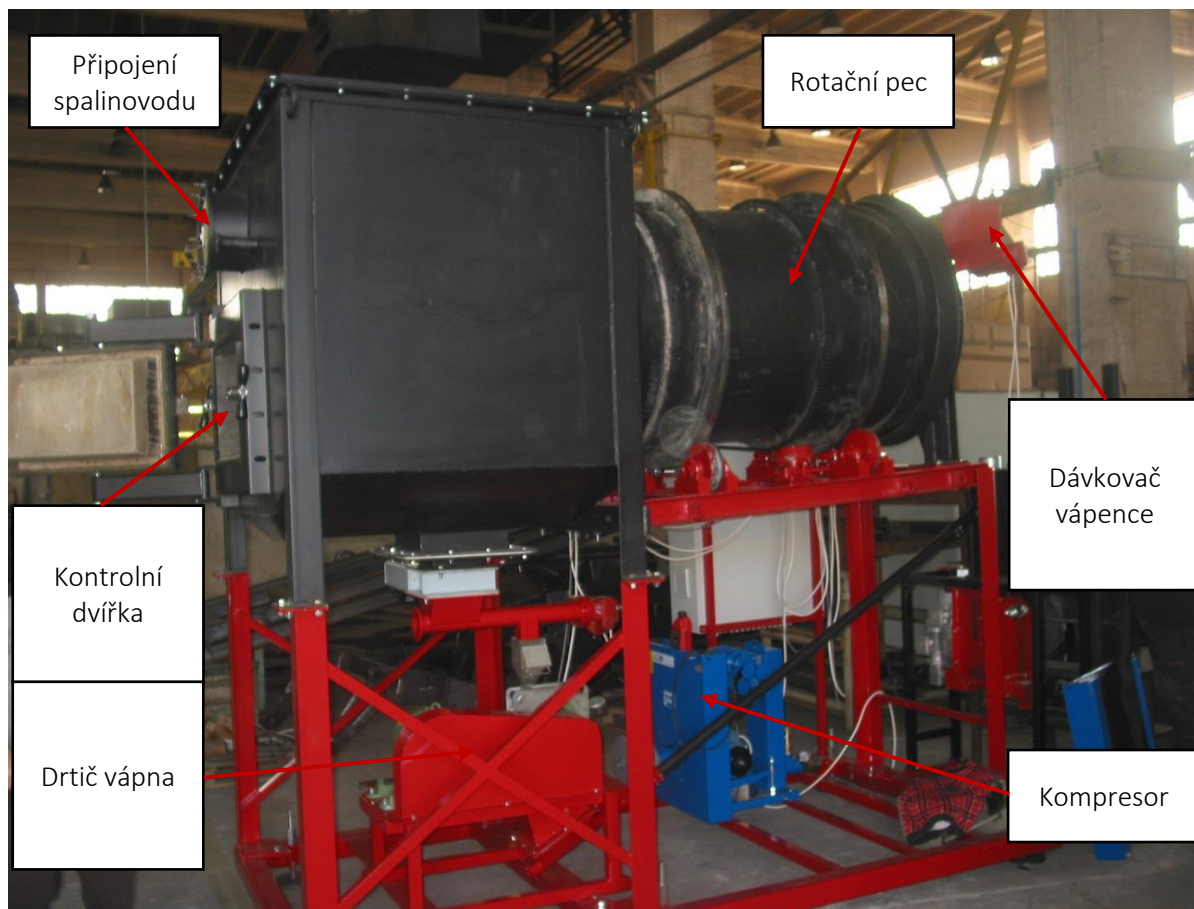
Proud č.: 16						
Hmotnost:	0,016					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
H <sub>2</sub> O:		18,01	0,2915			
HCl:		-72,91	-1,1799			
CaO:		-56,08	-0,9075			
CaCl <sub>2</sub> :		110,98	1,796			
Proud č.: 17	záchyt SO <sub>2</sub> *					
Hmotnost:	0,009					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
O:		-15,99	-0,1473			
SO <sub>2</sub> :		-64,05	-0,5899			
CaO:		-56,07	-0,5164			
CaSO <sub>4</sub> :		136,13	1,2539			
Proud č.: 18	spaliny odsířené					
Hmotnost:	628,274					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
N:		0,7142	448,74			
O:		0,1031	64,7469			
CO:		0,0012	0,738			
CO <sub>2</sub> :		0,1201	75,4804			
H <sub>2</sub> O:		0,0554	34,8072			
CaO:		0,0011	0,7118			
CaCl <sub>2</sub> :		0,0029	1,796			
CaSO <sub>4</sub> :		0,002	1,2539			
Proud č.: 19	popílek					
Hmotnost:	3,762					
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
CaO:		0,1892	0,7118			
CaCl <sub>2</sub> :		0,4774	1,796			
CaSO <sub>4</sub> :		0,3333	1,2539			
Proud č.: 20	spaliny za filtrem					
Hmotnost:	624,513			486,6472	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	
Entalpie:	0					
Tepelný tok:	0	X	N			
N:		0,7185	448,74	28	16,02643	73,76842
O:		0,1037	64,7469	32	2,023341	9,313282
CO:		0,0012	0,738	28	0,026357	0,12132
CO <sub>2</sub> :		0,1209	75,4804	44	1,715464	7,896148
H <sub>2</sub> O:		0,0557	34,8072	18	1,933733	8,900826

## 8.4 Příloha D: Bokorys kalcinační jednotky

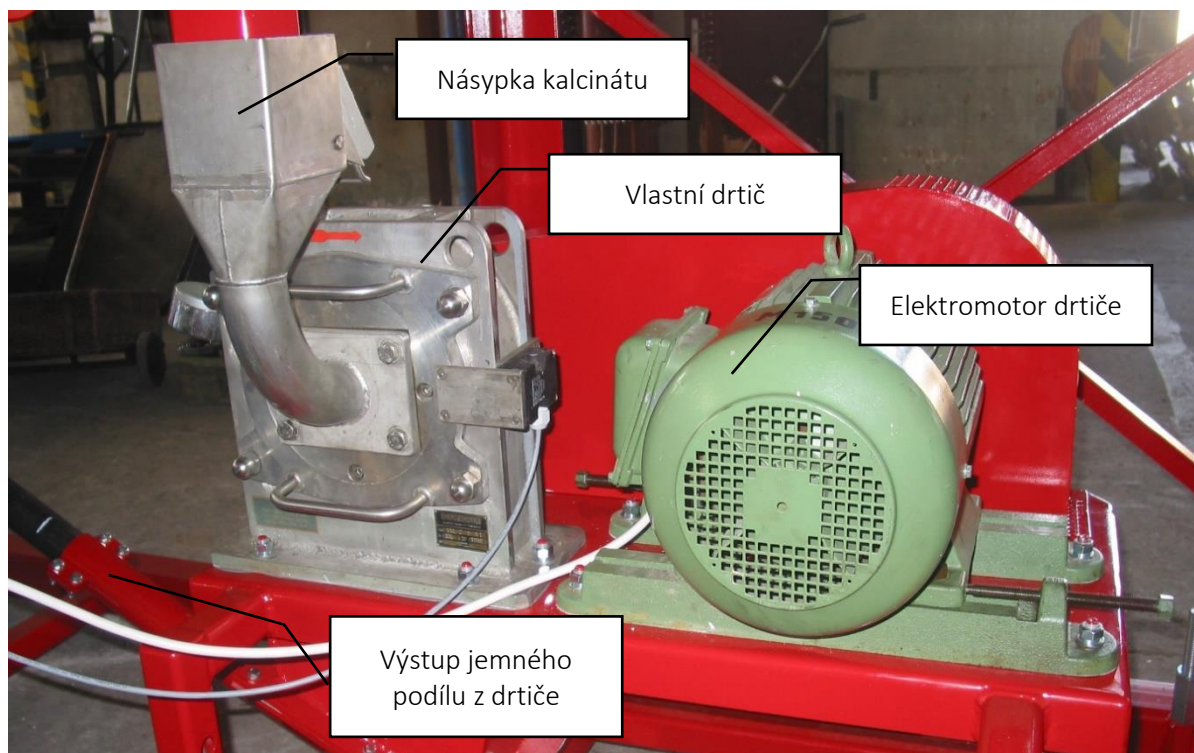


Obrázek 53: Bokorys kalcinační jednotky

## 8.5 Příloha E: Foto

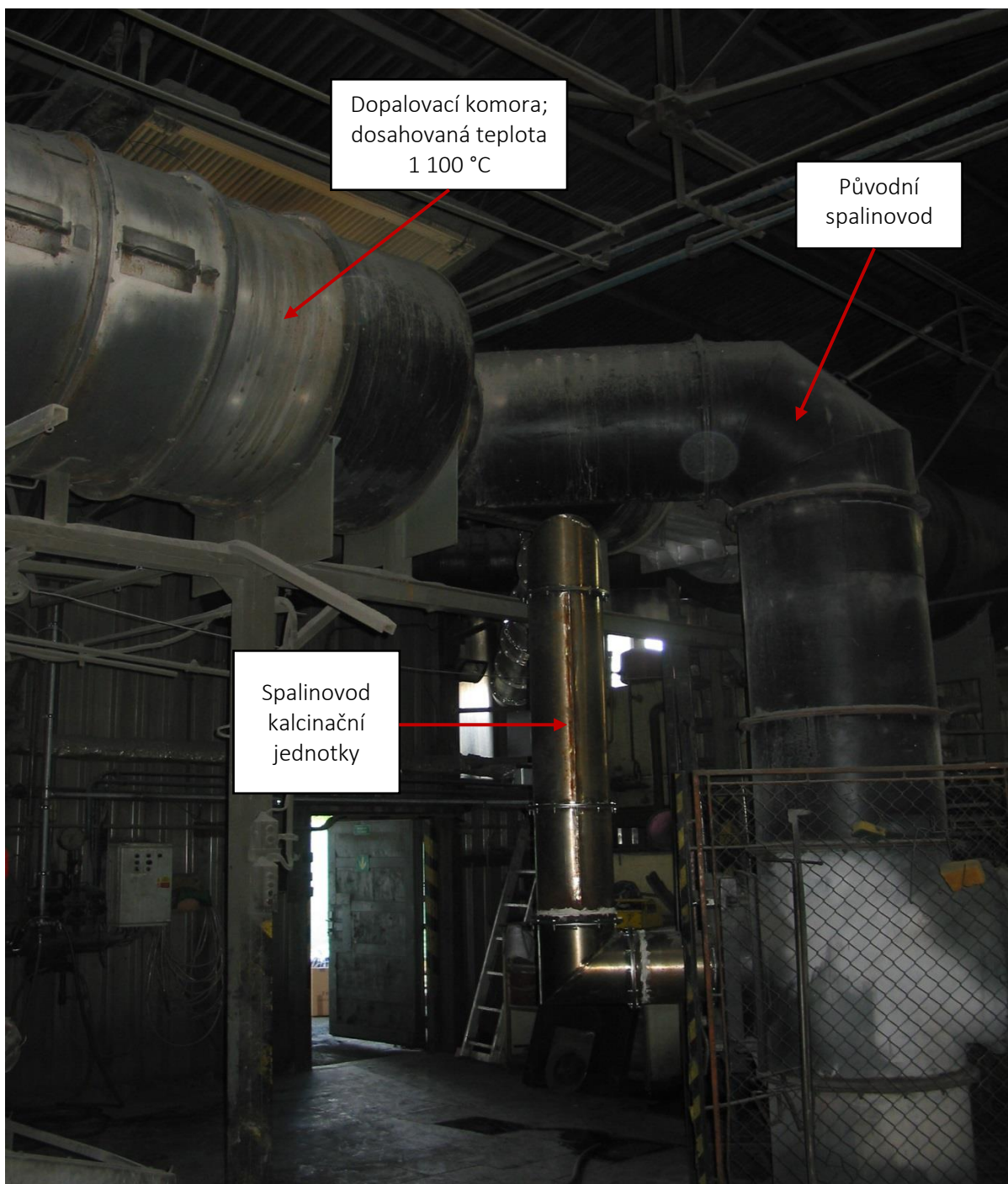


Obrázek 54: Kalcinační jednotka



Obrázek 55: Kolíkový mlýn





**Obrázek 56:** Detail připojení odvodu spalin do kalcinační jednotky





**Obrázek 57:** Umístění jednotky mimo prostor spalovny



Soustava  
potrubí  
spalinovodu  
tvoří vlastní  
labyrint

**Obrázek 58:** Detail spalínového labyrintu



**Obrázek 59:** Tepelný výměník



**Obrázek 60:** Dávkování vápna do jednotky



## 8.6 Příloha F: Technický list vápence



# Mletý vápenec 1-4 mm (GRIT)

List: CaCO<sub>3</sub> GRIT  
Označení: IOD.LAB.04

**Popis produktu**  
Přírodní surovina – mletý vápenec 1-4 mm (GRIT)

### Možnosti použití

- stavebnictví • zemědělství  
výroba krmných směsí  
úprava půdy
- sklářský průmysl
- životní prostředí  
úprava pitné vody

### CHEMICKÉ SLOŽENÍ

(ve shodě se standardními analytickými metodami)

	min. (%)	max. (%)	charakteristické rozpětí (%)
CaCO <sub>3</sub>	95		98,6 – 99,2
MgCO <sub>3</sub>		2,0	0,60 – 1,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,5	0,030 – 0,045
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0,6	0,030 – 0,045
SiO <sub>2</sub>		1,5	0,03 – 0,14
MnO		0,03	0,005 – 0,009
SO <sub>3</sub>		0,2	0,02 – 0,05

### GRANULOMETRIE

Granulometrie	min. (%)	max. (%)	charakteristické rozpětí (%)
> 4 mm		0,5	
> 3,15 mm		3,0	
> 2 mm	20,0		
> 1 mm	86,0	99,0	88 - 97

### FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI

rozpětí (%)			charakteristické
Sypná hmotnost (kg.dm <sup>-3</sup> )			1,09 – 1,15

### Dodávky

- volně ložený materiál v silokamionech
- materiál v big bagu (1000 kg, 500 kg)

### Bezpečnost

- bezpečnostní list ([www.lhoist.cz](http://www.lhoist.cz))