Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava
Řada hornicko-geologická
Volume LI (2005), No.1, p. 55-68, ISSN 0474-8476

Michal RITZ[*], Pavel JUREČKA[**], Zdeněk KLIKA[***], Vít CHALUPA[****], David MOHYLA[*****], Vlasta ŠTEFANIDESOVÁ[******]

PRODUKTY SPALOVÁNÍ TUHÝCH PALIV V MALÝCH DOMÁCÍCH TOPENIŠTÍCH

I. SPALOVÁNÍ HNĚDÉHO UHLÍ

PRODUCTS OF COMBUSTION SOLID FUELS IN SMALL DOMESTIC FURNACES

PART I. COMBUSTION OF BROWN COAL

Abstrakt

Práce se zabývá produkty spalování hnědého uhlí v malém topeništi. Bylo postaveno modelové zařízení simulující malé domácí topeniště. Na tomto zařízení byly spalovány tři typy hnědého uhlí lišící se obsahem síry a popela. Během spalování byly sledovány teploty v topeništi i teploty odcházejících spalin. Rovněž byly při spalování měřeny emise CO_2, CO, SO_2, NO, O_2 a plynných uhlovodíků a odebírány vzorky plynných emisí pro stanovení vybraných těžkých kovů (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg a Pb). V použitých uhlích i v ložových a úletových popelech byly stanoveny tyto prvky: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Hg a Pb. Ze získaných výsledků byla zjištěna distribuce prvků při spalování uhlí v malém topeništi. Převážná většina stanovovaných prvků (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb) se hromadila v ložovém popelu; Se a Pb byly dominantně zastoupeny v úletovém popelu; v plynných emisích se nacházela S, Cl, Br a Hg. V ložových popelech byly provedeny a analyzovány vodné výluhy dle Vyhlášky MŽP č. 383/2001 Sb. Ve výluzích byly stanoveny tyto ukazatele: pH, konduktivita, chloridy, sírany, Co, Cr, Cu, Fe, Mn Ni a Zn. Z důvodů vyšších hodnot síranů a konduktivity byly popely zařazeny do třídy vyluhovatelnosti II. V úletových popelech byly stanoveny polyaromatické uhlovodíky.

Abstract

This article deals with combustion products during combustion of brown coal in small furnaces. A model apparatus was constructed for simulation of brown coal combustion in a small domestic furnace. Three samples of brown coal with different content of sulfur and ash were combusted and studied. Temperatures within furnace and as well as emissions of CO_2, CO, SO_2, NO, O_2 and of gaseous hydrocarbons were measured during combustion. Moreover, for a determination of selected heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg and Pb) the samples of gaseous emissions were collected. Equally certain selected elements occurring in brown coal, in bottom ash and fly ash were determined (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Hg and Pb) and their distribution was calculated. The most part of total mass of some elements (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb) was found in bottom ash, while Se a Pb were found mostly in fly ash, while S, Cl, Br and Hg were present mostly in gaseous emissions. The leaching extractability tests of bottom ashes were performed. Polyaromatic hydrocarbons have been determined in fly ash.

Key words: brown coal combustion, emissions, distribution of elements, domestic combustion

[*] Ing., VŠB-TU, katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, 17. listopadu 15, Ostrava
[**] Ing., CSc., VŠB-TU, katedra tepelné techniky, 17. listopadu 15, Ostrava
[***] Prof. Ing., CSc., VŠB-TU, katedra analytické chemie a zkoušení materiálu, 17. listopadu 15, Ostrava
[****] Ing., VŠB-TU, katedra tepelné techniky, 17. listopadu 15, Ostrava
[*****] VŠB-TU, katedra tepelné techniky, 17. listopadu 15, Ostrava
[******] RNDr., Ph.D., VŠB-TU, Vysokoškolský ústav chemie materiálů, 17. listopadu 15, Ostrava

Úvod

Spalování fosilních paliv patří celosvětově k hlavním způsobům získávání energie. Z velké části se jedná o spalování uhlí, jehož světová roční těžba v posledních několika letech dosahuje téměř 5 miliard tun [1]. V České republice se v letech 1998 - 2002 vytěžilo ročně přibližně 15 milionů tun černého uhlí a 50 milionů tun hnědého uhlí, přičemž každoročně dochází k mírnému meziročnímu poklesu těžby. V průmyslovém měřítku se u nás na výrobě elektrické a tepelné energie v roce 2001 spotřebovalo 27 % roční těžby černého uhlí a 81 % roční těžby hnědého uhlí. Podíl černého uhlí v této oblasti v letech 1998 - 2001 vykazuje rostoucí tendenci (z 18 % na 27%), zatímco podíl hnědého uhlí zůstává přibližně stejný [2].

Z hlediska životního prostředí je spalování uhlí velmi významným zdrojem znečistění. V minulosti se sledování znečistění ovzduší omezovalo na zjišťování obsahu oxidu siřičitého, oxidů dusíku a tuhých látek. Zavedením moderních technologií spalování uhlí (např. fluidní spalování) a zachycováním tuhých částic došlo v posledních letech k značnému snížení zátěže životního prostředí uvedenými polutanty. V České republice se podstatným způsoben na tomto snížení podílel i pokles výroby a restrukturalizace průmyslu [3]. V současnosti se při sledování znečištění ovzduší zaměřuje pozornost na tyto skupiny látek: jemné frakce tuhých látek (označované jako PM_{10} a $PM_{2,5}$), přízemní ozón, těkavé organické látky (VOC), polyaromatické uhlovodíky (PAH), perzistentní organické polutanty (POPs) či toxické těžké kovy [4]. Významné postavení je přisuzováno zejména jemným frakcím tuhých látek, jejichž povrch obsahuje podstatný podíl emitovaných toxických těžkých kovů i některých organických polutantů (např. PAH).

V tuzemské i zahraniční odborné literatuře je spalování uhlí i emisím vznikajícím při tomto spalování již delší dobu věnována zvýšená pozornost. Značná část publikovaných studií se týká právě chování toxických prvků při spalování uhlí [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Autoři těchto prací rozdělují prvky emitované při spalování uhlí podle jejich distribuce do třech hlavních kategorií: na prvky obsažené převážně v plynných emisích, prvky obohacující úletový popílek a prvky obohacující ložový popel. K těmto třem kategorií se často přiřazují i další dvě kategorie, které zahrnují prvky vyskytující se rovnoměrně v ložovém popelu a úletovém popelu nebo v úletovém popelu a plynných emisích. Sumarizace náhledů na distribuci prvků v emisích při spalování uhlí včetně popisu faktorů zapříčiňujících tuto distribuci je uvedena např. ve studii [13]. Stručné shrnutí distribuce je uvedeno v tab. 1.

Tabulka 1: Distribuce těžkých kovů při průmyslovém spalování uhlí

Studie	Distribuce těžkých kovů				
	Ložový popel (LP)	Mezi LP a ÚP	Úletový popel (ÚP)	Mezi ÚP a PE	Plynné emise (PE)
Querol a kol. [7]	Cu, Fe, Mn	Li, Be, Cr, Co, V, Ni, Zn	As, Bi, Cd, Ge, Hg, Mo, Pb, Se, Sn, Tl		
Yan a kol. [8]		Co, Cr, Mn, V, Ni	As, Cd, Cu, Pb, Zn	Sb, Se, Sn	Hg, Tl
Klein a kol. [6]	Al, Co, Fe, Mn, Si, Sr, Ti	Cr, Cs, Ni, U, V	As, Cd, Cu, Ga, Pb, Sb, Se, Zn		Hg
Meij a kol. [5]	Al, Cr, Cs, Fe, Ti	Be, Cu, Co, Mn, Mo, Ni, U, V	As, Cd, Pb, Sb, Se, W, Zn		Hg
Clarke a kol. [15]	Ba, Ce, Cs, Mg, Mn, Th	Cr, Ni, U, V	As, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn	Se	Hg

Výše uvedené studie o chování těžkých kovů při spalování uhlí se týkají průmyslových topenišť. Můžeme tedy konstatovat, že emise a distribuce prvků při spalování uhlí v průmyslových systémech jsou velmi dobře zmapovány a popsány. Zcela opačná situace je u malých topenišť.

V České republice v letech 1990-1999 vykazovaly emisní bilance hlavních znečišťujících látek klesající tendenci. Vzhledem k tomu, že největší pokles byl zaznamenán u velkých a středních zdrojů, došlo u malých zdrojů k nárůstu procentuálního zastoupení emisí z těchto zdrojů, zejména u emisí tuhých látek a oxidu siřičitého [3]. V roce 1996 dosáhly emise tuhých látek z malých topenišť asi 50 tisíc tun a předpokládá se, že množství těžkých kovů obsažené v těchto emisích představuje zhruba 40 % emisí těžkých kovů produkovaných velkými zdroji znečištění [14]. V důsledku plnění zákonem předepsaných emisních limitů byli provozovatelé velkých zdrojů znečištění nuceni snížit množství emisí vypouštěných do ovzduší. Oproti tomu zůstávají malá, domácí topeniště na pevná paliva zákonem opomíjena. Děje se tak i přesto, že jejich hlavní provoz bývá soustředěn do zimního období, kdy se velmi často vyskytují zhoršené rozptylové podmínky. Mezi největší problémy spojené

s provozem malých topenišť můžeme zařadit laickou obsluhu, neustálenost spalovacího procesu a hlavně spalování levného uhlí často ve směsi s různými druhy odpadů. Všechny tyto faktory negativně ovlivňují vznikající emise tuhých látek, které významně souvisí s emisemi těžkých kovů i některých organických polutantů. Za předpokladu průměrné výšky komína rodinného domku (cca 10 m) se veškeré škodliviny vznikající při spalování uhlí v malých topeništích dostávají přímo do dýchací zóny obyvatel. Podle údajů z roku 1998 přitom v obcích do 2 000 obyvatel žilo přibližně 2,5 milionů lidí, což je čtvrtina celkové populace České republiky. Z toho je patrno, že kvalita emisí z malých topenišť si zaslouží mnohem větší pozornost než jí byla dosud poskytována.

Významná je rovněž otázka kvality spalovaného paliva. Snižující se zásoby hnědého uhlí mohou mít v budoucnu za následek i těžbu méně kvalitního uhlí s vysokým obsahem popela, případně síry či některých toxických těžkých kovů (např. As, Se, Hg). Pro snížení emisí síry (a tedy i toxických kovů navázaných na sulfidické minerály) bude nutno anorganicky vázanou síru z uhlí odstranit, nebo ji během spalovacího procesu imobilizovat.

V rámci řešení projektu GA ČR č. 105/02/0163 s názvem: „Studium vlivu složení výše-popelnatého hnědého uhlí pro energetické účely na afinitu a těkavost toxických prvků a látek“ bylo na VŠB-Technické univerzitě Ostrava postaveno spalovací zařízení, jakožto model malého domácího topeniště. Jedním z cílů projektu bylo studium emisí některých polutantů vznikajících při spalování vysoce popelnatého hnědého uhlí s velkým obsahem síry.

Experimentální část

Charakteristika použitého hnědého uhlí

Pro spalování v modelovém zařízení byly použity tři typy hnědého uhlí (označené HU I, HU II a HU III), které se lišily zejména obsahem síry a popela. Uhlí pocházelo z dolu ČSA, který se nachází v centrální části severočeské uhelné pánve. Uhlí HU I obsahovalo vysoký obsah síry a popela a bylo odebráno přímo v dole. Uhlí HU II mělo středně vysoký obsah síry a rovněž bylo odebráno přímo v dole. Uhlí HU I a HU II byla použita jako příklad vysoce sirnatých uhlí. Uhlí HU III mělo nízký obsah síry. Bylo odebráno na úpravně a použito jako srovnávací vzorek. Na rozdíl od předcházejících dvou vzorků bylo uhlí HU III typickým uhlím produkovaným dolem ČSA. Zrnitost všech vzorků uhlí byla 10-20 mm. Výsledky vstupních analýz použitých uhlí jsou uvedeny v následujících tabulkách 2 a 3.

Tabulka 2: Základní technologický rozbor hnědého uhlí

	jednotka	HU I	HU II	HU III
obsah vody (celkový) - W_t	% hm.	20,09	18,41	24,59
obsah vody (analytický) - W^a	% hm.	8,72	4,85	7,22
obsah prchavé hořlaviny - V^{daf}	% hm.	48,76	45,38	52,92
obsah popela - A^d	% hm.	15,24	7,38	7,46
spalné teplo - Q_s^d	$MJ.kg^{-1}$	24,75	29,68	30,04
výhřevnost - Q_i^d	$MJ.kg^{-1}$	23,54	28,21	28,72
obsah síry - S^d	% hm.	3,88	2,40	1,05

Poznámka:
dolní index $_t$ - výsledek v celkovém vzorku; horní index ^{a} - výsledek v analytickém vzorku;
horní index ^{d} - výsledek vztažený na bezvodý vzorek; horní index ^{daf} - výsledek vztažený na hořlavinu

Tabulka 3: Mineralogické složení hnědého uhlí

HU I	křemen, kaolinit
HU II	křemen, kaolinit, anhydrit
HU III	křemen, kaolinit, anhydrit

Spalovací aparatura

Zkušební modelové spalovací zařízení bylo sestaveno z kamen FIKOTHERM 2U4P typ F 1451(výrobce Thorma Fiľakovo k.s., SR) a následné odtahové trasy spalin. Kamna FIKOTHERM 2U4P jsou určena pro lokální vytápění spalováním hnědého uhlí prohořívacím způsobem a byla vybrána po konzultaci s výrobcem a s ohledem na finanční možnosti řešeného grantového projektu. Jedná se o kamna ze standardního výrobního sortimentu firmy Thorma, která se běžně vyskytují v prodejní síti. Jsou to kamna cenově přístupná a navíc velmi jednoduchá a nenáročná pro obsluhu.

V topeništi kamen se nacházela čtyři nad sebou umístěná měřící místa pro měření teplot. Technické parametry kamen FIKOTHERM 2U4P jsou uvedeny v tab. 4.

Tabulka 4: Technické parametry kamen FIKOTHERM 2U4P

Rozměry kamen (mm):	880 x 270 x 270
Objem spalinové šachty (dm^3):	14
Výhřevná plocha (m^2):	0,899
Průměr odtahového otvoru (mm):	120
Hmotnost (kg):	61
Jmenovitý tepelný výkon (kW):	4
Účinnost při jmenovitém výkonu (%):	72
Provozní tah (Pa):	10 ± 2
Doporučené palivo:	hnědé uhlí I. třídy
Doporučená spotřeba:	1,1 $kg.h^{-1}$ (pro doporučené palivo a při jmenovitém výkonu 4 kW)

Odtahová trasa spalin byla vyrobena z ocelových trub o světlosti 116,0 mm s tloušťkou stěny 3,0 mm. Před zaústěním do komína byl do trasy zařazen kouřový ventilátor. Těsně před ventilátorem bylo umístěno regulační šoupátko tahu komína. Na odtahové trase se nacházela dvě odběrová místa pro odběry vzorků spalin a pro měření podtlaku (tahu komína) a teploty odcházejících spalin. Odběrové místo A bylo umístěno na začátku odtahové trasy ihned za kamny. Odběrové místo B bylo umístěno na konci odtahové trasy před regulačním šoupátkem. Schéma a obrázek spalovacího zařízení s odtahovou trasou spalin je na obr. 1.

Spalování

Před počátkem každého spalovacího experimentu bylo provedeno důkladné vyčištění pracovního prostoru kamen a odtahové trasy spalin. Rovněž byly vyčištěny a připraveny odběrová místa i odběrové aparatury. Zapálení uhelné vsázky v kamnech bylo realizováno injektorovým plynovým hořákem. Hmotnostní tok paliva pro jmenovitý tepelný výkon kamen 4 kW (při minimální účinnost 72 %) byl stanoven dle ČSN 13 240 [16]. Přikládání uhelné vsázky probíhalo v intervalu 60 minut. Po dobu cca 3 hodin bylo spalováno uhlí za účelem dosažení zdánlivě ustáleného (tzv. kvazistacionárního) teplotního stavu kamen. Vlastní měření a odběr vzorků byl započat až po ukončení této přípravné, ustalovací fáze. Před každým přiložením vsázky paliva byla kamna „proroštována“. Hodinové hmotnostní toky paliv jsou uvedeny v tab. 5. Každý vzorek uhlí byl spalován opakovaně. Reprodukovatelnost jednotlivých měření byla velmi dobrá.

Tabulka 5: Hodinový hmotnostní tok paliva

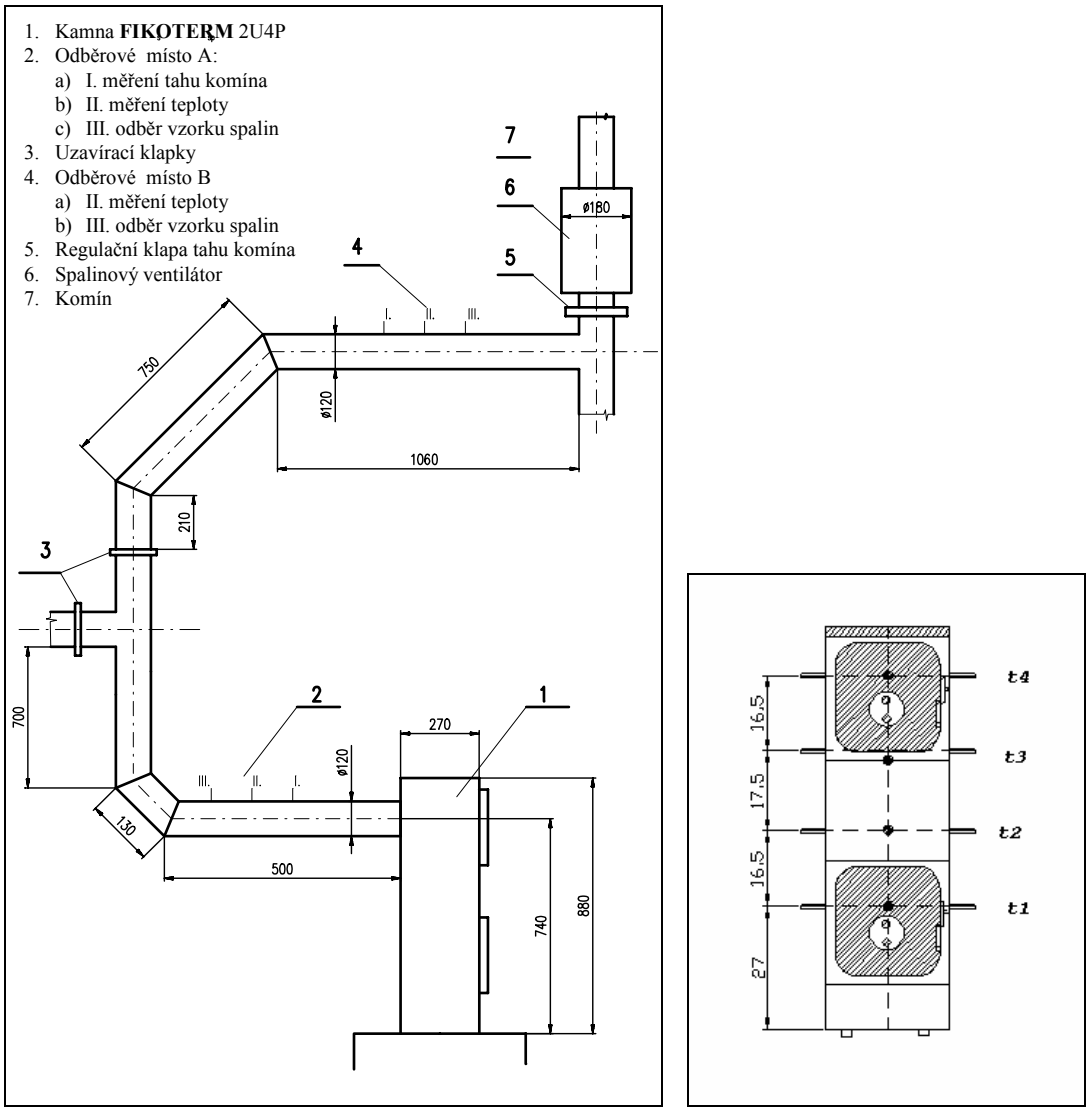
použité uhlí	**hmotnostní tok uhlí ($g.h^{-1}$)**
HU I	1 143
HU II	887
HU III	800

Použité měřící a odběrové aparatury

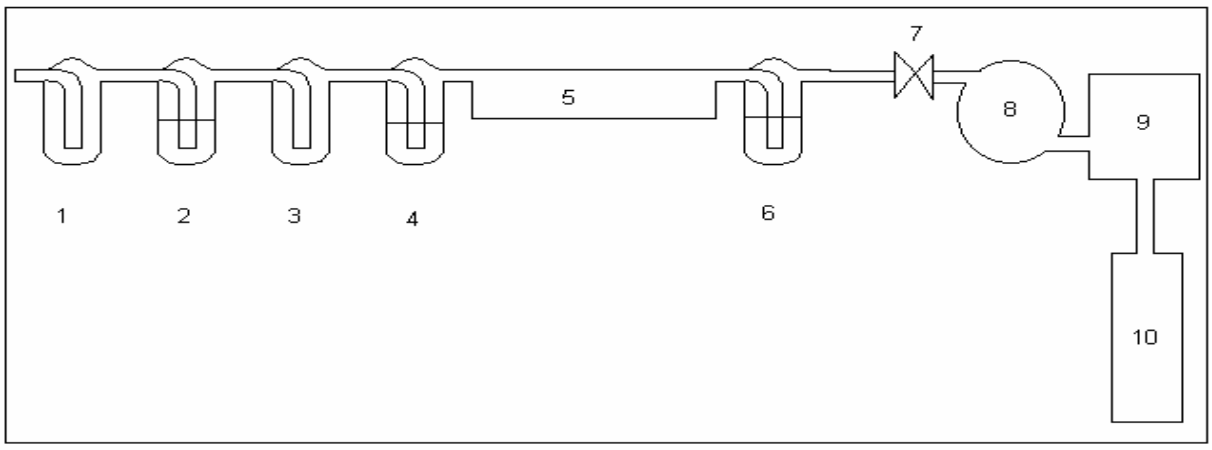
Pro měření tahu komína byl použit vysoce citlivý mikromanometr AIRFLOW MEDM 500 schopný měřit tlak v rozmezí 0 – 500 Pa. Měřící místo tahu komína se nacházelo na začátku odtahové trasy spalin ihned za kamny (odběrové místo A). Umístění měřícího místa tahu komína bylo určeno dle normy [16].

Pro měření teplot v topeništi i teplot spalin byly použity plášťové termočlánky typu K (teplotní rozsah -50°C až 1300°C). Měření teplot v topeništi probíhalo v celém výškovém profilu spalovacího prostoru kamen ve čtyřech nad sebou umístěných měřících místech. Nejníže bylo umístěno měřící místo t1 (těsně nad roštem kamen), nejvýše bylo umístěno měřící místo t4 (ve vrchní části spalovacího prostoru) – viz obr.1. Měření teplot spalin probíhalo na dvou místech odtahové trasy spalin (odběrová místa A a B) – viz obr. 1.

Pro stanovení plynných emisí oxidu uhličitého, oxidu uhelnatého, sumy uhlovodíků (vyjadřované jako propan) a kyslíku byl použit automatický analyzátor plynů INFRALYT 400 (firmy JUNKALOR GmbH, Německo) pracující na principu infračervené spektroskopie (stanovení uhlovodíků a oxidů uhlíku) a elektrochemického čidla (stanovení kyslíku). Pro stanovení plynných emisí oxidu dusnatého a oxidu siřičitého byl použit automatický analyzátor plynů INFRALYT 50 (firmy SAXON JUNKALOR GmbH, Německo) pracující na principu infračervené spektroskopie. U obou použitých automatických analyzátorů byla autorizovaným servisním střediskem provedena kalibrace. Měření plynných emisí výše uvedených plynů probíhalo v odběrovém místě A.



Obr. 1: Schéma spalovacího zařízení s odtahovou trasou spalin a schéma umístění teplotních čidel v topeništi



Obr. 2: Schéma odběrové aparatury pro stanovení stopových prvků ve spalinách (1, 2, 3, 4 a 6 – promývačky; 5 - vatový filtr; 7 - škrtící ventil; 8 - čerpadlo; 9 - plynové hodiny; 10 - průtokoměr)

Odběr vzorků plynných emisí pro stanovení některých stopových prvků probíhal pomocí aparatury dle metodiky US EPA č. 0060 (s modifikací absorpčních roztoků pro zachycení par rtuti dle ČSN EN 13211) – viz

obr. 2. Spaliny byly odebírány přes integrální sondu. K zachycování stopových prvků ze spalin byly použity absorpční roztoky (10 % H_2O_2 v 5 % HNO_3; 4 % $K_2Cr_2O_7$ v 5% HNO_3). Odběr plynných emisí probíhal v odběrovém místě A i B.

Příprava vzorků a použité analytické metody

Plynné emise vznikajících při spalování všech tří vzorků uhlí byly odebírány ve dvou odběrových místech A a B (viz obr. 1.) do absorpčních roztoků pomocí výše popsané odběrové aparatury. Absorpční roztoky byly po úpravě použity na stanovení těchto prvků: Pb, Ni, Zn, Cu, Cr (metoda FAAS); As, Se (metoda AAS s generací hydridů); Hg (rtuťový analyzátor AMA 254). Ložový popel byl po ukončení spalování odebírán z popelníku kamen. Úletový popel byl odebírán po ukončení spalování ze stěn odtahové trasy spalin. Oba typy popelů byly homogenizovány a velmi jemně pomlety. Obsah prvků v popelech (s výjimkou rtuti) byl stanovován metodou XRF spektrometrie; rtuť byla stanovována rtuťovým analyzátorem AMA 254. Stejnými technikami byly stanoveny i obsahy prvků v použitých uhlích. Obsah PAU v úletovém popelu byl stanovován metodou HPLC. Mineralogické složení uhlí a ložových popelů bylo stanoveno metodou rentgenové difrakce.

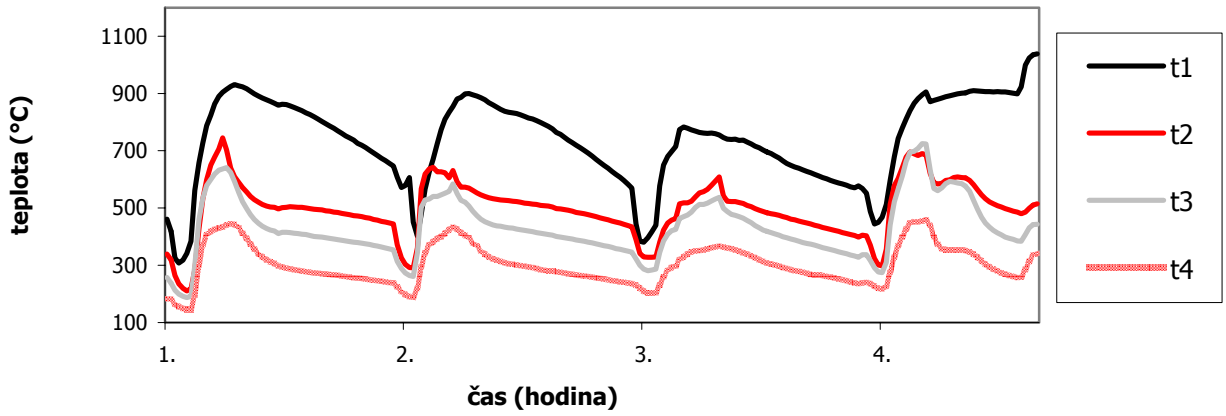
Výsledky a diskuze

Teploty v topeništi a teploty spalin

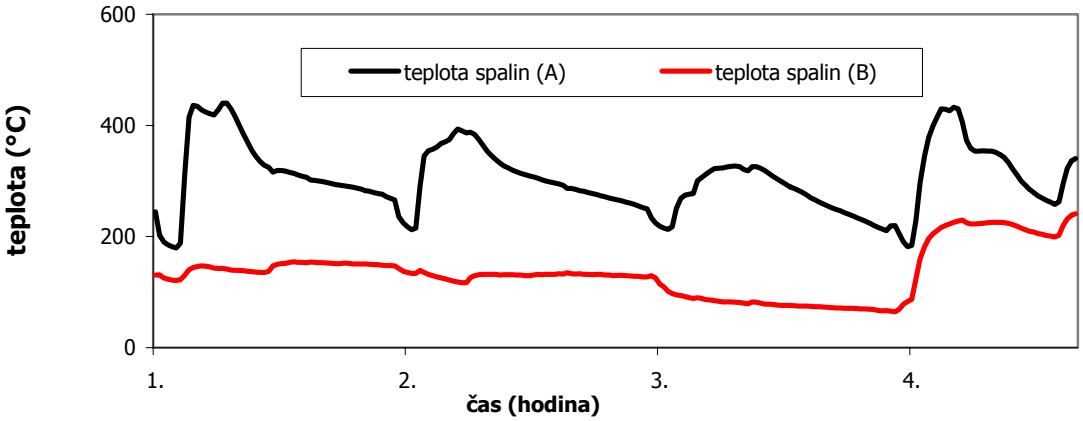
Průběh teplot ve spalovacím prostoru při spalování uhlí HU III je na obr. 3. Průběh teplot spalin při spalování uhlí HU III je na obr. 4. Průběhy teplot ve spalovacím prostoru i teplot spalin při spalování ostatních uhlí byly velmi podobné. Ačkoliv na počátku každého spalovacího experimentu bylo spalovací zařízení podrobeno tříhodinovému ustalovacímu procesu, je z průběhu teplot vidět, že spalování neprobíhalo ustáleně. Po přiložení uhlí (na počátku každé spalovací hodiny) došlo k mírnému poklesu teplot. Následoval růst teploty (při hoření prchavé hořlaviny) a poté mírný pokles (při dohořívání tuhých zbytků). Obdobnou periodicitu děje vykazoval i průběh teplot spalin (zejména v místě A). I přes značně periodický průběh teplot během spalování, byly z naměřených teplot v jednotlivých měřících místech vypočteny průměrné hodnoty. Tyto měly sloužit jako orientační náhled na rozložení teplot v jednotlivých částech topeniště a odtahové trasy. V tab. 6 jsou uvedeny průměrné teploty (*pr.*) v jednotlivých částech topeniště a odtahové trasy; dále teploty minimální (*min.*) a maximální (*max.*).

Tabulka 6: Hodnoty teploty plamene a teploty spalin

	Teploty v topeništi (°C)												**Teploty spalin (°C)**					
	t1			**t2**			**t3**			**t4**			**A**			**B**		
	min.	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***
HU I	523	974	690	196	839	512	187	790	458	141	588	320	190	568	364	139	230	197
HU II	736	1055	850	263	796	465	236	753	437	177	579	323	167	599	303	125	155	135
HU III	307	1039	737	211	745	496	187	725	431	146	458	302	180	440	304	65	241	134



Obr. 3: Průběh teplot ve spalovacím prostoru při spalování uhlí HU III



Obr. 4: Průběh teplot spalin při spalování uhlí HU III

Obsah plynných analytů

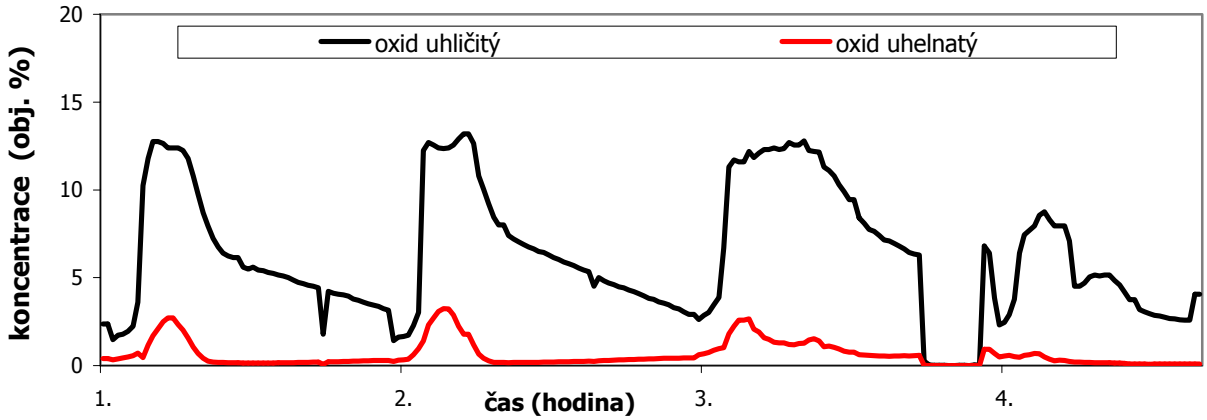
Během každého spalovacího experimentu byly v odběrovém místě A kontinuálně stanovovány hodnoty koncentrací těchto analytů: oxidu uhličitého (CO_2), oxidu uhelnatého (CO), kyslíku (O_2), oxidu siřičitého (SO_2), oxidu dusnatého (NO) a sumy uhlovodíků (přepočtené na propan). Hodnoty koncentrací měřených látek byly vztaženy na suché spaliny a aktuální teplotu a tlak v odběrovém místě. Hodnoty koncentrací oxidu dusnatého byly většinou pod mezí stanovitelnosti (< 25,0 ppm) a z tohoto důvodu nebudou dále uváděny. Průběh koncentrací oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého při spalování uhlí HU III je na obr. 5. Průběh koncentrací oxidu siřičitého a sumy uhlovodíků při spalování uhlí HU III je na obr. 6. Průběhy koncentrací výše uvedených analytů při spalování ostatních vzorků uhlí byly velmi podobné. U uhlovodíků a oxidů uhlíku měl průběh jejich okamžité koncentrace podobný charakter jako průběh teplot a maximálních koncentrací bylo dosaženo v první třetině přikládacího cyklu. Průběh koncentrací oxidu siřičitého se od průběhu teplot poněkud lišil a maximálních koncentrací bylo dosaženo přibližně v polovině přikládacího cyklu.

Stejně jako z průběhů teplot, lze i z průběhů koncentrací jednotlivých měřených látek vysledovat neustálenost a periodicitu spalovacího procesu v malém topeništi. I přes tuto skutečnost byly vypočteny průměrné hodnoty koncentrací jednotlivých měřených látek. V tab. 7 jsou uvedeny průměrné hodnoty koncentrací jednotlivých látek (*pr.*); dále minimální (*min.*) a maximální (*max.*) hodnoty koncentrací.

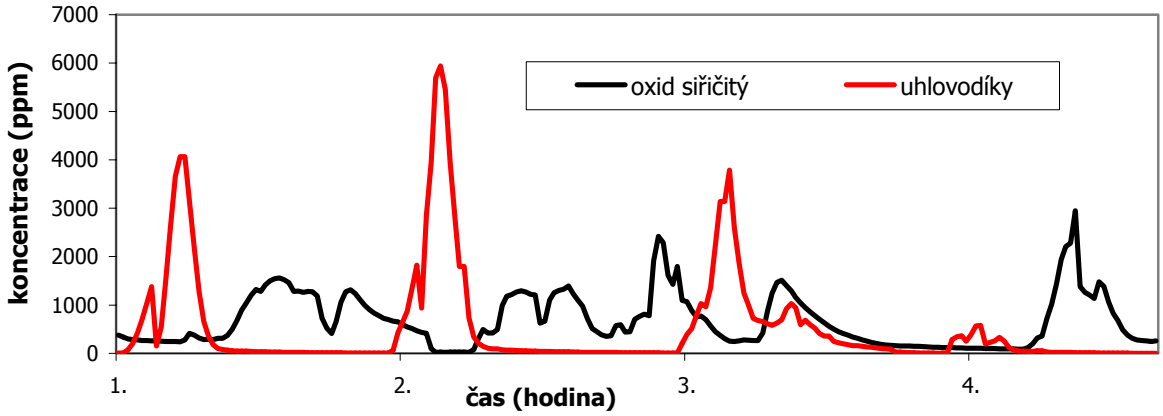
Průměrná koncentrace kyslíku a oxidů uhlíku byla při spalování různých typů uhlí přibližně stejná. Průměrné koncentrace ostatních analytů se od sebe lišily. Nejmarkantněji to bylo patrné u oxidu siřičitého, jehož koncentrace ve spalinách závisela na obsahu síry v uhlí. Nejvyšší koncentrace SO_2 ve spalinách byly naměřeny při spalování uhlí s nejvyšším obsahem síry (HU I). S klesajícím obsahem síry v uhlí klesaly rovněž koncentrace SO_2 ve spalinách. Zákonem stanovené emisní limity pro různé typy emitovaných látek jsou uvedeny ve Vyhlášce MŽP ČR č. 356/2002 Sb. Pro oxid siřičitý je emisní limit stanoven pouze pro spalovací zařízení, v nichž hmotnostní tok oxidu siřičitého je větší než 20 kg/h. Hodnota emisního limitu činí 2,5 g SO_2/m^3, což odpovídá přibližně 875 ppm. Odhlédneme-li od požadovaného hmotnostního toku oxidu siřičitého (kterým se omezuje platnost limitu pouze na velké a střední zdroje znečištění), můžeme konstatovat, že hodnota tohoto emisního limitu byla překročena pouze při spalování vysoce sirnatého uhlí HU I.

Tabulka 7: Hodnoty koncentrací měřených analytů ve spalinách

	CO_2 (obj. %)			**CO (obj. %)**			**O_2 (obj. %)**			**SO_2 (ppm)**			**uhlovodíky (ppm)**		
	min.	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***	***min.***	***max.***	***pr.***
HUI	0,6	14,0	5,4	0,01	3,7	0,4	3,1	21,0	14,9	10	6000	1311	13	1894	237
HUII	0,2	9,8	4,0	0,03	3,4	0,8	5,5	21,0	13,7	45	1760	794	39	2705	721
HUIII	0,3	13,2	6,3	0,01	3,2	0,6	1,2	21,0	12,7	18	2950	671	2	5943	533



Obr. 5: Průběh koncentrací oxidů uhlíku při spalování uhlí HU III



Obr. 6: Průběh koncentrací oxidu siřičitého a uhlovodíků při spalování hnědého uhlí HU III

Obsah některých prvků v plynných emisích

Výsledky obsahu As, Se a Hg v plynných emisích jsou uvedeny v tab. 8. Hodnoty koncentrací Pb, Ni, Zn, Cu a Cr při spalování všech třech vzorků hnědého uhlí byly pod mezí stanovitelnosti použité metody (< 0,2 $mg.m^{-3}$). Neměřitelná koncentrace mědi, niklu a chromu v plynných emisích nebyla nijak překvapivá, neboť tyto prvky jsou považovány za velmi málo těkavé. Oproti tomu olovo a zinek bývají řazeny ke středně těkavým prvkům stejně jako arsen. Na rozdíl do arsenu, nebyly pro olovo a zinek v plynných emisích nalezeny měřitelné koncentrace. Tato skutečnost byla pravděpodobně zapříčiněna nízkým obsahem olova a zinku v použitých uhlích (viz tab. 9). Z výsledků měření byl rovněž patrný rozdíl v koncentracích prvků v emisích mezi odběrovými místy A (začátek odtahové trasy) a B (konec odtahové trasy). Tento rozdíl je možno vysvětlit kondenzací či adsorpcí prvků na částice úletového popela z důvodu poklesu teplot spalin v odtahové trase. Výjimkou je koncentrace selenu v plynných emisích při spalování vzorku HU III způsobená velmi nízkou hodnotou obsahu selenu ve spalinách (pohybující se na úrovni meze stanovitelnosti). Ve Vyhlášce MŽP č.356/2002 Sb. jsou stanoveny emisní limity pro těžké kovy. Limity jsou udávány sumárně pro skupiny těžkých kovů (nikoli pro jednotlivé prvky) a jsou platné pro velké a střední zdroje znečištění. Pro skupinu Be, Cd, Hg a Th je úhrnný emisní limit 0,2 mg/m^3; pro skupinu As, Co, Ni, Se, Te a Cr^{VI} je úhrnný emisní limit 2,0 mg/m^3; pro ostatní těžké kovy není emisní limit stanoven. Přestože se v této studii nejednalo o velký ani střední zdroj znečištění, bylo provedeno porovnání hodnot emisních limitů s naměřenými hodnotami. Obsahy Hg, Se a As se nacházely pod emisními limity.

Tabulka 8: Obsah As, Se a Hg v plynných emisích

		HU I		HU II		HU III	
prvek	**jednotka**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**
As	$mg.m^{-3}$	0,218	0,154	0,080	0,034	0,265	0,078
Se	$mg.m^{-3}$	0,070	0,027	0,016	0,015	0,019	0,020
Hg	$mg.m^{-3}$	0,039	0,026	0,019	0,008	0,011	0,007

Hmotnostní bilance prvků

Výsledky obsahu některých prvků v uhlí, v ložovém a úletovém popelu jsou uvedeny v tab. 9.

Obsahy jednotlivých prvků v uhlí, v ložovém popelu, v úletovém popelu a částečně i v plynných emisích byly použity pro výpočet hmotnostní bilance těchto prvků při spalovacím procesu. Základní předpoklad pro výpočet hmotnostní bilance vycházel ze vztahu:

$$m_{i,U} = m_{i,LP} + m_{i,UP} + m_{i,PE}$$

$m_{i,U}$ ... hodinová hmotnost i-tého prvku v uhlí; g.hod^{-1}
$m_{i,LP}$ ... hodinová hmotnost i-tého prvku v ložovém popelu; g.hod^{-1}
$m_{i,UP}$ ... hodinová hmotnost i-tého prvku v úletovém popelu; g.hod^{-1}
$m_{i,PE}$ ... hodinová hmotnost i-tého prvku v plynných emisích; g.hod^{-1}

Hmotnost i-tého prvku v plynných emisích byla počítána pouze u těch prvků, jež se v plynných emisích stanovovaly a jejichž koncentrace byla měřitelná (S, As, Se a Hg). U ostatních prvků byla považována za nulovou.

Z hmotnostních bilancí prvků byla následně vypočtena procentuální distribuce prvků v jednotlivých typech emisí podle vztahu:

$$\%_{i,m} = \frac{m_{i,m}}{m_{i,U}} \cdot 100$$

$\%_{i,m}$ ... procentuální zastoupení i-tého prvku v m-tém typu emisí; %
$m_{i,m}$ ... hodinová hmotnost i-tého prvku v m-tém typu emisí; g.hod^{-1}
$m_{i,U}$ ... hodinová hmotnost i-tého prvku v uhlí; g.hod^{-1}

Procentuální zastoupení prvků v plynných emisích bylo vypočteno pouze pro S, As, Se, Hg. Procentuální zastoupení chloru a bromu (jakožto velmi těkavých prvků) v plynných emisích bylo získáno dopočtem do sta procent. Procentuální zastoupení ostatních prvků v plynných emisích bylo považováno za nulové.

U některých prvků (Mn, Zn, Cu, As, Se, Pb) se projevila výrazná kontaminace úletového popela těmito prvky způsobená patrně postupující korozí vnitřních stěn odtahové trasy. U prvních spalovacích experimentů byla tato kontaminace nízká nebo žádná; u pozdějších pokusů výrazně vzrostla. Procentuální zastoupení zmiňovaných prvků v úletovém popelu bylo u těchto pokusů vypočteno z procentuálního zastoupení prvku v ložovém popelu dopočtem do sta procent. Distribuce jednotlivých prvků v LP, UP a PE při spalování všech vzorků uhlí je uvedena na obr. 7.

Tabulka 9: Obsah prvků v uhlí, ložových popelech (LP) a úletových popelech(ÚP)

		HU I			HU II			HU III		
prvek	**jednotka**	**uhlí**	**LP**	**ÚP**	**uhlí**	**LP**	**ÚP**	**uhlí**	**LP**	**ÚP**
Al	% hmot.	7,7	7,0	1,0	2,2	16,4	5,1	1,2	13,2	8,5
Si	% hmot.	2,6	10,9	1,9	2,7	17,5	9,9	1,8	19,3	13,7
S	% hmot.	2,7	0,4	3,6	1,9	1,9	3,2	1,6	1,8	2,2
Ca	% hmot.	0,1	0,5	0,4	0,4	3,1	1,3	0,3	2,7	2,1
Ti	% hmot.	0,2	0,9	0,1	0,2	1,6	0,6	0,1	1,1	1,0
K	% hmot.	0,09	0,3	0,2	0,03	0,2	0,1	0,05	0,5	0,5
Cl	mg.kg^{-1}	349,9	160,9	744,1	297,3	378,8	622,4	361,6	437,0	1638,4
V	mg.kg^{-1}	81,8	242,3	227,5	82,5	614,8	228,4	33,1	370,2	206,1
Cr	mg.kg^{-1}	42,2	110,2	149,0	45,0	292,4	163,3	19,9	175,2	266,2
Mn	mg.kg^{-1}	45,1	191,3	2823,8	27,8	158,4	134,0	25,1	256,4	224,6
Fe	mg.kg^{-1}	24,9	101,0	24,7	7,1	53,0	18,0	6,4	73,2	30,2
Co	mg.kg^{-1}	19,0	70,0	29,1	7,3	57,7	16,2	8,5	96,0	48,1
Ni	mg.kg^{-1}	27,4	103,0	30,7	12,8	93,7	32,7	11,8	120,2	98,6
Cu	mg.kg^{-1}	13,2	42,2	110,6	46,3	309,2	170,0	17,9	158,9	235,0
Zn	mg.kg^{-1}	24,8	76,5	7644,1	9,1	51,9	215,1	15,6	160,5	262,8
As	mg.kg^{-1}	107,1	285,4	1953,2	53,4	352,2	1631,1	163,2	1582,0	1238,6
Se	mg.kg^{-1}	2,2	0,1	148,2	0,7	0,1	56,1	0,9	0,1	23,1

		HU I			HU II			HU III		
prvek	**jednotka**	**uhlí**	**LP**	**ÚP**	**uhlí**	**LP**	**ÚP**	**uhlí**	**LP**	**ÚP**
Br	$mg.kg^{-1}$	10,7	10,5	17,8	10,3	13,9	19,7	10,0	13,0	33,7
Rb	$mg.kg^{-1}$	8,5	34,8	12,7	3,3	25,0	7,9	3,6	39,3	22,9
Hg	$mg.kg^{-1}$	0,476	0,030	0,224	0,300	0,035	0,692	0,204	0,061	1,674
Pb	$mg.kg^{-1}$	4,3	7,5	244,1	6,5	16,5	54,0	5,2	27,4	130,2

Ze získané distribuce prvků je zřejmé, že chování netěkavých (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe a Rb) a slabě těkavých prvků (Co, Cr, Cu, Mo a Ni) prvků při spalování uhlí v malém topeništi bylo vcelku podobné s chováním prvků při průmyslovém spalování uhlí a tyto prvky se nacházely téměř výhradně v ložovém popelu. Chování středně těkavých (As, Pb, Zn) bylo poněkud odlišné. V průmyslových topeništích mají tyto prvky tendenci obohacovat úletový popílek a jejich obsah v ložovém popelu bývá relativně nízký [5, 6, 7, 8, 15]. V naší studii tento trend potvrdilo jen olovo, jehož distribuce byla silně posunuta směrem k úletovému popelu. Arsen a zinek (patrně z důvodů relativně nízkých spalovacích teplot) zůstávají cca ze 75 % v ložovém popelu a jen asi 25 % jejich původního obsahu se nacházelo v úletovém popelu. Těkavé prvky byly nalezeny buď dominantně v plynných emisích (Cl, Br, Hg), nebo rovnoměrně rozděleny mezi plynné emise a úletový popel (Se). Chování Se bylo obdobné jako při spalování uhlí v průmyslových systémech [8, 15]. Chování Cl, Br a Hg je v literatuře popsáno různě. V některých studiích [11] bylo více než 95% původního obsahu těchto prvku nalezeno v plynných emisích; v některých studiích [12] byl zjištěný obsah Cl, Br a Hg v plynných emisích menší (cca 70 %) a zbylá část se nacházela v úletovém, potažmo v ložovém popelu.

U některých prvků byla nalezena závislost mezi obsahem síry v použitém uhlí a distribucí prvku v emisích. Tato závislost se projevila převážně u As, Se, Hg, Br a Cl. Ze zjištěných distribucí prvků se ukázalo, že s klesajícím obsahem síry v uhlí klesala těkavost As, Hg (a částečně i Se) a naopak vzrůstala těkavost Cl a Br.

Výluhové testy ložového popela

U vzorků ložového popela po všech spalovacích experimentech byly provedeny výluhy dle Vyhlášky MŽP č. 383/2001 Sb. a následně stanoveny některé z ukazatelů sloužící pro zařazení do příslušné třídy vyluhovatelnosti. Výsledky provedených analýz výluhů jsou uvedeny v tab. 10. Z naměřených výsledků vyplynulo, že ložové popely ze všech použitých uhlí by pravděpodobně patřily do třídy vyluhovatelnosti II. U výluhu ložového popelu z uhlí HU I byla překročena limitní hodnota síranů; u výluhu ložových popelů z uhlí HU II a HU III limitní hodnota síranů a konduktivity.

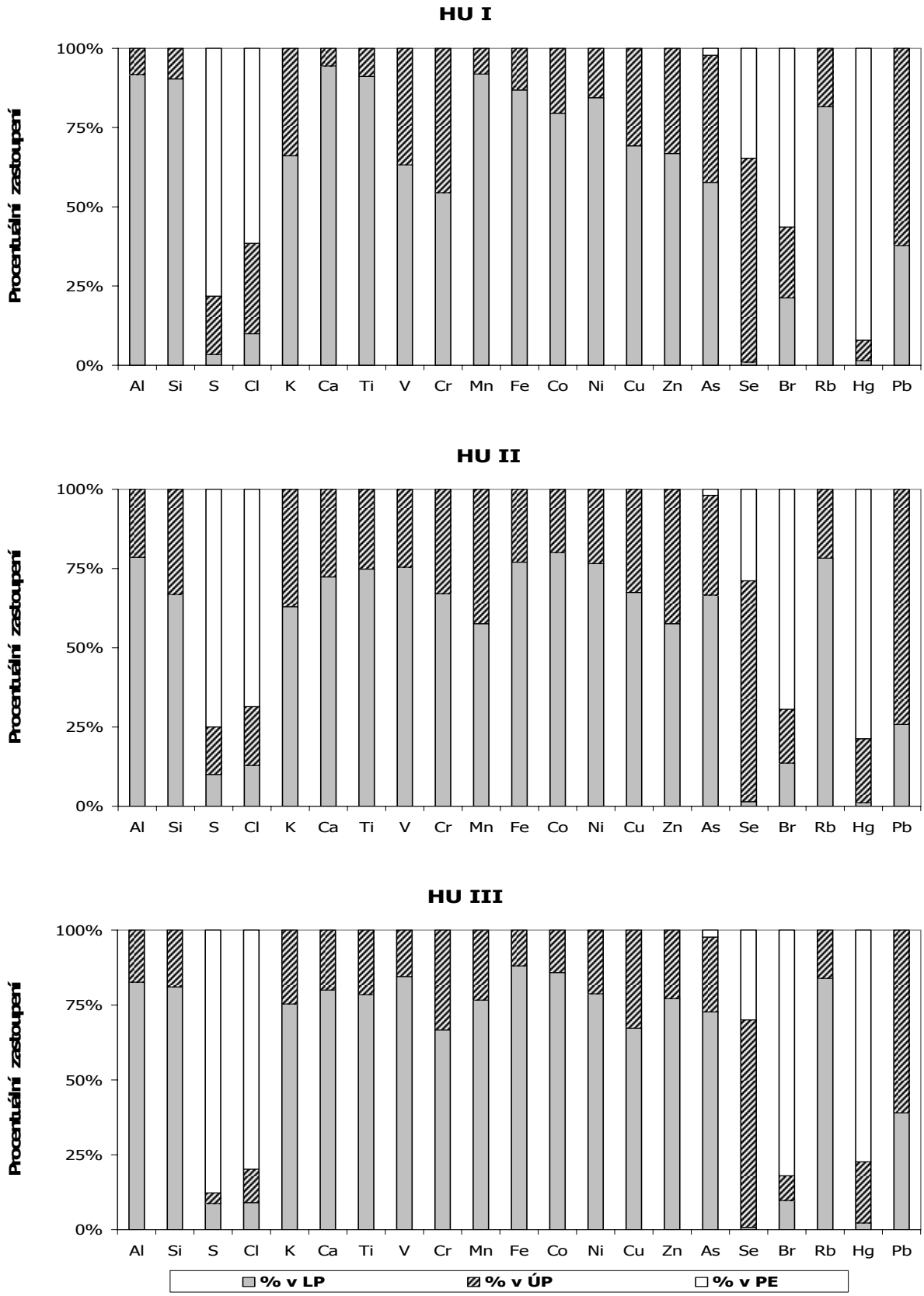
Výrazně vyšší hodnoty síranů ve výluzích ložových popelů po spalování uhlí HU II a HU III byly způsobeny přítomností síranových minerálů v ložových popelech (viz tab. 11) respektive v původním uhlí (viz tab. 3). Zvýšený obsah síranů ve výluzích pravděpodobně zapříčinil i vyšší hodnotu konduktivity vodných výluhu těchto ložových popelů.

Tabulka 10: Výsledky analýz výluhů ložových popelů

					limitní hodnoty	
	jednotka	**HU I**	**HU II**	**HU III**	**tř. vyluh. I**	**tř. vyluh. II**
pH		6,1	5,8	5,9	*5,5 – 11*	*5,5 – 12*
konduktivita	mS/cm	1,0	2,8	2,9	*2,5*	*6,0*
chloridy	mg/l	< 3,5	< 3,5	< 3,5	*500*	-
sírany	mg/l	630,4	2243,8	2202,7	*500*	-
Co	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	*0,1*	*0,5*
Cr	mg/l	< 0,1	< 0,1	< 0,1	*0,1*	*1,0*
Cu	mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	*0,5*	*1,0*
Fe	mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	*5,0*	-
Mn	mg/l	0,2	1,0	0,8	*1,0*	*10,0*
Ni	mg/l	< 0,1	0,1	0,1	*0,1*	*0,5*
Zn	mg/l	< 0,1	0,1	0,1	*5,0*	*5,0*

Tabulka 11: Mineralogické složení ložových popelů po spalování hnědého uhlí v malém topeništi

spalované uhlí	
HU I	křemen, hematit
HU II	křemen, hematit, anhydrit
HU III	křemen, hematit, anhydrit



Obr. 7: Distribuce prvků při spalování hnědého uhlí v malém topeništi

Obsah polyaromatických uhlovodíků (PAU) v úletových popelech

Ve vzorcích úletových popelů po všech spalovacích experimentech byl stanoven obsah některých polyaromatických uhlovodíků (viz tab. 12).

Tabulka 12: Obsah polyaromatických uhlovodíků v úletových popelech

PAU	jednotka	HU I	HU II	HU III
Naftalen	$mg.kg^{-1}$	1,69	7,66	4,09
Acenaftylen	$mg.kg^{-1}$	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Acenaften	$mg.kg^{-1}$	1,82	< 0,05	0,56
Fluoren	$mg.kg^{-1}$	0,4	25,17	2,56
Fenantren	$mg.kg^{-1}$	1,03	7,91	3,67
Antracen	$mg.kg^{-1}$	0,07	2,20	1,19
Fluoranten*	$mg.kg^{-1}$	0,91	8,75	3,06
Pyren*	$mg.kg^{-1}$	0,99	8,07	5,00
Benzo(a)antracen*	$mg.kg^{-1}$	0,23	2,66	5,36
Chrysen*	$mg.kg^{-1}$	1,52	9,81	5,57
Benzo(b)fluoranten*	$mg.kg^{-1}$	2,00	13,20	7,46
Benzo(k)fluoranten*	$mg.kg^{-1}$	1,06	0,63	4,38
Benzo(a)pyren*	$mg.kg^{-1}$	1,10	15,50	4,35
Dibenzo(ah)antracen*	$mg.kg^{-1}$	0,39	< 0,05	3,37
Benzo(ghi)perylen*	$mg.kg^{-1}$	3,02	20,40	8,65
Indeno(1,2,3-cd)pyren*	$mg.kg^{-1}$	1,65	23,90	6,14

Vyhláška MŽP ČR č. 356/2002 Sb. stanovuje emisní limit pro sumu polyaromatických uhlovodíků a jeho hodnota je 200 $\mu g.m^{-3}$. PAU uvedené ve Vyhlášce jsou v tab. 12 označeny hvězdičkou. Emisní limit se vztahuje na PAU obsažené v úletovém popelu i v plynných emisích a je platný pro velké a střední zdroje znečištění. V této práci byly PAU stanoveny pouze v úletovém popelu, ale i přesto bylo provedeno porovnání naměřených hodnot (po přepočtení na objem spalin) s emisním limitem. Sumární hodnoty PAU naměřené při spalování uhlí byly následující: 25 $\mu g.m^{-3}$ (HU I); 58 $\mu g.m^{-3}$ (HU II); 13 $\mu g.m^{-3}$ (HU III). Ze zjištěných hodnot bylo patrno, že emisní limit nebyl překročen.

Závěr

V práci bylo provedeno spalování hnědého uhlí v malém topeništi. Pro spalování byla použita tři různá hnědá uhlí lišící se obsahem síry a popela. Při spalování byly měřeny teploty v topeništi i teploty spalin. Rovněž byly v průběhu spalování měřeny emise běžných plynných polutantů: oxidu uhelnatého a uhličitého, oxidu siřičitého, oxidu dusnatého, kyslíku a sumy uhlovodíků. Naměřené hodnoty obsahu oxidu siřičitého v plynných emisích byly porovnány s emisními limity dle Vyhlášky č. 356/2002 Sb., přestože tento limit je platný pouze pro zdroje s hmotnostním tokem oxidu siřičitého větším než 20 kg/h. Emisní limit byl překročen při spalování vysoce sirnatého uhlí HU I.

Během spalování byly odebírány vzorky plynných emisí pro stanovení obsahu některých těžkých kovů (As, Se, Hg, Pb, Ni, Cu, Zn a Cr). Naměřené koncentrace těžkých kovů v plynných emisích byly porovnány s emisními limity uvedenými ve Vyhlášce MŽP č. 356/2002 Sb., ačkoliv jsou tyto limity platné pouze pro střední a velké zdroje znečištění. U stanovených těžkých kovů nebyly plynných emisích překročeny emisní limity.

V použitém uhlí i v ložových a úletových popelích byly stanoveny obsahy Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn,Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Br, Rb, Hg a Pb. Získané obsahy byly použity pro zjištění distribuce jednotlivých prvků při spalování uhlí v malém topeništi. V ložovém popelu byly dominantně zastoupeny netěkavé prvky (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Rb), prvky slabě těkavé (Co, Cr, Cu, Ni) a část středně těkavých prvků (As, Zn). V úletovém popelu bylo převážně nalezeno Pb (středně těkavý prvek) a Se (silně těkavý prvek). Další silně těkavé prvky (Cl, S, Br, a Hg) byly nalezeny hlavně v plynných emisích. Distribuce byla porovnávána s distribucemi prvků při spalování uhlí ve velkých průmyslových systémech nalezených v literatuře [5, 6, 7, 8, 15]. Rozdílné chování oproti průmyslovému spalování bylo nalezeno hlavně u As, Zn a souviselo pravděpodobně s relativně nízkými teplotami v topeništi i teplotami odcházejících spalin.

U As, Se, Hg, Cl a Br byla nalezena závislost mezi obsahem síry v uhlí a distribucí prvku v emisích. U As, Hg a částečně i u Se klesala těkavost s klesajícím obsahem S v uhlí; u Cl a Br byla tato závislost opačná.

U vzorků ložových popelů byl proveden výluh dle Vyhlášky č. 383/2001 Sb. a následné zařazení ložových popelů do třídy vyluhovatelnosti. Ložové popely ze všech použitých uhlí byly zařazeny do třídy vyluhovatelnosti II.

Ve vzorcích úletových popelů byly stanoveny obsahy polyaromatických uhlovodíků a porovnány s emisním limitem stanoveným Vyhláškou MŽP č. 356/2002 Sb. Porovnání bylo provedeno i přesto, že emisní limit je platný pouze pro velké a střední zdroje znečištění a udává sumární obsah polyaromátů v úletovém popelu a plynných emisích. Emisní limit nebyl při spalování hnědého uhlí překročen.

Poděkování

Výzkum zaměřený na emise z malých lokálních topenišť je finančně podporován Grantovou agenturou České republiky formou projektu GA 105/02/0163. Autoři považují za svou milou povinnost za tuto podporu Grantové agentuře ČR poděkovat.

Velké poděkování patří i pracovníkům Vysokoškolského ústavu chemie materiálů (zejména ing. Martině Nováčkové) za pomoc při stanovování volatilních těžkých kovů.

Literatura

[1] Roubíček V., Buchtele J.: Uhlí – zdroje, procesy, užití. ISBN 80-7225-063-9, Ostrava, *Montanex, 2002, 173 s.*

[2] Statistická ročenka České republiky 2003.

[3] Machálek P.: Vývoj emisí znečišťujících látek v ČR. *Ochrana ovzduší, 1998, 2, s. 2-4.*

[4] Bednář J.: Kompendium ochrany životního prostředí, část 1 Meteorologie. *Ochrana ovzduší, 2, 2003, s. 3-15.*

[5] Meij, R., Janssen L. H. J. M., van der Kooij, J.: Air pollutant from coal-fired power stations. Kema *Scientific & Technical Reports, 1986, 6, s. 51-69.*

[6] Klein, D. H., Ander, A. W., Carter, J. A., Emery, J. L., Feldman C., Fulkerson, W., Lyon, W. S., Ogle, J. C., Talmi, Y., van Hook, R. I., Bolton, N.: Pathways of Thirty-seven Trace Elements Through Coal-Fired. *Plant. Environ. Sci.Technol., 1975 (9), 10, s. 973-979.*

[7] Querol, X., Fernández-Turiel, J. L., López-Sorel, A.: Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel, 1995 (74), 3, s. 331-343.*

[8] Yan, R., Gauthier, D., Flamant, G.: Volatility and chemistry of trace elements in a coal combustor. *Fuel, 2001 (80), s. 2217-2226.*

[9] Galbreath, K. C., Zygarlicke, C. J.: Mercury speciation in coal combustion and gasification flue gas. *Environ. Sci. Technol.,1996 (30), 8, s. 2421-2426.*

[10] Helble J. J.: Trace element behavior during coal combustion: results of a laboratory study. *Fuel Process. Technol., 1994 (39), s. 159-172.*

[11] Germani, M. S., Zoller, W. H.: Vapor-phase concentrations of arsenic, selenium, bromine, iodine and mercury in the stack of coal-fired power plant. *Environ. Sci, Technol., 1988 (22), 9, s. 1079-1085.*

[12] Klika, Z., Bartoňová, L., Spears, D. A.: Effect of boiler output on trace element partitioning during coal conbustion in two fluidised-bed power stations. *Fuel, 2001 (80), s. 907-917.*

[13] Ritz, M., Bartoňová, L., Klika, Z.: Emise těžkých kovů a polyaromatických uhlovodíků při spalování uhlí v průmyslových a malých topeništích. *SVP VŠB-TUO řada hornicko-geologická, 2003, 1, s. 69-82.*

[14] Svoboda, K., Čermák, J., Hartman, M.: Emisní zdroje těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí. *Ochrana ovzduší, 1998, 4, s. 6-13.*

[15] Clarke, L. B.,Sloss, L. L.: Trace element emissions from coal combustion and gasification. *IEACE/49, IEA Coal Research, London, 1992, s. 34-37.*

[16] ČSN EN 13 240. Spotřebiče na pevná paliva k vytápění obytných prostorů – Požadavky a zkušební metody.

Summary

Combustions of three samples of brown coal were performed which differed one from each other in content of sulfur and ash. Temperatures in furnace and exhaust gases were measured during each combustion of brown coal. Equally, emissions of CO_2, CO, SO_2, NO, O_2 and of gaseous hydrocarbons were measured during combustion. Measured emission values of SO_2 were compared with legislative emission limit value. The emission limit was exceeded at combustion of brown coal with the highest content of sulfur (HU I).

For determination of selected heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Hg and Pb) samples of gaseous emissions were collected. In brown coal itself, in its bottom ash and fly ash selected elements were determined (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Hg and Pb). Distributions of these elements were calculated. In bottom ashes the non-volatile elements (Al, Si, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Rb), the low volatile ones (Co, Cr, Cu, Ni) and partly also the medium volatile ones (As, Zn) were found. In the fly ashes it was found mainly Pb (medium volatile element) and Se (high volatile element). Other high volatile elements (Cl, Br, Hg and S) were predominantly found in gaseous emissions. The distributions were compared with distributions of elements in a large industry combustor as described by literature [5, 6, 7, 8, 15]. Differences were found mainly in As, Zn and partly in Cl, Br, Hg.

The relations between the sulfur content (in coal) and distributions of elements (during combustion) were found out in regard to As, Se, Hg, Cl and Br. Volatility of As, Hg and Se decreased with lower content of sulfur in coal. Inverse relations were revealed in Cl and Br.
The tests of leaching extractability of bottom ash were performed. Polyaromatic hydrocarbons were determined in fly ash.

Recenzenti: Ing. František Špaček, CSc., VÚHU Most,
Ing. František Titl, ředitelství MUS Most.