

doc. Ing. Michal Holubčík, PhD.

prof. Ing. Jozef Jandačka, PhD.

Ing. Patrik Nemeč, PhD.

**Vybrané študijné texty a ilustrácie k predmetom Technika
ochrany ovzdušia, Energetické využívanie odpadov a
Monitorovanie životného prostredia študijných programov
Energetická a environmentálna technika a Technika
prostredia**

(časť. Emisie spaľovania tuhých palív)

Pod'akovanie

Tieto študijné texty vznikli vďaka podpore projektu 032ŽU-4/2022 Implementácia poznatkov o moderných spôsoboch znižovania záťaže životného prostredia pri energetickom využívaní tuhých palív a odpadov do pedagogického procesu. Autori ďakujú Kultúrnej a edukačnej grantovej agentúre Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky.

Obsah

1. Emisie spaľovania tuhých palív	4
1.1 Plynné emisie vznikajúce pri spaľovaní palív	5
1.1.1 Oxid uhoľnatý.....	5
1.1.2 Oxidy dusíka.....	6
1.1.3 Oxidy síry	8
1.1.4 Celkový organický uhlík	8
1.1.5 Dioxíny.....	10
1.1.6 Furány.....	10
2.1 Tuhé emisie vznikajúce pri spaľovaní palív	11
2.1.1 Mechanizmus tvorby TZL pri spaľovaní tuhých palív	12

1. Emisie spaľovania tuhých palív

V priebehu spaľovania palív v zdrojoch tepla dochádza k tvorbe emisií, ktoré majú škodlivé účinky na ľudskom zdraví a životnom prostredí. Vznik týchto emisií je ovplyvnený nielen chemickým zložením paliva, ale aj jeho fyzikálnymi vlastnosťami ako je obsah vlhkosti, hustota, pórovitosť, veľkosť a aktívna plocha, a taktiež typom spaľovacieho zariadenia vrátane prevádzkových a technických aspektov (VILLENEUVE, 2012).

Pri dokonalom spaľovaní palív dochádza k vzniku oxidu uhličitého CO₂, oxidov dusíka NO_x, oxidov síry SO_x, chlorovodíku aj ťažkých kovov. Ideálne spaľovanie môže byť definované ako úplná oxidácia všetkých palivových zložiek. Počas dokonalého spaľovania biomasy je potrebné dostatočné množstvo spaľovacieho vzduchu, dobrý prístup vzduchu k zložkám paliva v spaľovacej komore, dostatočne vysoká teplota spaľovacieho procesu a tiež dostatočne dlhá doba zotrvania paliva na týchto teplotách. V dôsledku nízkej spaľovacej teploty, zlého premiešania vzduchu a paliva, nedostatku kyslíka a nedostatočnej doby zotrvania paliva v spaľovacom priestore vznikajú emisie z nedokonalého spaľovania ako sú oxid uhoľnatý CO a organické uhlíkovodíky (VILLENEUVE, 2012).

Pri ideálnych podmienkach by spaliny tvorili len plynné produkty horenia (CO₂, SO₂, H₂O) a dusík zo spaľovacieho vzduchu, ktorý sa horenia nezúčastní. Keďže reálne je nutné privádzať viac spaľovacieho vzduchu ako je potrebné, do spalín sa dostáva aj nevyužitý kyslík. Nižšie uvedené zložky spalín sú vypúšťané do atmosféry ako výsledok dokonalého spaľovania v zariadeniach na spaľovanie.

Znečisťujúce látky je možné rozdeliť podľa chemického zloženia, škodlivosti, nebezpečnosti, rizikovosti, prípadne podľa toxicity. Podľa Prílohy č. 1 k vyhláške č. 365/2010 Z.z sú znečisťujúce látky rozdelené na dve hlavné skupiny:

- základné znečisťujúce látky,
- ostatné znečisťujúce látky.

Medzi základné, najviac sledované, znečisťujúce látky vznikajúce pri spaľovaní patria (JANDAČKA, 2016):

- Tuhé znečisťujúce látky (TZL) - prachové častice v ovzduší predstavujúce zmes látok pozostávajúce z uhlíka, prachu a aerosólov s veľkosťou od jednotiek nanometrov po 0,5 mm. Ide o jednu z najdôležitejších zložiek, ktoré znečisťujú ovzdušie. V súčasnosti je najväčšia pozornosť venovaná časticiam o aerodynamickom priemere pod 10 μm (PM₁₀), ktoré môžu prenikať do dýchacieho traktu a časticiam do veľkosti 2,5 μm (PM_{2,5}), ktoré môžu prenikať až do krvného obehu. TZL blokujú reprodukciu buniek. Tým môžu vznikáť vhodné podmienky pre rozvoj vírusových a bakteriálnych respiračných infekcií, ako aj postupný prechod akútnych zápalových zmien do chronickej fázy za vzniku chronickej bronchitídy. Produkcia TZL zo spaľovania tuhých palív je mnohonásobne vyššia ako zo spaľovania tekutých palív.
- Oxid uhoľnatý (CO) - je bezfarebný jedovatý, nedráždivý plyn bez chuti, farby a zápachu o niečo ľahší ako vzduch. V spalínach sa vyskytuje ako produkt nedokonalého spaľovania a preto výrobcovia zdrojov tepla sa snažia minimalizovať jeho produkciu s cieľom dosiahnutia vyšších účinností spaľovania. Je toxický a preniká do krvi dýchacím traktom, viaže sa na červené krvné farbivo za vzniku, tzv. karboxylhemoglobínu, ktorý stráca schopnosť prenosu kyslíka. Následkom je znížený prívod kyslíka do tkanív.
- Oxidy dusíka (NO_x) - sa obyčajne klasifikujú v závislosti od stupňa oxidácie dusíka - oxid dusný (N₂O), oxid dusnatý (NO), oxid dusitý (N₂O₃), dioxid dusičitý (NO₂), tetraoxid dusičitý (N₂O₄), pentaoxid dusičitý (N₂O₅). Z procesov spaľovania tuhých palív v zdrojoch tepla prevažujúcou zložkou oxidov dusíka v spalínach je oxid dusnatý NO (cca 95 % z celkových NO_x). V menšom množstve sa tvorí NO₂ a N₂O (cca 5 % z celkových NO_x). N₂O narušuje ozónovú vrstvu, z NO vo vzduchu vznikajú dusičnany, ktoré v zrážkovej vode padajú na zem v podobe slabých kyselín, NO₂ je toxickjší a aktívnejší plyn, pričom v reakcii s vlhkosťou vyvoláva akútne respiračné problémy.
- Oxid siričitý (SO₂) – vzniká pri spaľovaní palív obsahujúcich síru. Je to bezfarebný, štipľavo páchnuci, jedovatý plyn, ktorý reaguje na povrchu rôznych tuhých suspendovaných častíc. Vo vode sa ľahko rozpúšťa za vývoja tepla a vzniku kyseliny siričitej, ktorá spôsobuje respiračné problémy.

- Celkový organický uhlík (TOC) - predstavuje celkové množstvo uhlíka viazaného v organických látkach, vode a plynoch. Celkový organický uhlík zahŕňa širokú škálu uhľovodíkov a patria sem aj perzistentné organické polutanty (POPs), ktoré zahŕňajú napr. nemetánové prchavé organické látky (VOC), väčšina polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAUs), polychlórované bifenyly (PCBs) a polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDDs) a polychlórované dibenzofurány (PCDFs).

Ostatné znečisťujúce látky sú rozdelené do viacerých skupín a podskupín ako látky:

- s karcinogénnym účinkom – azbest, Co, Cd, Be, Ni, As, Cr, dioxíny a iné,
- tuhé organické znečisťujúce látky – Hg, Se, antimón a ďalšie,
- anorganické znečisťujúce látky vo forme plynov a pár – HCl, HF, amoniak a ďalšie,
- organické znečisťujúce plyny a pary – fenol, formaldehyd, toluén, acetón a iné,
- plynné látky spôsobujúce skleníkový efekt – CO₂, metán, N₂O, fluórované uhľovodíky a mnoho ďalších.

1.1 Plynné emisie vznikajúce pri spaľovaní palív

Medzi základné plynné emisie vznikajúce pri spaľovaní palív patria najmä:

- oxid uhoľnatý,
- oxidy dusíka,
- oxidy síry,
- prchavé látky,
- organické látky, ktoré sú v odpadových plynoch v plynnej fáze vyjadrené ako:
 - celkový organický uhlík,
 - dibenzodioxíny a dibenzofurány.

1.1.1 Oxid uhoľnatý

Oxid uhoľnatý (CO) je bezfarebný, veľmi jedovatý, toxický plyn bez chuti a zápachu, ľahší než vzduch, nedráždivý. Vo vode je málo rozpustný. Je obsiahnutý v generátorovom, vysokopecnom a vodnom plyne, má silné redukčné vlastnosti. Prudko sa zlučuje s kyslíkom:



Pri horení (horí modrastým plameňom) vzniká oxid uhličitý, pričom dochádza k uvoľňovaniu značného množstva tepla. Výhrevnosť oxidu uhoľnatého je okolo 12,6 MJ.m⁻³.

V prírode sa vyskytuje v nepatrnom množstve v atmosfére, kde vzniká predovšetkým fotolýzou oxidu uhličitého pri pôsobení ultrafialového žiarenia a tiež je obsiahnutý v sopečných plynoch. V nepatrnom množstve vzniká aj metabolickými procesmi v živých organizmoch, a preto je obsiahnutý v stopových množstvách vo vydychovanom vzduchu z pľúc.

Pri antropogénnej činnosti vzniká ako produkt nedokonalého spaľovania fosílnych palív, ale aj biomasy, a to v stacionárnych aj v mobilných zdrojoch. Veľkým producentom oxidu uhoľnatého sú najmä hutnícky a metalurgický priemysel a tiež automobilová doprava (súčasť výfukových plynov motorových vozidiel). Vysokopecný, koksárenský a iné plyny produkované hutníckymi a metalurgickými prevádzkami okrem oxidu uhličitého obsahujú ešte aj ďalšie horľavé zložky. Tieto plyny sú často využívané ako palivo, avšak určité množstvo týchto plynov, a medzi nimi aj oxid uhoľnatý, môže z technológií uniknúť do ovzdušia.

Svietiplyn obsahuje 4 až 11 % oxidu uhoľnatého. V koksárenských plynoch sa vyskytuje asi 7 %, v generátorových plynoch 27 až 29 %, vo výfukových plynoch z motorov 4 až 8 % (môže to byť až 36 %) a v banských plynoch až 50 % oxidu uhoľnatého. Pri výrobe karbidu vápnika vzniká 60 až 70 % oxidu uhoľna-tého.

Oxid uhoľnatý je aj súčasťou stále častejšie umelo vyrábaných plynov, ktoré sa využívajú ako palivo, napr. pre kogeneračné jednotky so spaľovacími motormi či turbínami. Ide o plyny syntézne (generátorové), pyrolýzne a vodné, ktoré sa získavajú splyňovaním alebo pyrolýzou tuhých palív. Vzhľadom na to, že syntézne a pyrolýzne plyny sa ďalej energeticky využívajú, ich dopady na životné prostredie sú minimálne.

EMISIE SPALOVANIA TUHÝCH PALÍV

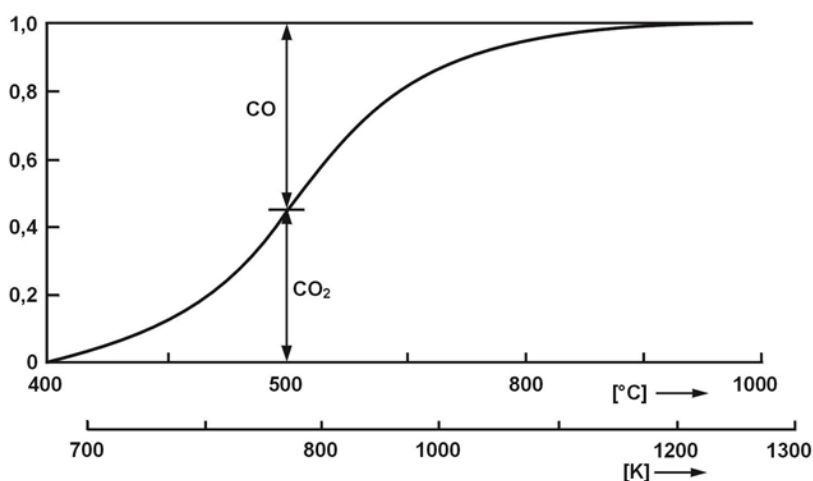
Koncentrácie prírodného pozadia oxidu uhľnatého v ovzduší sú v rozsahu $0,01$ až $0,23 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,008$ až $0,184 \text{ ppm}$ - $1 \text{ ppm} = 1,256 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Koncentrácie oxidu uhľnatého v ovzduší v mestských oblastiach závisia od intenzity dopravy a od meteorologických podmienok, menia sa značne v závislosti od času (dopravnej špičky) a od vzdialenosti od emisných zdrojov. Priemerná osemhodinová koncentrácia býva obvykle nižšia ako $20 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (16 ppm). Príležitostne však boli zaznamenané maximálne priemerné osemhodinové koncentrácie až $60 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (48 ppm).

Je toxický, preniká do krvi dýchacím traktom, viaže sa na červené krvné farbivo za vzniku tzv. karboxylhemoglobínu, ktorý stráca schopnosť prenosu kyslíka. Následkom je znížený prívod kyslíka do tkanív.

V atmosfére je oxid uhľnatý veľmi stabilný, oxidácia na oxid uhličitý vyžaduje niekoľko mesiacov až rokov. Plyn nereaguje s vodou a nespôsobuje zníženie pH dažďa a vznik kyslých dažďov.

Koncentrácia oxidu uhľnatého v spaliniach zo spaľovacích zariadení spaľujúcich uhľkaté palivo je závislá od dokonalosti procesu spaľovania paliva, t. j. od oxidácie uhlíka (C) na finálny produkt, oxid uhličitý (CO_2). Praktické príčiny produkcie oxidu uhľnatého (CO) pri spaľovaní palív sú:

- Nedokonalé premiešanie paliva s oxidačným činidlom a vytváranie zón v spaľovacom priestore kúreniska s nedostatkom kyslíka pre dokonalú oxidáciu uhlíka.
- Nestabilita teplotných pomerov v spaľovacom priestore kúreniska a kolísanie teplôt v kúrenisku. Vplyv teploty na konverziu CO_2 na CO (pri nedostatočnom prístupe kyslíka v palivu) uvádza nasledujúci diagram.



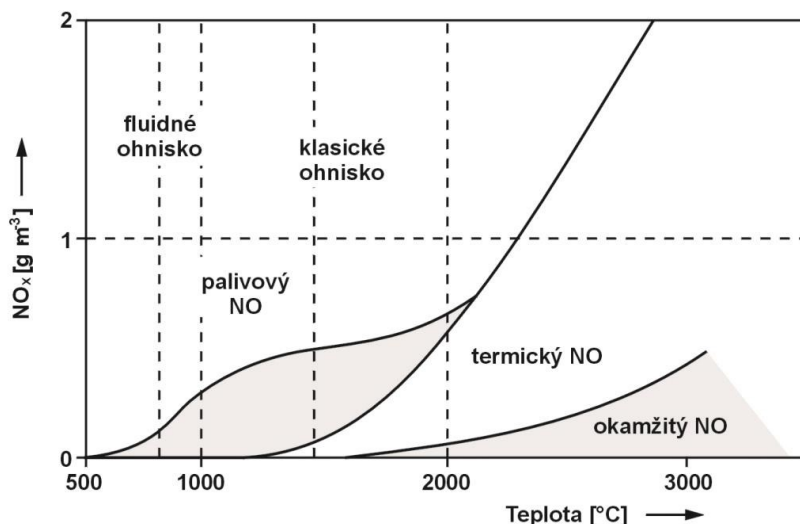
Obrázok 1.1 : Rovnovážny diagram reakcie: $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO}$

1.1.2 Oxidy dusíka

Oxidy dusíka vznikajú oxidáciou dusíka v závislosti od teploty plameňa, čo má vplyv aj na množstvo vznikajúcich oxidov dusíka. Na celkovej produkcii sa rôznou mierou podieľajú tri mechanizmy vzniku, podľa ktorých sa rozlišujú tzv. termické, palivové a rýchle oxidy dusíka (obr. 1.2).

Termické oxidy dusíka sú závislé od teploty a dĺžky reakcie, a preto vznikajú oxidáciou dusíka prevažne pri vyššej teplote, napr. vždy pri zohriatí vzduchu, ku ktorému dochádza pri spaľovaní palív. Všeobecne platí, že čím je teplota spaľovacieho procesu vyššia, tým vyššia je tvorba oxidov dusíka. V motorových vozidlách dochádza k tvorbe oxidov dusíka v dôsledku vysokého tlaku a teploty v motore, pri ktorej reaguje dusík s kyslíkom.

Na tvorbu palivových oxidov dusíka majú vplyv dusíkaté zlúčeniny. Výrazný podiel majú tieto oxidy dusíka hlavne pri spaľovaní hnedého uhlia a biomasy, kde sa nedosahuje príliš vysokých teplôt (1200 až 1300 °C). Nad teplotou 900 °C je produkcia palivových oxidov dusíka prakticky nezávislá od teploty, avšak je výrazne závislá od koncentrácie kyslíka v zóne plameňa (možná oblasť pre obmedzenie tvorby oxidov dusíka).



Obrázok 1.2 : Mechanizmy tvorby oxidov dusíka v závislosti od teploty

Rýchle alebo tiež okamžité oxidy dusíka vznikajú pri spaľovaní uhľo-vodíkov, a to vo fronte plameňa. Vznik súvisí s väzbou molekúl dusíka s radikálmi v reakciách s nízkou energetickou bariérou (sú produktom oxidácie ľahko viazaného dusíka v palive). Proces je charakterizovaný krátkou dobou trvania, malou závislosťou od teploty a veľkou závislosťou od prebytku vzduchu s max. tvorbou v oblasti stechiometrického pomeru. Oxidácia ľahko viazaného dusíka v palive zvyčajne prebieha v medznej vrstve čela plameňa pri teplotách nad 1600 °C.

Oxidy dusíka sa tvoria aj pri kontakte HNO_3 s organickými látkami. Sú horšie rozpustné vo vode a 1,5-krát ťažšie ako vzduch.

Viac ako 90 % oxidov dusíka je emitovaných vo forme oxidu dusnatého (NO). Vo vzduchu sa však tento plyn rýchlo mení na oxid dusičitý (NO_2) a ten sa ďalej mení na kyselinu dusičitú, ktorá sa spája so vzdušnou vlhkosťou a vedie ku vzniku kyslých dažďov.

Oxid dusný je síce málo aktívny plyn v porovnaní s nebezpečným oxidom dusičitým, avšak emisie oxidu dusného (N_2O) ničia ozónovú vrstvu a ako jeden zo skleníkových plynov môžu byť aj za prípadnými klimatickými zmenami. Koncentrácia N_2O sa zvyšuje v rozsahu 0,18 až 0,26 % ročne, pričom za hlavný zdroj N_2O je považované spaľovanie pevného paliva.

Na základe analýz zaoberajúcich sa spaľovaním dreva a kôry v roštových kúreniskách tepelných generátorov, je možné z hľadiska aspektu podmienok pre vznik a tvorbu oxidov dusíka konštatovať, že pri spaľovaní vlhkého a mokrého dreva s vlhkosťou $W^r \geq 23$ % pri prebytku spaľovacieho vzduchu $\lambda \geq 2,0$ sa nevytvárajú podmienky na tvorbu oxidov dusíka cestou vysokoteplotnej oxidácie dusíka (teplota plameňa $t_{sp} \leq 1300$ °C), ani na tvorbu okamžitých oxidov dusíka (teplota plameňa $t_{sp} \leq 1600$ °C).

Oxidy dusíka v procese spaľovania vlhkého dreva a kôry v kúreniskách tepelných generátorov sa tvoria len cestou nízkoteplotnej oxidácie časti viazaného dusíka v palive. Ich produkcia je závislá od množstva dusíka nachádzajúceho sa v palive a podielu transformujúceho sa palivového dusíka v palive na emisie. Produkcia oxidov dusíka pri nízkoteplotnej oxidácii je závislá od množstva dusíka nachádzajúceho sa v palive a od podielu transformujúceho sa palivového dusíka v palive na emisie. Vzhľadom na to, že obsah dusíka v biomase jednotlivých druhov nie je rovnaký, ani koncentrácie oxidov dusíka v spalinách, ani produkcia oxidov dusíka do atmosféry zo spaľovania jednotlivých druhov biomasy nebude rovnaká.

Spaľovanie suchej biomasy, napr. na báze suchého dreva s vlhkosťou $W^r \leq 9$ % a s prebytkom spaľovacieho vzduchu $\lambda \leq 2,0$, resp. s vlhkosťou $W^r \leq 23$ % a s prebytkom spaľovacieho vzduchu $\lambda \leq 1,5$, vytvára podmienky aj pre vznik oxidov dusíka vysokoteplotnou oxidáciou vzdušného dusíka.

Mechanizmus tvorby NO z dusíka, ktorý sa nachádza v palive, je nasledujúci. V prvej fáze spaľovania biomasy pri teplotách 300 až 500 °C dochádza k uvoľňovaniu prchavého podielu, pričom 40 až 60 % dusíka z paliva prechádza do makrozlučenín dechtu a zlučenín typu: HCN a NH_3 . V oxidačnej

zóny plameňa reagujú organické zlúčeniny obsahujúce dusík s kyslíkom za vzniku oxidu dusnatého (NO). Keďže oxid dusnatý v atmosfére reaguje so vzdušným kyslíkom na oxid dusičitý (NO₂), zaužívalo sa v energetike a environmentálnom hodnotení palív vyjadrovanie koncentrácie oxidov dusíka v spalinách formou oxidu dusičitého (NO₂).

1.1.3 Oxidy síry

Oxidy síry (SO_x) sa vyskytujú vo viacerých formách a vytvárajú niekoľko škodlivín, pričom najvýznamnejšou škodlivou emisiou je oxid siričitý. Oxidáciou oxidu siričitého v atmosfére potom môžu vzniknúť kyslé aerosóly.

Oxid siričitý je bezfarebný, štipľavo páchnuci, jedovatý plyn, ktorý reaguje na povrchu rôznych tuhých suspendovaných častíc. Jeho hustota pri normálnych podmienkach je 2,72 kg·m⁻³. Vo vode sa ľahko rozpúšťa za vývoja tepla a vzniku kyseliny siričitej. Môže byť oxidovaný aj vo vnútri vodných kvapiek rozptýlených v ovzduší, pričom vzniká kyselina siričitá.

Absorpcia oxidu siričitého na povrchu nosných slizníc a slizníc horných ciest dýchacích je dôsledkom jeho rozpustnosti vo vodnom prostredí. Táto absorpcia závisí od koncentrácie: v nosnej dutine dochádza k 85 % absorpcii pri 4 až 6 µg·m⁻³ a k približne 99 % absorpcii pri 46 mg·m⁻³. Iba minimálne množstvo oxidu siričitého prenikne až do dolných ciest dýchacích. Z dýchacích ciest sa oxid siričitý dostáva do krvi. Vylučovanie oxidu siričitého sa deje hlavne močom po biotransformácii na sírany, ku ktorej dochádza v črevách.

Oxidy síry sú výsledkom úplnej oxidácie síry nachádzajúcej sa v palive. Ide predovšetkým o SO₂ (viac ako 95 %), pri nižších teplotách však môže vzniknúť aj SO₃ (do 5 %). Všetka síra v palive sa úplne nezmení na SO_x, ale významná časť zostane v popole a menšia časť sa vylúči pri nižších teplotách ako soľ K₂SO₄ alebo H₂S (VAN LOO, 2008).

Výsledky meraní v Dánsku ukázali, že pri spaľovaní slamy 57 – 65 % síry uniká v spalinách a zvyšok zostáva viazaný v popole. Emisie SO₂ sa znižujú pridávaním vápenca alebo sekundárnymi opatreniami. (NIKOLAISEN, 1998)

1.1.4 Celkový organický uhlík

Celkový organický uhlík (TOC Total Organic Carbon) - predstavuje celkové množstvo uhlíka viazaného v organických látkach, vode a plynach. Celkový organický uhlík zahŕňa širokú škálu uhl'ovodíkov a patria sem aj perzistentné organické polutanty (POPs), ktoré zahŕňajú napr. nemetánové prchavé organické látky (VOC), väčšina polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (PAUs), polychlórované bifenyly (PCBs) a polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDDs) a polychlórované dibenzofurány (PCDFs).

Medzi celkový organický uhlík je zaradená široká škála uhl'ovodíkov. Do tejto skupiny látok patria perzistentné organické polutanty (POPs), ktoré zahŕňajú napr. nemetánové prchavé organické látky (Volatile Organic Compounds - VOC), väčšina polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (PAU), polychlórované bifenyly (PCBs) i polychlórované dibenzo-p-dioxíny (PCDDs) a polychlórované dibenzofurány (PCDFs).

Perzistentné organické polutanty sú organické zlúčeniny prevažne antropo-genneho pôvodu, ktoré sa pri bežných podmienkach, t. j. pri teplote 20 °C a tlaku 100 kPa, pomaly vyparujú. POPs majú negatívny vplyv na ľudskom zdraví i na životné prostredie a sú charakteristické perzistenciou, toxicitou, semi-volatilitou a bioakumuláciou.

Prchavé organické zlúčeniny - VOC (okrem metánu), ktoré je možné definovať ako zlúčeniny uhlíka s výnimkou CO, CO₂, H₂CO₃, karbidov kovov, uhličitanov kovov a uhličitanu amonného. Vo všeobecnosti sú VOC (prchavé organické látky) veľkou skupinou plynov a ľahko vyparujúcich sa kvapalín, ktoré v sebe zahŕňajú rozličné skupiny organických chemikálií. Pri teplote 20 °C sa vyznačujú tlakom nasýtených pár vyšším než 133,3 Pa. Väčšina z nich je bez farby a zápachu (niektoré sú však silno zapáchajúce). Do skupiny nemetánových prchavých organických zlúčenín sú zaradované nasledujúce chemické skupiny: alkoholy, aldehydy, alkány, aromáty, ketóny a halogénované deriváty týchto látok. Niektoré sú známe pod označeniami „riedidlá“, „rozpúšťadlá“ a pod. Pretože nemetánové

prchavé organické zlúčeniny zahŕňajú množstvo rôznorodých látok, aj ich zdravotné dopady sú veľmi rôznorodé. Dlhodobšie vdychovanie niektorých látok môže spôsobiť podráždenie zmyslových orgánov, bolesť hlavy, stratu koordinácie, poškodenie pečene, ľadvín alebo centrálného nervového systému. Pri niektorých látkach je podozrenie na karcinogénne účinky, pri niektorých sú karcinogénne účinky preukázané, napríklad benzén. Nebezpečné sú aj vzhľadom na ich schopnosť produkovať prízemný ozón, ktorý zohráva negatívnu úlohu pri respiračných ochoreniach (napr. vznik astmy). Okrem benzénu sa v ovzduší monitorujú toluén, etylbenzén, xylény a niektoré halogénové látky (chlórbenzén, etylénoxid, 1,2-dichlóretán, vinylchlorid atď.).

Skupina polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) predstavuje veľmi širokú škálu rôznych látok vyznačujúcich sa obsahom kondenzovaných aromatických jadier vo svojej molekule a tým, že neobsahujú žiadne heteroatómy ani substituenty. Sú zložené z 3 a viacerých aromatických kruhov, ktoré obsahujú len uhlík a vodík. Pre svoju schopnosť dlhodobo pretrvávajúť v životnom prostredí a zdravotnú závažnosť sú považované za typických predstaviteľov perzistentných organických polutantov (POPs). Sú väčšinou bezfarebné, biele alebo bledo-žlté-zelené pevné chemické látky, veľmi málo rozpustné vo vode, ale ľahko rozpustné v tukoch a olejoch. Fyzikálno-chemické vlastnosti polycyklických aromatických uhľovodíkov sú všeobecne podmienené molekulovou hmotnosťou. S jej rastom narastá bod tavenia, bod varu, lipofilita (rozpustnosť v tukoch), resp. rozdeľovací koeficient medzi vodou a oktánolom, klesá rozpustnosť vo vode a tuhosť par. Z týchto dôvodov sú polycyklické aromatické uhľovodíky s nižšou molekulovou hmotnosťou v prostredí pohyblivé, zatiaľ čo polycyklické aromatické uhľovodíky s vyššou molekulovou hmotnosťou sú relatívne nepohyblivé. Polycyklické aromatické uhľovodíky vznikajú v rámci spaľovacích procesov akýchkoľvek materiálov obsahujúcich uhlík, najmä pri tepelnom rozklade a nedokonalom spaľovaní koksu, čierneho uhlia, asfaltu, nafty a predovšetkým benzínu. Ďalším možným zdrojom sú emisie pri výrobe hliníka. Medzi antropogénne zdroje emisií aromatických uhľovodíkov tak môžeme zaradiť dopravu, spaľovacie procesy, rafinérie ropy, splyňovanie a skvapalňovanie uhlia, pyrolýzne procesy, ako pyrolýza pneumatík, výroba koksu, výroba dreveného uhlia, spaľovne odpadu, výrobu hliníka, výstavba cestných komunikácií, asfaltové izolácie striech a pod. Za prírodné zdroje emisií polycyklických aromatických uhľovodíkov je možné považovať prirodzené prírodné požiare a erupcie sopiek. V ovzduší sa vიაžu na prachové častice. Niektoré častice polycyklických aromatických uhľovodíkov sa ľahko vyparujú do ovzdušia z pôdy alebo povrchovej vody. Vo vzduchu sa rozkladajú reakciou s inými chemickými látkami za prítomnosti slnečného žiarenia v priebehu niekoľkých dní až týždňov. Do vodnej zložky vstupujú vypúšťaním z priemyslu a ČOV. Väčšina polycyklických aromatických uhľovodíkov nie je rozpustná vo vode a vიაžu sa na pôdne častice a sediment na dne riek a jazier a následne kontaminuje podzemnú vodu. Činnosťou mikroorganizmov sa potom v priebehu niekoľkých týždňov až mesiacov v pôdnej alebo vodnej zložke rozkladajú a akumulujú sa v telách rastlín a živočíchov. Polycyklické aromatické uhľovodíky sú nebezpečné pre životné prostredie aj pre zdravie človeka. Ich nebezpečnosť je umocnená ich veľkou stabilitou a možnosťou šírenia sa na veľmi dlhé vzdialenosti vo forme naadsorbovanej na zrna sadzí a prachových častíc, najmä pri ich produkcii zo spaľovacích procesov. Sú toxické pre množstvo živých organizmov. Môžu spôsobovať rakovinu, poruchy reprodukcie a mutácie zvierat. Do organizmu sa dostávajú inhaláciou kontaminovaného vzduchu počas výroby a používania v doprave, pri tvorbe asfaltových ciest alebo pri pálení v poľnohospodárstve, kde sa používajú ako pesticíd, konzumáciou potravy (napr. mäso, obilie, múka, pečivo, zelenina, ovocie, sterilizovaná potrava, kravské mlieko a iné), pitnej vody. Jedným z najsledovanejších PAU je benzo(a)pyrén. Je jednou z toxikologicky najzávažnejších znečisťujúcich látok. Produkcia pochádza z nedokonalého spaľovania organických látok (biomasa, uhlie, nafta, benzín), ale aj plastov. Do organizmu sa dostáva hlavne dýchaním, ale môže prejsť aj cez pokožku. Následkom expozície je ohrozenie zdravého vývoja plodu, riziko ochorenia rakovinou, podráždenie až popálenie kože. Opakované expozície spôsobujú popraskanie pokožky. Významným zdrojom benzo(a)pyrénu sú cigarety. Jedna cigareta vnesie do fajčiara približne 25 ng tejto látky.

Ďalšou skupinou emisií pri spaľovaní palív s uhlíkom sú polychlórované bifenyly. Ide o organické látky, ktoré majú vodíkové atómy na bifenylovom skelete (bifenylyl je uhľovodík - $C_{12}H_{10}$) v rôznej miere nahradené atómami chlóru. Počet atómov chlóru v molekule polychlórovaných bifenylov (PCBs) môže byť v rozmedzí 1 až 10. Podľa rôznych polôh umiestenia týchto atómov existuje 209 izomérov (kongenéro) polychlórovaných bifenylov. Z 209 kongenéro PCB ich 12 vykazuje podobnú

aktivitu (toxicitu) ako polychlórované dibenzo-p-dioxíny a polychlórované dibenzofurány. Sú veľmi stabilné a takmer sa nerozpúšťajú vo vode (so stupňom chlorácie ich rozpustnosť klesá). Viazu sa iba na tuky. Vykazujú výborné teplotné vlastnosti, dobré elektroizolačné schopnosti, malú vznietivosť a horľavosť. Dibenzodioxíny a dibenzofurány - patria do skupiny perzistentných organických polutantov – látok, ktoré sa vyznačujú schopnosťou dlhú dobu zotrvať v životnom prostredí. Sú to látky vznikajúce pri všetkých termických procesoch. Dioxínmi sa zjednodušene označuje 210 chemických látok patriacich do skupiny dibenzo-p-dioxínov (PCDD) a polychlórovaných dibenzo-p-furánov (PCDF). V skupine PCDD je 75 kongenérovo a v skupine PCDF je 135 kongenérovo. Tieto látky sa od seba odlišujú v umiestnení atómu chlóru v molekule, inak sú si veľmi podobné. Dioxíny a furány sú zložené z atómov uhlíka, vodíka, kyslíka a chlóru. Sú prudko jedovaté, mierne prchavé látky a bez zápachu (www.vutbr.cz).

Spaľovanie tuhej biomasy je špecifické tým, že v procese spaľovania sa uvoľňuje vysoký podiel prchavej horľaviny, ktorej úplná oxidácia si vyžaduje vytvorenie špecifických podmienok v spaľovacom priestore kúreniska. Súčasný stav techniky pre spaľovanie biomasy nevytvára podmienky pre úplnú oxidáciu horľaviny paliva vo všetkých prevádzkových stavoch procesu spaľovania dreva v kotloch. Dokladujú to podrobné analýzy spalín zo spaľovania tuhej biomasy, ako i emisno-technologické merania uvádzajúce koncentrácie chemických zlúčenín obsahujúcich organický uhlík v spaliniach. Analýzami spalín zo spaľovania dreva boli v spaliniach identifikované chemické zlúčeniny obsahujúce organický uhlík ako formaldehyd, fenol, dibenzofuran, benzén, toluén, etylbenzén, styrén, inden, naftalen, acetnaftylén, fluoren, fenantren, antracén, pyrén, benzo-antracén, chryzén, benzo(a)pyren, dibenzo(a,h)antracén. Emisné merania koncentrácie kondenzovateľných zložiek dechtov v spaliniach zo spaľovania dreva, resp. organického uhlíka, uvádzajú hodnoty v značne širokom rozsahu 5 až 610 mg.(n)m⁻³. Aj keď priemerná hodnota koncentrácií chemických zlúčenín obsahujúcich organický uhlík v spaliniach z kotlov malých výkonov 173 mg.(n)m⁻³ nie je mimoriadne vysoká, pre životné prostredie sú uvedené emisie o to škodlivejšie, pretože obsahujú aldehydy a vysokomolekulárne uhľovodíky. Negatívom aldehydov je skutočnosť, že v atmosfére podliehajú fotodisociácii a stávajú sa zdrojom voľných radikálov v ovzduší. Uvedená skutočnosť je premietnutá v environmentálnej legislatíve tým, že pre spaľovacie zariadenia spaľujúce drevo, drevný odpad a inú hmotu rastlinného pôvodu, je stanovený emisný limit organické látky, označovaný aj ako celkový organický uhlík.

1.1.5 **Dioxíny**

Dioxíny sú skupinou približne 200 chlórovaných organických zlúčenín, pričom iba niektoré z nich, napríklad 2,3,7,8-tetrachlordibenzodioxín (TCDD), sú toxické. Emisie dioxínov vznikajú pri spaľovacích procesoch za prítomnosti chlóru a kyslíka. Medzi zdroje patria spaľovne, cementárne, elektrárne, ale aj nekontrolované spaľovanie odpadu v záhradách, lesné požiare či fajčenie cigariet. Výrazný podiel na emisiách majú nekontrolované horenia odpadu, ktoré sú environmentálnym problémom, napríklad v Írsku.

1.1.6 **Furány**

Polychlorované dibenzofurány (PCDF) sú skupina toxických organických zlúčenín, ktoré vznikajú, keď sú jedno alebo viac vodíkových atómov v štruktúre dibenzofuránu nahradené atómami chlóru. Najtoxickéjšie PCDF sú tie, ktoré majú substituenty chlóru na pozíciách 2, 3, 7 a 8 molekuly. Jedným z príkladov je 2,3,7,8-tetrachlordibenzofurán (TCDF), ktorý má chlórové atómy na týchto konkrétnych pozíciách, čo vedie k vysokej toxicite. Tieto zlúčeniny sú chemicky podobné polychlorovaným dibenzodioxínom (PCDD), ktoré sa často spolu s nimi zoskupujú pod spoločný termín „dioxíny“, aj keď tento termín sa niekedy používa nepresne.

PCDF (furány) sú známe ako perzistentné organické znečisťujúce látky (POP) a sú zaradené medzi „špinavú dvanástku“ v Štokholmskej konvencii o perzistentných organických znečisťujúcich látkach. To znamená, že sú odolné voči rozkladu v životnom prostredí, hromadia sa v potravinovom reťazci a predstavujú významné riziká pre zdravie ľudí aj životné prostredie. Tieto zlúčeniny sú podozrivé karcinogény pre ľudí a sú známe ako toxické pre vývoj, čo znamená, že môžu poškodiť vyvíjajúci sa plod, ovplyvniť rast a zasahovať do nervového a imunitného systému.

PCDF (furány) sa môžu vytvárať počas neúplného spaľovania alebo pyrolýzy chlórovaných látok,

ako je polyvinylchlorid (PVC), polychlorované bifenyly (PCB) a iné organochlórové zlúčeniny. Môžu sa tiež tvoriť pri spaľovaní určitých odpadových materiálov v prítomnosti donorov chlóru pri teplotách pod 1200 °C. Okrem svojej perzistencie v životnom prostredí sa PCDF zvyčajne vyskytujú spolu s PCDD v kontaminovaných oblastiach, čo zvyšuje zdravotné riziká spojené s vystavením týmto látkam.

Toxické účinky PCDF (furánov) sú sprostredkované ich schopnosťou viazať sa na arylhydrokarbónový receptor (AhR), proteín zapojený do regulácie rôznych biologických procesov. Táto interakcia narúša normálne bunkové funkcie, čo prispieva k škodlivým účinkom pozorovaným pri vystavení týmto zlúčeninám. Úsilie o kontrolu a zníženie emisií PCDF (furánov) sa sústreďuje na zlepšenie nakladania s odpadmi a zníženie používania materiálov obsahujúcich chlór. Tuhé znečisťujúce látky vznikajúce pri spaľovaní tuhých palív

Tuhé znečisťujúce látky sa do atmosféry môžu dostávať z antropogénnych a prirodzených zdrojov. Medzi antropogénne zdroje patria stacionárne zdroje vzniku TZL, ktoré zahŕňajú lokálne kúreniská, spaľovne, poľnohospodársku činnosť, ťažbu a dolovanie, chemickú výrobu. Mobilnými zdrojmi sú automobilová, vlaková, vodná a letecká doprava. Zdrojom vzniku TZL môže byť aj znečistenie vnútorného prostredia, ako je napr. fajčenie, spaľovanie, varenie, čistenie, uvoľňovanie z vnútorných materiálov a pod. Okrem uvedených kategórií, ktoré zahŕňajú antropogénne zdroje, sa na znečisťovaní ovzdušia podieľajú aj prirodzené zdroje, ako je erózia pôdy, sopečná činnosť, peľ, baktérie atď. (JANDAČKA, 2008).

Podľa správy WHO o stave znečistenia ovzdušia z roku 2015 je znečistenie ovzdušia v mestskom prostredí časticami PM_{2,5} (TZL s aerodynamickým priemerom menším ako 2,5 μm) spôsobené 25 % dopravou, 15 % priemyselnou činnosťou, 20 % spaľovaním tuhých palív v domácnostiach, 22 % z nešpecifikovaných zdrojov ľudského pôvodu a 18 % z prírodných zdrojov. V prípade väčších častíc PM₁₀ (TZL s aerodynamickým priemerom od 2,5 μm do 10 μm) znečistenie zapríčiňuje 25 % doprava, 18% priemyselná činnosť, 15 % spaľovanie palív v domácnostiach, 20 % nešpecifikované zdroje ľudského pôvodu a 22 % prírodné zdroje. Najväčším producentom TZL v centrálnej Európe, kde sa nachádza aj Slovensko, je práve spaľovanie tuhých palív v domácnostiach (45 % podielu pre PM₁₀ a 32 % podielu pre PM_{2,5}). (WHO, 2015)

Vplyv tuhých znečisťujúcich látok na zdravie človeka závisí od ich zloženia a veľkosti. Môžu obsahovať prekurzorové plyny, konkrétne oxid siričitý, oxidy dusíka, amoniak a prchavé organické zlúčeniny. V tuhých znečisťujúcich časticách možno nájsť aj niektoré ťažké kovy, ako sú arzén, kadmium, ortuť a nikel (WHO, 2013).

Jedinou expozičnou cestou ako sa TZL môžu dostať do ľudského organizmu je ich inhaláciou. Škodlivý účinok TZL závisí od veľkosti častíc. V prípade väčších častíc (nad 10 μm, označovaných ako PM₁₀) môže dôjsť k podráždeniu horných dýchacích ciest s kašľom, kýchaním a ku dráždeniu očných spojiviek. Menšie častice môžu preniknúť až do dolných dýchacích ciest a častice s rozmerom menším ako 2,5 μm (označovaných ako PM_{2,5}) môžu prestupovať do pľúcnych alveol alebo sa usadzovať v pľúcach. Najmenšie častice môžu prenikať do krvného obehu.

Z technickej správy „Preskúmanie dôkazov o zdravotných aspektoch znečistenia ovzdušia“ Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) vyplýva, že znečistenie ovzdušia jemnými časticami (PM_{2,5}) by mohlo predstavovať väčší problém pre zdravie, ako sa pôvodne odhadovalo. Zo správy ďalej vyplýva, že dlhodobé vystavenie jemným časticám môže spustiť aterosklerózu, mať nežiaduce následky pri pôrode a spôsobiť detské respiračné ochorenia. WHO v nej takisto naznačuje možné prepojenie s vývojom nervového systému, kognitívnymi funkciami a cukrovkou a potvrdzuje príčinný vzťah medzi PM 2,5 a úmrtiami v dôsledku srdcovo-cievnych a respiračných ochorení (WHO, 2013).

Odhaduje sa, že približne 3 % srdcovopľúcnych úmrtí a 5 % úmrtí na rakovinu pľúc je spôsobené globálne časticami TZL. V Európe je tento podiel 1 – 3 % srdcovopľúcnych úmrtí a 2 – 5 % úmrtí na rakovinu pľúc v rôznych regiónoch. (www.gov.uk/government/organisations/environment-agency)

2.1 Tuhé emisie vznikajúce pri spaľovaní palív

Na tvorbu tuhých znečisťujúcich látok vplýva viacero faktorov, medzi nimi sú to spôsob

spaľovania, druh, tvar a vlhkosť paliva, rozloženie paliva v kúrenisku, dávka paliva, množstvo spaľovacieho vzduchu, spôsob a rýchlosť prívodu spaľovacieho vzduchu, spaľovacia teplota a pod.

Na podiel popolčeka strhnutého spalinami zo spaľovacích zariadení má veľký vplyv druh použitého spaľovacieho procesu. Napríklad spaľovacie zariadenia s pohyblivým roštom vytvárajú pomerne malé množstvo poletavého popolčeka, cca 20 až 40 % z celkového popola. Avšak spaľovacie zariadenia spaľujúce práškové uhlie produkujú z celkového popola 80 až 90 % popolčeka.

Najjednoduchší spôsob, ako kontrolovať emisie je použitie vysokokvalitného paliva s nízkym obsahom popola, nízkou vlhkosťou a konštantnou časticovou veľkosťou.

Jednotlivé malé zdroje, hoci spaľujú rovnaké palivo, vykazujú veľké rozdiely v hodnotách emisií TZL. Najvyššie hodnoty sa vyskytujú pri spaľovaní hnedého uhlia v prehorievacom kotle. Významná časť častíc je tvorená v prvých minútach po priložení paliva (cca 40 až 80 %) v priebehu prvých 10 minút, potom klesá.

2.1.1 Mechanizmus tvorby TZL pri spaľovaní tuhých palív

Prvé jemné častice vzniknuté pri spaľovaní sú častice sadze tvorené v plameni z uhl'ovodíkov. K tvorbe čiastočiek jemného popolčeka dochádza tiež odparovaním alkalických kovov z paliva. Ak sa v spalinách vyskytujú tekuté alebo dechtové častice, môžu kondenzovať už na existujúce častice alebo nukleáciou vytvárať nové častice. Hrubé častice sa formujú prevažne zo spodného popola a tvoria malé prchavé zlúčeniny popola a čiastočne nespálený uhlík. (TISSARI, 2008) V nasledujúcich častiach sú bližšie popísané mechanizmy tvorby sadze a popola.

Sadze sa tvoria primárne v plameni z uhl'ovodíkov. Proces formovania sadze predstavuje komplexný mechanizmus, ktorému venujú pozornosť mnohé štúdiá. Napriek tomu, sa ešte nepodarilo proces formovania sadze dostatočne definovať. Mnohé častice sadze sú formované v rámci zóny bohatej na palivo v difúznom plameni, kde namiesto oxidácie na oxid uhoľnatý (CO) alebo oxid uhličitý (CO₂) prevláda tendencia vzniku sadzí. Pokiaľ sa nedostatočne premiešajú spaliny so vzduchom v domácich kotloch, oblasť horenia obsahuje bohaté zóny aj v prítomnosti prebytku vzduchu počas procesu spaľovania. V procese formovania sadzí najprv zlúčeniny polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (PAH) polymerizujú. V nasledujúcom kroku, veľkosť PAH rastie a dôsledkom nukleácie vznikajú 1-2 nm veľké zárodky sadzí. V ďalšej časti procesu sa zárodky sadzí zväčšujú pomocou povrchových reakcií a koaguláciou. Takto sa vytvoria jadrá sadzí s priemerom približne 10 nm. PAH zlúčeniny sú naväzované k povrchu jadrových častíc pomocou povrchových reakcií, čo vedie k formovaniu primárnych častíc sadzí.

Pozorovaním sa zistilo, že primárne vytvorené čiastočky sa skladajú z lupienkovitých kryštálov. Štruktúra týchto kryštálov je podobná štruktúre grafitu. Vo vonkajšom plášti je kryštalová štruktúra smerovaná podľa tvaru povrchu, ale vo vnútri je uložená náhodne. Tvorba vonkajšieho plášťa a zhlukovanie častíc je súbežné a súčasné. Povrch častice predstavuje veľmi stabilný a zároveň jednoduchý uhlík. Koncentrácia uhlíkových častíc v plameni je vysoká a tým pádom aj množstvo zhlukovania je vysoké. Väčšina sadze zhorí v plameni, ktorý je bohatý na kyslík, avšak menšia časť častíc sa uvoľní ako aglomeráty. Tieto aglomeráty sú zložené z uhlíkových sfér o priemere približne 30 – 50 nm. (TISSARI, 2008).

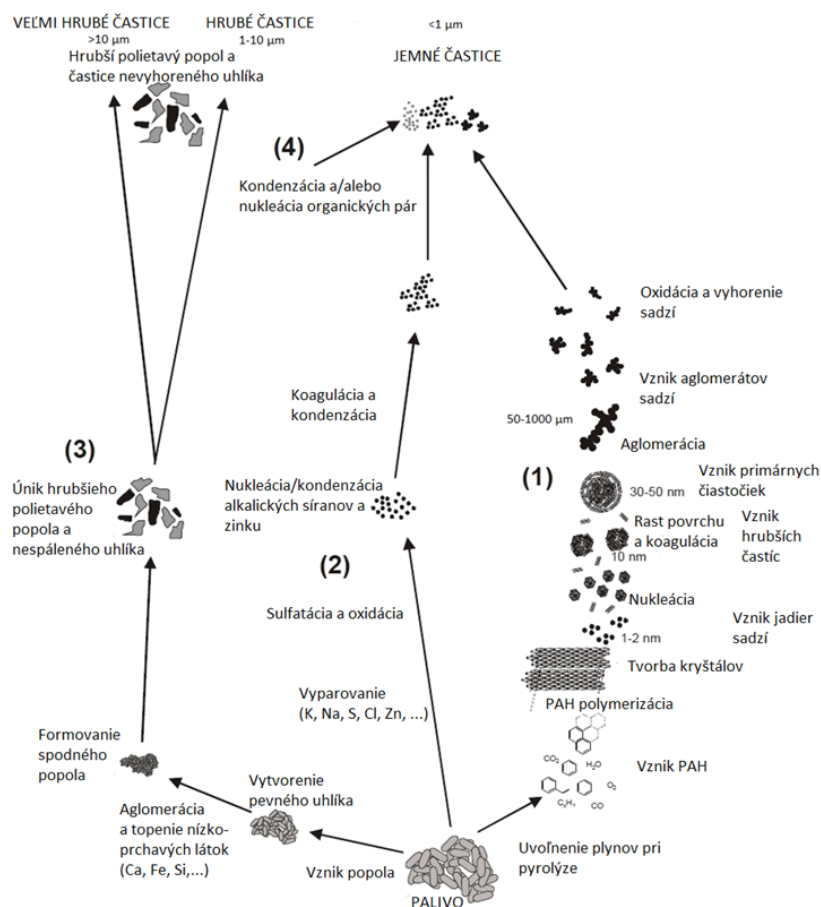
Jemné čiastočky v procese spaľovania pri dobrých podmienkach sú hlavne tvorené vyparovaním popol tvoriacich prvkov z paliva. Proces tvorby jemného popola začína homogénnou nukleáciou. Nastáva pokles teploty spalín, s čím zároveň aj pokles tlaku vyparovaných častíc popola. Vyparovanie je ovplyvnené chemickým zložením dreveného paliva a reakciami anorganických látok nachádzajúcich sa v palive. Minerálne zlúčeniny sú viazané na organickú štruktúru palív a uvoľňujú sa počas spaľovania. Teplota spaľovania taktiež vplyva na vyparovanie, pretože pri vyšších teplotách sa uvoľnia väčšie množstvá popola.

V drevených palivách sú veľmi prchavé nasledujúce prvky: draslík, síra, chlór a sodík. Prchavé môžu byť tiež prvky, ktoré majú nižší tlak vyparovania, ako sú vápnik a zinok, v priebehu znižovania oblasti horenia. Počas spaľovania drevených palív je jemný poletavý popol zložený z draslíkových zlúčenín, ako sú napríklad síran draselný (K₂SO₄), chlorid draselný (KCl), hydroxid draselný (KOH) a

uhličitan draselný (K_2CO_3). Čo sa týka alkalických kovov, ich uvoľňovanie súvisí s koncentráciou chlóru, síry a sorbentných minerálov v palive. Obsah chlóru sa zvyšuje uvoľňovaním alkalických kovov, čo je ovplyvnené formovaním prchavých chloridov alkalických kovov. Významný vplyv na tvorbu emisií alkalických zlúčenín má taktiež molárny pomer K/Si a Cl/K. Prítomnosť kremičitanov spôsobuje, že zlúčeniny hliníka a kremíka môžu reagovať s draslíkom, čím vytvárajú stabilnejšie zlúčeniny. Nízky pomer K/Si obmedzuje uvoľňovanie draslíka. Vysoký pomer Cl/K zase podporuje tvorbu alkalických kovov, pokiaľ reakcia chlóru s draslíkom predchádza reagovaniu draslíka s kremičitanmi a zároveň uprednostňuje tvorbu pri vysokom uvoľňovacom tlaku. Ak sa v palive nachádza dostatočné množstvo síry, môže obmedziť efekt chlóru cez sulfačnú reakciu, v ktorej chlorid alkalického kovu je prevedený na menej prchavý síran alkalického kovu. Sulfácia iných druhov alkalických kovov, ako napríklad hydroxidov, môže znížiť uvoľňovanie alkalických kovov. Na obrázku 3.3 sú graficky znázornené spôsoby vzniku tuhých znečisťujúcich látok.

Vysoký podiel palivového popola v poľnohospodárskej biomase vedie k rôznym prevádzkovým problémom, ako je zanášanie, spekanie a korodovanie teplo prenosných plôch v bojleroch, čo spôsobuje zníženie efektivity a iné poruchy.

Hrubé častice (1 – 10 μm) vzniknuté v procese spaľovania biomasy sa tvoria z nízko-prchavých prchavých zlúčením popola a čiastočne z nespáleného uhlíka. Pri nízkych teplotách sa formujú veľké zhluky popola. Pri dostatočne vysokých teplotách sa zhluky popola môžu roztopiť a znova vytvoriť malé kvapôčky popola. Veľmi hrubé častice ($>10 \mu\text{m}$) sú tvorené z čistočiek zvyškového poletavého popola, ktoré unikli z ohniska a sú unášané spalinami (TISSARI, 2008).



Obrázok 1.4 : Ilustrácia formovania sadzí (1), jemného popola (2), hrubých častíc (3) a organických zlúčenín (4) počas spaľovania biomasy (TISSARI, 2008)