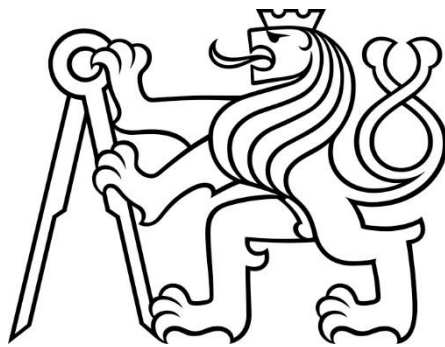


**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ  
PRÁCE**

**2023**

**SOŇA  
DOLEŽALOVÁ**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Doležalová** Jméno: **Soňa** Osobní číslo: **484113**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**  
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**  
Specializace: **Energetika**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Výzkum distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin**

Název diplomové práce anglicky:

**The Research on the distribution of Hg in the wet method of flue gas desulfurization**

Pokyny pro vypracování:

Obsahem práce bude nejen výzkum distribuce těžkých kovů, zejména Hg v mokré metodě odsíření spalin při spalování pevných fosilních paliv, ale i výzkum účinnosti zachytu Hg pomocí vybraného reagentu na bázi sulfidů dávkaných do absorbéru mokré metody. Výzkum bude zrealizován na reálném spalovacím zařízení v Elektrárně Vřesová. Práce bude rozdělena na: 1) Úvod, 2) Legislativu BAT, 3) Rešerši technik zachytu Hg, cílenou na výzkum distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin, vyhodnocení ročních dat provozu, 4) Experimentální testy na reálném absorbéru mokré metody odsíření spalin

Seznam doporučené literatury:

Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants, Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control), 2017

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**Ing. Lukáš Pilař, Ph.D. ústav energetiky FS**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **18.04.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **02.06.2023**

Platnost zadání diplomové práce: **31.12.2024**

Ing. Lukáš Pilař, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Michal Kolovratník, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studentky

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracovala samostatně a že jsem uvedla veškeré informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 2. 6. 2023

.....

Soňa Doležalová

## **Anotační list**

---

<b>Jméno autora:</b>	Soňa Doležalová
<b>Název DP:</b>	Výzkum distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin
<b>Anglický název:</b>	The research of the distribution of Hg in the wet method of flue gas desulfurization
<b>Akademický rok:</b>	2022/2023
<b>Ústav/Odbor:</b>	Ústav energetiky
<b>Vedoucí DP:</b>	Ing. Lukáš Pilař, Ph.D.
<b>Bibliografické údaje:</b>	Počet stran: 64 Počet obrázků: 33 Počet tabulek: 16 Počet příloh: 0
<b>Klíčová slova:</b>	Rtuť, Technologie ke snížení emisí rtuti ze spalování, Mokrý metoda odsíření spalin, Distribuce rtuti ve spalinách, reagenty
<b>Keyword:</b>	Mercury, Technologies reduce mercury emissions from combustion, Wet method of flue gas desulfurization, distribution of mercury in flue gas, reagents
<b>Anotace:</b>	<p>Práce se zabývá legislativou týkající se emisí rtuti a její problematikou. Jsou zde popsány dostupné technologie ke snížení emisí rtuti ze spalin, problematika distribuce rtuti v mokré metodě odsíření spalin a reagenty určené pro vazbu oxidované formy rtuti. Součástí práce je i vyhodnocení ročního provozu absorbéru mokrého odsíření spalin v elektrárně Vřesová a experimentálního testu na reálném absorbéru mokrého odsíření spalin v elektrárně Vřesová.</p>
<b>Abstract:</b>	<p>The thesis deals with the legislation concerning mercury emissions and its issues. It describes the available technologies to reduce mercury emissions from flue gases, the problems of mercury distribution in the wet flue gas desulphurisation method and reagents for binding the oxidised form of mercury. The work also includes an evaluation of the annual operation of the wet flue gas desulphurisation absorber at the Vřesová power plant and an experimental test on a real wet flue gas desulphurisation absorber at the Vřesová power plant.</p>

## **Poděkování**

Ráda bych tímto poděkovala mému vedoucímu práce Ing. Lukáši Pilařovi, Ph.D. za odborný dohled, cenné rady a především čas, který mi byl ochoten věnovat. Poslední, ale neméně důležité poděkování patří mé rodině, která mi poskytovala neutuchající morální podporu a zázemí.

## Obsah

1.	Úvod.....	8
2.	Rtuť.....	9
3.	Legislativa.....	10
3.1.	Emisní limity pro koncentrace Hg .....	12
4.	Koncentrace rtuti v palivu .....	13
5.	Distribuce Hg při spalování pevných paliv.....	15
6.	Dostupné technologie ke snížení emisí Hg do ovzduší při spalování paliva .....	17
6.1.	Elektrostatický odlučovač (ESP).....	19
6.2.	Látkový filtr.....	20
6.3.	Selektivní katalytická redukce (SCR) .....	20
6.4.	Dávkování uhlíkového sorbentu .....	21
6.5.	Výběr paliva a použití halogenových přísad v palivu nebo jejich vstříkávání do pece .....	21
6.6.	Odsíření spalin (FGD).....	21
6.6.1.	Suché aditivní odsíření spalin (DFGD).....	22
6.6.2.	Polosuché odsíření spalin (SDFGD).....	23
6.6.3.	Mokrý odsíření spalin (WFGD).....	23
7.	Distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin.....	25
7.1.	Re-emise Hg .....	25
7.2.	Reagenty určené ke zvýšení zachytu Hg v WFGD.....	27
7.2.1.	TMT 15 .....	27
7.2.2.	MerControl 8034 (Nalco) .....	27
7.2.3.	Roztok C-HgR™ .....	28
7.2.4.	MERCOX technologie.....	28
7.2.5.	NETfloc SMF.....	29
7.2.6.	DeMerTec technologie.....	29

7.2.7.	Alberol a Ferrolin.....	30
7.2.8.	PRAVO .....	30
8.	Experimentální část.....	31
8.1.	Popis měřeného zařízení – elektrárna Vřesová .....	31
8.2.	Spalované palivo .....	32
8.3.	Vyhodnocení ročních dat provozu.....	33
8.3.1.	Závěrečné zhodnocení ročního provozu el. Vřesové.....	38
8.4.	Experimentální test účinnosti reagentu na snížení koncentrace Hg ve spalinách za provozu .....	38
8.5.	Výběr reagentu.....	39
8.6.	Použitá měřicí zařízení .....	39
8.6.1.	Princip analyzátoru Hg HM-1400 TRX .....	39
8.7.	Dávkování reagentu .....	40
8.8.	Odebrané vzorky.....	42
8.8.1.	Spalované palivo .....	42
8.8.2.	Sádrovcová suspenze z jímky absorbéru WFGD .....	43
8.8.3.	Sádrovcová suspenze z přetoku hydrocyklónu .....	46
8.8.4.	Sádrovec .....	48
8.9.	Koncentrace Hg <sup>T</sup> ve spalinách .....	49
8.9.1.	Závěrečné vyhodnocení vlivu dávkování reagentu.....	55
9.	Závěr.....	56
10.	Reference.....	57
	Seznam obrázků.....	62
	Seznam tabulek.....	64

## **Seznam zkratk**

BAT – Best Available Techniques (nejlepší dostupné techniky)

DFGD – Suchá metoda odsíření spalin

ESP – Elektrostatický odlučovač

EU – Evropská unie

IGCC – Integrated gasification combined cycle

MKM – Masokostní moučka

MŽP – Ministerstvo životního prostředí

ORP – Oxidačně redukční potenciál

PPC – Paroplynový cyklus

SDFGD – Polosuchá metoda odsíření spalin

SCR – Selektivní katalytická redukce

TAP – Tuhá alternativní paliva

TZL – Tuhé znečišťující látky

WFGD – Mokrý metoda odsíření spalin



# 1. Úvod

V současné době je snaha o snižování emisí znečišťujících látek vypouštěných do ovzduší, které mohou mít negativní dopad na životní prostředí a lidské zdraví. Vzhledem k ochraně životního prostředí vydala Komise (EU) rozhodnutí 2021/2326, které stanovuje závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice 2010/75/EU, která zpřísňuje podmínky pro stanovení emisních limitů např. SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, TZL a stanovuje nově emisní limity pro koncentrace Hg a jiných látek. Vzhledem k vysoké toxicitě a nebezpečí rtuti, představují emise rtuti závažnou problematiku z hlediska životního prostředí. Sloučeniny rtuti se dokážou po uvolnění do ovzduší rozptýlit do velkých vzdáleností.

Úvodní část diplomové práce se zabývá seznámením s danou problematikou rtuti a je rozebrána legislativa s tím spojená. V další části je kladen důraz na závislost emisí rtuti na obsahu Hg v palivu a popsána její distribuce při spalování tuhých paliv, jelikož se veškeré množství rtuti při spalování uvolní do spalin v plynné složce.

V následujících kapitolách jsou popsány dostupné technologie ke snížení emisí Hg ze spalování tuhých paliv, kde jsou popsány jejich funkce, účinnosti a jejich limity. Následně se práce podrobněji zabývá záchytem Hg a její distribucí v technologii mokrého odsíření spalin, u které je hlavním problémem jev zvaný re-emise, který způsobuje zpětné uvolňování Hg. Dále se práce zabývá faktory, na kterých je závislá redukce Hg, např. pH suspenze a reagenty, které podporují odvedení Hg z absorbéru mokré metody odsíření spalin.

Experimentální část práce je rozdělena na dvě části. První část se zabývá vyhodnocením ročních dat provozu absorbéru mokrého odsíření spalin v elektrárně Vřesová, kde se sledovány teoretické známe vlivy na distribuci Hg ve spalinách. Hlavní část práce se zabývá experimentálním testem a jeho vyhodnocením, který spočíval v dávkování kapalného reagentu do reálného absorbéru mokrého odsíření spalin v elektrárně Vřesová za účelem zvýšení zachytu Hg v suspenzi.

## 2. Rtuť

Rtuť (Hg) je přirozeně vyskytující se lesklý stříbrobílý kov, který je za normálních podmínek kapalný a nerozpustný ve vodě. Hg reaguje snadno s chlórem a s téměř všemi běžnými kovy (např. sodíkem, draslíkem, zlatem nebo olovem) kromě železa, s kterými tvoří slitiny tzv. amalgámy. Rtuť je dobře rozpustná ve zředěné kyselině dusičné za vzniku dusičnanu rtuťného. Reaguje snadno i s koncentrovanou kyselinou sírovou. [1]

Rtuť se vyskytuje pouze v oxidačních stavech 0, +I a +II. V životním prostředí se vyskytují její velmi toxické sloučeniny a jejich toxicita závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech jednotlivých forem rtuti. Mezi nejdůležitější formy rtuti patří elementární (kovová) rtuť  $Hg^0$ , anorganické formy rtuti (např.  $Hg^{2+}$ ) a organokovové sloučeniny. [1]

V atmosféře je přes 95 % Hg ve formě  $Hg^0$ , která je pro organismy při požití, absorpci nebo inhalaci vyšších koncentrací výparů toxická. K uvolňování par elementární rtuti do atmosféry dochází odplyněním zemské kůry, vulkanickou činností, z vegetace či vypařováním z přírodních vodních ploch. Vlivem člověka dochází k úniku Hg do atmosféry nejčastěji při těžbě Hg, výrobě zlata, chloru nebo cementu, spalování odpadu či fosilních paliv.  $Hg^0$  zůstává v atmosféře od 6 dnů až do 2 let a oxiduje nejčastěji s ozonem například na  $Hg^{2+}$ , která je odstraňována srážkovými vodami. [1]

Organokovové sloučeniny rtuti mohou být až 10x toxičtější než anorganické sloučeniny rtuti kvůli jejich schopnosti bioakumulace a dlouhé době rozpadu v organismech. V životním prostředí se vyskytují nejběžněji sloučeniny methyl-rtuti (MeHg), které jsou produkovány mikroskopickými organismy ve vodním nebo v půdě. [1]

### 3. Legislativa

Česká republika se řídí v oblasti emisí ze spalování podle základních zákonů:

- *Zákon o životním prostředí 17/1992 Sb* – vymezuje základní pojmy a stanovuje základní zásady ochrany životního prostředí a povinnosti právnických a fyzických osob při ochraně a zlepšování stavu životního prostředí a při využívání přírodních zdrojů. V rámci emisí je důležitý § 8, který vymezuje pojem *Znečištění<sup>1</sup> a poškozování<sup>2</sup> životního prostředí*. [2]
- *Zákon o posuzování vlivů na životní prostředí 100/2001 Sb.* – upravuje posuzování vlivů v souladu s právem Evropské unie na životní prostředí a veřejné zdraví a řeší postup fyzických nebo právnických osob, správních orgánů a samosprávných celků při tomto posuzování. Účelem je získat objektivní odborný podklad pro vydání rozhodnutí. [3]
- *Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.* – předchází znečištění ovzduší a snižování jeho úrovně, tak aby byla omezena rizika pro lidské zdraví, snížena zátěž pro životní prostředí látkami vypouštěné do ovzduší a poškozující ekosystémy. Zákon zapracovává příslušné předpisy Evropské unie a upravuje např. přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší, jejich způsob vyhodnocení a nástroje k jejich snížení. [4]

Komise (EU) stanovila emisní limity prováděcím rozhodnutím 2017/1442 ze dne 31. července 2017 [5] ohledně závěrů o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení [6], která zpřísňuje podmínky pro stanovení emisních limitů primárně pro SO<sub>2</sub>, Nox, prach (TZL)

---

<sup>1</sup> Znečištění životního prostředí je vnášení takových fyzikálních, chemických nebo biologických činitelů do životního prostředí v důsledku lidské činnosti, které jsou svou podstatou nebo množstvím cizorodé pro dané prostředí.

<sup>2</sup> Poškození životního prostředí je zhoršování jeho stavu znečištěním nebo jinou lidskou činností nad míru stanovenou zvláštními předpisy.

a Hg. Všechny členské státy EU měly čtyři roky na dodržení těchto nových závěrů pro provoz stávajících zařízení.

Rozhodnutí bylo ale zrušené rozsudkem dne 27. ledna 2021 z procesních důvodů, účinky zůstaly zachovány do vydání nového rozhodnutí, které se mělo stanovit do 12 měsíců. Dne 30. listopadu 2021 Komise (EU) 2021/2326 znovu stanovila závěry o BAT [7], které jsou shodné se zrušeným rozhodnutím.

Od 18. srpna 2021 tedy vstoupily v platnost závěry o BAT pro všechny velké spalovací zařízení (zařízení pro spalování paliv v zařízeních o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW nebo více) a skončilo tak čtyřleté přechodné období.

V České republice je aktuálně dle údajů MŽP 110 velkých spalovacích zařízení [8], kterých se nové emisní limity týkají. Většina uhelných elektráren a tepláren požádalo o výjimku dle § 14 odst. 5 zákona o integrované prevenci (č. 76/2002 Sb.), kterou lze udělit ve zvláštních případech a za splnění přísných podmínek, řadě z nich byla výjimka udělena. Například u uhelné elektrárny Chvaletice je v jednání zrušení výjimky z emisních limitů pro rtuť a oxidy dusíku. [9]

### 3.1. Emisní limity pro koncentrace Hg

Emise rtuti mohou pocházet z několika zdrojů např. ze spalování uhlí, komunálního odpadu, různých průmyslových závodů nebo výroby vápna či oceli. V následující Tab. 1 je zobrazen výtažek ze směrnice BAT, který uvádí Úřední věstník Evropské unie, která stanovuje četnost měření a emisní limit Hg z pohledu spalování/spoluspalování pevných paliv a komunálního odpadu rozdělený podle tepelného příkonu zdroje.

Tab. 1: Počet monitorování na základě spalovaného paliva/procesu/druhu spalovacího zařízení [10]

Látka / parametr	Palivo/proces /druh spalovacího zařízení	Celkový jmenovitý tepelný příkon spalovacího zařízení	Norma	Minimální frekvence monitorování
Hg	Černé a/nebo hnědé uhlí včetně spoluspalování odpadu	<300 MWth	EN 13211	x za 3 měsíce <sup>3,4</sup>
		≥ 300 MWth	Obecné normy EN a EN 14884	Kontinuálně <sup>5,6</sup>
	Tuhá biomasa a/nebo rašelina	Všechny velikosti	EN 13211	1x za rok <sup>7</sup>
	Spoluspalování odpadu s tuhousu biomasou a /nebo rašelinou	Všechny velikosti	EN 13211	x za 3 měsíce <sup>1</sup>
	Zařízení IGCC	≥ 100 MWth	EN 13211	1x za rok <sup>8</sup>

<sup>3</sup> Jestliže se prokáže, že úroveň emisí jsou dostatečně stabilní, mohou se pravidelná měření provádět pokaždé, když by změna vlastností paliva a/nebo odpadu mohla mít vliv na emise, ale v každém případě nejméně jednou za rok. U spoluspalování odpadů s černým uhlím, hnědým uhlím, tuhousu biomasou a/nebo rašelinou musí frekvence monitorování vycházet také z části 6 přílohy VI směrnice o průmyslových emisích.

<sup>4</sup> V případě zařízení provozovaných <1 500 h/rok může být minimální frekvence monitorování nejméně jednou za rok.

<sup>5</sup> Jestliže se prokáže, že úroveň emisí jsou dostatečně stabilní, mohou se pravidelná měření provádět pokaždé, když by změna vlastností paliva a/nebo odpadu mohla mít vliv na emise, ale v každém případě nejméně jednou za šest měsíců.

<sup>6</sup> Jako alternativu ke kontinuálním měřením lze provádět kontinuální odběr vzorků v kombinaci s častou analýzou časově integrovaných vzorků, např. pomocí standardizované monitorovací metody se sorbent trap.

<sup>7</sup> Jestliže se prokáže, že úroveň emisí jsou dostatečně stabilní kvůli nízkému obsahu rtuti v palivu, mohou se pravidelná měření provádět pouze pokaždé, když dojde ke změně vlastností paliva, která by mohla mít vliv na emise.

<sup>8</sup> Minimální frekvence monitorování se netýká zařízení provozovaných <1 500 h/rok.

V Tab. 2 jsou rozepsány emisní limity Hg pro nová a stávající uhelná zařízení rozdělená podle tepelného příkonu.

Tab. 2: Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí rtuti ze spalování černého a hnědého uhlí do ovzduší [10]

Celkový jmenovitý tepelný příkon spalovacího zařízení [MWth]	BAT-AEL [ $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ]			
	Roční průměr nebo průměr vzorků odebraných v průběhu jednoho roku			
	Nové zařízení		Stávající zařízení <sup>9</sup>	
	Černé uhlí	Hnědé uhlí	Černé uhlí	Hnědé uhlí
<300	<1-3	<1-5	<1-9	<1-10
$\geq 300$	<1-2	<1-4	<1-4	<1-7

#### 4. Koncentrace rtuti v palivu

Koncentrace Hg se liší dle druhů paliva. Hg je obsažena v uhlí i v tuhých alternativních palivech (TAP). Hodnoty Hg obsažené v TAP z komunálního odpadu dosahují hodnot 2,0 mg/kg. V jiných studiích se uvádějí nižší hodnoty např. 0,03 mg/kg. [11] V Tab. 3 jsou uvedeny koncentrace rtuti TAP ze spalitelných zbytků a biomasy ve formě pelet. [12]

Tab. 3: Koncentrace rtuti vybraných TAP ve formě topných pelet [12]

Druh pelety	Koncentrace Hg v TAP [kg/kg]
Z masokostní moučky (MKM)	<0,005
Z MKM + energetického šťovíku	<0,003
Ze separátu z bioplyn. stanice po aerobní fermentaci	0,064

<sup>9</sup> Dolní hranice rozsahu BAT-AEL lze dosáhnout pomocí specifických technik ke snížení emisí rtuti.

Množství Hg v uhlí se podle druhu a místa těžby liší, jak je znázorněno v Tab. 4 a v

Tab. 5, které byly zpracované z hnědého a černého uhlí v rámci výzkumných projektů. Černé uhlí obsahuje méně Hg oproti hnědému a nejvyšších koncentrací Hg dosahuje hnědé uhlí z uhelného dolu Jiří. [13]

Tab. 4: Koncentrace Hg v hnědém uhlí [13]

Druh paliva	Koncentrace Hg v hnědém uhlí [mg/kg <sub>suš</sub> ]	
	Minimum	Maximum
Důl Bílina	0,150	0,330
Důl Nástup Tušimice	0,130	0,300
Důl Jiří	0,300	0,600
Důl Vršany	0,180	0,320

Tab. 5: Koncentrace Hg v černém uhlí [13]

Koncentrace Hg v černém uhlí [mg/kg <sub>suš</sub> ]	
Maximum	Průměr
0,150	<0,08

V Tab. 6 jsou znázorněny hodnoty koncentrací Hg v hnědém uhlí z laboratorního výzkumu *Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit*, který se zabývá původem a koncentrací stopových prvků v uhlí. Výzkum dále uvádí, že rtuť se nejčastěji vyskytuje v uhlí jako sulfid rtuťnatý (cinabarit) HgS. Obsah stopových množství Hg byl stanoven ze souboru přibližně 600 vzorků severočeské hnědouhelné pánve. [14]

Tab. 6: Obsah rtuti v severočeském hnědém uhlí [14]

Prvek	Obsah stopových prvků [mg/kg]		
	Minimum	Maximum	Průměr
Hg	0,030	1,840	0,260

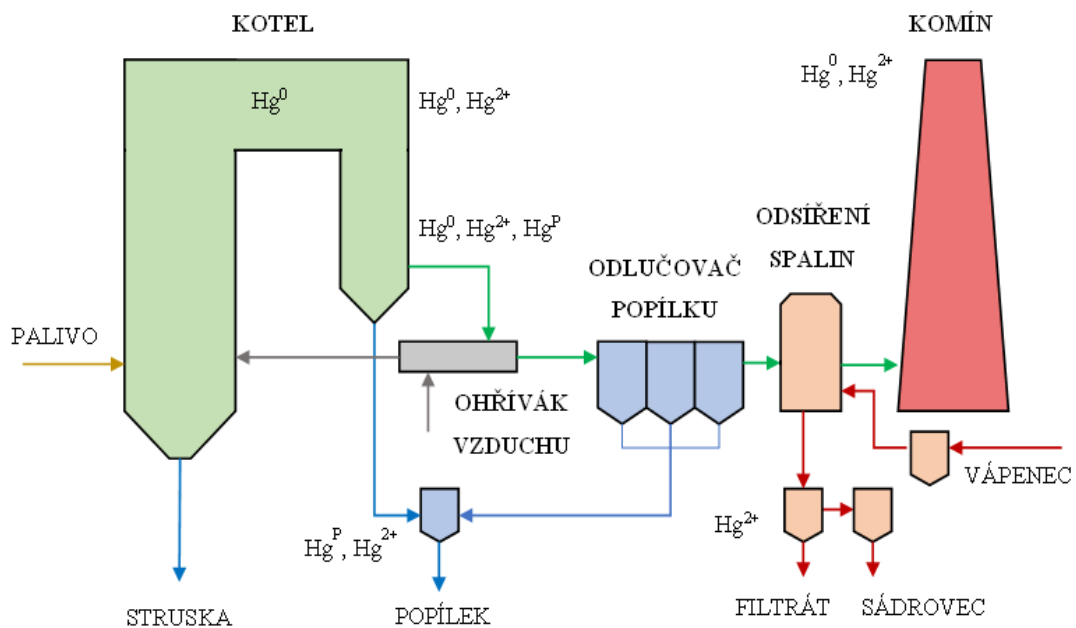
## 5. Distribuce Hg při spalování pevných paliv

Při spalování dochází k tepelnému rozkladu sloučenin rtuti obsažené v palivu, jelikož teplota varu Hg je 357 °C. Z pohledu spalování uhlí probíhá tepelný rozklad za teplot 700-800 °C, při kterém se uvolní plynná elementární rtuť  $\text{Hg}^0$  do proudu spalin. Odcházející spaliny ze spalovací komory jsou vedeny kolem teplosměnných stěn kotle, a při tomto ochlazení (při teplotách 380–650 °C) dochází k částečné oxidaci elementární rtuti  $\text{Hg}^0$  na oxidovanou formu  $\text{Hg}^{2+}$ . [11]

Velký vliv na oxidaci Hg mají halogeny obsažené ve spalinách zejména Cl, který reaguje s  $\text{Hg}^0$  na chlorid rtuťnatý  $\text{HgCl}_2$ , popřípadě na  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  kalomel. Spaliny jsou při průchodu kotlem dále chlazeny a dochází (při teplotách 180-380 °C) k částečné sorpci Hg na povrch částic popílku a vzniká partikulárně vázaná forma rtuti označena jako  $\text{Hg}^p$ . Rtuť sorbována na povrchu popílku je následně zachycena v odlučovači popílku v závislosti na jeho účinnosti. Zachycený popílek obsahuje i malé množství oxidované množství rtuti ve formě  $\text{HgCl}_2$ . [11]

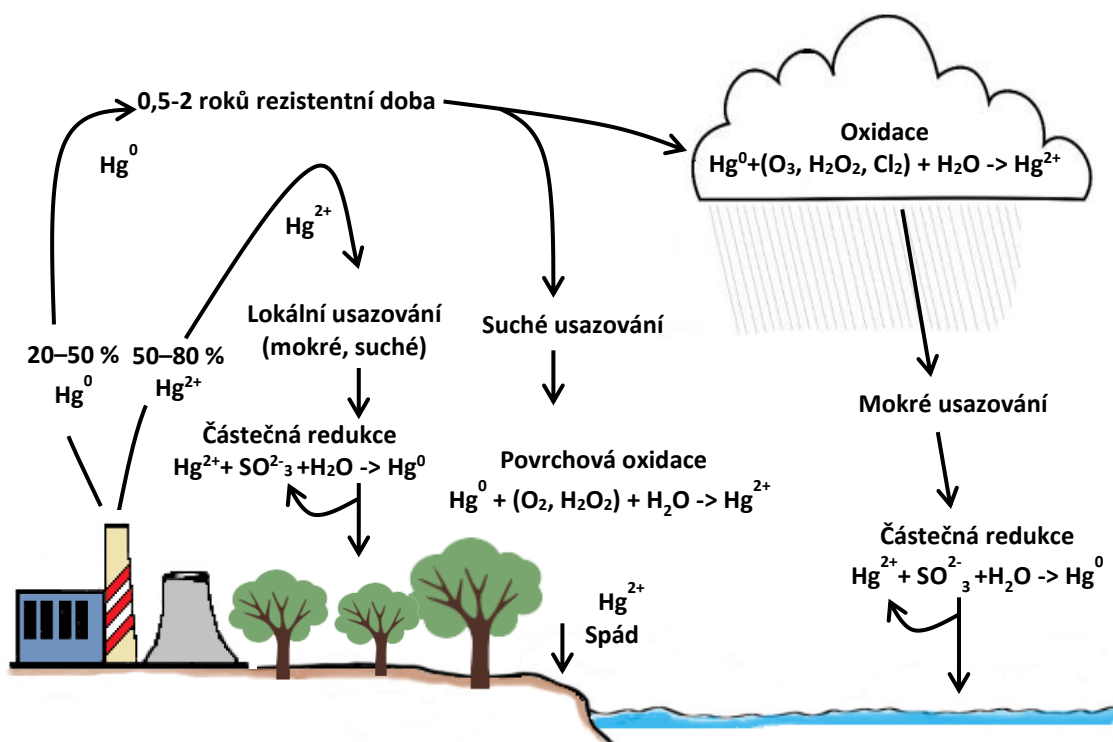
Spaliny vystupující z odlučovače obsahují pouze elementární a oxidované formy rtuti a jsou vedeny do absorbéru mokrého odsíření spalin. V absorbéru je oxidovaná forma rtuti  $\text{Hg}^{2+}$  díky své rozpustnosti z velké části vyprána. Naproti tomu elementární rtuť  $\text{Hg}^0$  se obtížně odstraňuje kvůli své nerozpustnosti a je se spalinami vypouštěna do atmosféry. Celé schéma distribuce rtuti při spalování je popsáno a znázorněno na Obr. 1. [11]





Obr. 1: Distribuce rtuti při spalování [15]

Na Obr. 2 je znázorněn geochemický cyklus rtuti transformované do atmosféry ze spalování uhlí. Oxidovaná forma rtuti  $\text{Hg}^{2+}$  je snadno rozpustitelná ve vodě, a z atmosféry odstraňována prostřednictvím deště nebo suchého usazování v blízkosti spalovacího zařízení, jelikož oxidované formy rtuti mají krátkou dobu setrvání v atmosféře. Elementární rtuť  $\text{Hg}^0$  je málo rozpustná ve vodě, a proto dokáže setrvat v atmosféře od 0,5 do 2 let, a lze ji zachytit na dlouhé vzdálenosti od spalovací jednotky. V atmosféře dochází k oxidaci  $\text{Hg}^0$  na  $\text{Hg}^{2+}$  pomocí vodní páry a  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , která zkracuje rezistentní dobu  $\text{Hg}^0$ . Důležitou reakcí je rovněž redukce  $\text{Hg}^{2+}$  prostřednictvím  $\text{SO}_2$  ve vodním prostředí při které dochází ke vzniku  $\text{Hg}^0$ . Odstraňování rtuti z atmosféry probíhá cestou dešťových srážek po oxidaci na  $\text{Hg}^{2+}$  nebo spadu  $\text{Hg}^0$ . Elementární rtuť zachycená např. na stromech nebo rostlinách může oxidovat vzduchem na  $\text{Hg}^{2+}$ . [16]



Obr. 2: Transformace rtuti v atmosféře [16]

## 6. Dostupné technologie ke snížení emisí Hg do ovzduší při spalování paliva

Na základě zavedení nových emisních limitů, které rozhodla prováděcí Komise EU, je nutné se zabývat technologiemi pro snížení koncentrací rtuti ve spalinách. Proto jsou v následující Tab. 7 uvedeny technologie z BAT, kde se nachází nejlepší dostupné technologie k odchytu rtuti ze spalin.

Tab. 7: Nejlepší dostupná technika ke snížení emisí rtuti ze spalování černého a/nebo hnědého uhlí do ovzduší

Technika	Popis	Použitelnost
Vedlejší přínosy z technik používaných především ke snížení emisí jiných znečišťujících látek		
Elektrostatický odlučovač	Tato technika se používá především pro regulaci TZL. <sup>10</sup>	Obecně použitelná
Látkový filtr	Tato technika se používá především pro regulaci TZL.	

<sup>10</sup> Vyšší účinnosti odstraňování rtuti se dosahuje při teplotách spalin pod 130 °C.

Suchý nebo polosuchý odsíření spalin	Tyto techniky se používají hlavně pro regulaci SO <sub>x</sub> , HCl, HF	
Mokrý odsíření spalin (WFGD)		Nepoužitelná pro spalovací zařízení provozovaná <500 h/rok. <sup>11</sup>
Selektivní katalytický redukce (SCR)	Tato technika se používá především pro regulaci NO <sub>x</sub> . <sup>12</sup>	Nepoužitelná pro zařízení <300 MW <sub>th</sub> a <500 h/rok a pro <100 MW <sub>th</sub> . <sup>11</sup>
Specifické techniky ke snížení emisí rtuti		
Dávkování uhlíkového sorbentu (např. aktivní uhlí nebo halogen. akt. uhlí) do spalin	Používá se v kombinaci s ESP nebo kapsovým filtrem. Použití této techniky může vyžadovat další kroky v čištění za účelem důkladnějšího oddělení uhlíkové frakce obsahující rtuť před opakovaným použitím popílku.	Obecně použitelná
Použití halogen. přísad v palivu nebo vstříkovaných do pece	Přidávání halogenových sloučenin (např. bromovaných přísad) za účelem oxidace elementární rtuti na rozpustné látky nebo částice, a tím dosažení lepšího odstranění rtuti v následných systémech snižování emisí.	Obecně použitelná v případě nízkého obsahu halogenů v palivu
Úprava paliva před spalováním	Praní, promíchávání a mísení paliv za účelem omezení/snížení obsahu rtuti nebo zlepšení zachycování rtuti v zařízení pro regulaci znečištění.	Použitelnost závisí na předchozím zjištění vlastností paliva a odhadu potenciální účinnosti techniky
Výběr paliva	Používání paliva s nízkým obsahem popela nebo kovů.	Omezená, vyplývající z dostupnosti paliv, která může být ovlivněna energetickou politikou daného státu

<sup>11</sup> Mohou existovat technická a ekonomická omezení pro dodatečné vybavení stávajících spalovacích zařízení provozovaných mezi 500 h/rok a 1 500 h/rok a pro stávající spalovací zařízení  $\geq 300 \text{ MW}_{\text{th}}$  provozovaná <500 h/rok

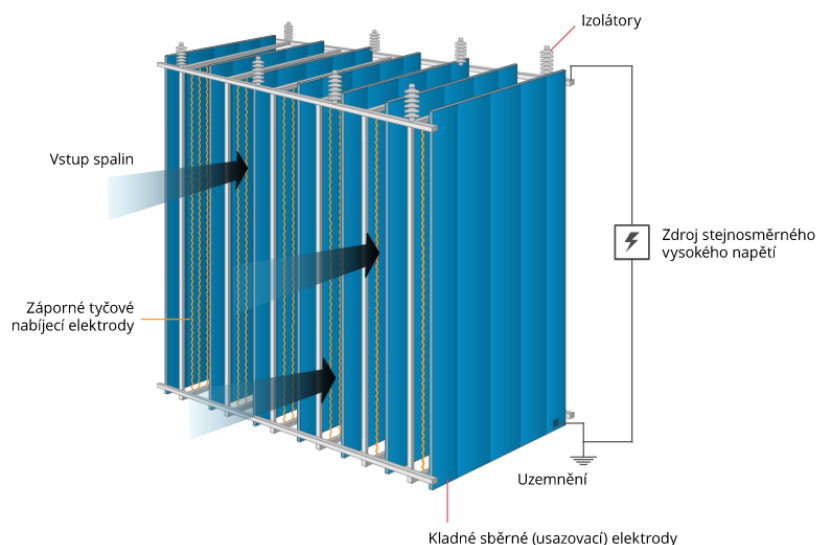
<sup>12</sup> Používá se pouze v kombinaci s jinými technikami s cílem zvýšit nebo snížit oxidaci rtuti před zachycením v následném systému FGD nebo odprášení.

## 6.1. Elektrostatický odlučovač (ESP)

Elektrostatické odlučovače slouží k zachycení tuhých látek (popílku) ze spalin. Jedná se o soustavu vysokonapěťových elektrod nabitých kladným nábojem, které bývají umístěny za kotlem na kouřovodu. Tuhé částice zde získávají záporný náboj působením silného elektrického pole, odlučují se, jsou zachyceny na sběrných (uzemněných) elektrodách a následně jsou mechanicky oklepávány do zásobníků, jak je znázorněno na Obr. 3. [17]

ESP může být zapojena při těžkých provozních podmínkách a jejich účinnost zachycení popílku dosahuje vysokých hodnot. Ta závisí na počtu polí, době prodlevy (velikosti zařízení), vlastnostech katalyzátoru nebo předešlých zařízeních pro odstranění částic. ESP se ve většině případů sestavují ze dvou až pěti polí. Nejmodernější (vysoce výkonné) ESP mají až sedm polí. [10] [17]

Účinnost ESP pro zachycení oxidované formy Hg je závislá na teplotě spalin na výstupu z kotle. Při vyšších teplotách spalin než 170 °C se pochybuje účinnost níže než 30 % (i 10 %), proto je vhodné kombinované využití spolu s WFGD. Pokud se teplota spalin dostane pod 150 °C, účinnost může dosáhnout více jak 50 %. [13]



Obr. 3: Schéma zapojení elektrod a směr průtoku spalin v elektrostatickém odlučovači popílku [17]

## 6.2. Látkový filtr

Látkové neboli tkaninové filtry se vyrábějí z propustné tkané nebo netkané látky, která při průchodu plynů zachycuje tuhé částice. Při volbě filtrační textilie je nutno sledovat strukturu filtrační vrstvy (průměr vláken, poréznost, tloušťku vrstvy, povrchovou úpravu), mechanické, tepelné, chemické a elektrické vlastnosti, které budou odpovídat maximální provozní teplotě a vlastnostem spalin. S nárůstem tloušťky vrstvy částic (filtračního koláče) dochází ke zvyšování tlakové ztráty, proto je nutné po překročení tlakové ztráty vrstvu částic odstranit a vyčistit pomocí proudu čistého vzduchu. Jedná se o regeneraci filtračního materiálu. [10] [18]

Látkové filtry a ESP dokážou do určité míry regulovat emise rtuti ve spalinách, zejména odstranit většinu  $\text{Hg}^{\text{p}}$  (účinnost až 99 %) a část  $\text{Hg}^{2+}$ , ale i částečně volnou formu  $\text{Hg}^0$ . Ve srovnání mají látkové filtry lepší účinnost zachytu  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}^0$  než ESP. [19] Dokážou zachytit až 80 % veškeré rtuti vlivem adsorpce na filtru. [13]

## 6.3. Selektivní katalytická redukce (SCR)

Technologie SCR se využívá hlavně ke snížení emisí oxidů dusíku ( $\text{NO}_x$ ) a odehrává se za přítomnosti vhodných katalyzátorů. Vodný roztok čpavku je dávkován a přiveden do katalyzátoru, kde je redukován na dusík. Reakce probíhá i za nízkých teplot a tlaků. Účinnost technologie SCR se v rámci snížení  $\text{NO}_x$  ve spalinách pochybuje mezi 80–90 %. [18]

Katalyzátor SCR podporuje přeměnu elementární  $\text{Hg}^0$  ve spalinách na  $\text{Hg}^{2+}$ , která se lépe rozpouští ve vodě a je snazší ji na konci zachytit například pomocí systému WFGD. Odstranění  $\text{Hg}$  pomocí SCR je ovlivněno obsahem  $\text{Cl}$  a  $\text{S}$  v uhlí a provozních parametrech (např. provozní teplotou a typu katalyzátoru). Účinné katalyzátory pro katalytickou oxidaci  $\text{Hg}^0$  ve spalinách se používají na bázi vanadu, manganu, mědi, železa, ceru či ušlechtilých kovů. [19]

#### **6.4. Dávkování uhlíkového sorbentu**

Dávkováním aktivního nebo halogenového aktivního uhlí (modifikované pomocí bromidů) lze snížit koncentraci Hg až o 90 %. Sorbenty jsou dávkovány do procesu před odlučovačem popílku. V případě využití polosuché metody odsíření spalin je dávkování provedeno mezi reaktorem a látkovým filtrem. [11]

#### **6.5. Výběr paliva a použití halogenových přísad v palivu nebo jejich vstříkávání do pece**

Koncentrace Hg ve spalinách jsou ovlivněny složením paliva, proto je nutné vybírat palivo s nízkým obsahem popela a kovů – zejména rtuti a s větším množstvím síry. Důležité jsou i koncentrace halogenů v palivu, zejména Cl, Br a I, které zvyšují oxidaci  $\text{Hg}^0$  na  $\text{Hg}^{2+}$ , kterou lze lépe zachytit. [13]

Množství zachycené rtuti se obecně zvyšuje se zvyšujícím se množstvím halogenidů v uhlí a nespáleném uhlíku. Proto lze zvýšit záchyt Hg přidáním halogenových aditiv, které dokážou snížit i obsahu popela a síry v palivu. [20]

Bromové přísady jsou při oxidaci  $\text{Hg}^0$  účinnější než chloridy a lze je přidávat v různých fázích procesu: na uhlí před jeho spálením, do spalovací komory přímo přes vstřikovací trysky nebo na aktivní uhlí, které se vstříkuje do spalin viz. Kapitola 6.4. Následně je oxidovaná forma rtuti zachycena přes látkové filtry. Aditiva na bázi bromu dokážou snížit emise rtuti u uhelných elektráren a jiných průmyslových zařízení o více než 90 %. [20]

#### **6.6. Odsíření spalin (FGD)**

Odsíření spalin je široce aplikovaný proces k odstranění relativně malých koncentrací oxidů síry  $\text{SO}_x$  z velkých průtoků spalin. Využívá se, pokud nelze odstranit  $\text{SO}_x$  přímo z paliva. Proces probíhá přímo v kotli nebo ve speciálním zařízení za kotlem. Doprovodným přínosem FGD je snížení

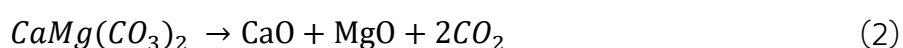
emisí prachu a těžkých kovů. Existují tři nejčastější metody odsíření podle fáze činidla: [17] [18]

- Suchá metoda – činidlo vstupuje do procesu v tuhé fázi, produkt na konci je suchý.
- Polosuchá metoda – činidlo je ve formě vodní suspenze, popř. roztoku, produkt na konci procesu je rovněž suchý.
- Mokrý metoda – činidlo je ve formě vodní suspenze nebo roztoku, produkt je mokrý.

K odsiřování spalin u uhelných elektráren se v dnešní době používá nejčastěji mokrá metoda odsíření spalin. [17]

### **6.6.1. Suché aditivní odsíření spalin (DFGD)**

Princip odsíření spočívá v dávkování suchého aditiva nejčastěji přímo do ohniště, kde následně reaguje s oxidy síry. Jako aditivum se nejčastěji používá vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ) nebo dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Vlivem teploty kolem  $900\text{ }^\circ\text{C}$  dochází ke kalcinaci<sup>13</sup> vápence, popř. dolomitu viz. rovnice (1) a (2). Vzniklý  $\text{CaO}$  poté reaguje s  $\text{SO}_2$  při teplotách v rozmezí  $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  a vzniká  $\text{CaSO}_3$ , reakce je popsána rovnicí (3). Siřičitan vápenatý následně oxiduje na  $\text{CaSO}_4$  znázorněno v rovnici (4). [18]



Následně vzniklý  $\text{CaO}$  reaguje s  $\text{SO}_2$  při teplotách v rozmezí  $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$  a vzniká  $\text{CaSO}_3$ , reakce je popsána rovnicí (3). Siřičitan vápenatý poté oxiduje za přístupu kyslíku na  $\text{CaSO}_4$ , popsáno v rovnici (4). [18]



Síran vápenatý  $\text{CaSO}_4$  je následně s popílkem odlučován za kotlem v ESP. Při této metodě je účinnost závislá na dodržení vhodné teploty a tlaku a na přebytku okysličovacího média. [17]

---

<sup>13</sup> Kalcinace je endotermická reakce, která probíhá samovolně při zvýšené teplotě.

Hlavní výhodou DFGD je jednoduchost a jedná se o levný proces. Dnes je využívána pouze u fluidních kotlů, jinak systém dosahuje nízké účinnosti. Fluidní kotle jsou vhodné hlavně kvůli dlouhé době setrvání aditiva ve spalovacím procesu v optimálních podmínkách. Nevýhodou DFGD jsou vyšší nároky na EPS, spotřeba velkého množství aditiva a značné množství nevyužitého produktu, od kterého je nemožné separovat  $\text{CaCO}_4$  ze směsi. [17] [18]

### **6.6.2. Polosuché odsíření spalin (SDFGD)**

Polosuchá metoda odsíření spočívá v rozprášení vodní suspenze  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , která je v rozprašovací sušárně rozprášena pomocí rotujícího kotouče s otvory (atomizéru) do proudu spalin. Vlhké částice vápna následně reagují s oxidy síry. Dochází zde k odpařování vody a ochlazení spalin až o 20 °C. Suchý produkt se zachycuje v látkových filtrech nebo v elektrostatických odlučovačích. Složení výsledného produktu je problematické pro další využití. Jedná se o neregenerativní metodu. [17] [18]

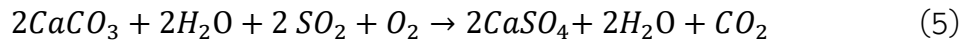
### **6.6.3. Mokrý odsíření spalin (WFGD)**

Princip mokré metody spočívá ve vstřikování vodní suspenze (např. vápencová suspenze nebo na bázi močoviny) v absorbéru za kotlem do proudu spalin. Popílek ze spalin je před vstupem do absorbéru zachycen v látkových filtrech nebo v elektrostatických odlučovačích a spaliny musí dosahovat teplot v rozsahu 150–170 °C, proto jsou často chlazeny pomocí tepelných výměníků, které zvyšují teplotu spalin na výstupu z komínu.

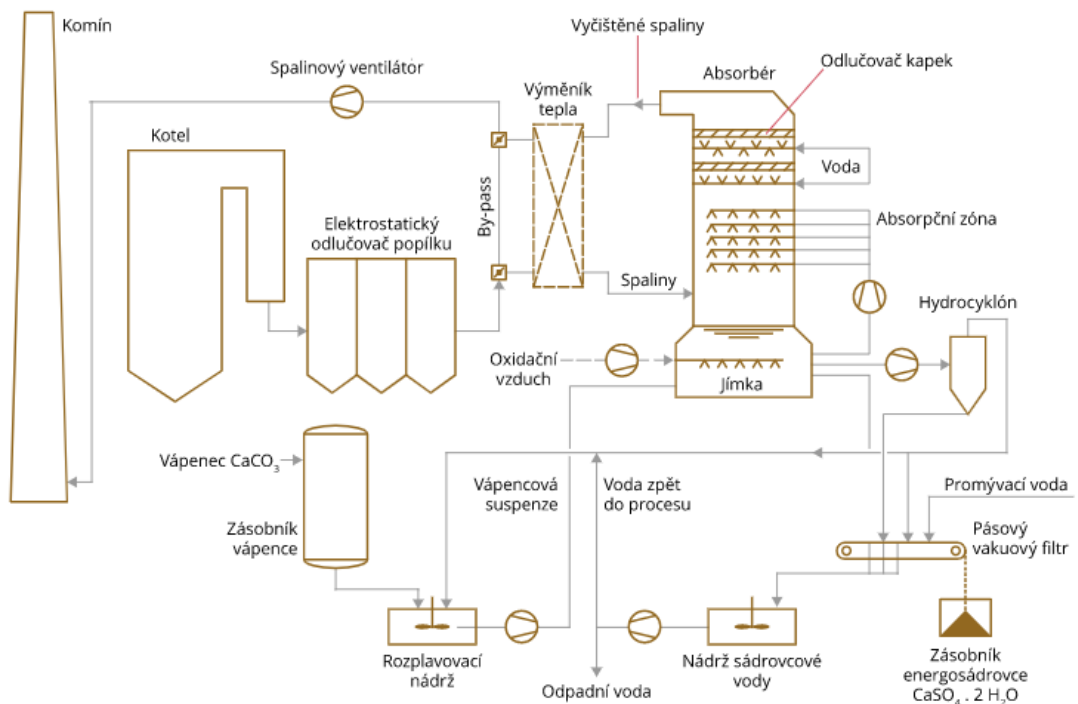
V absorpční zóně dochází k reakci oxidu siřičitého ve spalinách s vápencovou suspenzí. Vzniklý siřičitan vápenatý je zachycen ve spodní části absorbéru společně se suspenzí, kde dochází pomocí promíchávání suspenze a přívodu oxidačního vzduchu k finální oxidaci na síran vápenatý, který v dolní části jímky absorbéru krystalizuje. V jímce je suspenze, která obsahuje směs vápence, siřičitanu vápenatého a sádrovce. Kvůli oddělení sádrovce od suspenze je čerpána směs do hydrocyklónu. Následně je



v sádrovci snížen obsah vody pomocí odvodňovacích zařízení, nejčastěji pomocí vakuového pásového filtru. Na konci z pásu padá odvodněný sádrovec tzv. energosádrovec. Proces je vyjádřen níže sumární rovnicí (5): [21]



Suspenze je shromažďována ve spodní jímce absorbérů a je pravidelně doplňována ze zásobníků pomocí oběhových čerpadel do sprchového systému s rozprašovacími tryskami, kde je opět rozprašována do proudu spalin. Obvyklá teplota odsiřovacího procesu v absorbérch je v rozmezí 55-65°C. Odsiřené spaliný jsou nakonec vedeny do komína, ve kterém musí být před vypuštěním ohřáty i o 30 °C, aby byl zvýšen tah kotle, a tak byly dosaženy dobré rozptylovací podmínky. Účinnost samotného odsiřeni se pohybuje kolem 95 %. Na Obr. 4 je znázorněno schéma mokré metody odsiřeni spalin. [17] [18]



Obr. 4: Schéma mokré metody odsiřeni spalin [22]

Mokrý odsiřování spalin je široce používáno v uhelných elektrárnách a různých průmyslových odvětvích kvůli své vysoké účinnosti odsiřeni a spolehlivému provozu. Podle statistik organizace International Energy

Agency pro výzkum uhlí je WFGD nejrozšířenější technologií pro odsíření na světě a je zaveden přibližně u 85 % instalovaných jednotek. Proto je praktické studovat eliminaci rtuti ze spalin v těchto již existujících WFGD zařízeních a podpořit oxidaci  $Hg^0$  na  $Hg^{2+}$  před vstupem do systému WFGD. [19]

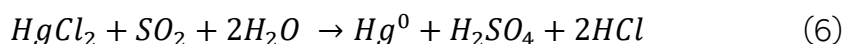
## 7. Distribuce Hg v mokré metodě odsíření spalin

Jak už bylo zmíněno v předchozích kapitolách, tak z ESP vystupují  $Hg^0$  a  $Hg^{2+}$  a zbytkové množství  $Hg^p$  v závislosti na účinnosti zachytu elektroodlučovače. V absorběru WFGD se vypere, díky své rozpustnosti, většina oxidové formy rtuti  $Hg^{2+}$ . Elementární forma rtuti  $Hg^0$  je nerozpustná a těžce odstranitelná v rámci mokrého odsíření spalin a je tedy vypouštěna do atmosféry.

Podle výsledků z reálných měření na vybraných absorbérch se zjistilo, že je zachycení oxidované formy  $Hg^{2+}$  minimální. V suspenzi byla obsažena oxidovaná forma  $Hg^{2+}$ , ale koncentrace  $Hg^I$  ve spalinách se po průchodu absorbérch lišila minimálně. Snížení zachytu Hg způsobil zřejmě proces re-emise Hg vysvětlený v kapitole 7.1. [23]

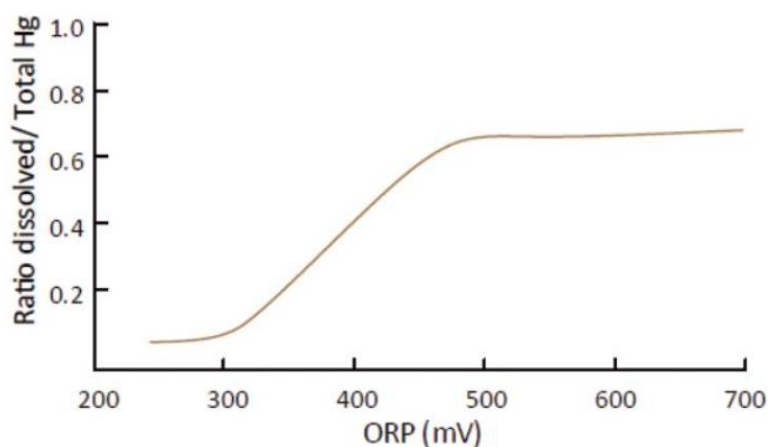
### 7.1. Re-emise Hg

Při WFGD může docházet k procesu re-emise, který je charakteristický redukcí chloridu rtuťnatého ( $HgCl_2$ ) na elementární rtuť ( $Hg^0$ ) vlivem redukčních látek obsažených v sádrovcové suspenzi, tedy i v palivu. Redukce je popsána rovnicí (6). Vznikající  $Hg^0$  je těžce zachytitelná, proto je nutné optimalizovat podmínky v absorběru tak, aby se co nejvíce snížila pravděpodobnost re-emise. [13]



Pro snížení jevu re-emise Hg je důležité dodržení určitých parametrů: [13]

- Teplota suspenze v absorbérech pod 60 °C snižuje pravděpodobnost re-emise Hg. Obvykle se dosahuje teploty v absorbérech 55–65 °C.
- Udržení pH suspenze v absorbéru, kde je nejvhodnější kyslejší prostředí, ideálně pH <4. Obvykle se u WFGD procesů pohybuje pH mezi 5 až 6.
- Oxidačně redukční potenciál (ORP)<sup>14</sup>, u kterého platí čím nižší ORP, tím jsou nižší re-emise. Na Obr. 5 je znázorněná závislost na koncentraci Hg a lze pozorovat optimální hodnota ORP je v rozmezí 150–300 mV.



Obr. 5: Závislost ORP na koncentraci Hg ve filtrátu [23]

- Množství siřičitých iontů ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) obsažených v sádrovcové suspenzi, které redukují oxidovanou rtuť.
- Koncentrace dalších kovů např. Fe, Mn, Ni, Sn a Co, které redukují oxidovanou formu  $\text{Hg}^{2+}$ .
- Dávkování reagentů na bázi sulfidů do absorbéru, které zvyšují záchyt Hg.

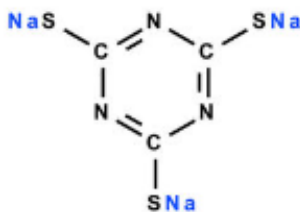
<sup>14</sup> ORP je schopnost látek vázat nebo uvolňovat elektrony (síla oxidačního nebo redukčního činidla).

## 7.2. Reagenty určené ke zvýšení záchyty Hg v WFGD

Účinnost odstraňování rtuti ze spalin v absorberu WFGD je omezena jevem re-emise i samotným nízkým záchytem Hg, který je daný i nízkým podílem oxidované, rozpustitelné Hg. Z tohoto důvodu je nutné dávkovat reagenty určené ke zvýšení záchyty Hg v procesu mokrého odsíření. Níže jsou popsány vybrané hlavní reagenty.

### 7.2.1. TMT 15

Organický sulfid TMT 15, jehož vzorec znázorněn na Obr. 6, je bezbarvá až nažloutlá kapalina vyrobena společností Evonik Industries AG. Jedná se o 15% roztok trisodné soli trimerkapto-s-triazinu. Princip je založený na snadném srážení TMT 15 s těžkými kovy. TMT 15 reaguje tedy s iontovou formou Hg a vzniklý produkt je následně odloučen v hydrocyklónu. [24]



Obr. 6: Vzorec TMT 15 [24]

Produkt TMT 15 je vysoce účinný, lze ho využít pro odstranění dalších těžkých kovů např. Cd, Cu, Pb, Ni nebo Ag a je šetrný k životnímu prostředí, jelikož má příznivé toxikologické a ekologické vlastnosti, a lze jej bezpečně uložit na skládku. [24]

Tento produkt je použitelný i pro široký rozsah pH, avšak prodává se za vysokou cenu, tudíž jsou s ním spjaty i vysoké náklady na aplikaci. [19]

### 7.2.2. MerControl 8034 (Nalco)

Reagent MerControl 8034 je poly-dithiokarbamová sloučenina označována jako poly-DTC vyrobena společností ECOLAB and NALCO Water, Tento reagent je dávkován do absorberu WFGD, kde se váže s rtutí a snižuje její re-emise. Podle výrobce produkt snižuje celkové emise rtuti v komíně a také odstraňuje rtuť z WFGD suspenze bez ovlivnění kvality vedlejšího sádrového produktu, tudíž se Hg váže na stabilní HgS. [25] [26]

Výhody technologie MerControl 8034: [25]

- Je to prostorově poměrně malá technologie s nízkými investičními náklady.
- Zlepšuje účinnost odstraňování rtuti v procesu WFGD bez omezení provozu jednotky.
- Je flexibilní vůči kolísavému provozu a kvalitě paliva.

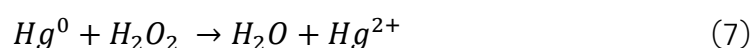
Podle společnosti prokazuje použití nového produktu druhé generace MerControl 8034 Plus zvýšenou účinnost již při nízkých dávkách. Pro zvýšení rychlosti oxidace rtuti a její regulaci mohou být MerControl 8034/MerControl 8034 Plus použity společně s oxidantem MerControl 7895, který je dávkován do paliva. [25]

### **7.2.3. Roztok C-HgR™**

Tekutý roztok C-HgR™ je vyrobený společností Clairon využívající unikátní kapalně složení modifikovaných iontových kapalin implementovaných do WFGD. V absorberu rtuť oxiduje a je roztokem C-HgR™ zachycena. Následně probíhá proces regenerace kapaliny a rtuť se převádí do stabilní formy HgS, kterou lze bezpečně zlikvidovat. Absorpční kapalina je regenerována pro opětovné použití. [27]

### **7.2.4. MERCOX technologie**

MERCOX technologie od společnosti Babcock and Wilcox využívá ekologické oxidační činidlo v podobě peroxidu vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) spolu s nezveřejněnou přísadou k oxidaci elementární rtuti na Hg<sup>2+</sup>. Peroxid vodíku reaguje i s oxidem siřičitým na kyselinu sírovou. V procesu musí být dostatečné množství H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pro potřeby obou reakcí. Reakce jsou znázorněny v rovnicích (7) a (8). [28]



Podle výrobce je MERCOX technologie vysoce spolehlivá a nákladově konkurenceschopná. Nabízí optimalizaci nákladů díky několika funkcím v jedné jednotce. Dále umožňuje vyšší obsah rtuti v palivu. Další

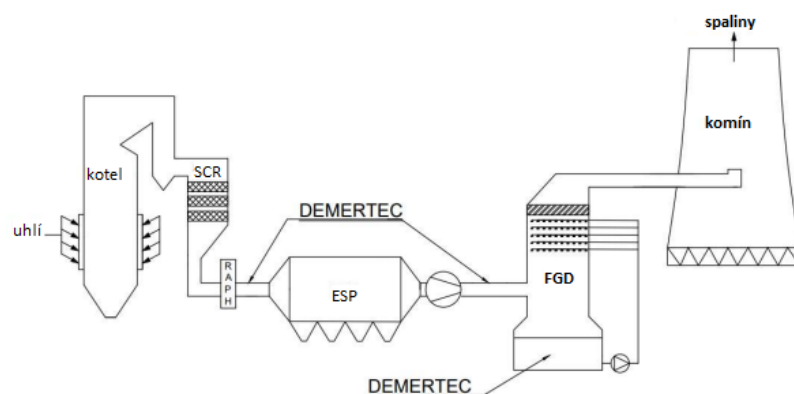
technologie Absorption Plus (Hg)<sup>TM</sup> od stejné společnosti slouží k zabránění re-emisi rtuti a zvyšuje celkovou zachycenou rtuť v systému WFGD. Využívá stopové množství patentovaného aditiva Absorption Plus (Hg) vstříkované do absorbéru, kde následně reaguje s rtutí a vytváří nerozpustnou chemickou látku, která se následně vysráží. Podle výrobce neovlivňuje technologie odstranění SO<sub>2</sub> a čistotu vedlejšího produktu sádrovce [28]

### 7.2.5. NETfloc SMF

Produkt NETfloc SMF vyroben společností New Environmental Technology GmbH reaguje s oxidovanou, a i s elementární formou rtuti a přeměňuje je na netoxický nerozpustný sulfid rtuťnatý, který je odváděn z absorbéru v odvodněném sádrovci. Tímto procesem se snižuje pravděpodobnost jevu re-emise [29]

### 7.2.6. DeMerTec technologie

Technologie DEMERTEC byla vytvořena ve spolupráci Technické univerzity ve Vratislavi a společností RAFAKO S.A. Tato technologie je založena na oxidaci kovové rtuti na oxidovanou formu a jejím odstranění ze spalin ve stávajících zařízeních ESP nebo WFGD. Princip technologie je znázorněn na Obr. 7 a spočívá ve vstřikování aditiva DMTox se speciálním složením, které umožňuje oxidaci Hg<sup>0</sup> na Hg<sup>2+</sup> a NO na NO<sub>2</sub>. Oxidovaná rtuť se odstraňuje v ESP nebo v zařízení na mokré odsíření spalin. Re-emise je zde redukována pomocí DTM<sub>5</sub> vysrážením Hg<sup>2+</sup> na HgS. [30]



Obr. 7: Varianty vstřikování DEMERTEC do procesu [31]

Hlavní výhody zařízení DEMERTEC jsou: [30] [31]

- nízké investiční náklady – využívají se stávající instalované zařízení ESP a WFGD k odstranění rtuti ze spalin.
- flexibilita – lze konfigurovat instalaci za základě požadovaného stupně čištění.
- regulovatelnost – změny množství oxidačního aditiva vstřikované do spalin způsobující okamžité změny koncentrací emisí v komíně.
- bezpečnost – oxidovaná rtuť je odstraněna ze spalin v absorbéru WFGD s přídavkem aditiva omezující re-emise, které je zadržováno v bezpečné formě jako HgS, která snižuje negativní dopad na životní prostředí.
- účinnost odstraňování rtuti ze spalin, která dosahuje metodou DTM 90 %.

#### **7.2.7. Alberol a Ferrolin**

Japonský výrobce Kurita Water Industries poskytuje chemikálie a zařízení na úpravu kapalin nebo chemické čištění. Produkty Alberol ® a Ferrolin ® odstraňují těžké kovy z kapalných systémů. [32]

#### **7.2.8. PRAVO**

Produkt PRAVO od společnosti PanChemie snižuje emise rtuti při čištění spalin při spalování odpadů, nebezpečných odpadů, čistírenských kalů nebo uhlí. Na trhu jsou uvedeny anorganická činidla PRAVO®100 a PRAVO®200 na bázi polysulfidu a thiosíranu, která jsou dávkovaná do absorbéru za vzniku nerozpustného HgS. Sulfid HgS se následně pomocí speciálních cyklonů mechanicky oddělí od vedlejšího produktu – sádrovce. [33] [34]

## **8. Experimentální část**

Experimentální část diplomové práce je rozdělena na část expertního vyhodnocení ročního provozu absorberu mokrého odsíření spalin v elektrárně Vřesová, ve které byly sledovány během provozu výše popsané teoretické možné vlivy, které ovlivňují distribuci Hg ve spalinách v mokré metodě odsíření spalin.

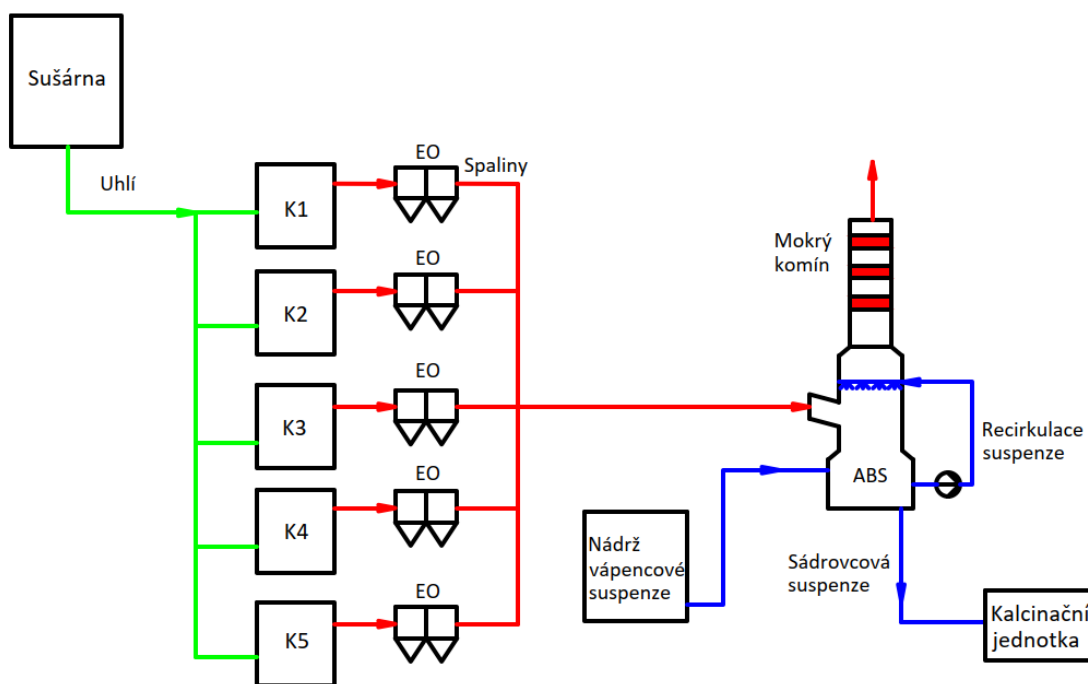
Cílem práce bylo provedení experimentálního testu na reálném absorberu mokrého odsíření spalin v elektrárně Vřesová, který se uskutečnil v průběhu 10 dnů. Výzkum spočíval v dávkování kapalného reagentu do absorberu za účelem zvýšení zachytu  $\text{Hg}^{\text{T}}$  v suspenzi, a tudíž snížení koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách.

### **8.1. Popis měřeného zařízení – elektrárna Vřesová**

Experimentální část se uskutečnila v lokalitě uhelné elektrárny Vřesová, která se nachází v Karlovarském kraji poblíž obce Vřesová a provozuje ji Sokolovská uhelná, právní zástupce, a.s. V elektrárně se nachází paroplynový cyklus (PPC) spalující zemní plyn a o celkovém elektrickém výkonu 370 MW<sub>e</sub> a tepelném příkonu 840 MW<sub>t</sub>.

Kromě PPC je instalováno pět práškových kotlů K1 až K5 o tepelném výkonu 5x220 MW<sub>t</sub> a tepelném příkonu 5x250 MW<sub>t</sub> a spalující jako hlavní palivo práškové hnědé uhlí. Za kotly se nachází samostatné tři sekční elektrodlučovače popílku. Následně jsou spaliny vedeny do společného absorberu mokrého odsíření spalin, který se skládá z válcové části a mokrého komínu. Zjednodušené schématické znázornění zapojení kotlů je na Obr. 8.

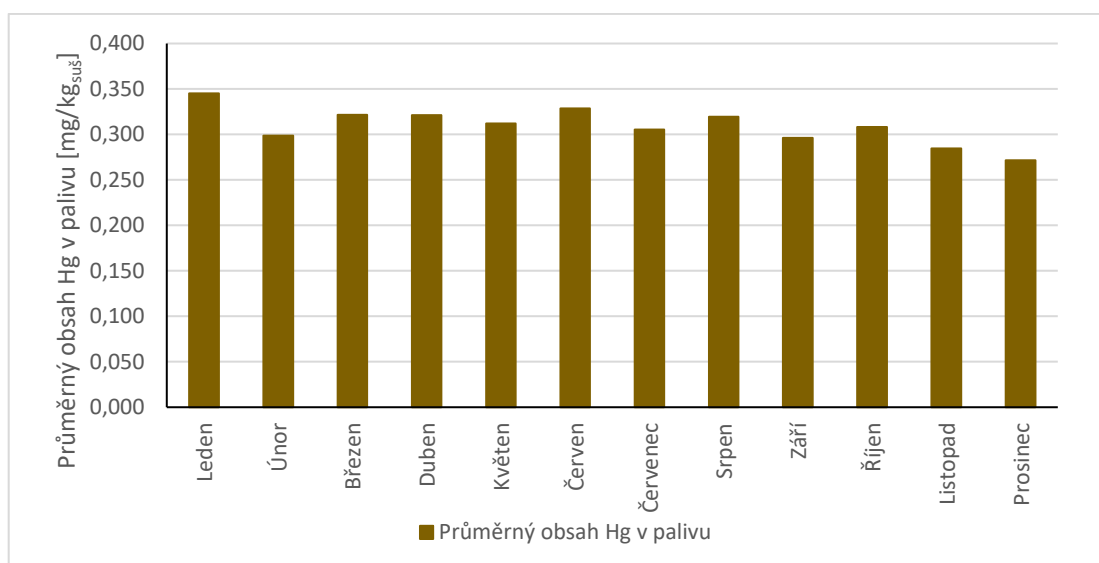




Obr. 8: Zjednodušené schéma zapojení kotlů a absorbéru WFGD v el. Vřesová

## 8.2. Spalované palivo

V práškových kotlích bylo spalováno při provozu hnědé uhlí z dolu Jiří. Množství Hg v hnědém uhlí bylo stanoveno rychloanalyzátozem RIGAKU. Vzorky paliva byly odebírány každý den po celý rok 2022. Na Obr. 9 je znázorněn průměrný měsíční obsah Hg v palivu, z kterého lze určit minimální průměrné množství Hg v palivu 0,27 mg/kg<sub>suš</sub> a maximální 0,35 mg/kg<sub>suš</sub>. Průměrný roční obsah Hg v palivu dosahoval 0,31 mg/kg<sub>suš</sub>.

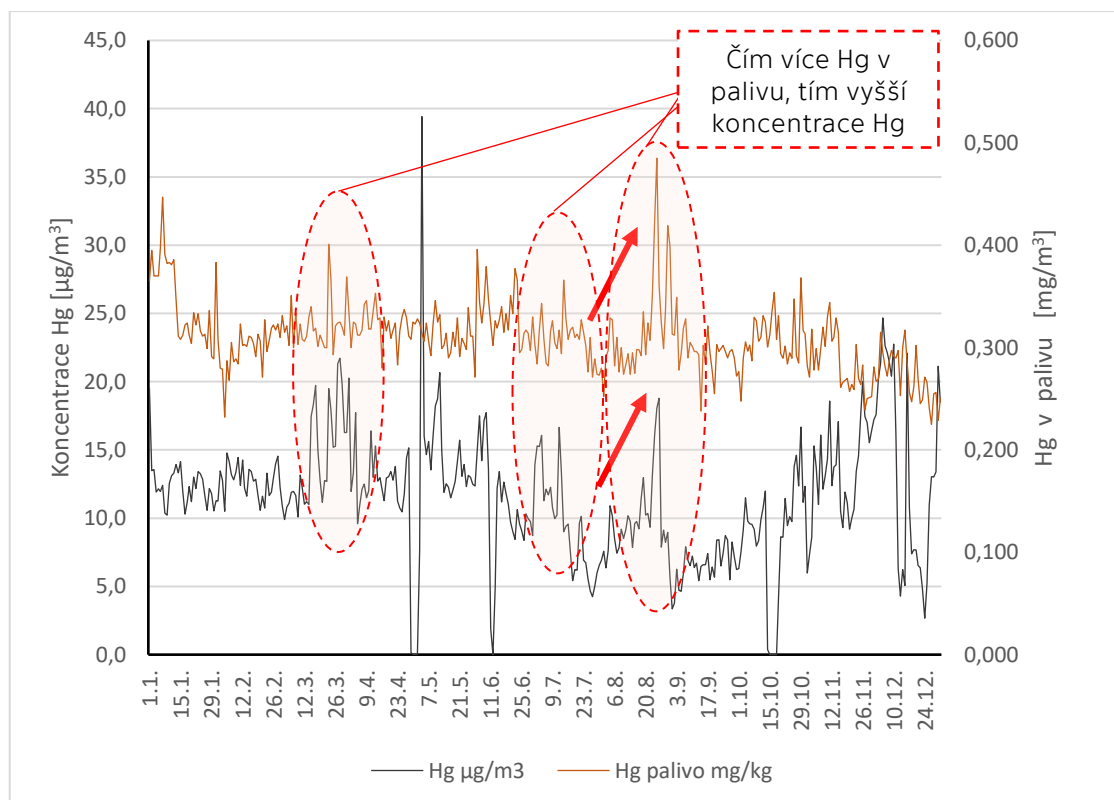


Obr. 9: Průměrné měsíční množství Hg v palivu

### 8.3. Vyhodnocení ročních dat provozu

Na základě teoretických předpokladů jsou emise  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách ovlivněny zejména složením paliva, teplotou spalin na výstupu z kotle a provozními parametry absorberu mokré metody. Redukce  $\text{Hg}$  v procesu čištění spalin, a to zejména v odlučovačích popílku a v absorberu mokré metody odsíření je ovlivněna teplotou spalin, pH suspenze a množstvím  $\text{SO}_2$  ve spalinách vstupujících do absorberu. Z provozních dat byla proto vyhodnocena hlavně závislost koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách na teplotě spalin vystupující z kotlů, obsahu  $\text{Hg}$  v palivu, pH suspenze a  $\text{SO}_2$  na vstupu do absorberu.

Na Obr. 10. je znázorněn průběh koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách a množství rtuti v palivu. Z grafického znázornění je patrný vliv, že čím větší je obsah  $\text{Hg}$  v palivu tím lze očekávat vyšší koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách. I přes záchyt ESP je vidět vliv  $\text{Hg}$  v palivu na výsledné emise  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách.



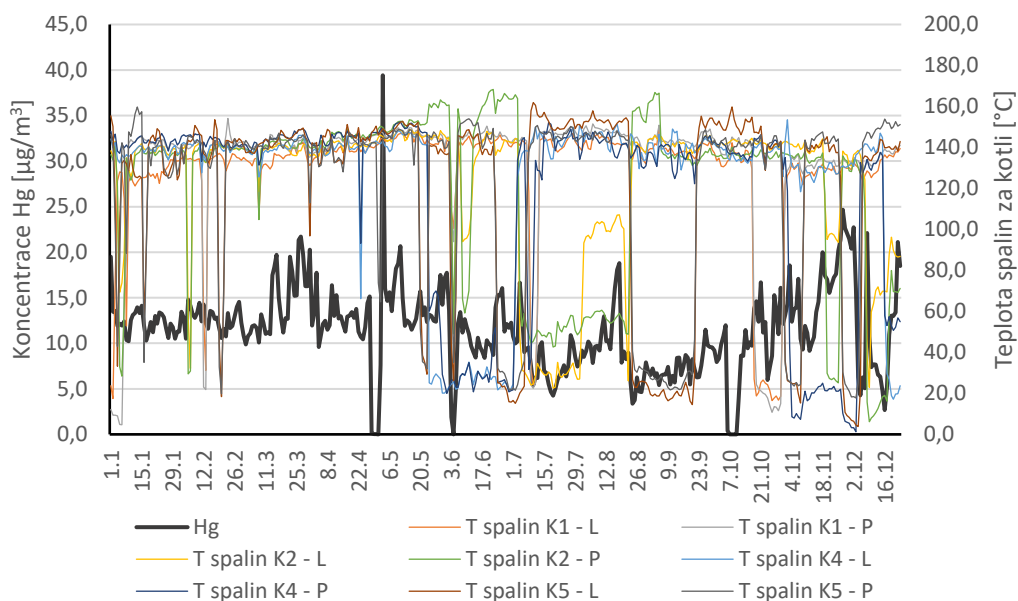
Obr. 10: Roční průběh koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách za absorberem a množství  $\text{Hg}$  v palivu

V tabulce Tab. 8 jsou uvedeny průměrné roční provozní teploty spalin na výstupu z kotle. Teplota spalin je dle teorie zásadní parametr pro záchyt Hg, jelikož čím nižší teplota spalin, tím je rychlejší oxidace  $Hg^0$  na  $Hg^{2+}$  a tím větší poměr oxidované formy rtuti, kterou lze zachytit následně v odlučovačích popílku. Podle literatury je při teplotě spalin pod 150 °C účinnost záchytu Hg v ESP větší jak 50 %.

Tab. 8: Průměrná/maximální/minimální roční provozní teploty spalin u kotlů K1-5 za elektrofiltrem

	T spalin K1 – L [°C]	T spalin K1 – P [°C]	T spalin K2 – L [°C]	T spalin K2 – P [°C]	T spalin K4 – L [°C]	T spalin K4 – P [°C]	T spalin K5 – L [°C]	T spalin K5 – P [°C]
Průměr	129,5	132,8	123,4	121,2	124,4	116,2	119,5	119,1
MAX	144,6	147,7	145,7	150,7	145,2	148,9	150,4	144,7
MIN	100,8	102,3	69,4	57,8	27,1	35,1	25,1	31,8

Průběh teplot spalin na výstupu z absorbéru v závislosti na koncentraci  $Hg^T$ , je znázorněný na Obr. 11. Vliv zde není moc znatelný, jelikož jsou průměrné teploty spalin udržovány pod 150 °C. Důležité je zde udržování teploty spalin před vstupem do absorbéru nad rosným bodem. Na uvedeném zdroji byl zjištěn i vyšší nedopal, který při nízkých teplotách spalin funguje jako sorbent, který zvyšuje záchyt Hg.



Obr. 11: Roční průběh koncentrace  $Hg^T$  ve spalínách za absorbérem a průběh teplot spalín za kotli

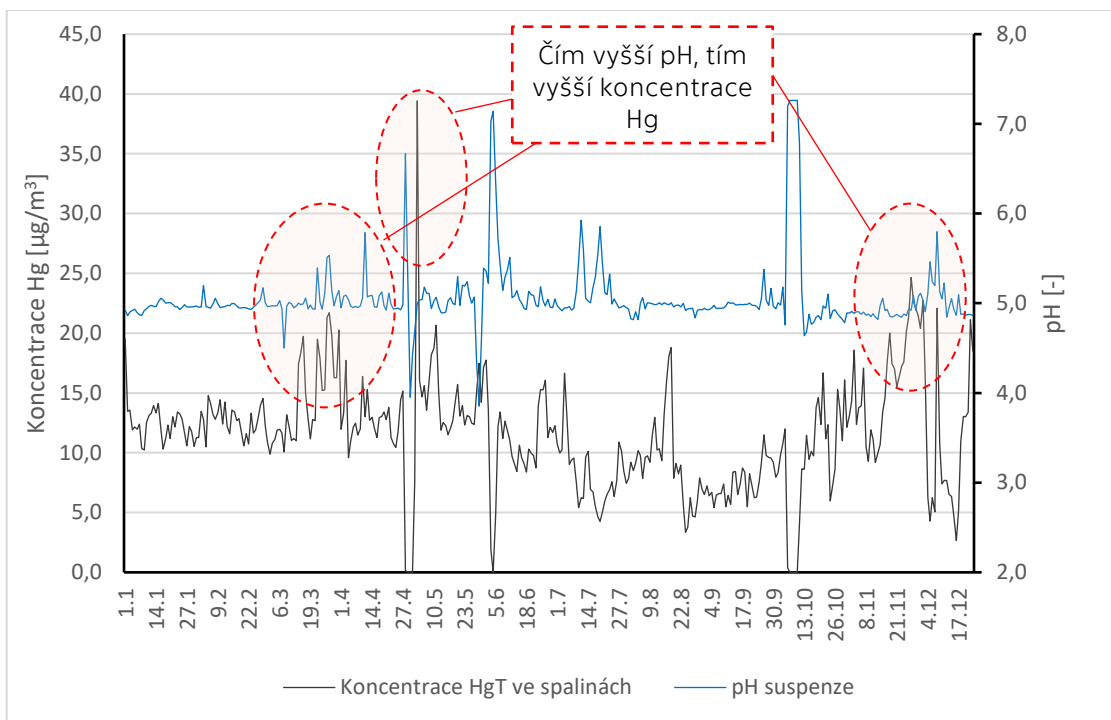
Následně jsou v Tab. 9 uvedeny hlavní průměrná roční data z provozu elektrárny Vřesová za rok 2022.

Tab. 9: Průměrné/maximální/minimální roční provozní hodnoty v elektrárně Vřesová<sup>15</sup>

	pH [-]	Hg výstup [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	$\text{SO}_2$ vstup [ $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$ ]	$\text{SO}_2$ výstup [ $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$ ]	TZL vstup [ $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$ ]	TZL výstup [ $\text{mg}/\text{m}_\text{N}^3$ ]	Teplota ABS [ $^\circ\text{C}$ ]
Průměr	5,1	11,5	1439,3	81,2	124,1	11,0	52,5
MAX	5,4	14,3	1907,1	211,6	176,2	36,8	54,6
MIN	4,9	6,5	560,0	9,9	98,3	2,5	47,4

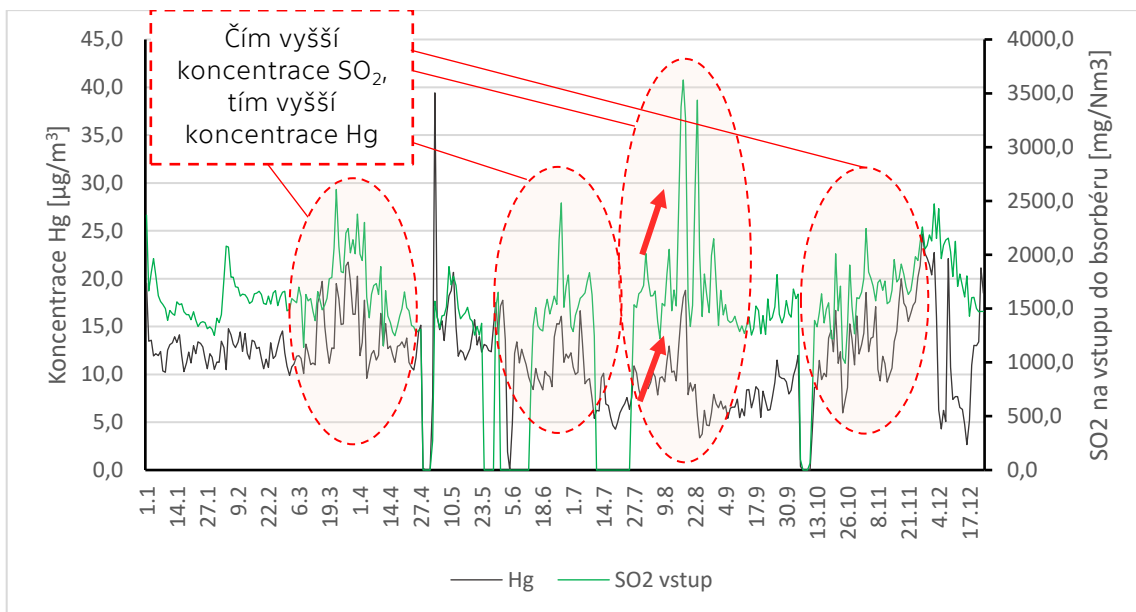
Re-emise Hg, tedy zpětné uvolnění Hg, je dle teorie závislá kromě redukčních látek (Fe, Ni, Mn, Co) na pH v jímcce sádrovcové suspenze, kdy v tomto provozu dosahuje hodnot v rozmezí 4,88 až 5,38, průměrně 5,1. Průběh pH suspenze v absorbéru a koncentrace  $Hg^T$  ve spalínách je graficky znázorněn na Obr. 12, kde se provoz snažil držet pH suspenze v optimální hladině, jelikož na základě teorie je nejlepší pro minimalizaci procesu re-emise dosahovat co nejnižších hodnot, u absorbéru ideálně  $\text{pH} < 5$ .

<sup>15</sup> Normálové podmínky –  $T_N=0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_N = 101,325\text{ kPa}$  a  $O_{2\text{ref}} = 6\%$

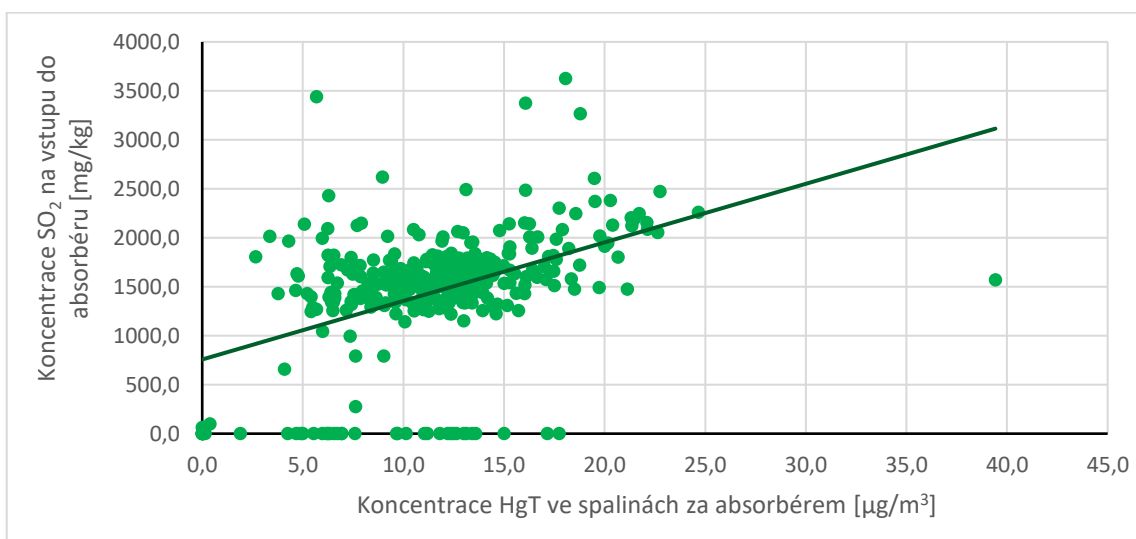


Obr. 12: Roční průběh koncentrace  $Hg^T$  ve spalinách za absorbérem a pH suspenze

Na základě teorie byl dále vyhodnocen vliv koncentrace  $Hg^T$  na výstupu z absorbéru na pyritech, sulfidech i koncentraci  $SO_2$  na vstupu do absorbéru na koncentraci. Na Obr. 13 je znázorněný roční průběh koncentrace  $Hg^T$  ve spalinách a koncentraci  $SO_2$  na vstupu do absorbéru mokrého odsíření spalin. Z průběhů je patrná závislost, která je znázorněná na Obr. 14, čím větší koncentrace  $SO_2$  tím je vyšší koncentrace  $Hg^T$  ve spalinách. Lze tedy konstatovat, že se potvrdil předpoklad, čím vyšší obsah S v palivu, tím lze očekávat vyšší obsah Hg v palivu, následně ve spalinách.



Obr. 13: Roční průběh koncentrace  $Hg^T$  ve spalinách za absorbérem a koncentrace  $SO_2$  ve spalinách před vstupem do absorběru



Obr. 14: Grafická závislost koncentrace  $Hg^T$  ve spalinách za absorbérem na koncentraci  $SO_2$  na vstupu do absorběru

### **8.3.1. Závěrečné zhodnocení ročního provozu el. Vřesové**

Během ročního provozu byla zjištěna závislost emisí Hg na obsahu Hg v palivu – čím vyšší obsah Hg v palivu, tím vyšší koncentrace Hg ve spalinách. Následně byla vyhodnocena závislost teplot spalin, kde nízké teploty spalin znamenají vyšší oxidaci a tím vyšší záchyt v elektroodlučovači.

Dále byl ověřen zásadní vliv pH suspenze z hlediska distribuce Hg – čím nižší pH, tím menší pravděpodobnost re-emise. Hg se tedy váže na pevnou fázi suspenze.

Nakonec na základě teorie a vyhodnocení ročních provozních hodnot byl ověřen vliv koncentrace SO<sub>2</sub> ve spalinách na vstupu do absorbéru na konečné emise rtuti, kde křivka SO<sub>2</sub> přibližně kopíruje průběh křivky koncentrací Hg za absorbérem. Pokud tedy nemá zdroj kontinuální měření Hg, lze na základě vyhodnocení vydedukovat koncentraci Hg<sup>T</sup> ve spalinách podle koncentrace SO<sub>2</sub> ve spalinách před vstupem do absorbéru.

Další zásadní parametry jako je oxidačně redukční potenciál nebyl kontinuálně sledován, tudíž ho nebylo možné vyhodnotit.

### **8.4. Experimentální test účinnosti reagentu na snížení koncentrace Hg ve spalinách za provozu**

V elektrárně Vřesová byly v průběhu provozu realizovány testy zahrnující zvýšení záchytu plynné Hg<sup>T</sup> v absorbéru mokré metody odsíření spalin pomocí dávkování kapalného reagentu do jímky absorbéru.

Dávkování reagentu probíhalo od 24. srpna do 1. září a bylo rozděleno jednak na kontinuální, kdy byl dávkován reagent do sacího potrubí cirkulačního čerpadla absorbéru a na jednorázové, kdy byl reagent dávkován přímo do jímky absorbéru. Jednorázová dávka je zásadní z hlediska kovů a polokovů obsažených v sádrovcové suspenzi v jímce absorbéru. V době experimentu byly v provozu kotle K1, K4 a částečně K2 a K5, jejichž průběhy provozu jsou znázorněny v Tab. 10.

Tab. 10: Provoz kotlů během experimentálního testu

Kotel	24.8.	25.8.	26.8.	27.8.	28.8.	29.8.	30.8.	31.8.	1.9.
K1	X	X	X	X	X	X	X	X	X
K2	-	-	-	-	-	-	-	X	X
K3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K4	X	X	X	X	X	X	X	X	X
K5	X	X	X	X	X	X	X	-	-

## 8.5. Výběr reagentu

Pro zvýšení záchytu plynné  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ze spalin za absorberem byl dávkován reagent DMTs od společnosti Rafako a.s. Jedná se o 10% vodný roztok sulfidu sodného  $\text{Na}_2\text{S}$ . Reagent má posílit tvorbu pevné vazby mezi  $\text{Hg}^{2+}$  na sulfidy. Reagent byl vybrán na základě výsledků publikovaných na konferenci. [35] Za předpokladu dle předchozí kapitoly 7.2.6 může díky dávkování DMTs dosáhnout účinnost až 90 %. Navíc se jedná o bezpečný produkt, který nemá negativní vliv na životní prostředí.

## 8.6. Použitá měřicí zařízení

Během experimentálního testu byla kontinuálně měřená koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách na vstupu a výstupu z absorberu WFGD. Měření koncentrace Hg bylo provedeno pomocí kontinuálních analyzátorů rtuti HM-1400 TRX od německé společnosti DURAG GROUP, které byly umístěny v kouřovodu před vstupem do WFGD a na výstupu z WFGD v mokřém komínu. Koncentrace Hg byly zaznamenávány v minutových intervalech a vyhodnoceny pomocí programu Microsoft Excel.

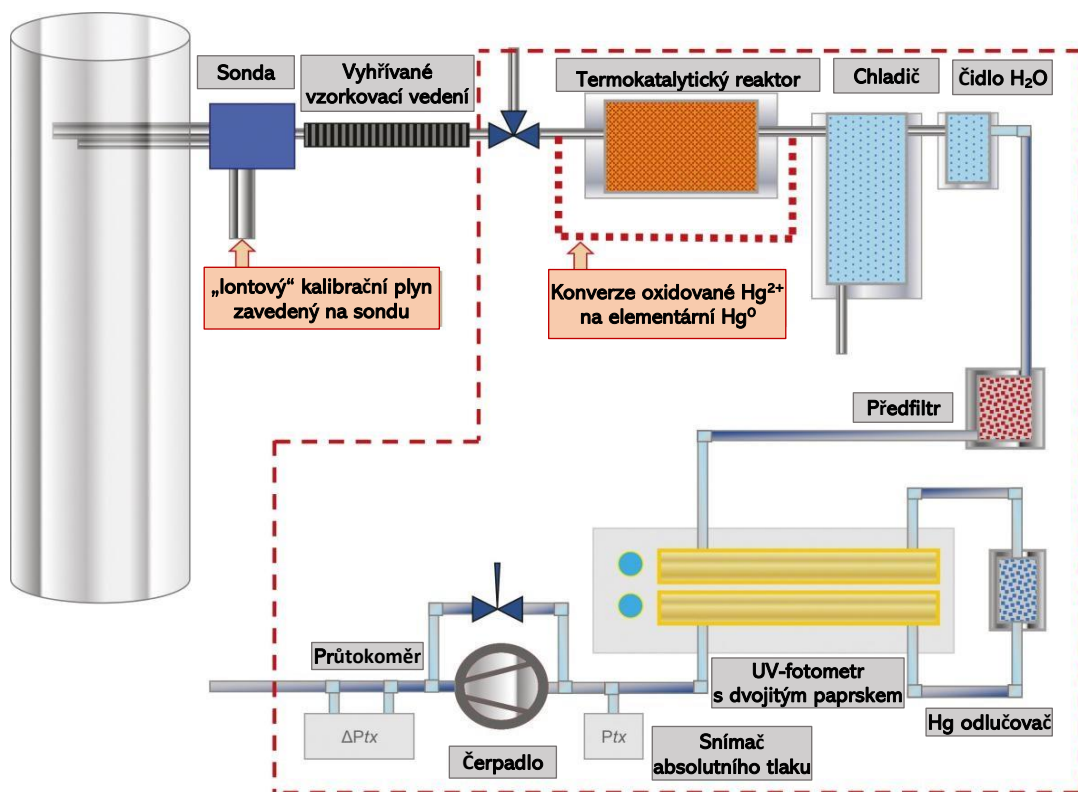
### 8.6.1. Princip analyzátoru Hg HM-1400 TRX

Rtuť byla analyzována na principu atomové absorpční spektrometrie studených par CV AAS, avšak nejprve jsou spaliny přiváděny přes vyhřívanou odběrovou sondu s keramickým filtrem. Dále jsou vedeny přes vyhřívané potrubí do termokatalytického reaktoru, kde dochází ke redukci  $\text{Hg}^{2+}$  na  $\text{Hg}^0$ , jelikož UV-fotometr je schopen zaznamenat pouze elementární



rtuť. Elementární rtuť obsažená ve spalinách zůstává po průchodu reaktorem nezměněna.

Spaliny jsou následně sušeny chladičem a vedeny přes jemný filtr, aby byly odstraněny případné částice, a jsou vedeny přes membránu pro zamezení vniknutí kondenzátu do UV-fotometru. Měřicí signál je úměrný množství elementární rtuti  $\text{Hg}^0$  ve spalinách a je vysílán v intervalech do zaznamenávací techniky. Za UV-fotometrem prochází proud spalin čerpadlem s regulačním ventilem a s měřením podtlaku v odběrové trase. Schéma analyzátoru je znázorněno na Obr. 15.



Obr. 15: Schéma analyzátoru  $\text{Hg}^{\text{T}}$  v plynné fázi HM-1400 TRX

## 8.7. Dávkování reagentu

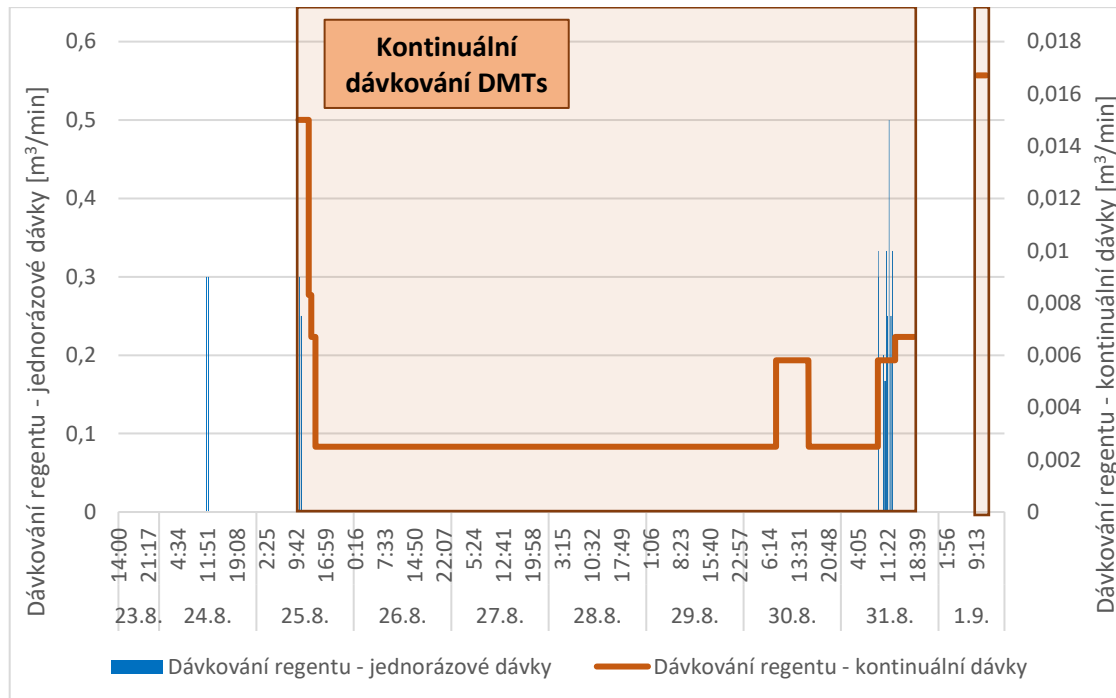
Dávkování reagentu bylo realizováno ve dnech od 24.8. do 1.9. a bylo rozděleno na jednorázové dávky a kontinuální dávky. Jednorázové dávky byly dávkovány přímo do jímky absorbéru pro podporu zachycení dalších kovů, jiných než Hg. Kontinuální dávky byly dávkovány do sacího potrubí cirkulačního čerpadla absorbéru kvůli řízení redukce Hg podle požadavků. Uvedené místo je nejvhodnější z hlediska rychlého kontaktu se spalinami.

V Tab. 11 jsou uvedena množství nadávkovaného reagentu. V jednorázových dávkách bylo dávkováno 13 m<sup>3</sup> reagentu a v kontinuálních necelých 30 m<sup>3</sup> reagentu.

Tab. 11: Dávkování reagentu

Datum	Nárazová dávka [m <sup>3</sup> ]	Celkové kontinuální dávky [m <sup>3</sup> ]
24.08.2023	2x1	-
25.08.2023	3x1	3,06
26.08.2023	-	3,55
27.08.2023	-	3,60
28.08.2023	-	3,60
29.08.2023	-	3,60
30.08.2023	-	5,20
31.08.2023	8x1	4,76
01.09.2023	-	2,30
Suma	13	29,67

Na Obr. 16 je grafický znázorněn průběh kontinuálního a nárazového dávkování reagentu.



Obr. 16: Průběh dávkování reagentu

## 8.8. Odebrané vzorky

V průběhu testu byly odebírány a analyzovány vzorky paliva, sádrovce, sádrovcové suspenze z jímky absorbéru a z přetoku hydrocyklónu. Výsledky z analýz vzorků jsou uvedeny níže v následujících kapitolách.

### 8.8.1. Spalované palivo

Během experimentálního testu bylo spalováno hnědé uhlí z již zmíněného dolu Jiří, které bylo mícháno z více druhů s ohledem na dosažení žádané koncentrace Hg v palivu. V Tab. 12 jsou znázorněné parametry odebraných vzorků paliva v průběhu testu, kde průměrná výhřevnost hnědého uhlí dosahuje 13,4 MJ/kg.

Tab. 12: Parametry spalovaného paliva v průběhu testu

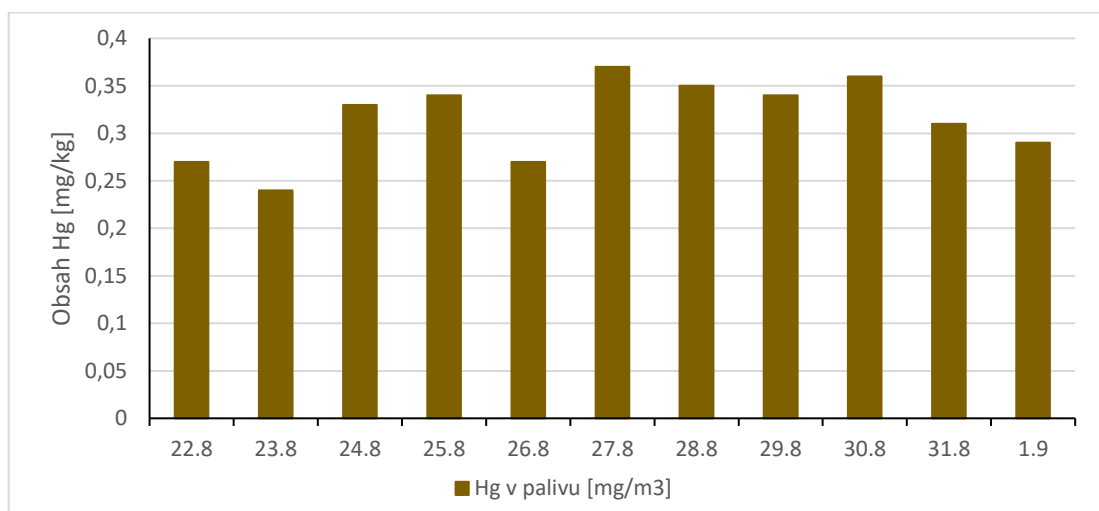
Datum	W <sub>tr</sub> [%]	W <sub>a</sub> [%]	S <sub>d</sub> [%]	A <sub>d</sub> [%]	C <sub>d</sub> [%]	Q <sub>i</sub> [MJ/kg]
22.8.	35,44	5,51	0,76	21,78	57,00	13,61
23.8.	36,97	4,77	1,29	22,04	56,58	13,39
24.8.	35,59	4,85	1,53	23,01	55,89	13,34
25.8.	34,95	5,99	1,70	26,42	52,64	12,64
26.8.	34,27	4,79	1,08	22,81	56,04	13,83
27.8.	36,94	5,41	0,74	20,01	58,31	13,71
28.8.	36,73	5,21	0,70	20,45	58,12	13,55
29.8.	37,24	4,41	0,93	21,90	56,68	13,14
30.8.	35,57	4,39	1,21	24,60	54,10	12,94
31.8.	34,54	3,88	1,47	22,52	55,89	13,74
1.9.	34,17	3,97	0,74	22,81	55,48	13,52
Průměr	35,67	4,83	1,10	22,58	56,07	13,40

V následující Tab. 13 jsou uvedeny obsahy Hg a Cl v sušině, které byly stanoveny z průběžného odebrání vzorků paliva, a jsou důležitými parametry pro určení účinnosti zachytu Hg<sup>T</sup>.

Tab. 13: Analýzy vzorků paliva – obsah Cl a Hg v sušině

Datum	Cl <sub>suš</sub> [mg/kg]	Hg <sub>suš</sub> [mg/kg]
22.08.	<39,20	0,27
23.8	<38,90	0,24
24.8	<38,90	0,33
25.8	<39,40	0,34
26.8	<38,10	0,27
27.8	<39,10	0,37
28.8	<39,00	0,35
29.8	<38,70	0,34
30.8	<38,70	0,36
31.8	<38,50	0,31
1.9	<38,50	0,29
Průměr	38,82	0,32

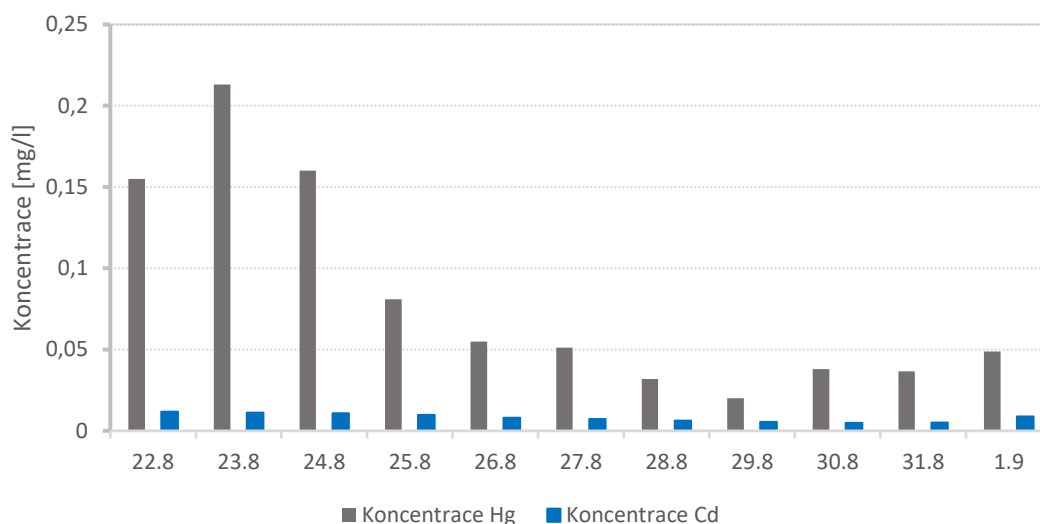
Průměrná koncentrace Hg v palivu dosahovala 0,32 mg/kg<sub>suš</sub>. Na Obr. 17 je graficky znázorněn analyzovaný obsah Hg v palivu.



Obr. 17: Obsah Hg v palivu

### 8.8.2. Sádrcová suspenze z jímky absorbéru WFGD

Z jímky absorbéru WFGD byly odebrány vzorky sádrcové suspenze, z kterých byly odděleny pevné a kapalné fáze. Ze vzorků byly analyzovány prvky: Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Ag, Fe, Mn, a Se. Na následujících Obr. 18 a Obr. 19 jsou graficky znázorněny koncentrace prvků ze vzorků kapalné fáze sádrcové suspenze, které by měly být dle teorie nejvíce ovlivněny dávkováním reagentu DMTs.



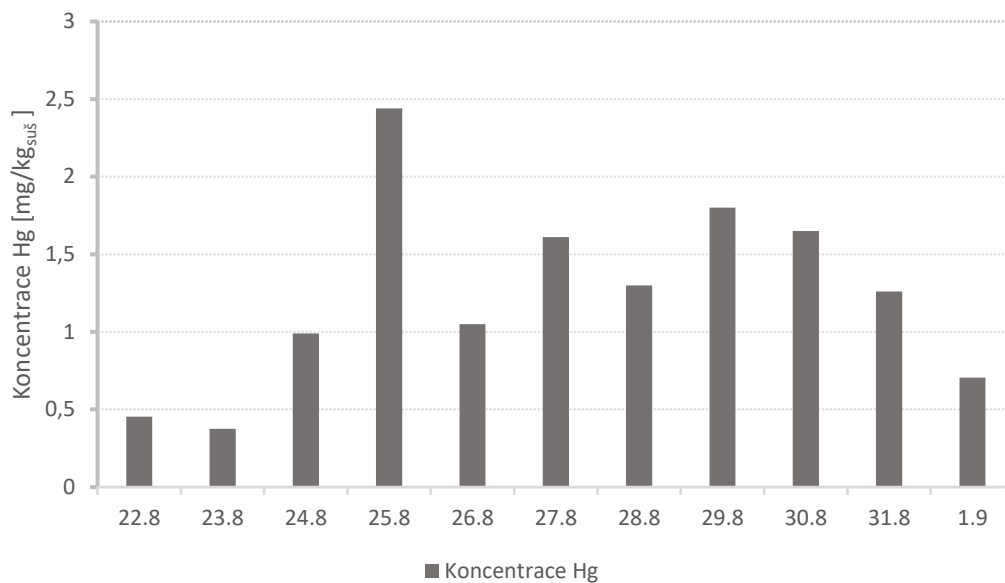
Obr. 18: Koncentrace Hg a Cd v kapaln  fázi sádrovcové suspenze z jímky absorb ru



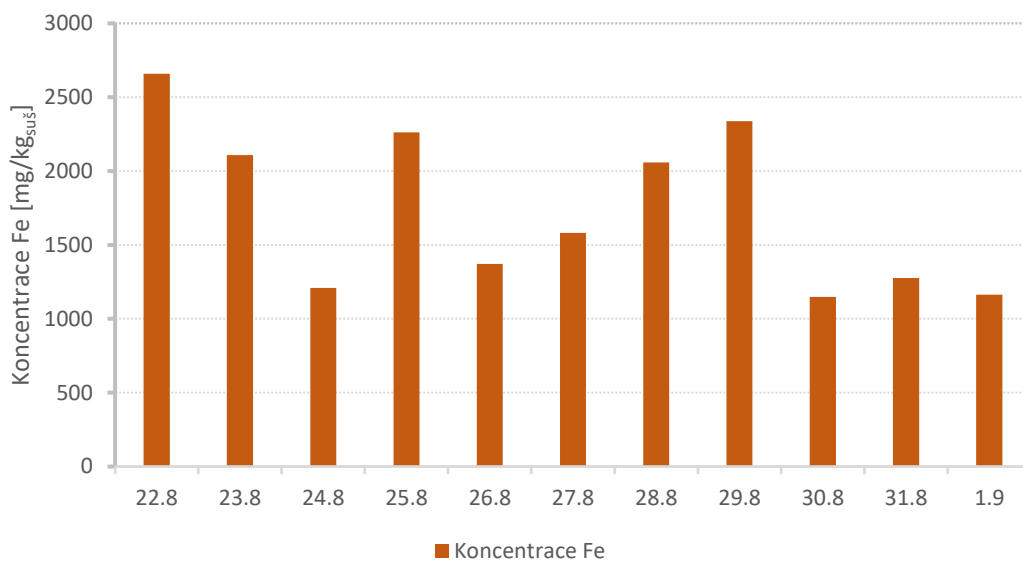
Obr. 19: Koncentrace Fe, Se a Mn v kapaln  fázi sádrovcové suspenze z jímky absorb ru

Dávkování reagentu do jímky absorb ru m  na základě výsledků analýzy vzorků kapaln  fáze zásadní vliv na slo en  kapaln  fáze sádrovcové suspenze. Nejvíce byla sn iena koncentrace Hg, což mohlo být způsobeno reagentem, kter  vše Hg kapaln  fáze na HgS, tedy na pevnou fázi. Jednozna n  je znateln  vliv reagentu sn ien  Hg v kapaln  fázi.

Na následujících Obr. 20 a Obr. 21 jsou graficky znázorněny koncentrace prvků ze vzorků pevn  fáze sádrovcové suspenze, kter  by měly být dle teorie nejvíce ovlivněny dávkováním reagentu DMTs.



Obr. 20: Koncentrace Hg v pevné fázi sádrovcové suspenze z jímky absorbéru



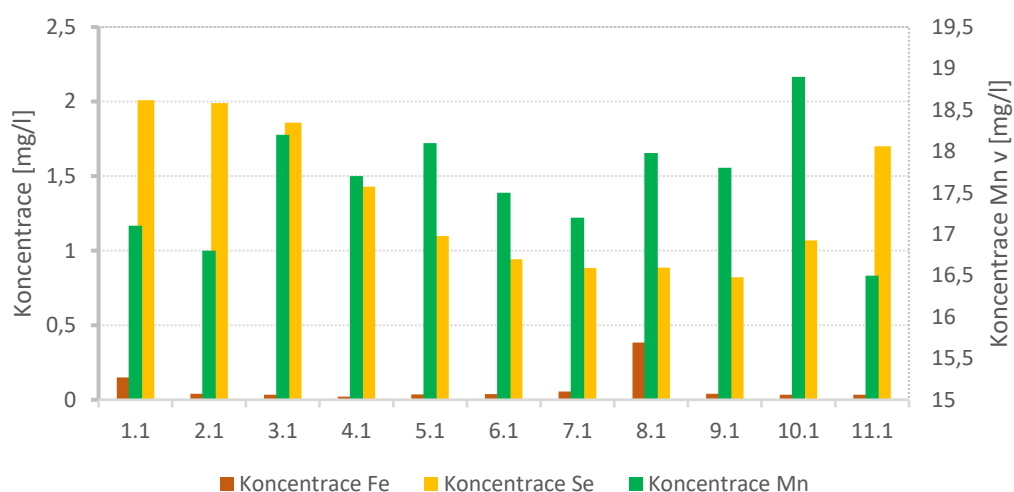
Obr. 21: Koncentrace Fe v pevné fázi sádrovcové suspenze z jímky absorbéru

Zvýšení koncentrace Hg i Fe v pevné fázi potvrzuje pozitivní vliv dávkování reagentu DMTs do jímky absorbéru. Reagent podporuje vazbu kovů na pevnou fázi a snižuje tím pravděpodobnost vzniku re-emise.

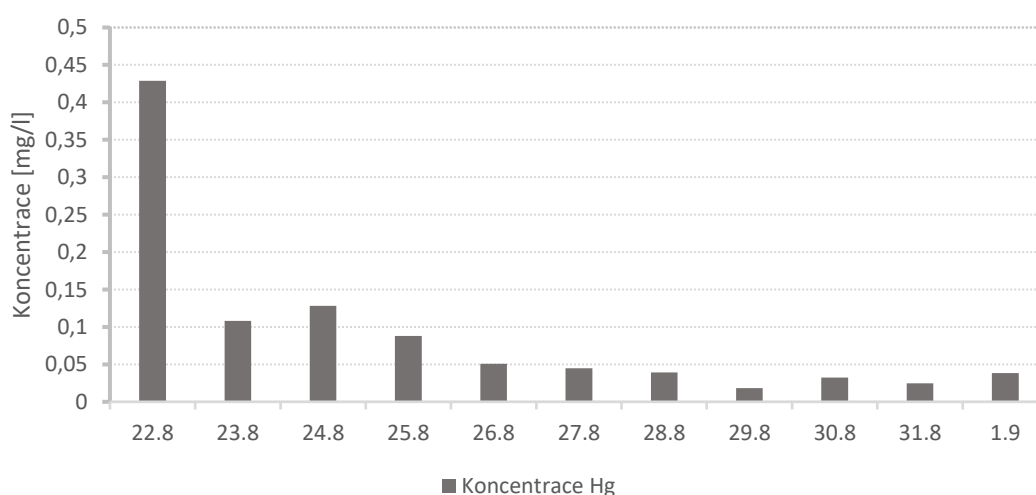
### 8.8.3. Sádrcová suspenze z přetoku hydrocyklónu

Z přetoku hydrocyklónu byly odebrány vzorky sádrcové suspenze, z kterých byly odděleny pevné – kal tvořený popílkem a sádrcem a kapalná fáze – filtrát. V pevné fázi je očekávaný vyšší obsah kovů z důvodu obsahu popílku, který je schopen adsorbovat kovy. Ze vzorků byly analyzovány prvky: Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Ag, Fe, Mn, a Se.

Na následujících Obr. 22 a Obr. 23 jsou graficky znázorněny koncentrace prvků ze vzorků kapalná fáze sádrcové suspenze z přetoku hydrocyklónu, které by měly být dle teorie nejvíce ovlivněny dávkováním reagentu DMTs.



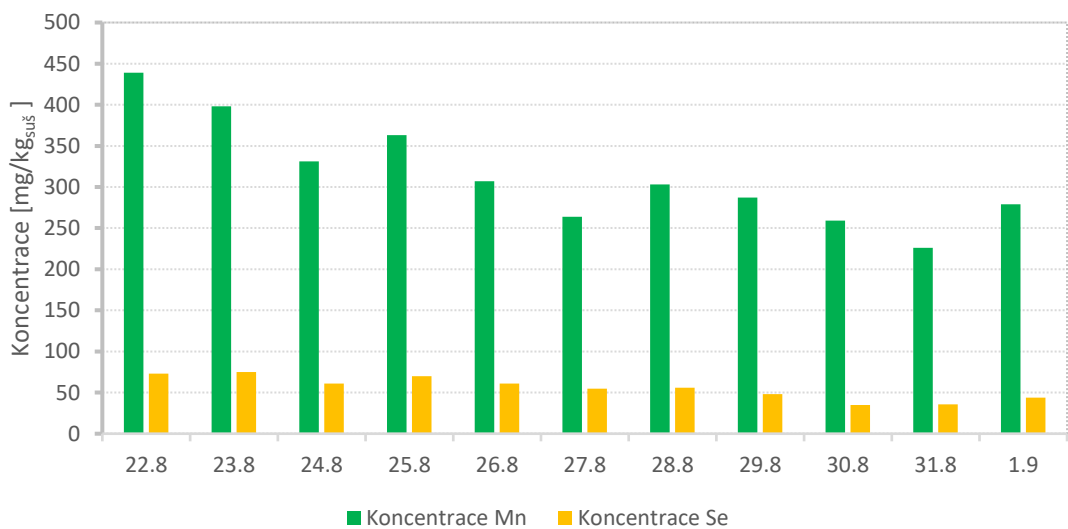
Obr. 22: Koncentrace Fe, Se a Mn v kapalná fázi sádrcové suspenze z přetoku hydrocyklónu



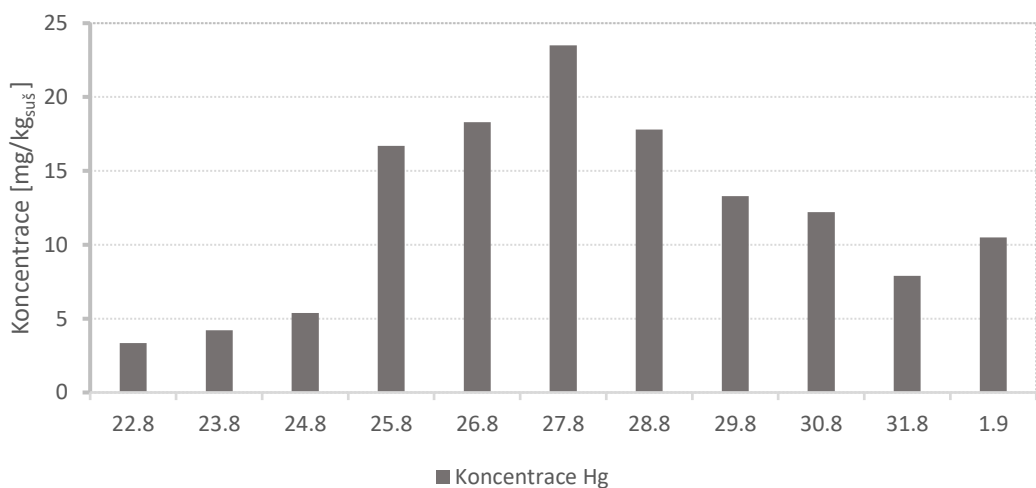
Obr. 23: Koncentrace Hg v kapalná fázi sádrcové suspenze z přetoku hydrocyklónu

Na základě analýzy má dávkování reagentu DMTs zásadní vliv na koncentraci kovů v kapalně fázi sádrovcové suspenze v přetoku z hydrocyklónu. Dávkování reagentu zapříčinilo snížení koncentrace Hg a dalších kovů v kapalně fázi, jelikož se Hg váže na pevnou fázi.

Na následujících Obr. 24 a Obr. 25 jsou graficky znázorněny koncentrace prvků ze vzorků pevné fáze sádrovcové suspenze z přetoku hydrocyklónu, které by měly být dle teorie ovlivněny dávkováním reagentu DMTs.



Obr. 24: Koncentrace Mn a Se v pevné fázi sádrovcové suspenze z přetoku hydrocyklónu



Obr. 25: Koncentrace Hg v pevné fázi sádrovcové suspenze z přetoku hydrocyklónu



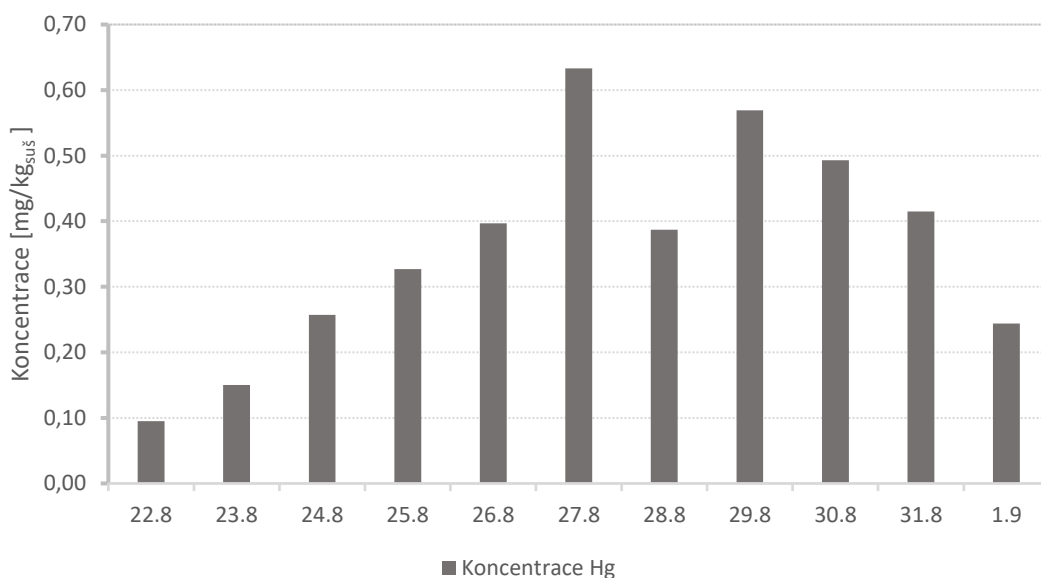
Analýza vzorků pevné fáze potvrzuje pozitivní účinek dávkování reagentu DMTs do jímky absorbéru, díky vazbě Hg a dalších kovů na pevnou fázi.

V obou fázích dochází z počátku experimentálního testu k pomalejším změnám koncentrací Hg než u sádrovcové suspenze odebrané z jímky absorbéru.

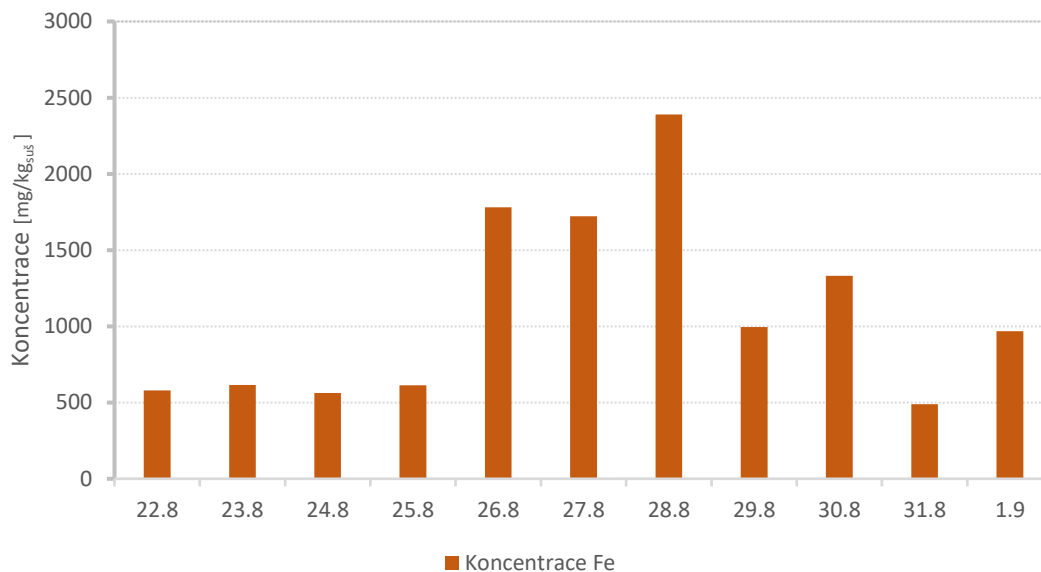
#### 8.8.4. Sádrovec

Z důvodu možného negativního ovlivnění kvality sádrovce dávkováním reagentu byly odebrány a analyzovány vzorky sádrovce. Ze vzorků byly analyzovány prvky: Hg, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V, Ag, Fe, Mn, a Se.

Na následujících Obr. 26 a Obr. 27 jsou graficky znázorněny koncentrace prvků ze vzorků sádrovce, které by měly být dle teorie nejvíce ovlivněny dávkováním reagentu DMTs.



Obr. 26: Koncentrace Hg v sádrovci



Obr. 27: Koncentrace Fe v sádrovci

Na základě analýzy vzorků sádrovce bylo potvrzeno, že během dávkování reagentu DMTs byl rapidně zvýšen obsah Hg a Fe v sádrovci. Jedná se ale o problematickou část, zvýšením Hg na sádrovci může dojít k omezení dalšího využití sádrovce.

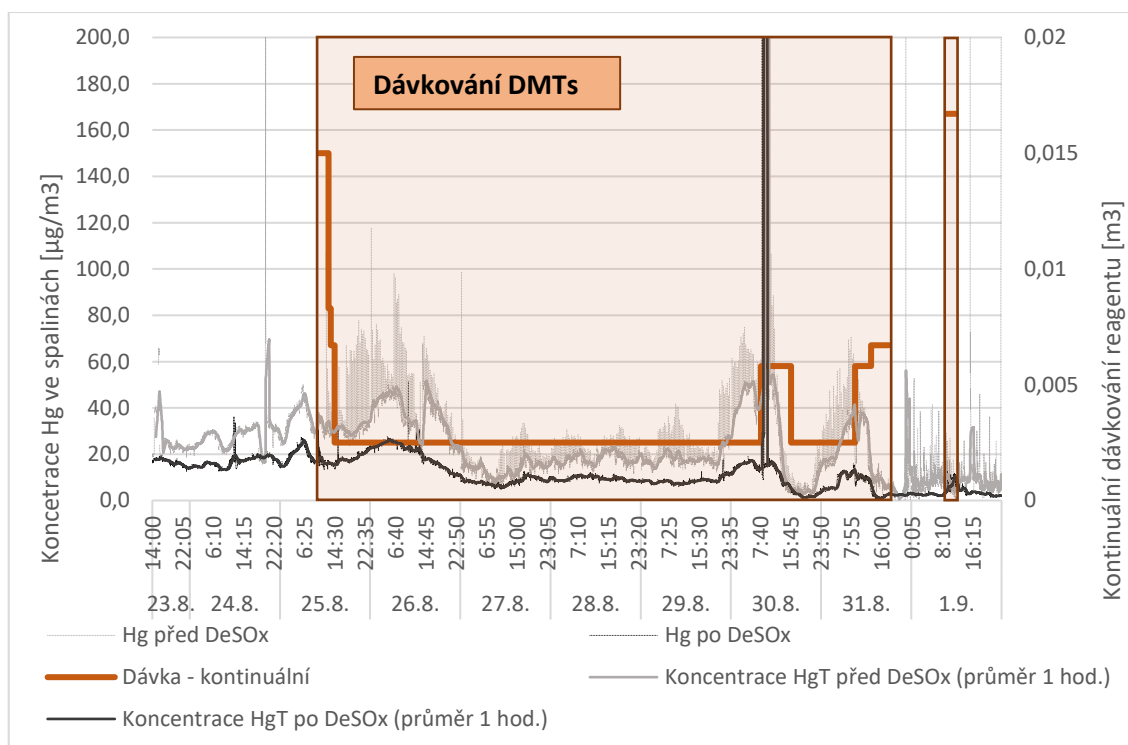
## 8.9. Koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách

Pro ověření zvýšení účinnosti zachytu plynné Hg<sup>T</sup> ze spalin pomocí dávkování reagentu do absorbéru bylo relevantní sledovat koncentraci Hg<sup>T</sup> ve spalinách na vstupu a na výstupu z WFGD. Kontinuální analyzátory koncentrace Hg<sup>T</sup> byly umístěny do kouřovodu před vstupem do WFGD a na mokré komíně za absorbérem WFGD. V Tab. 14 je uvedeno množství denního dávkování reagentu a průměrné koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách za den a na základě toho jsou vypočítány účinnosti zachytu Hg<sup>T</sup> ze spalin.

Tab. 14: Průměrné denní koncentrace  $Hg^T$  ve spalinách a účinnost záchytu  $Hg^T$  a dávkování DMTs<sup>16</sup>

Datum	Koncentrace $Hg^T$ před vstupem do absorbéru WFGD [ $\mu g/m^3_N$ ]	Emise Hg na výstupu z absorbéru WFGD [ $\mu g/m^3_N$ ]	Účinnost záchytu Hg [%]	Nárazová dávka [ $m^3$ ]	Celkové kontinuální dávky [ $m^3$ ]
24.08.	28,7	16,7	41,9	2x1	-
25.08.	33,4	18,8	43,8	3x1	3,06
26.08.	37,8	19,6	48,0	-	3,55
27.08.	13,8	8,2	40,4	-	3,6
28.08.	18,5	9,5	48,8	-	3,6
29.08.	18,8	8,6	54,5	-	3,6
30.08.	81,2	21,0	74,1	-	5,2
31.08.	20,9	5,9	71,7	8x1	4,76
01.09.	9,4	3,5	62,8	-	2,3
Průměr	29,2	12,4	54,0	-	-

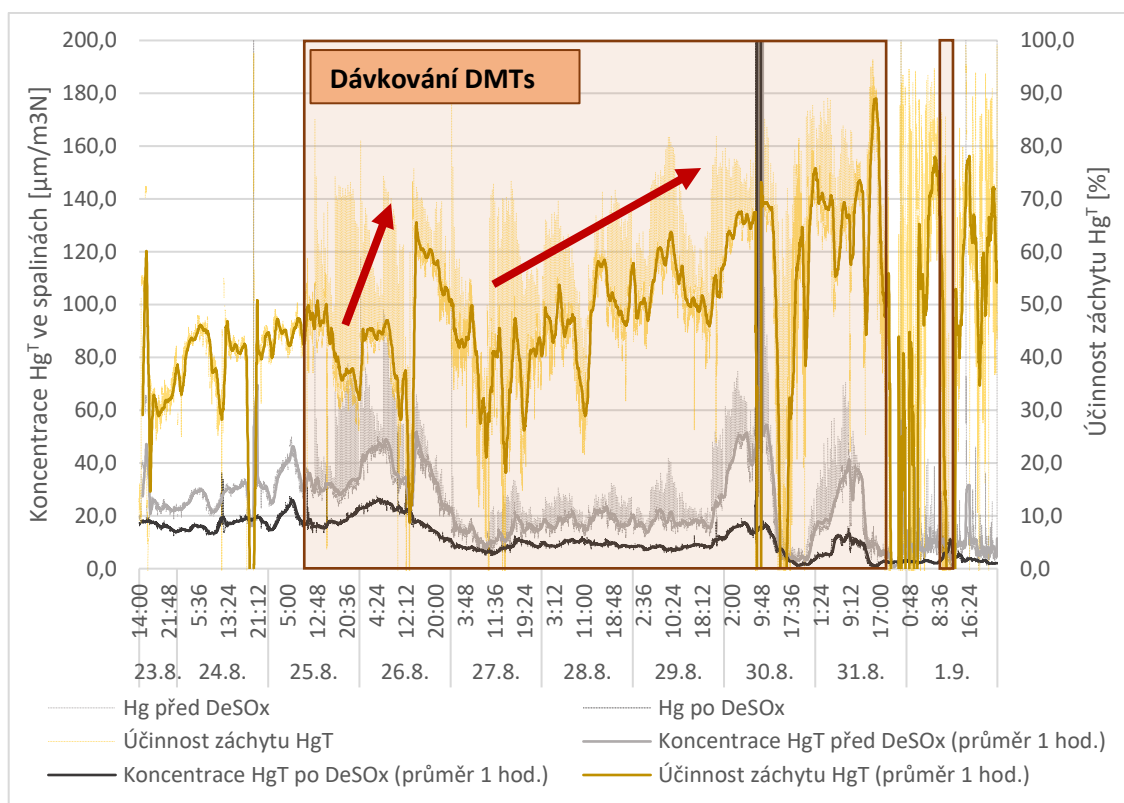
Na následujícím Obr. 28 je graficky znázorněno kontinuální dávkování reagentu DMTs.



Obr. 28: Průběh koncentrací  $Hg^T$  na vstupu a na výstupu do absorbéru a průběh dávkování DMTs

<sup>16</sup> Normálové podmínky –  $T_N=0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_N = 101,325\text{ kPa}$  a  $O_{2ref} = 6\%$

Na Obr. 29 je znázorněný průběh účinnosti záchytu  $Hg^T$  ze spalin, která byla vypočítána z koncentrací  $Hg^T$  na vstupu a výstupu do absorbéru WFGD. Lze pozorovat, že před začátkem dávkování reagentu dosahovala účinnost přibližně 40 %, jedná se o obvyklou hodnotu. Během dávkování reagentu DTMs se účinnost zvýšila a dosahovala účinnosti až 90 %. Jakmile bylo přerušeno dávkování reagentu, účinnost záchytu  $Hg^T$  začala klesat.



Obr. 29: Průběh koncentrací  $Hg^T$  na vstupu a výstupu do absorbéru a průběh účinnosti zachycení  $Hg^T$

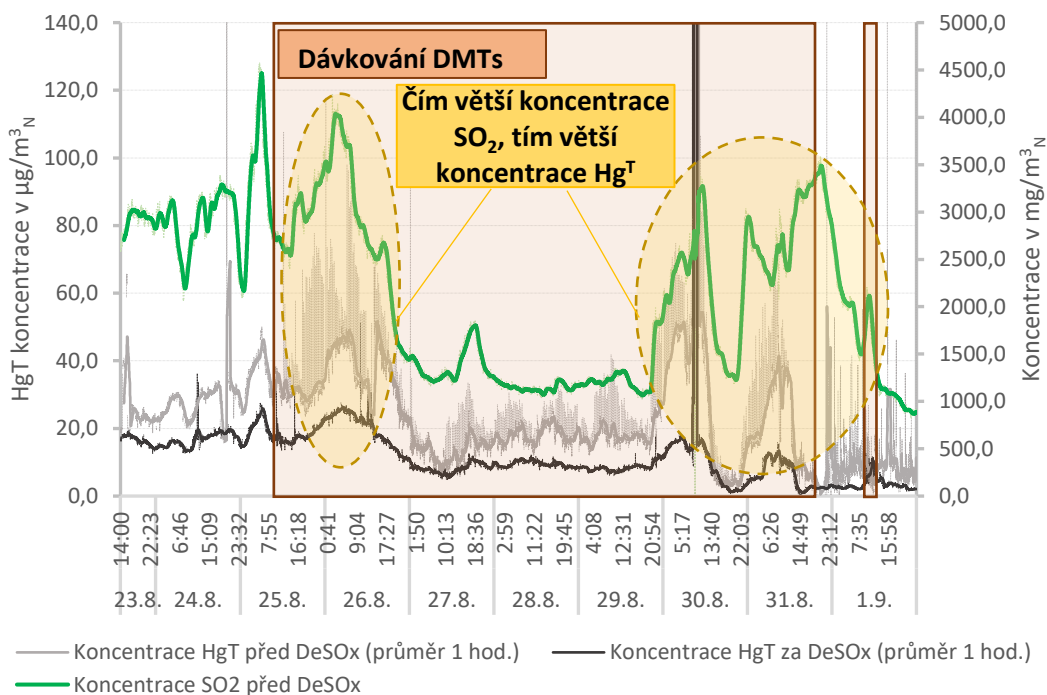
Z vyhodnocení je patrné, že dávkování reagentu DMTs zvýšilo účinnost záchytu  $Hg$  ze spalin až dvojnásobně. Toto navýšení nastalo za dlouhou dobu z důvodu velké akumulace kovů v sádrovcové suspenzi a zejména kvůli velkému objemu sádrovcové suspenze v jímce absorbéru.

V Následující Tab. 15 jsou uvedeny průměrné denní obsahy  $SO_2$  a TZL ve spalinách na vstupu do absorbéru a průměrné hodnoty pH suspenze.

Tab. 15: Průměrné denní parametry spalin na vstupu do absorbéru a pH suspenze<sup>17</sup>

Datum	SO <sub>2</sub> vstup do absorbéru [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]	pH č. 1 [-]	pH č. 2 [-]	Množství TZL vstup do absorbéru v [mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> ]
23.8.	2918,7	5,0	5,0	55,5
24.8.	2901,9	5,0	5,0	55,5
25.8.	3110,5	5,0	5,0	55,9
26.8.	2767,3	5,0	5,0	55,5
27.8.	1384,2	5,0	5,0	54,9
28.8.	1145,9	5,0	5,0	54,5
29.8.	1282,0	5,0	5,0	54,1
30.8.	2161,3	5,0	5,0	54,5
31.8.	2857,5	4,9	4,9	53,7
1.9.	1494,9	4,9	4,9	52,4

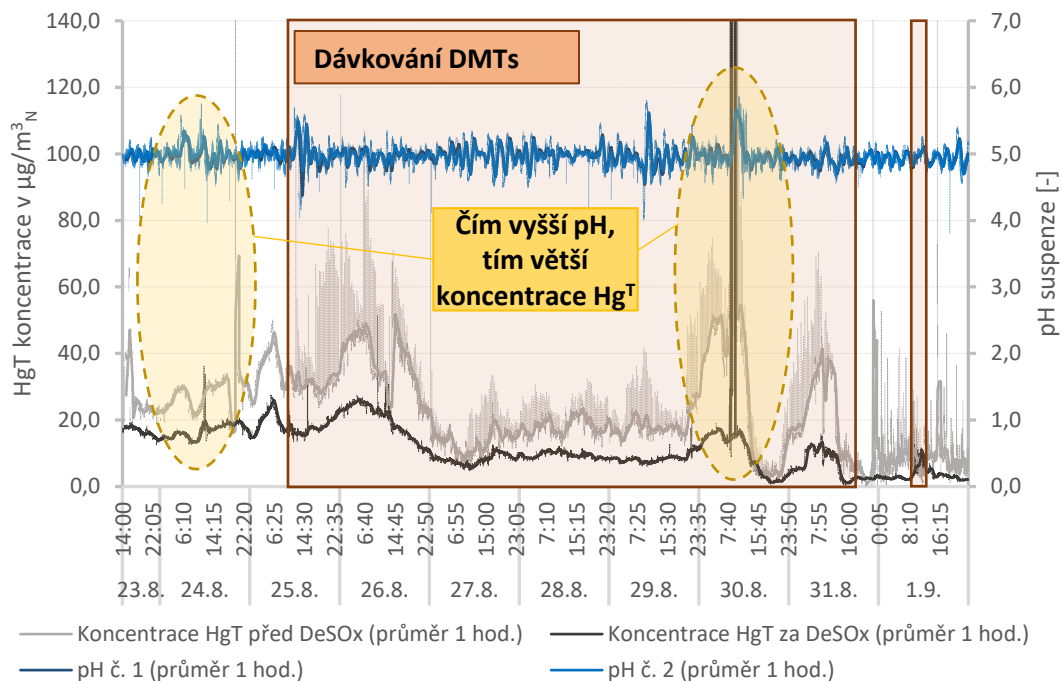
Průběh koncentrací SO<sub>2</sub> před vstupem do absorbéru je znázorněn na Obr. 30 a kopíruje průběhy koncentrací Hg<sup>T</sup> ve spalinách. Toto vyhodnocení potvrdilo závislost koncentrací Hg<sup>T</sup> ve spalinách na obsahu SO<sub>2</sub> na vstupu do absorbéru – čím větší koncentrace SO<sub>2</sub> tím větší koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách.



Obr. 30: Průběh koncentrací na vstupu a výstupu z absorbéru a průběh koncentrací SO<sub>2</sub> před vstupem do absorbéru

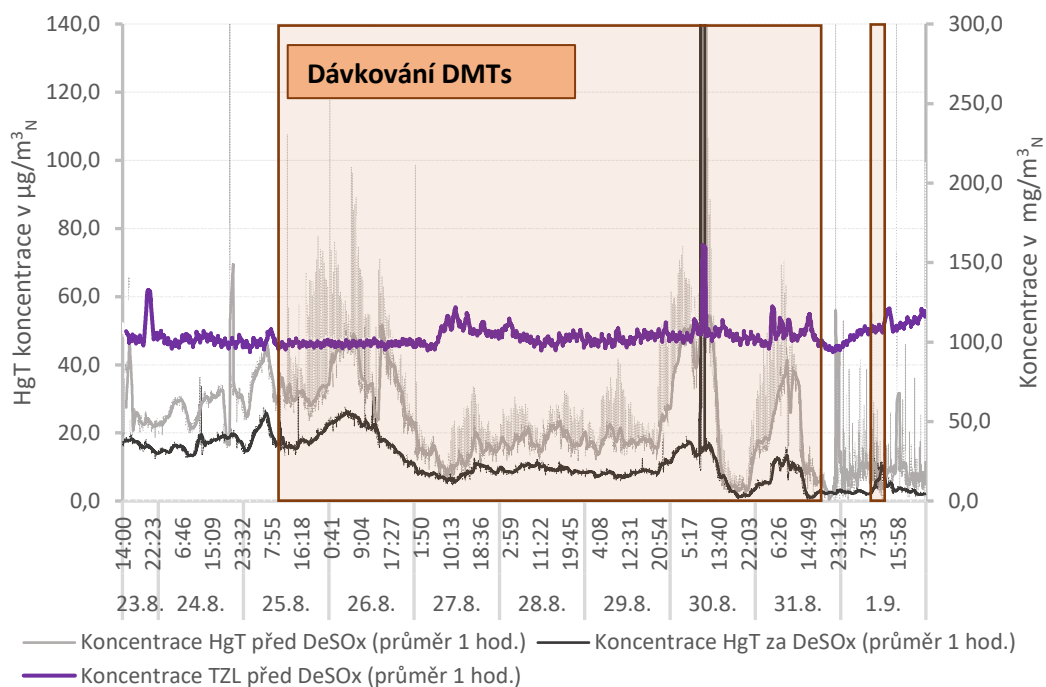
<sup>17</sup> Normálové podmínky – T<sub>N</sub>=0 °C, p<sub>N</sub> = 101,325 kPa a O<sub>2ref</sub> = 6%

Na Obr. 31 jsou znázorněny průběhy pH suspenze, kde pH suspenze v absorbéru dosahuje průměrných hodnot 5. Z průběhů se potvrdilo, že čím vyšší pH, tím vyšší koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách.



Obr. 31: Průběh koncentrací  $\text{Hg}^{\text{T}}$  na vstupu a výstupu z absorbéru a průběhy pH suspenze

Na Obr. 32 jsou graficky znázorněny průběhy koncentrací  $\text{Hg}^{\text{T}}$  a před vstupem a výstupem z absorbéru WFGD a koncentrace TZL před vstupem do absorbéru.



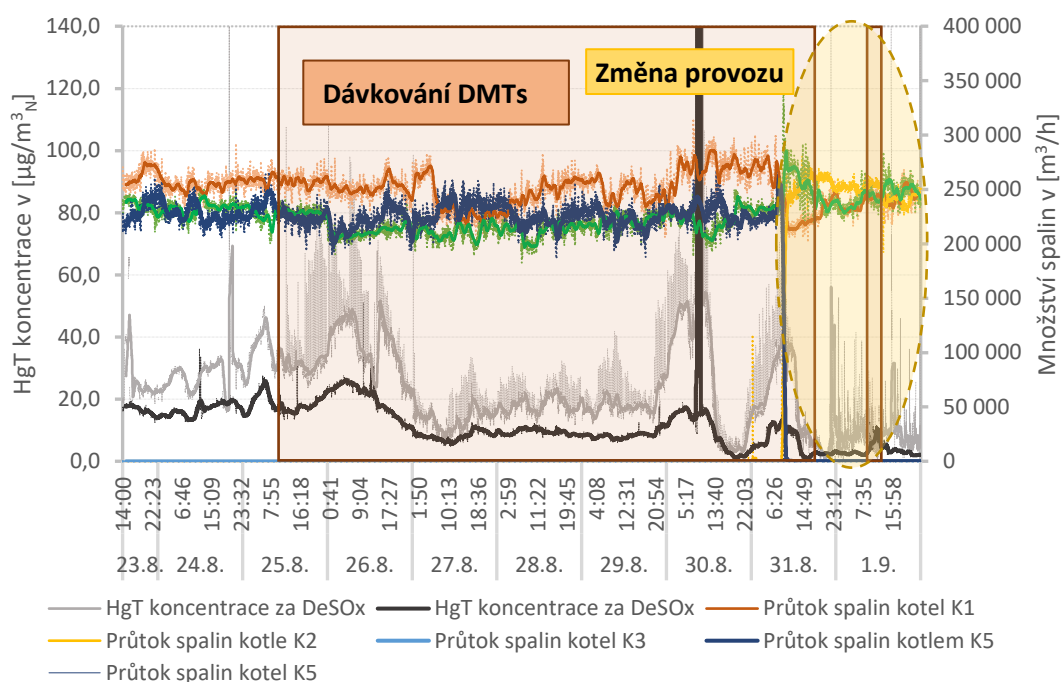
Obr. 32: Průběhy koncentrací HgT a před vstupem a výstupem z absorbéru a koncentrace TZL před vstupem do absorbéru

Z důvodu změny provozu kotlů, která proběhla 31.8. a 1.9. jsou v Tab. 16 uvedeny průtoky spalin z jednotlivých kotlů, jelikož každá změna provozu má zásadní vliv na distribuci Hg v mokré metodě odsíření spalin a její samotný záchyt.

Tab. 16: Množství spalin z kotlů

Datum	Průtok spalin za K1 [m <sup>3</sup> /h]	Průtok spalin za K2 [m <sup>3</sup> /h]	Průtok spalin za K3 [m <sup>3</sup> /h]	Průtok spalin za K4 [m <sup>3</sup> /h]	Průtok spalin za K5 [m <sup>3</sup> /h]
23.8.	264 478,7	0,0	0,4	235 260,9	232 081,6
24.8.	253 940,7	0,0	0,2	232 617,7	227 477,9
25.8.	257 883,3	0,0	0,5	227 909,9	228 390,5
26.8.	251 311,4	0,0	0,3	211 161,3	220 319,6
27.8.	236 759,0	0,0	0,3	211 261,6	231 844,6
28.8.	246 695,0	0,0	0,3	211 963,1	224 311,0
29.8.	247 632,8	0,0	0,3	221 281,0	222 995,8
30.8.	268 991,0	3,0	0,3	221 873,1	229 201,8
31.8.	241 330,6	159 950,3	1,1	244 238,3	84 356,6
1.9.	240 425,7	247 118,7	1,3	243 973,5	188,7

Na Obr. 33 je graficky znázorněn průtok spalin z kotlů a je zde znázorněna změna provozu kotlů.



Obr. 33: Průběhy koncentrací HgT na vstupu a výstupu z absorbéru a průběhy průtoků spalin

### 8.9.1. Závěrečné vyhodnocení vlivu dávkování reagentu

Během experimentálního testu byl ověřen vliv dávkování reagentu DMTs na bázi sulfidu od společnosti Rafako S.A. do absorbéru mokrého odsíření spalin na záchyt Hg ze spalin. Koncentrace HgT ve spalinách byly kontinuálně měřeny pomocí analyzátorů HM-1400 TRX, které byly umístěny na vstupu a výstupu z absorbéru. Reagent byl kontinuálně dávkován na sání cirkulačního čerpadla. V průběhu dávkování byly odebírány a analyzovány reprezentativní vzorky paliva, sádrovcové suspenze z jímky absorbéru a z přetoku hydrocyklónu a sádrovce, pomocí kterých byl ověřen vliv reagentu DMTs na záchyt Hg.

Z daného vyhodnocení testu lze konstatovat, že dávkování reagentu DMTs se zvýšila účinnost záchytu Hg v mokré metodě odsíření spalin. Vyšší záchyt Hg ale i dalších kovů byl analyzován z odebraných vzorků sádrovcové suspenze z jímky absorbéru a z přetoku hydrocyklónu. V rámci analyzování vzorků sádrovce byl zjištěn negativní nárůst obsahu Hg a Fe v sádrovci při dávkování DMTs.



## 9. Závěr

Cílem diplomové práce bylo vyhodnotit roční provoz reálného absorbéru WFGD, ve kterém byly sledovány teoretické předpoklady, které mohou ovlivnit distribuci Hg ve spalinách v mokré metodě odsíření spalin. Během provozu byl vyhodnocen vliv koncentrace Hg ve spalinách na obsahu v palivu – čím vyšší obsah Hg v palivu, tím vyšší koncentrace Hg ve spalinách. Dále byla stanovena závislost emisí Hg na teplotě spalin před vstupem do absorbéru. Platí, že čím nižší je teplota spalin, tím rychlejší je oxidace  $\text{Hg}^0$  na  $\text{Hg}^{2+}$  a také je větší poměr oxidované formy rtuti, kterou lze zachytit následně v ESP. Následně byl také ověřen zásadní vliv pH suspenze z hlediska distribuce Hg – čím nižší pH, tím menší pravděpodobnost re-emise. Hg se tedy váže na pevnou fázi suspenze. Nakonec byl ověřen vliv koncentrace  $\text{SO}_2$  ve spalinách na vstupu do absorbéru na konečné emise rtuti. Podle koncentrace  $\text{SO}_2$  ve spalinách před vstupem do absorbéru lze přibližně zjistit koncentraci  $\text{Hg}^T$  ve spalinách. Je nutné upozornit, že nelze přesně identifikovat jednotlivě vlivy, vždy je to kombinace několika faktorů.

Kromě vyhodnocení ročního provozu absorbéru WFGD bylo hlavním cílem práce provedení velkého provozního testu na reálném absorbéru mokrého odsíření spalin v elektrárně Vřesová, který se uskutečnil v průběhu 10 dnů a u kterého byla autorka této práce členem vyhodnocovacího týmu. Výzkum spočíval v dávkování kapalného reagentu do absorbéru za účelem zvýšení zachytu  $\text{Hg}^T$  v suspenzi, a tudíž snížení koncentrace  $\text{Hg}^T$  ve spalinách. Během experimentálního testu měl být ověřen vliv dávkováním reagentu DMTs na bázi sulfidu od společnosti Rafako S.A. do absorbéru mokrého odsíření spalin na zachyt Hg ze spalin. Dávkováním reagentu DMTs se zvýšil zachyt Hg, ale i dalších kovů, který byl zjištěn na základě analyzování odebraných vzorků sádrovcové suspenze z jímky absorbéru a z přetoku hydrocyklónu. Účinnost zachytu Hg se zvýšila v některých momentech až dvojnásobně. V rámci analyzování vzorků sádrovce byl zjištěn negativní nárůst obsahu Hg a Fe v sádrovci při dávkování DMTs.

## 10. Reference

- [1] HOUSEROVÁ, Pavlína, Karel JANÁK, Petr KUBÁŇ, Jana PAVLÍČKOVÁ a Vlastimil KUBÁŇ. Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech - vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chemické listy* [online]. 1997, 100(10), 862-876 [cit. 2023-04-15]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1874/1874>
- [2] *Zákon 17/1992 Sb.: • Zákon o životním prostředí*. Sbírka zákonů ČR.
- [3] *Zákon 100/2001 Sb.: Zákon o posuzování vlivů na životní prostředí*. Sbírka zákonů ČR.
- [4] *Zákon č. 201/2012 Sb.: Zákon o ochraně ovzduší*. Sbírka zákonů ČR.
- [5] *Prováděcí rozhodnutí Komise (EU): č. 2017/1442*. In: . stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení.
- [6] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady: č. 2010/75/EU*. In: . Best Available Techniques (BAT).
- [7] *Prováděcí rozhodnutí Komise (EU): č. 2021/2326*. In: . stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení.
- [8] Seznam zařízení: Kategorie 1.1. In: *Ministerstvo životního prostředí* [online]. ČR: Ministerstvo životního prostředí, © 2008–2023 [cit. 2023-05-28]. Dostupné z: <https://ippc.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/appliances.xsp>
- [9] Soud zrušil emisní výjimku pro elektrárnu Chvaletice. Musí plnit limity, nebo zastavit provoz. In: *O energetice* [online]. Třebíč: © oEnergetice.cz, 2021 [cit. 2022-03-21]. Dostupné z:

<https://oenergetice.cz/uhli/soud-zrusil-emisni-vyjimku-pro-elektrarnu-chvaletice>

- [10] PINASSEAU, Antoine, Benoit ZERGER, Joze ROTH, Michele CANOVA a Serge ROUDIER. *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Treatment: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU Integrated Pollution Prevention and control*. Lucembursko: Publications Office of the European Union, 2018. ISBN 978-92-79-94038-5. ISSN 1831-9424.
- [11] PILAŘ, Lukáš, Karel BOROVEC, Pavel KŮS a Martin SKALA. Výzkum sorbentů využitelných pro snížení koncentrace Hg ve spalínách vzniklých spalováním hnědých uhlí a alternativních paliv. *All for power* [online]. Praha: AF POWER agency a.s., 2009, 2021(1) [cit. 2022-03-14]. ISSN ISSN 1802-8535. Dostupné z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vyzkum-sorbentu-vyuzitelnych-pro-snizeni-koncentrace-hg-ve-spalinach-vzniklych-spalovanim-hnedych-uhli-a-alternativnich-paliv-407>
- [12] JEVIČ, Petr a Petr HUTLA. Peletovaná alternativní paliva ze spalitelných zbytků a biomasy. *Biom.cz* [online]. [cit. 2022-06-19]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/peletovana-alternativni-paliva-ze-spalitelnych-zbytku-a-biomasy>
- [13] PILAŘ, Lukáš, Karel BOROVEC a Zbyszek SZELIGA. Vliv stávajících energetických provozů na celkové emise rtuti. *All for power* [online]. Praha: AF POWER agency a.s., 2009, 2020(3) [cit. 2022-03-14]. ISSN 1802-8535. Dostupné z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vliv-stavajicich-energeticky-provozu-na-celkove-emise-rtuti-290>
- [14] ŠAFÁŘOVÁ, Marcela a Michal ŘEHORŮ. Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit. *Chemické listy*. Praha: Chemické listy / Česká společnost chemická, 2006, 2006(6), 462-466. ISSN 1213-7103.

Dostupné také z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1924/1924>

- [15] Distribuce Hg. In: *TESPO engineering* [online]. Brno: Firma TESPO engineering s.r.o., 2017 [cit. 2022-03-21]. Dostupné z: [https://www.tespo-eng.cz/images/zpravy/24-21-rocnik-konference-technologie-pro-elektrarny-a-teplarny-na-tuha-paliva-minulosti/Medlov\\_Hg\\_Pi.pdf](https://www.tespo-eng.cz/images/zpravy/24-21-rocnik-konference-technologie-pro-elektrarny-a-teplarny-na-tuha-paliva-minulosti/Medlov_Hg_Pi.pdf)
- [16] STACH, Martin, Zdeněk KLIKA a Lucie BARTOŇOVÁ. Distribuce a zachytávání rtuti při spalování pevných paliv. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava: Řada hornicko-geologická* [online]. 2005, 2(27-42), 27-42 [cit. 2022-06-12]. ISSN 0474-8476. Dostupné z: <http://gse.vsb.cz/2005/LI-2005-2-27-42.pdf>
- [17] Uhelná elektrárna: Uhelná elektrárna podrobně. In: *Svět energie: Vzdělávací portál ČEZ* [online]. Praha: Společnost ČEZ, a. s., 2020 [cit. 2022-04-27]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrarny/uhelna-elektrarna-podrobne>
- [18] HEMERKA, Jíří a Pavel VYBÍRAL. *Ochrana ovzduší*. 1. vydání. Praha: ČVUT, 2010. ISBN 978-80-01-04646-3.
- [19] YING, Li, Yu JIANGLONG, Liu YANGXIAN, Huang RENKUN, Wang ZHIHUA a Zhao YONGCHUN. A review on removal of mercury from flue gas utilizing existing air pollutant control devices (APCDs). *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 2022, 2022(427), 128132. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128132](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128132)
- [20] *BSEF* [online]. Belgie: The Bromine Science and Environmental Forum AISBL, 2022 [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://www.bsef.com/>
- [21] Odsířování. In: *Fakulta strojní ČVUT* [online]. Praha: ČVUT, 2012 [cit. 2023-05-03]. Dostupné z: <https://users.fs.cvut.cz/~vybirpav/Ochrana%20ovzdusi/Odsirovani.pdf>

- [22] Odsíření spalin: Mokrý vápencová vypírka. In: *Svět energie: Vzdělávací portál ČEZ* [online]. ČR: Simopt, s.r.o., 2020 [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrarny/uhelna-elektrarna-podrobne/odsireni-spalin/vyklad>
- [23] PILAŘ, Lukáš, Zbyszek SZELIGA a Karel BOROVEC. Výsledky výzkumu záchytu Hg ve spalinách v mokré metodě odsíření spalin dávkováním specifického reagentu. *All for power* [online]. 2023, 17(1), 1 [cit. 2023-04-25]. Dostupné z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vysledky-vyzkumu-zachytu-hg-ve-spalinach-v-mokre-metode-odsireni-spalin-davkovanim-specifickeho-reagentu-705>
- [24] TMT 15. In: *Evonik: Leading Beyond Chemistry* [online]. Německo: © Evonik Industries AG, 2022 [cit. 2022-10-09]. Dostupné z: <https://www.tmt15.com/en>
- [25] Mercury Re-emission Control for WFGD. In: *ECOLAB and NALCO Water* [online]. Minnesota (USA): © Ecolab 2022, 2022 [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.ecolab.com/offerings/mercury-re-emission-control-for-wfgd>
- [26] KEIZER, Bruce A., Jitendra SHAH, John V. MEIER, Robert W. DORNER, Jianwei YUAN, Rebecca L. STILES, Wayne CARLSON a Darlington MLAMBO. *Methods of controlling mercury emission*. 2012. USA. US 8632742B2. Uděleno 21.1. 2014. Zapsáno 22.10.2012.
- [27] Mercury Removal: The C-HgR™ Solution. In: *Clairion: Clean Air Technology* [online]. Izrael: Clairion Ltd., 2022 [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://clairion.com/mercury-removal/>
- [28] Mercury & HAPs Control. In: *Babcock and Wilcox* [online]. USA: Babcock & Wilcox Enterprises, 2022 [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://www.babcock.com/home/environmental/emissions-control/mercury-and-haps-control/>

- [29] *New Environmental Technology GmbH* [online]. Německo: © New Environmental Technology GmbH, 2022 [cit. 2022-10-10]. Dostupné z: <https://netgmbh.com/>
- [30] USUWANIE RTĘCI ZE SPALIN. In: *RAFAKO* [online]. Racibórz: ENIGMATIS POLSKA, 2022 [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: <https://www.rafako.com.pl/produkty/640/1232>
- [31] ŁUSZKIEWICZ, Dariusz, Maria JęDRUSIK a Arkadiusz Z ŚWIERCZOK. Technology of mercury removal from exhaust from coal fired boilers. *V International Scientific and Technical Conference Modern Power Systems and Units: E3S Web of Conferences* [online]. 2021, (323) [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: doi:10.1051/e3sconf/202132300024
- [32] *Kurita: Udržitelné čištění pomocí přípravků Alberol®/Ferrolin®* [online]. Německo: Kurita Europe GmbH, 2022 [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: <https://www.kurita.eu/cz/alberol-ferrolin>
- [33] *PanChemie* [online]. Německo: AitThemes.club., 2016 [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: <https://www.panchemie.com/en/>
- [34] EMISSION REDUCTION IN POWER PLANTS. In: *EMISSIONSMINDERUNG IN KRAFTWERKEN* [online]. 2018. Technische Universität Dresden, Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik Alle Rechte vorbehalten: SAXONIA Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, 2018, s. 56-75 [cit. 2022-11-03]. ISBN 978-3-934409-82-8. Dostupné z: [https://www.vosteen-consulting.de/fileadmin/user\\_upload/Publikationen/2018/2018\\_\\_Bernhard\\_\\_Vosteen\\_\\_Dresden\\_\\_Oktober\\_\\_18.pdf](https://www.vosteen-consulting.de/fileadmin/user_upload/Publikationen/2018/2018__Bernhard__Vosteen__Dresden__Oktober__18.pdf)
- [35] ŁUSZKIEWICZ, Dariusz, Maria JęDRUSIK a Arkadiusz ŚWIERCZOK. Effect on Addition of Sulphide Based Additive to Wfgd Slurry on Mercury Removal from Flue Gas. *SSRN* [online]. 2022, 1-15 [cit. 2022-12-06]. Dostupné z: doi:<https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4085364>

## Seznam obrázků

Obr. 1: Distribuce rtuti při spalování [15].....	16
Obr. 2: Transformace rtuti v atmosféře [16].....	17
Obr. 3: Schéma zapojení elektrod a směr průtoku spalin v elektrostatickém odlučovači popílků [17].....	19
Obr. 4: Schéma mokré metody odsíření spalin [22].....	24
Obr. 5: Závislost ORP na koncentraci Hg ve filtrátu [23].....	26
Obr. 6: Vzorec TMT 15 [24].....	27
Obr. 7: Varianty vstřikování DEMERTEC do procesu [31].....	29
Obr. 8: Zjednodušené schéma zapojení kotlů a absorberu WFGD v el. Vřesová.....	32
Obr. 9: Průměrné měsíční množství Hg v palivu.....	32
Obr. 10: Roční průběh koncentrace Hg <sup>T</sup> ve spalinách za absorberem a množství Hg v palivu.....	33
Obr. 11: Roční průběh koncentrace Hg <sup>T</sup> ve spalinách za absorberem a průběh teplot spalin za kotli.....	35
Obr. 12: Roční průběh koncentrace Hg <sup>T</sup> ve spalinách za absorberem a pH suspenze.....	36
Obr. 13: Roční průběh koncentrace Hg <sup>T</sup> ve spalinách za absorberem a koncentrace SO <sub>2</sub> ve spalinách před vstupem do absorberu.....	37
Obr. 14: Grafická závislost koncentrace Hg <sup>T</sup> ve spalinách za absorberem na koncentraci SO <sub>2</sub> na vstupu do absorberu.....	37
Obr. 15: Schéma analyzátoru Hg <sup>T</sup> v plynné fázi HM-1400 TRX.....	40
Obr. 16: Průběh dávkování reagentu.....	41
Obr. 17: Obsah Hg v palivu.....	43
Obr. 18: Koncentrace Hg a Cd v kapalně fázi sádrovcové suspenze z jímky absorberu.....	44
Obr. 19: Koncentrace Fe, Se a Mn v kapalně fázi sádrovcové suspenze z jímky absorberu.....	44
Obr. 20: Koncentrace Hg v pevně fázi sádrovcové suspenze z jímky absorberu.....	45

Obr. 21: Koncentrace Fe v pevné fázi sádrovcové suspenze z jímky absorbéru .....	45
Obr. 22: Koncentrace Fe, Se a Mn v kapalně fázi sádrovcové suspenze z přetoku hydrocyklonu .....	46
Obr. 23: Koncentrace Hg v kapalně fázi sádrovcové suspenze z přetoku hydrocyklónu .....	46
Obr. 24: Koncentrace Mn a Se v pevné fázi sádrovcové suspenze z přetoku hydrocyklónu .....	47
Obr. 25: Koncentrace Hg v pevné fázi sádrovcové suspenze z přetoku hydrocyklónu .....	47
Obr. 26: Koncentrace Hg v sádrovci.....	48
Obr. 27: Koncentrace Fe v sádrovci.....	49
Obr. 28: Průběh koncentrací HgT na vstupu a na výstupu do absorbéru a průběh dávkování DMTs.....	50
Obr. 29: Průběh koncentrací HgT na vstupu a výstupu do absorbéru a průběh účinnosti zachycení HgT .....	51
Obr. 30: Průběh koncentrací na vstupu a výstupu z absorbéru a průběh koncentrací SO <sub>2</sub> před vstupem do absorbéru .....	52
Obr. 31: Průběh koncentrací HgT na vstupu a výstupu z absorbéru a průběhy pH suspenze .....	53
Obr. 32: Průběhy koncentrací HgT a před vstupem a výstupem z absorbéru a koncentrace TZL před vstupem do absorbéru.....	54
Obr. 33: Průběhy koncentrací HgT na vstupu a výstupu z absorbéru a průběhy průtoků spalin.....	55



## Seznam tabulek

Tab. 1: Počet monitorování na základě spalovaného paliva/procesu/druhu spalovacího zařízení [10] .....	12
Tab. 2: Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí rtuti ze spalování černého a hnědého uhlí do ovzduší [10].....	13
Tab. 3: Koncentrace rtuti vybraných TAP ve formě topných pelet [12].....	13
Tab. 4: Koncentrace Hg v hnědém uhlí [13] .....	14
Tab. 5: Koncentrace Hg v černém uhlí [13].....	14
Tab. 6: Obsah rtuti v severočeském hnědém uhlí [14] .....	14
Tab. 7: Nejlepší dostupná technika ke snížení emisí rtuti ze spalování černého a/nebo hnědého uhlí do ovzduší .....	17
Tab. 9: Průměrná/maximální/minimální roční provozní teploty spalin u kotlů K1-5 za elektrofiltrem .....	34
Tab. 9: Průměrné/maximální/minimální roční provozní hodnoty v elektrárně Vřesová.....	35
Tab. 10: Provoz kotlů během experimentálního testu .....	39
Tab. 11: Dávkování reagentu .....	41
Tab. 12: Parametry spalovaného paliva v průběhu testu.....	42
Tab. 13: Analýzy vzorků paliva – obsah Cl a Hg v sušině .....	43
Tab. 14: Průměrné denní koncentrace Hg <sup>T</sup> ve spalinách a účinnost zachytu Hg <sup>T</sup> a dávkování DMTs .....	50
Tab. 15: Průměrné denní parametry spalin na vstupu do absorbéru a pH suspenze.....	52
Tab. 16: Množství spalin z kotlů.....	54