

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2023

**JAN
KŘÍŽ**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Kříž** Jméno: **Jan** Osobní číslo: **473523**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Energetika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Distribuce těžkých kovů ve fluidním ohništi

Název diplomové práce anglicky:

Distribution of heavy metals in a fluidized bed

Pokyny pro vypracování:

Obsahem práce bude nejen výzkum distribuce těžkých kovů, zejména Hg ve fluidním ohništi při spalování pevných fosilních paliv, ale i výzkum účinnosti zachytu Hg pomocí vybraných pevných sorbentů na bázi hydroxidů vápenatých a modifikovaných aluminosilikátů. Výzkum bude zrealizován na experimentálním fluidním kotli se stacionární fluidní bublinkovou vrstvou o tepelném výkonu 500 kW. Práce bude rozdělena na:

- 1) Úvod
- 2) Legislativu BAT
- 3) Rešerši technik zachytu Hg
- 4) Experimentální testy

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: **11.04.2023** 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 Španěl, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen 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 studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval sám. Veškeré prameny a zdroje informací, které jsem použil k sepsání této práce, byly citovány a jsou uvedeny v seznamu použitých pramenů a literatury.

V Praze 30. května 2023

.....
Jan Kříž

Anotační list

Jméno autora: Jan Kříž

Název DP: Distribuce těžkých kovů ve fluidním ohništi

Anglický název: Distribution of heavy metals in a fluidized bed

Akademický rok: 2022/2023

Ústav/Odbor: Ústav energetiky/Energetika

Vedoucí DP: Ing. Lukáš Pilař, Ph.D.

Bibliografické údaje: Počet stran: 69

Počet obrázků: 7

Počet tabulek: 24

Počet grafů: 21

Klíčová slova: těžké kovy, rtuť, sorbent, záchyt

Keywords: heavy metals, mercury, sorbent, capture

Anotace: Cílem této diplomové práce je výzkum distribuce těžkých kovů ve fluidním ohništi. Výzkum je zaměřen na rtuť a její záchyt pomocí vybraných sorbentů. Experimenty byly provedeny na fluidním kotli o tepelném výkonu 500 kW.

Abstract: The aim of this thesis is research of distribution of heavy metals in fluidized bed. Research is focused on mercury and its capture with selected sorbents. The experiments were carried out on fluidized bed boiler with thermal output of 500 kW.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat svému vedoucímu Ing. Lukášovi Pilařovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc a rady při zpracování této práce.

Obsah

1	Úvod.....	9
2	Rtuť v přírodě	10
2.1	Druhy výskytu rtuti v přírodě.....	10
2.1.1	Organická rtuť.....	10
2.1.2	Elementární rtuť.....	10
2.1.3	Anorganická rtuť.....	10
2.2	Hlavní zdroje emisí rtuti.....	10
3	Obsah rtuti v palivech	13
3.1	Spalování uhlí.....	13
3.2	Koncentrace Hg v uhlí	14
3.3	Koncentrace Hg v biomase	16
3.4	Spalování TAP	16
4	Emise rtuti při spalování	17
5	Složení spalin a jeho vliv na distribuci rtuti	18
5.1	Vliv chlóru	18
5.2	Vliv NO _x	18
5.3	Vliv SO ₂	19
5.4	Vliv ostatních látek	19
5.5	Obsah nespáleného uhlíku a velikost popílku.....	19
6	Legislativa ČR	20
7	Monitorování	21
7.1	Metody analýzy vzorku.....	22
7.1.1	Atomová absorpční spektroskopie (AAS)	22
7.1.2	Atomová emisní spektroskopie (AES)	22
7.1.3	Atomová fluorescenční spektroskopie (AFS).....	22

7.2	Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro velká spalovací zařízení.....	23
8	Závěry BAT	26
8.1	Techniky k zamezení emisí rtuti	27
8.1.1	Elektrostatický odlučovač (ESP)	27
8.1.2	Látkový filtr	27
8.1.3	Suchý nebo polosuchý systém FGD	28
8.1.4	Mokrý odsíření spalin (mokrý FGD)	28
8.1.5	Selektivní katalytická redukce	29
9	Pevné sorbenty	30
9.1.1	Aktivní uhlí	30
9.1.2	Biochar.....	31
9.1.3	Zeolity	31
9.1.4	Ušlechtilé kovy	31
9.1.5	Ostatní kovy	31
9.1.6	Vápenné sorbenty	31
9.2	Místa pro dávkování pevných sorbentů	32
9.2.1	Palivo	32
9.2.2	Před ohřívák vzduchu	32
9.2.3	Před zařízení pro odloučení popílku	32
9.2.4	Před odsíření spalin.....	32
9.2.5	Za odsířením spalin.....	33
10	Spalování ve fluidní vrstvě	33
10.1	Experimentální kotel Golem.....	33
10.2	Dávkovací zařízení – Rozptylovač prachu SAG 410.....	35
10.2.1	Podávací a rozptylovací jednotka	35
10.2.2	Řídící jednotka.....	36

10.3	Analyzátor Hg ^T Durag HM-1400 TRX	36
11	Experimentální měření na kotli Golem.....	38
11.1	Palivo	38
11.2	Provozní parametry kotle	39
11.2.1	Vliv teploty	39
11.2.2	Vliv obsahu kyslíku ve spalinách	41
11.3	Emise rtuti a jejich záchyt	42
11.4	Použité sorbenty	43
11.4.1	B-PAC+	43
11.4.2	Sorbacal	43
11.4.3	Aluminosilikát	43
11.4.4	Dioxorb	43
11.5	Průběh měření.....	43
12	Vyhodnocení záchytu rtuti.....	51
13	Cena dávkování pevných sorbentů	53
14	Emise ostatních látek	54
14.1.1	Emise CO a CO ₂	54
14.1.2	Emise NO _x	57
14.1.3	Emise SO ₂	59
15	Závěr	61
16	Bibliografie	62
17	Seznam tabulek	67
18	Seznam obrázků.....	68
19	Seznam grafů	69

Seznam zkratek

AAS	Atomová absorpční spektroskopie
AES	Atomová emisní spektroskopie
AFS	Atomová fluorescenční spektroskopie
BAT	Nejlepší dostupné technologie
CCS	Zachytávání a ukládání oxidu uhličitého
CEN	Evropský výbor pro normalizaci
ČR	Česká republika
ČSN	Česká technická norma
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze
EIA	Posuzování vlivů záměrů na životní prostředí
EN	Evropská norma
ESP	Elektrostatický odlučovač
EU	Evropská unie
FGD	Odsíření spalin
RDF	Refuse Derived Fuel
SCR	Selektivní katalytická redukce
SRF	Solid Recovered Fuel
TAP	Tuhá alternativní paliva
TOC	Celkový organický uhlík
TZL	Tuhé znečišťující látky
USA	Spojené státy americké
VEP	Vedlejší energetické produkty
ZEVO	Zařízení pro energetické využití odpadu

1 Úvod

Těžké kovy jsou rizikové látky, které se v životním prostředí vyskytují zcela přirozeně nebo se do něj dostávají lidskou činností v mnoha podobách. Jedním z běžně používaných těžkých kovů je rtuť, která našla využití v mnoha odvětvích průmyslu. V některých odvětvích, jako je například těžba zlata, jde o strategickou surovinu. Většinou je rtuť vnímána jako zdraví škodlivá látka, která by se měla z procesu co nejvíce eliminovat a pokud možno zamezit jejímu vniku do okolního prostředí. Problematika emisí rtuti je aktuální téma i v oblasti energetiky, kde je vnímána jako znečišťující látka a nově pro ni platí emisní limity. Rtuť se nachází v běžně používaných pevných palivech jako je uhlí, hnědé i černé nebo v odpadní biomase. Dalším zdrojem emisí rtuti je spalování odpadu a využívání tuhých alternativních paliv, která jsou vyráběna z odpadů a jsou spalována samostatně nebo společně s uhlím. Z těchto důvodů je důležité prověřit různé metody zachytu rtuti ze spalin z různých spalovacích procesů. V první teoretické části práce se věnuji úvodu do problematiky emisí rtuti, jejím formám a přeměnám ve spalovacím procesu. Další teoretická část práce je věnována legislativním úpravám problematiky emisí rtuti, doporučením BAT a používaným metodám redukce emisí rtuti při spalování pevných paliv. Praktická část práce se zabývá experimentálními zkouškami na fluidním kotli Golem v laboratořích ČVUT na Julisce. Experimentální zkoušky zahrnovaly dávkování různých pevných sorbentů do proudu spalin, při kterém byl měřen jejich vliv na redukci emisí rtuti do ovzduší.

2 Rtuť v přírodě

Rtuť je za normálních podmínek stříbrolesklá tekutina, teplota tuhnutí je $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota varu je za normálního tlaku $357\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při sloučení s jinými kovy tvoří amalgámy, které se například používají v rámci zubní péče. Rtuť se řadí mezi persistentní toxické polutanty a snadno se bioakumuluje. Při vysokých koncentracích plynné rtuti může u člověka dojít k ovlivnění funkce nervové soustavy a jater. [1]

2.1 Druhy výskytu rtuti v přírodě

2.1.1 Organická rtuť

Organická rtuť se řadí mezi nejvíce nebezpečné druhy rtuti, které se vyskytují v přírodě. Její nejčastější formou je metylrtuť. Největší koncentrace metylrtuti je ve vodních plochách, kde se díky činnosti bakterií tvoří z rtuti, která přichází do vodních toků. Methylrtuť snadno absorbuje například plankton a dále postupuje potravním řetězcem až k člověku. [2]

2.1.2 Elementární rtuť

Elementární rtuť pochází nejčastěji z lidské činnosti. Pokud není zachycena, uvolňuje se do atmosféry, kde má dobu setrvání jeden až jeden a půl roku. Za tuto dobu může urazit velké vzdálenosti. Na konci koloběhu se může zachytit ve vodních plochách, půdě nebo v rostlinách. [2]

2.1.3 Anorganická rtuť

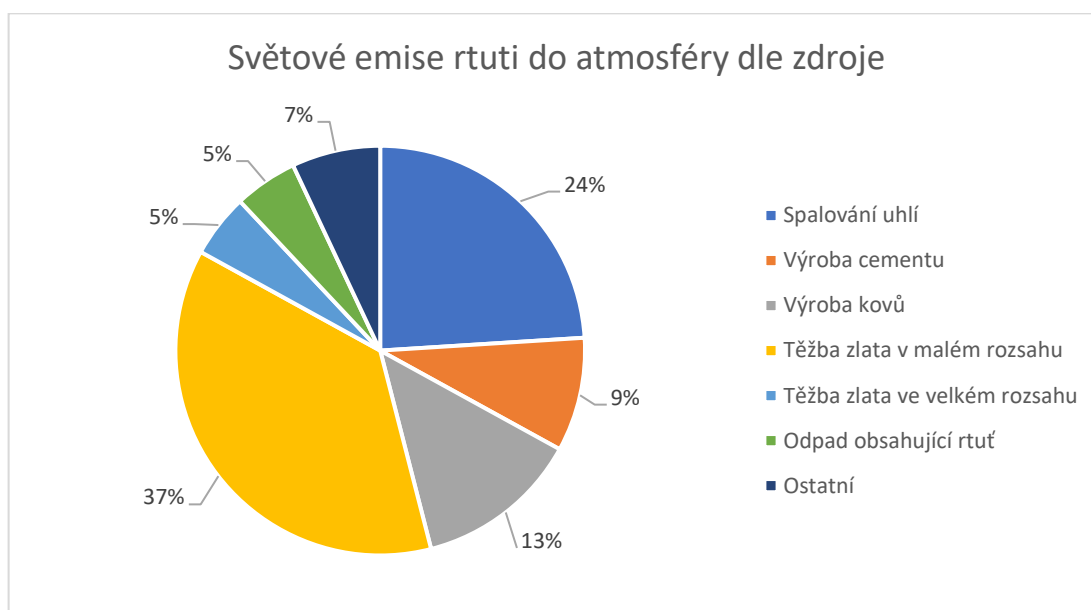
Mezi hlavní anorganické sloučeniny rtuti patří sulfid rtuťnatý (HgS) a oxid rtuťnatý (HgO). Většina těchto sloučenin se vyskytuje ve formě prášku či krystalů. Pokud se tyto sloučeniny uvolní do atmosféry, zůstávají v ní kratší dobu než elementární rtuť díky své vyšší reaktivitě a rozpustnosti ve vodě. [2]

2.2 Hlavní zdroje emisí rtuti

Uvolňování rtuti do okolního životního prostředí lze rozdělit na primární emise a reemise. Primární emise je prvotní uvolnění rtuti z přírodního zdroje nebo z činnosti člověka (antropogenní emise). Reemise popisuje uvolnění rtuti do vzduchu nebo vody po jejím dřívějším odstranění. Tento děj se dá popsat například na ději, ve kterém se rtuť zachytí ve vodě a z ní se zpětně uvolní díky vypařování do atmosféry. Mezi přírodní zdroje emisí rtuti patří vulkanická činnost, eroze hornin a lesní požáry. Přírodní emise rtuti tvoří okolo

10 % celkových ročních emisí rtuti do atmosféry. Dalších 30 % tvoří antropogenní emise rtuti. Hlavními zdroji emisí rtuti mezi lidskými činnostmi jsou výroba vinylchloridu, baterií, svítidel, zubní výplně, těžba zlata, spalování uhlí a dřevní biomasy, výroba železa a cementu. Poslední významnou činností je nakládání s odpady, jak jeho ukládání na skládky nebo jeho spalování. Celkové emise rtuti z lidských činností byly v roce 2015 odhadovány na množství 2 200 tun. Zbýlých 60 % emisí rtuti do atmosféry jsou reemise z vodních ploch a životního prostředí. [2] [3]

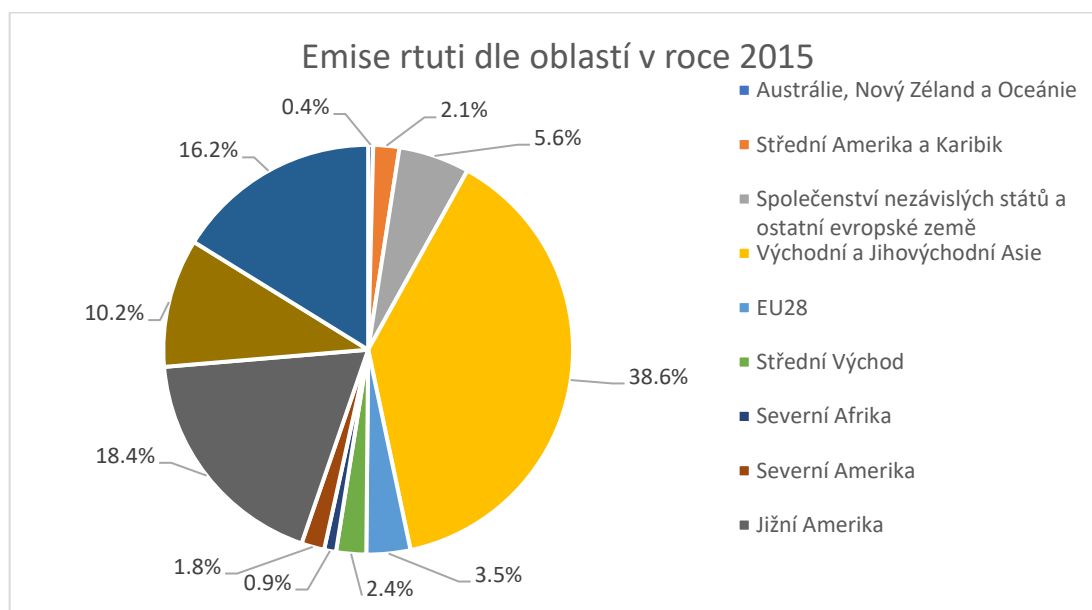
Graf 1 Světové emise rtuti do atmosféry dle zdroje [2]



Tabulka 1 Emise rtuti dle oblastí [3]

Emise rtuti dle oblastí v roce 2015 [t]						
Oblast	Spalování paliv	Průmysl	Přímé použití a odpad	Těžba zlata	Celkem	Podíl světově
Austrálie, Nový Zéland a Oceánie	3.57	4.07	1.15	0.00	8.79	0.4 %
Střední Amerika a Karibik	5.69	19.10	6.71	14.30	45.80	2.1 %
Společenství nezávislých států a ostatní evropské země	26.40	64.70	20.70	12.70	124.50	5.6 %
Východní a Jihovýchodní Asie	229.00	307.00	109.00	214.00	859.00	38.6 %
EU28	46.50	22.00	8.64	0.00	77.14	3.5 %
Střední Východ	11.40	29.00	12.10	0.23	52.73	2.4 %
Severní Afrika	1.36	12.60	6.89	0.00	20.85	0.9 %
Severní Amerika	27.00	7.63	5.77	0.00	40.40	1.8 %
Jižní Amerika	8.25	47.30	13.50	340.00	409.05	18.4 %
Jižní Asie	125.00	59.10	37.20	4.50	225.80	10.2 %
Subsaharská Afrika	48.90	41.90	17.10	252.00	359.90	16.2 %
Celosvětové emise	533.00	614.00	239.00	838.00	2 224.00	100.0 %

Graf 2 Emise rtuti dle oblastí v roce 2015 [3]



3 Obsah rtuti v palivech

3.1 Spalování uhlí

Uhlí je jedna z hlavních energetických surovin v ČR a je využíváno v průmyslové energetice, teplárenství i v domácích topeništích. Dle Ministerstva průmyslu a obchodu byl v roce 2020 podíl uhlí a uhelných paliv na hrubé výrobě elektřiny přibližně 40 % (32 686 GWh) a podíl na prodaném teple přibližně 52 % (49 064 TJ). Spotřeba uhlí v České republice v minulých letech klesala díky odklonu od fosilních paliv a přechodem k obnovitelným zdrojům energie. [4] [5] [6]

Tabulka 2 Celková spotřeba uhlí v ČR dle odvětví [4]

Celková spotřeba uhlí v ČR a výběr odvětví s nejvyšší spotřebou [t]						
Rok	2018		2019		2020	
Typ uhlí	černé	hnědé	černé	hnědé	černé	hnědé
Výroba základních kovů, hutní zpracování kovů; slévárenství	2 768 242	37 649	2 494 907	38 174	2 432 347	37 865
Výroba a rozvod elektřiny, plynu, tepla a klimatizovaného vzduchu	2 581 010	31 255 694	1 602 849	29 671 439	1 481 818	24 355 534
Výroba koksu a rafinovaných ropných produktů	817 049	-	802 022	1	725 898	-
Výroba ostatních nekovových minerálních výrobků	151 397	33 988	154 916	11 633	120 868	19 729
Výroba chemických látek a chemických přípravků	71 025	1 458 950	35 634	1 433 784	12 617	1 343 097
Výroba potravinářských výrobků	22 386	94 332	19 579	95 051	20 230	90 322
Celkem	6 417 149	36 846 416	5 114 094	34 979 104	4 797 184	28 707 511

3.2 Koncentrace Hg v uhlí

S vysokým využíváním uhlí je nutné řešit jeho obsah rtuti, protože se do spalovacího procesu dostává jako jeho příměs. Tento obsah je rozhodující při dalších přeměnách a tvorbě Hg^T , která se emituje do ovzduší. V případě uhlí je obsah rtuti určen geologickými podmínkami v místě těžby, a i jednotlivé vrstvy dolu se mohou velmi lišit. Rtuť patří mezi chalkofilní prvky, tedy prvky, které mají velkou tendenci k tvoření sulfidů. Rtuť je vázaná na anorganickou část paliva, především cinabarit (HgS), na pyrity a markazity (FeS_2). Díky těmto vlastnostem je velká souvislost mezi obsahem síry a obsahem rtuti v uhlí. [7]

Tabulka 3 Koncentrace Hg v uhlí dle státu [7]

Země	Typ uhlí	Koncentrace Hg [mg/kg]	
		Průměr	Rozsah
Argentina	černé	0.190	0.020–0.960
Austrálie	černé	0.075	0.010–0.310
Brazílie	černé	0.200	0.040–0.810
Čile	černé	0.210	0.020–2.200
Čína	černé	0.170	0.010–2.248
Indie	černé	0.106	0.020–0.860
	hnědé	0.071	0.053–0.093
Indonésie	hnědé	0.110	0.020–0.190
Japonsko	černé	0.045	0.010–0.210
Kazachstán	černé	0.080	0.030–0.140
Maďarsko	černé	0.354	0.091–1.200
	hnědé		0.075–0.440
Německo	černé	0.354	0.700–1.400
	hnědé	0.050	Max: 0.090
Polsko	černé	0.100	0.050–0.150
	hnědé	0.250	0.120–0.370
Rusko	černé	0.120	0.020–0.250
Slovensko	černé	0.080	0.030–0.130
	hnědé	0.057	0.032–0.140
USA	černé	0.210	0.010–3.300
	hnědé	0.150	0.030–1.000
Velká Británie	černé	0.216	0.012–0.600

Tabulka 4 Koncentrace Hg v hnědém uhlí v ČR [8]

Hnědé uhlí ČR				
Lom	Hg [mg/kg_{suš}] Průměr	Hg [mg/kg_{suš}] Min-max	Cl [%_{suš}]	Výstup z kotle Hg v µg/Nm³ Min-max
Důl Bílina	0.220	0.150-0.330	0.0074	18–39
Důl Nástup Tušimice	0.203	0.200-0.300	0.0088	24–57
Důl Jiří	0.482	0.300-0.600	0.0095	32–62
Důl Vršany	0.262	0.180-0.320	0.0061	29–52

Tabulka 5 Koncentrace Hg v černém uhlí v ČR [8]

Černé uhlí – mix ČR			
Označení vzorku	2014	2015	
	Hg [mg/kg_{suš}]	Hg [mg/kg_{suš}]	Cl [%_{suš}]
Vzorek č.1	0.094	0.245	0.22
Vzorek č.2	0.069	1.19	0.17
Vzorek č.3	0.088	0.112	0.19
Vzorek č.4	0.183	-	-
Průměr	0.109	0.516	0.19

3.3 Koncentrace Hg v biomase

V případě biomasy záleží hlavně na přírodním pozadí oblasti. Obsah rtuti ve dřevní biomase může ovlivňovat blízkost těžby uhlí, průmyslu vypouštějícího emise rtuti nebo vodního zdroje, který byl rtutí znečištěn. Běžné hodnoty u dřevní biomasy bývají mezi 0.4 až 7.3 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{suš}}$. Pokud strom vyrostl v blízkosti zdroje znečištění mohou hodnoty být až na úrovni, kterou lze naměřit u hnědého a černého uhlí, a to mezi 295 až 800 $\mu\text{g}/\text{kg}_{\text{suš}}$. [9]

3.4 Spalování TAP

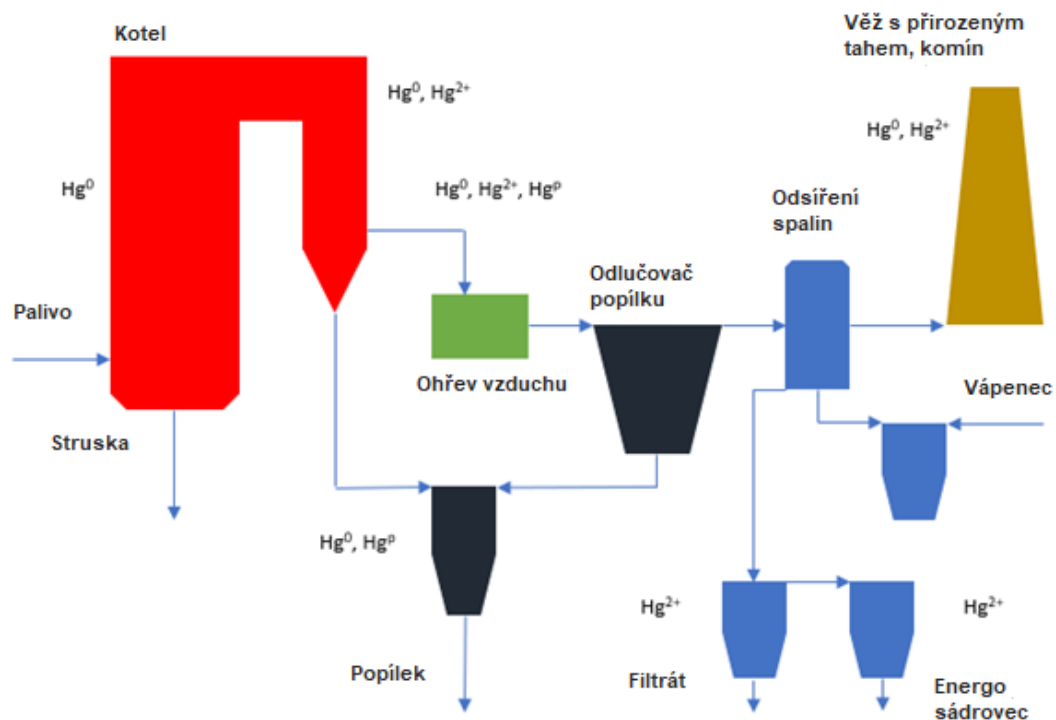
Tuhá alternativní paliva (TAP) jsou paliva vyrobená ze specifických odpadů. Zdrojem odpadu může být odpad komunální, průmyslový nebo odpad ze staveb a čistírenské kaly. V zahraničí se rozdělují do dvou skupin označovaných jako RDF (Refuse Derived Fuel) a SRF (Solid Recovered Fuel). Skupina RDF označuje paliva, která jsou vyrobena z komunálního odpadu, skupinou SRF se označují paliva připravená podle stanovených kritérií pro kvalitu výsledného produktu. SRF jsou vyráběna z průmyslových odpadů, které jsou oproti komunálnímu odpadu více homogenní a výsledné palivo se považuje za kvalitnější. Složení a parametry RDF a SRF jsou klasifikovány dle mezinárodní normy CEN-EN 15359. V tuto chvíli jsou TAP využívána při spoluspalování v kotlích v cementárnách, vápenkách nebo v uhelných kotlích. TAP jsou dodávána ve formě sypké směsi nebo ve formě lisovaných pelet. V české legislativě jsou TAP ukotvena normou ČSN EN 15359, kde jsou TAP rozdělena dle limitních hodnot tří klíčových vlastností: výhřevnost paliva, obsah chlóru a obsah rtuti. [10]

Tabulka 6 Klasifikace TAP dle ČSN EN 15359 [11]

Klasifikační charakteristika	Statistická míra	Jednotka	Třída				
			1	2	3	4	5
Výhřevnost	$\bar{\sigma}$ hodnota	MJ/kg	≥ 25	≥ 20	≥ 15	≥ 10	≥ 3
Cl	$\bar{\sigma}$ hodnota	% v sušině	≤ 0.2	≤ 0.6	≤ 1.0	≤ 1.5	≤ 3
Hg	medián	mg/MJ	≤ 0.02	≤ 0.03	≤ 0.08	≤ 0.15	≤ 0.50
	80 percentil	mg/MJ	≤ 0.04	≤ 0.06	≤ 0.16	≤ 0.30	≤ 1

4 Emise rtuti při spalování

Při spalování se rtuť vázaná v palivu uvolní v podobě atomární formy Hg^0 . Při průchodu spalin skrz teplosměnné plochy kotle dochází k částečné přeměně Hg^0 na oxidovanou formu Hg^{2+} . K této reakci dochází při teplotách 650–380 °C, je velmi silně ovlivněna obsahem chlóru ve spalinách a vzniká při ní chlorid rtuťnatý. Při dalším ochlazení spalin mezi teplotami 380–180 °C dochází k vázání a kondenzaci rtuti na pevné částice popílku. K tomu dochází v oblasti ohříváku vzduchu a forma rtuti označovaná jako Hg^P . Tato část rtuti je zachycena v odlučovači popílku, kde se zachytí i malé množství rtuti volné formy Hg^0 . Za odlučovačem popílku je obsažena ve spalinách pouze rtuť atomární a oxidovaná. Oxidovaná forma se díky své dobré rozpustnosti zachytí v mokřem odsíření spalin. Zkratkou Hg^T je označovaná celková plynná forma rtuti, která je předmětem emisního limitu a zahrnuje Hg^0 a Hg^{2+} . [12]

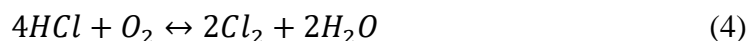
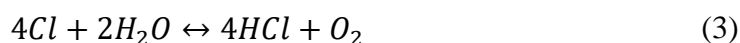


Obrázek 1 Schéma přeměny rtuti ve spalovacím procesu

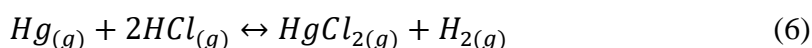
5 Složení spalin a jeho vliv na distribuci rtuti

5.1 Vliv chlóru

Chlór je jedna z nejdůležitějších látek, která ovlivňuje transformaci rtuti ve spalovacím procesu. Větší obsah chlóru v palivu většinou znamená i větší podíl vázané rtuti ve formě Hg^P . Při spalování je chlór uvolněn v atomární formě stejně jako rtuť, kdy se v pásmu vysokých teplot ve spalovací komoře přeměňuje na HCl. Při postupném ochlazování spalin se dále přeměňuje na Cl_2 . Proces přeměny chlóru je popsán následujícími rovnicemi. [13] [14]



Interakce mezi rtutí a chlórem je důležitá teplota spalin. V teplotním pásmu pod $500\text{ }^\circ\text{C}$ je dominantnější reakce Hg^0 s Cl_2 , nad touto teplotní hranicí reaguje volná rtuť přednostně s HCl. Převládajícím produktem reakcí chlóru a rtuti je $HgCl_2$. Reakce chlóru a rtuti popisují následující rovnice. [13] [15]



5.2 Vliv NO_x

Spalováním uhlí a jiných paliv vznikají oxidy dusíku ve formě NO a NO_2 a to mezi $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Experimentálně bylo změřeno, že vyšší koncentrace NO_2 vede k vyšší koncentraci oxidované formy rtuti Hg^{2+} ve spalinách za kotlem, to naznačuje reakci mezi Hg^0 a NO_2 . Naopak NO spíše potlačuje oxidaci volné Hg^0 , a to díky reakci s chlórem, a tudíž snižuje množství chlóru pro reakci s rtutí. Další reakcí NO, která potlačuje oxidaci rtuti, je reakce s OH. K této reakci dochází při zvýšeném obsahu vody ve spalinách. [13]

5.3 Vliv SO₂

Vliv této látky záleží na koncentraci HCl ve spalinách. Při nízkých koncentracích je velmi podobný jako u NO₂ a zvýšení její koncentrace podporuje oxidaci volné rtuti. Některé výzkumy však zjistily mírné potlačení oxidace při přítomnosti vyšších koncentrací HCl. Potlačení oxidace může být zvýšeno vodní párou, která má na tento mechanismus silný účinek. [13]

5.4 Vliv ostatních látek

U látek jako Fe₂O₃, CuO a Al₂O₃ byla zjištěna schopnost adsorbovat rtuť pomocí heterogenních reakcí. Díky jejich nízké ceně, jednoduchému odstranění a nízké toxicitě jsou dále zkoumány pro použití v technologiích odstraňování rtuti z energetického průmyslu ve formě pevných sorbentů na jejich bázi. Další látkou, která je obsažena ve spalinách je čpavek, který je díky běžnému použití technologií na snížení oxidů dusíku nezanedbatelnou součástí spalin. V tuto chvíli však nejsou popsány žádné interakce mezi rtutí a čpavkem ve spalinách. [13]

5.5 Obsah nespáleného uhlíku a velikost popílku

Intenzita adsorpce volné rtuti na povrch částic popílku má přímou souvislost s její velikostí, aktivním povrchem a obsahem nespáleného uhlíku. Čím větší tyto parametry jsou, tím silnější je reakce s volnou rtutí, která se na částicích popílku přeměňuje na vázanou formu Hg^P. Přítomnost popílku také napomáhá reakci rtuti s chlórem, při níž slouží jako katalyzátor. [13]

6 Legislativa ČR

V souvislosti se znečišťováním životního prostředí jsou nejdůležitější tři zákony:

Zákon o životním prostředí 17/1992 Sb. definuje základní pojmy jako je životní prostředí, ekosystém a další. Důležitým pojmem je znečišťování životního prostředí, které zákon popisuje jako vnášení takových fyzikálních, chemických nebo biologických činitelů do životního prostředí v důsledku lidské činnosti, které jsou svou podstatou nebo množstvím cizorodé pro dané prostředí. [16]

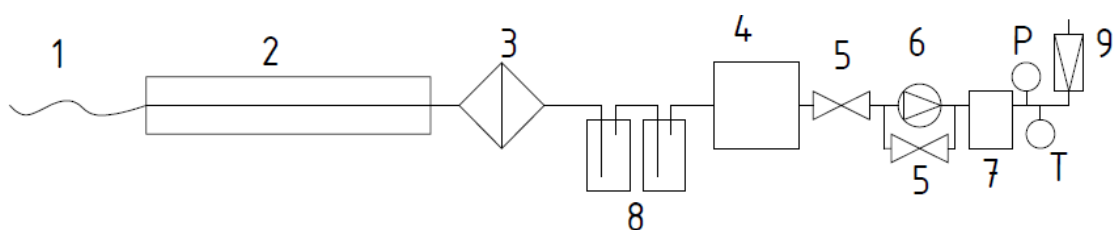
Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb. definuje důležité pojmy jako je emise, emisní limit a stacionární zdroj. Emise je dle zákona vnášení jedné nebo více znečišťujících látek do ovzduší. Emisní limit je nejvýše přípustné množství znečišťující látky nebo skupiny znečišťujících látek vnášené do ovzduší ze stacionárního zdroje. Emisní limit musí být dodržen na každém komínovém průduchu nebo výduchu do ovzduší a dělí se dále na obecné a specifické. Obecné i specifické emisní limity stanovuje vyhláška 415/2012 Sb. a její novela z roku 2016 452/2017 Sb. Obecné emisní limity jsou stanoveny pro tuhé znečišťující látky (TZL), oxidy síry (SO_2), oxidy dusíku (NO_2), oxid uhelnatý (CO), organické látky (TOC), amoniak a amonné soli, sulfan (H_2S), sirouhlík (CS_2), chlór a jeho plynné anorganické sloučeniny (HCl), fluór a jeho plynné anorganické sloučeniny (HF). Specifické emisní limity jsou stanoveny vyhláškou 415/2012 Sb. nebo v povolení provozu pro stacionární zdroj. Stacionární zdroj je ucelená technicky dále nedělitelná stacionární technická jednotka nebo činnost, které znečišťují nebo by mohly znečišťovat, nejde-li o stacionární technickou jednotku používanou pouze k výzkumu, vývoji nebo zkoušení nových výrobků a procesů. Obecný emisní limit pro rtuť je stanoven pouze pro spalování odpadu a jeho hodnota je 0.05 mg/Nm^3 . Pro ostatní zdroje nejsou limity stanoveny a emise se monitorují pouze jednou ročně. [17]

Zákon o posuzování vlivů na životní prostředí 100/2001 Sb. ukotvuje v české legislativě proces Vyhodnocení vlivů na životní prostředí (EIA – environmental impact assessment). Na základě tohoto procesu se vydává integrované povolení a povolení provozu stacionárního zdroje. Bez těchto povolení nemůže být žádný energetický zdroj uveden do provozu. [18]

7 Monitorování

Odběr vzorků pro stanovení celkové rtuti v emisích se provádí podle standardizovaných odběrových postupů dle normy ČSN EN 13211: Kvalita ovzduší. Tyto vzorky mohou mít obsah rtuti mezi 1 až 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Rtuť ve formě páry ve spalinách se absorbuje v promývačkách naplněných absorpčními roztoky. Prach z těchto spalin je zachycen na filtrech, které jsou před promývačkami. Rtuť však může zůstat v prachu na filtrech, a tak je za pomoci mikrovlnného rozkladu přeměněna do plynné formy. Získané roztoky jsou dále analyzovány pomocí dalších metod. Nejrozšířenějším způsobem jsou spektroskopické metody. [19]

Norma ČSN EN 13211 definuje všeobecné požadavky na vzorkovací zařízení, které musí mít sondu s hubicí a vyhřívaným potrubím s regulací teploty, pouzdro filtru, podložku filtru, filtr, sérii absorbérů, čerpadlo s měřidlem proteklého množství a regulací průtoku vzorku. Norma dále definuje požadavky na jednotlivé součásti měřící soustavy. Velký důraz je kladen na materiál, který je použit na výrobu jednotlivých částí vzorkovacího zařízení. Převažujícím materiálem u většiny částí je běžné laboratorní sklo, borosilikátové sklo, polytetrafluorethylen (PTFE) a titan. Filtry jsou vyráběny ze skelných nebo z křemenných vláken. V normě jsou popsány absorpční roztoky, kterými jsou vodný roztok manganistanu draselného a kyseliny sírové (2% roztok KMnO_4 v 10% roztoku H_2SO_4) a vodný roztok dichromanu draselného a kyseliny dusičné (4% roztok $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve 20% roztoku HNO_3). [20]



Obrázek 2 Vzorkovací trať pro izokinetický odběr vzorku [20]

Vzorkovací trať pro izokinetický odběr vzorku se skládá z následujících částí: 1) hubice sondy, 2) sonda, 3) filtr, 4) odlučovač vodní páry, 5) regulační ventil, 6) čerpadlo, 7) plynoměr, 8) absorbér, 9) průtokoměr, P) tlakoměr, T) teploměr [20]

7.1 Metody analýzy vzorku

- Atomová absorpční spektroskopie (AAS)
- Atomová emisní spektroskopie (AES)
- Atomová fluorescenční spektroskopie (AFS)

7.1.1 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

Atomová absorpční spektroskopie využívá principu zachycení světla atomy v plynném stavu. Každá látka zachycuje jinou vlnovou délku světla a díky této vlastnosti je možné rozlišit jednotlivé prvky ve vzorku. V analytické chemii je využívána k určení koncentrace určité látky ve zkoumaném roztoku. Zařízení pro tuto metodu zahrnují:

- zdroj záření – nejčastěji výbojka s dutou katodou
- atomizér – používán je plamen o vysoké teplotě vytvořený spalováním směsi vzduch/acetylén (2 300 °C) nebo oxid dusný/acetylén (3 100 °C), může se používat i elektrotermický atomizér, kdy se využívá vyhřívané grafitové trubice
- monochromátor – propouští jen velmi úzkou část světelného spektra, která je absorbovaná zkoumaným prvkem
- detektor – slouží k měření intenzity dopadajícího záření

Výsledkem této metody je spektrum z temných linek a mezer. [21] [22]

7.1.2 Atomová emisní spektroskopie (AES)

Na rozdíl od AAS využívá metoda atomové emisní spektroskopie jevu, kdy atomy při přechodu z excitovaného stavu vydávají záření o určité vlnové délce, které se dá zachytit, a jeho intenzita určuje koncentraci dané látky. Výsledkem této metody je barevné spektrum. Zařízení je velmi podobné jako u metody AAS. Hlavní změnou je nahrazení výbojky zdrojem indukčně vázaného plazmatu pro přechod atomů do excitovaného stavu. Teplota v tomto zařízení dosahuje až 6 800 °C. [23] [24]

7.1.3 Atomová fluorescenční spektroskopie (AFS)

Metoda atomové fluorescenční spektroskopie se dá vnímat jako kombinace AES a AAS. Proces převedení atomu do excitovaného stavu je jako u AAS proveden zdrojem záření, ale měří se záření, které atom vydává při přechodu do původního stavu jako při AES. [24]

7.2 Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro velká spalovací zařízení

Směrnice č.2010/75/EU, která vyšla v Úředním věstníku Evropské unie o průmyslových emisích přiděluje významnou roli tomuto dokumentu, který napomáhá k vyšší ochraně životního prostředí. Této vyšší úrovni by mělo být dosaženo tzv. nejlepšími dostupnými technikami (Best Available Techniques – BAT).

Nejlepší – nejpokročilejší v ohledu vývoje a provozu, nejúčinnější v ochraně životního prostředí.

Dostupné – tyto technologie je možno provozovat v průmyslovém měřítku, za ekonomicky a technicky přijatelných podmínek.

Techniky – popisují způsob navržení, provozu a ukončení provozu zařízení.

Informace ohledně BAT by měli být vyměňovány mezi zástupci států EU, průmyslu a neziskových organizací zabývajících se životním prostředím. Tomuto předávání a diskutování se říká Sevillský proces a měl by zajistit určení těch zcela nejlepších technologií pro průmysl a ochranu životního prostředí. [25]

Tabulka 7 Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí rtuti ze spalování černého a hnědého uhlí do ovzduší [25]

Celkový jmenovitý tepelný příkon spalovacího zařízení (MW _{th})	BAT-AEL (µg/Nm ³)			
	Roční průměr nebo průměr vzorků odebraných v průběhu jednoho roku			
	Nové zařízení		Stávající zařízení (1)	
	Černé uhlí	Hnědé uhlí	Černé uhlí	Hnědé uhlí
<300	<1-3	<1-5	<1-9	<1-10
≥300	<1-2	<1-4	<1-4	<1-7

(1) Dolní hranice rozsahu BAT-AEL lze dosáhnout pomocí specifických technik ke snížení emisí rtuti

Tabulka 8 Monitorování emisí dle spalovaného paliva a procesu dle BAT 4 [25]

Látka/Parametr	Palivo/Proces/ Druh spalovacího zařízení	Celkový jmenovitý příkon spalovacího zařízení	Norma	Minimální frekvence monitorování	Monitorování související s
Hg	Černé a/nebo hnědé uhlí včetně spoluspalování odpadu	<300 MW _{th}	EN 13211	Jednou za tři měsíce (10)(17)	BAT 23
		≥300 MW _{th}	Obecné normy EN a EN 14884	Kontinuálně (13)(18)	
	Tuhá biomasa a/nebo rašelina	Všechny velikosti	EN 13211	Jednou ročně (19)	BAT 27
	Spoluspalování odpadu s tuhou biomasou a/nebo rašelinou	Všechny velikosti	EN 13211	Jednou za tři měsíce (10)	BAT 70
	Zařízení IGCC	>100MW _{th}	EN 13211	Jednou ročně (20)	BAT 75

(10) Jestliže se prokáže, že úrovně 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, tuhou biomasou a/nebo rašelinou musí frekvence monitorování vycházet také z části 6 přílohy VI směrnice o průmyslových emisích. [25]

(13) Jestliže se prokáže, že úrovně 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. [25]

(17) V případě zařízení provozovaných <1 500 h/rok může být minimální frekvence monitorování nejméně jednou za rok. [25]

(18) Jako alternativu ke kontinuálním měřením lze provádět kontinuální odběr vzorků v kombinaci s častou analýzou časově integrovaných vzorků, např. pomocí standardizované monitorovací metody se sorbentovým lapačem. [25]

(19) Jestliže se prokáže, že úrovně emisí jsou dostatečně stabilní díky nízkému obsahu rtuti v palivu, mohou se pravidelná měření provádět pouze tehdy, když dojde ke změně vlastností paliva, která by mohla mít vliv na emise. [25]

(20) Minimální frekvence monitorování se netýká zařízení provozovaných <1 500 h/rok.
[25]

V posledním sloupci tabulky jsou uvedena číselná označení doporučení ze závěrů BAT. Doporučení obsahují techniky pro snížení emisí rtuti do ovzduší při použití jednotlivých paliv nebo procesů. [25]

8 Závěry BAT

Obecně platí, že do závěrů BAT nejsou zahrnuty všechny techniky a ani jejich výčet a doporučení není normativní. Pro ochranu prostředí mohou být použity i jiné techniky za předpokladu, že zajistí přinejmenším stejnou úroveň ochrany jako techniky v BAT. [25]

Množství emisí v souvislosti s BAT-AEL je vyjádřeno jako hmotnost látky na jednotku objemu spalin za standardních podmínek (suchý vzduch, teplota 273.15 K, tlak 101.3 kPa) a jsou uváděny v jednotkách mg/Nm³, µg/Nm³ nebo ng I-TEQ/Nm³. [25]

Pro účely této práce jsou nejdůležitější techniky pro zabránění emisím rtuti do ovzduší při spalování černého nebo hnědého uhlí. Tyto techniky jsou uvedeny v následující tabulce. [25]

Tabulka 9 Tabulka metod pro BAT 23 [25]

Technika	Popis	Použitelnost
Vedlejší přínosy z technik používaných především ke snížení emisí jiných znečišťujících látek		
a	Elektrostatický odlučovač (ESP)	Vyšší účinnosti odstraňování rtuti se dosahuje při teplotách spalin pod 130 °C. Tato technika se používá především pro regulaci množství prachu.
b	Látkový filtr	Tato technika se používá především pro regulaci množství prachu.
c	Suchý nebo polosuchý systém FGD	Tyto techniky se používají hlavně pro regulaci SOX, HCl a/nebo HF.
d	Mokrý odsíření spalin (mokrý FGD)	
e	Selektivní katalytická redukce	Použitelnost viz BAT 20
Specifické techniky ke snížení emisí rtuti		
f	Injektáž uhlíkového sorbentu (např. aktivního uhlí nebo halogenovaného aktivního uhlí) do spalin	Obecně se používá v kombinaci s ESP nebo látkovým filtrem. Použití této techniky může vyžadovat další kroky v čištění za účelem důkladnějšího oddělení uhlíkové frakce obsahující rtuť před opakovaným použitím popílku
g	Použití halogenovaných přísad v palivu nebo vstříkovaných do ohniště	Obecně použitelné v případě nízkého obsahu halogenů v palivu

h	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
i	Výběr paliva		Použitelné v rámci omezení vyplývajících z dostupnosti různých druhů paliva, která může být ovlivněna energetickou politikou daného členského státu

8.1 Techniky k zamezení emisí rtuti

8.1.1 Elektrostatický odlučovač (ESP)

V této době nejpoužívanější zařízení k záchytu pevných částic ze spalin v energetice. Využívá principu přitažlivých sil mezi elektricky nabitými částicemi prachu ve spalinách a opačně nabitě sběrné elektrody. Částice prachu získají svůj elektrický náboj ze záporných tyčových elektrod, které jsou umístěny na začátku odlučovače. Po získání náboje začínají na částice působit elektrostatické síly, které je přitahují ke kladně nabitým deskovým elektrodám. Deskové elektrody slouží k záchytu prachu, který je po nahromadění většího množství pneumaticky dopraven mimo odlučovač. V souvislosti se záchytem rtuti jde o zařízení, které není pro tuto roli primárně určeno. Zachycená rtuť je hlavně v podobě vázané formy Hg^P , která může být zachycena na částečkách popílku nebo za průchodu ESP reagovat s jinými částicemi na Hg^{2+} a být zachycena v této formě. [13] [26] [27]

8.1.2 Látkový filtr

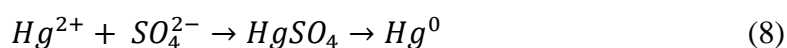
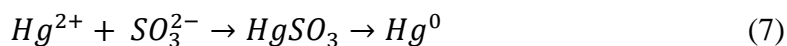
Látkové filtry představují nejlepší metodu pro menší spalovací jednotky za účelem oddělení částic popílku od proudu spalin. Materiálem pro tyto filtry jsou různé filtrační tkaniny, které se vybírají s ohledem na spalované palivo a teplotu spalin. Obvyklé pracovní teploty jsou mezi 80 a 300 °C. Po zanesení jsou filtry regenerovány pomocí proudu čistého vzduchu. Stejně jako ESP nejsou látkové filtry primárně určeny pro záchyt rtuti, ale vzhledem k jejich schopnosti zachytávat i velmi jemné částice a filtračnímu koláči, který se na nich tvoří, se mohou na jejím záchytu podílet. Další možností, jak zvýšit účinnost záchytu rtuti na látkových filtrech, je jejich pokrytí materiály, jako například TiO_2 nebo Al_2O_3 , které slouží jako katalyzátory. [13] [26] [27]

8.1.3 Suchý nebo polosuchý systém FGD

Suchá aditivní vápencová metoda spočívá v dávkování odsiřovacího sorbentu na bázi vápence přímo do spalovacího zařízení. Účinnost této metody závisí na teplotě, druhu sorbentu a jeho rozptýlení v objemu spalin. Při použití ve fluidních kotlích dosahuje až 95% účinnosti. Při použití u klasických kotlů se účinnost odsíření pohybuje od 40 do 60 %. Polosuchá metoda odsíření využívá vápenný hydrát ve formě suspenze. Tato odsiřovací suspenze je rozprášena do proudu spalin v absorbéru. Výsledný produkt reakce suspenze a spalin se teplem vysuší a je zachycen na látkových filtrech nebo na elektrostatickém odlučovači popílku. V absorbéru pro polosuchý systém FGD lze i velmi účinně zachytávat rtuť. [28] [29]

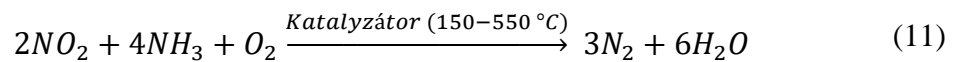
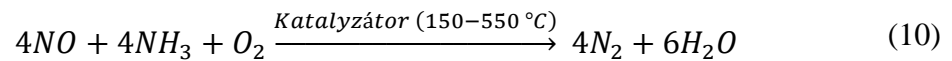
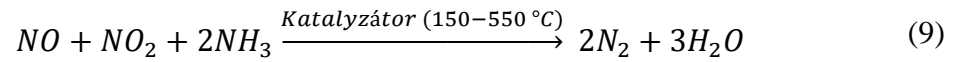
8.1.4 Mokrý odsíření spalin (mokrý FGD)

Tato metoda probíhá podobně jako polosuchá metoda odsíření. Při použití této metody jsou však prachové částice ve spalinách nežádoucí a je řazena až za látkové filtry a elektrostatické odlučovače popílku. Spaliny bez částic popílku jsou v absorbéru vyprány sádrovcovou suspenzí, která je rozstříkována tryskami. Vzniklý produkt je zachytáván v jímce na dně absorbéru, kde za pomoci dalších reakcí dochází ke vzniku síranu vápenatého (energósádrovce). Tato metoda odsíření dosahuje účinnosti okolo 95 %. V rámci opatření pro snížení emisí rtuti má mokrá metoda odsíření velkou účinnost zachycení rtuti ve formě Hg^{2+} a relativně nízkou účinnost záchytu rtuti ve formě Hg^0 . Tento jev je způsoben rozpustností sloučenin Hg^{2+} ve vodě. Pro zvýšení účinnosti záchytu Hg^0 může být použitý manganistan draselný ($KMnO_4$), který může účinnost zvýšit i o několik desítek procent. Při velkém zachycení rtuti v mokrém odsíření spalin kontaminuje rtuť žádaný vedlejší produkt, energósádrovec, který již dále nemůže být využitý. Dalším rizikem je reemise volné formy rtuti, která je způsobena reakcemi se zbytky odsiřovacího činidla nebo látkami, které vznikly při jejich rozpadu. [13] [27] [29]



8.1.5 Selektivní katalytická redukce

Metoda selektivní katalytické redukce je primárně určena ke snížení produkce emisí NO_x . Vodný roztok amoniaku je vstřikován do spalin ve vhodném teplotním okně (přibližně mezi 350–450 °C). Výsledná směs reaguje na katalyzátoru, kdy vzniká dusík a vodní pára. Katalyzátory jsou běžně vyráběny na bázi oxidu titaničitého nebo oxidu železa. [30]



Nejvíce používanými katalyzátory pro metodu SCR jsou V_2O_5 , WO_3 a TiO_2 . Při laboratorních testech byl již prokázán efekt metody SCR na oxidaci volné rtuti, a to pomocí chlóru, který se může zachytávat na katalyzátoru. Velký vliv, kromě materiálu katalyzátoru, má i jeho struktura. Katalyzátory se strukturou typu honeycomb mají typicky větší aktivní povrch, a tudíž na nich rtuť ze spalin lépe oxiduje. [27] [28]

9 Pevné sorbenty

Z výzkumů a praktických aplikací vyplývá, že dávkování pevných sorbentů do proudu spalin má nejlepší výsledky záchytu rtuti. Nejpoužívanější způsob je dávkování sorbentu v podobě jemného prášku (μm) do proudu spalin. Pevné sorbenty mohou rtuť zachytit ze spalin různými způsoby, jakými jsou například absorpce, adsorpce, vytvoření slitin (amalgám) nebo chemická reakce. Dominantní efekt záchytu rtuti určuje zejména použitý sorbent a dále koncentrace rtuti a teplota spalin. Účinnost sorbentu může být ovlivněna například i přítomností jiných látek, které s daným sorbentem reagují rychleji než rtuť, a tím zvyšují jeho dávkované množství. Příkladem tohoto chování je adsorpce kyselých plynů na částicích aktivního uhlí, např. SO_3 . Pro široké a úspěšné nasazení musí být sorbent vysoce aktivní při záchytu rtuti, selektivní a cenově výhodný pro průmyslové použití. Výhodou může být možnost sorbent zcela nebo alespoň částečně regenerovat pro opakované použití. Výsledný produkt interakce sorbentu a rtuti by měl být stabilní a zdravotně nezávadný. [31]



9.1.1 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je jedním ze sorbentů, který se osvědčil při redukci emisí rtuti ze spalin v laboratorních i průmyslových aplikacích. Tento sorbent je určen k záchytu volné atomární rtuti Hg^0 i oxidované formy Hg^{2+} . Většina současných uhelných kotlů umožňuje dávkování aktivního uhlí do proudu spalin pouze s malými úpravami. Účinnost záchytu ovlivňuje teplota spalin, koncentrace rtuti a velikost částic aktivního uhlí. Aktivní uhlí má velký aktivní povrch, který dosahuje až $1\,000\text{ m}^2/\text{g}$. Pro záchyt rtuti se více hodí sorbenty s menšími rozměry částic. Při použití aktivního uhlí se musí brát v úvahu jeho vysoká cena. Laboratorní testy ukázaly, že poměr C/Hg může dosahovat $2\,000:1$ až $15\,000:1$ a při těchto poměrech se pohybuje účinnost záchytu mezi 25% a 95% . Další velkou nevýhodou je, že se nedá regenerovat pro další použití, což jeho nasazení dále prodražuje. Pro snížení dávkovaného množství bylo aktivní uhlí modifikováno jinými látkami, např. sírou, vápníkem, chlórem a brómem. Modifikace brómem ukázala slibné výsledky při snížení potřebného dávkovaného množství sorbentu, ale přinesla problém v podobě kontaminace popílku, který již nemůže být dále využíván ve stavebnictví. Další problém mohou představovat jemné částice aktivního uhlí, které mohou za určitých podmínek tvořit výbušnou směs při dávkování, ale i při skladování. [13]

9.1.2 Biochar

Biochar je forma uhlíkového materiálu získaného pyrolýzou biomasy. Pyrolýza je termochemická přeměna v prostředí s omezeným přístupem kyslíku. Biochar je alternativou k poměrně drahým sorbentům na bázi aktivního uhlí. Pro zvýšení účinnosti zachytu rtuti je biochar modifikován pomocí bromidů a jiných halogenidů. [13] [32]

9.1.3 Zeolity

Zeolity jsou rozsáhlá skupina minerálů, které obsahují ve své struktuře ionty sodíku, vápníku a jiných kovů. Velká porozita zeolitu mu dává dobré vlastnosti jako katalyzátoru a sorbentu. Je známo přes 40 přírodních zeolitů a další stovky jich bylo vytvořeno umělou cestou. Díky této možnosti je možné vytvářet zeolity o různých vlastnostech s použitím různých látek. Výhodou použití zeolitu pro zachyt rtuti je jeho lepší dostupnost a nižší cena v porovnání s aktivním uhlím. [32] [33]

9.1.4 Ušlechtilé kovy

Ušlechtilé kovy byly použity pro zachyt rtuti při nízkých teplotách do 135 °C ve formě drátků nebo tenkých vrstev nanesených na nosný materiál. Výsledkem reakce je amalgám, tedy slitina rtuti. Příkladem je zlato, které se dá dobře regenerovat, ale kvůli své vysoké ceně je jako ostatní ušlechtilé kovy určeno pro laboratorní využití v analytických přístrojích. [31]

9.1.5 Ostatní kovy

Ostatní kovy jako měď, zinek a kadmium jsou schopny zachytit rtuť ve formě amalgámu. Jejich schopnost zachytávat rtuť za přítomnosti kyslíku rychle degraduje z důvodů pokrytí povrchu kovu jeho oxidem a znemožnění kontaktu rtuti s čistým kovem. Díky této reakci s kyslíkem nejsou využitelným sorbentem pro nasazení do spalin, které obsahují velké množství kyslíku. [31]

9.1.6 Vápenné sorbenty

Vápenné sorbenty jsou převážně používány při zachytu oxidované rtuti Hg^{2+} v podobě $HgCl_2$ v zařízeních pro energetické využití odpadu (ZEVO). Účinnost zachytu atomární rtuti Hg^0 je velmi nízká a pohybuje se do 10 %. Zachytu rtuti je dosaženo principem fyzikální sorpce. Mezi látky, které jsou označovány jako vápenné sorbenty patří vápenec $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$ a jejich modifikace (přidání aktivního uhlí). [13] [34] [35]

9.2 Místa pro dávkování pevných sorbentů

Výběr dávkovacího místa vysoce ovlivňuje účinnost záchytu rtuti. Důležitými podmínkami jsou teplota spalin v místě dávkování, parametry spalin (nedopal, SO₂, SO₃), chemický a mechanický vliv sorbentu na zařízení (reakce s jinými látkami, zanášení a abraze) a vliv na produkty čištění spalin (znečištění vedlejších energetických produktů – VEP). [34]

9.2.1 Palivo

Sorbent je přimícháván do paliva před zásobníky uhlí z důvodu dobrého promísení s palivem. Tato varianta není vhodná kvůli vysokým parametrům spalin ve spalovacím procesu (1 100–1 200 °C). S rostoucí teplotou spalin se snižuje záchyt rtuti pomocí sorbentů. Díky vysokým teplotám může dojít i k tavení částic sorbentu (klesne pórovitost částic), které se pak nemohou účastnit reakce s rtutí. [34]

9.2.2 Před ohřívák vzduchu

Při využití tohoto dávkovacího místa je nejvíce navýšen čas setrvání sorbentu před jeho zachycením v následném odlučovači popílku. Teplota spalin zde dosahuje 300–340 °C, která není z hlediska aplikace sorbentů na záchyt rtuti ideální. Ve spalinách je obsažen malý podíl Hg²⁺. Rizikem dávkovacího místa je jednak možné mechanické opotřebení ohříváku vzduchu, který pak bude mít menší životnost, ale také i možné zahoření dávkovaného sorbentu. [34]

9.2.3 Před zařízení pro odloučení popílku

Místo pro dávkování je voleno s ohledem na promísení spalin a maximální čas reakce sorbentu s Hg. Na tomto dávkovacím místě jsou stále optimální podmínky z hlediska teploty (150–170 °C). Možným problémem u tohoto dávkovacího místa je zvýšení objemu produktu po čištění spalin, který bude obsahovat velké množství sorbentu, a i zvýšení obsahu rtuti a dalších kovů na popílku. [34]

9.2.4 Před odsíření spalin

Z hlediska teploty a volby místa (promíchání sorbentu a spalin) je toto místo stejně vhodné jako před odlučovači popílku. Sorbent však může výrazně narušit technologii odsíření zanesením absorbéru a změnou složení vznikajícího sádrovce. V případě aktivního uhlí dále vytvořením nerozpustné látky na hladině absorbéru a snížení účinnosti odsíření. [34]

9.2.5 Za odsířením spalin

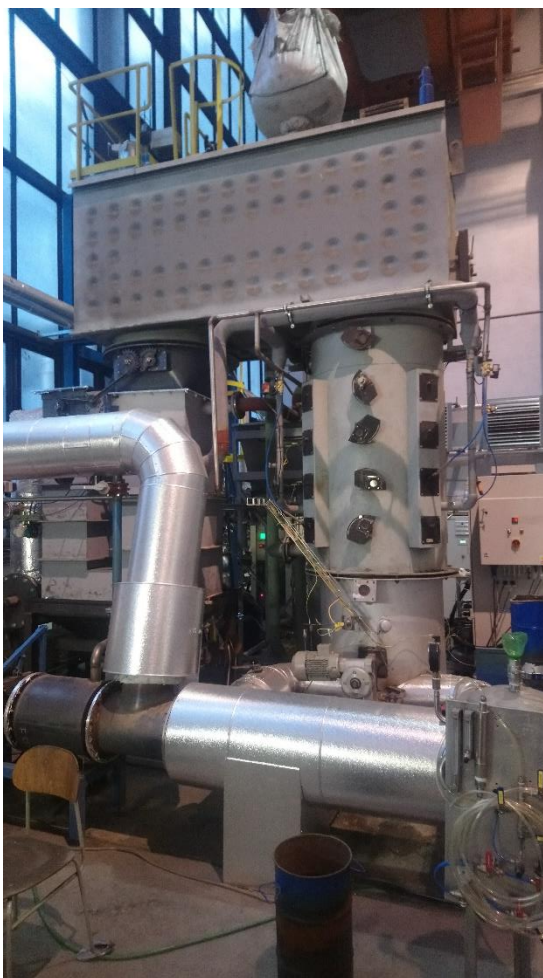
Toto místo již není vhodné pro dávkování sorbentu. Zvyšování koncentrace TZL by vedlo k nesplnění emisního limitu a nutnosti instalovat další technologie k zachycení sorbentu. [34]

10 Spalování ve fluidní vrstvě

Technologie spalování ve fluidní vrstvě je dnes velmi využívána a někdy je také nazývána jako spalování ve vznosu. Směs paliva a inertního materiálu je uvedena do stavu fluidace proudem vzduchu, kdy se částice dostanou do vznosu a začnou se chovat podobně jako kapalina. Samotná fluidní vrstva je tvořena inertním materiálem a palivem. Při spalování uhlí může být inertním materiálem samotný popel, ale například při spalování biomasy musí být přidán inertní materiál ve formě keramzitu nebo křemičitého písku. Pro správnou funkci fluidní vrstvy je důležité mít nastavenou rychlost vzduchu pro určitý rozměr částic vrstvy, aby vrstva začala fluidovat. Výhodou této technologie je možnost odsířování přímo při spalování za pomoci dávkování vápence přímo do vrstvy, relativně nízké teploty, které redukuje vznik NO_x a možnost spalovat i méně výhřevná paliva jako je odpad. Můžeme rozlišovat dva základní typy kotlů: kotle s bublinkovou fluidní vrstvou a kotle s cirkulující fluidní vrstvou. [36]

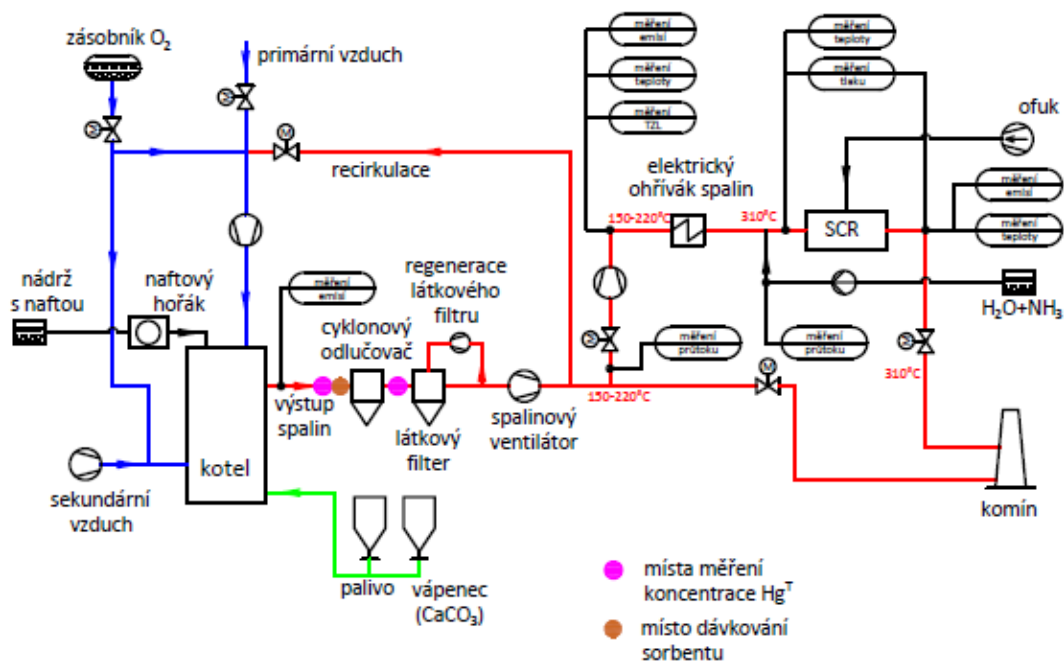
10.1 Experimentální kotel Golem

V laboratořích Ústavu energetiky ČVUT v Praze je umístěn experimentální fluidní kotel Golem. Tento kotel slouží k výzkumu a provedení nejrůznějších experimentů, v nichž je potřeba ověřit jevy v reálném měřítku. Jednotka má tepelný výkon 500 kW a jde o fluidní kotel s bublinkovou fluidní vrstvou. Zařízení je zkonstruováno tak, aby šlo provozovat v různých provozních režimech jako je vzduchové spalování a režim oxy-fuel spalování, který se využívá v technologiích zachytávajících uhlík (tzv. CCS technologie). Celé zařízení je zhotoveno dle návrhu a konstrukce ČVUT v Praze a je vybaveno adekvátním měřením provozních parametrů, online měřením spotřeby paliva, kontinuálním systémem analýzy spalin a kontinuálním měřením koncentrace rtuti. [37] [38]



Obrázek 3 Experimentální fluidní kotel Golem

Fluidační médium je vzduch nebo směs recirkulovaných spalin s kyslíkem. Médium je hnáno primárním ventilátorem do windboxu kotle. Tento ventilátor je ovládán frekvenčním měničem, kterým se dá nastavovat požadovaný průtok média. Do sání primárního ventilátoru je přivedena větev sání vzduchu a větev s přívodem recirkulovaných spalin. Obě tyto větve jsou opatřeny regulační armaturou a měřením objemového průtoku. Spaliny vycházející z kotle jsou nasáty spalinovým ventilátorem, který je také možno řídit. K separaci pevných částic ze spalin dochází v cyklonovém odlučovači a následně v látkovém filtru. Palivo je do kotle dávkováno pomocí šnekového dopravníku. Šnekový dopravník dostává palivo z násypky, která je opatřena vážením, na hladinu fluidní vrstvy. Ložový popel se dostává z fluidní vrstvy pomocí šnekového dopravníku. U úletového popílku je situace složitější. Část úletového popílku se zachytí v obratu výměníku druhého tahu. Tento popílek je odváděn dalším šnekovým dopravníkem do výsypné nádoby. Úletový popílek zachycený v cyklonovém odlučovači a látkovém filtru je zachycen v jejich výsypkách. [37] [38]



Obrázek 4 Funkční schéma kotle Golem

10.2 Dávkovací zařízení – Rozptylovač prachu SAG 410

Pro dávkování sorbentu do proudu spalin fluidního kotle Golem v laboratořích na Julisce je používán rozptylovač prachu SAG 410 od firmy TOPAS. [39]

10.2.1 Podávací a rozptylovací jednotka

Prášek je přiváděn pomocí speciálního pásu s přesně definovanými segmenty, které zajišťují opakovatelnost dávkování sorbentu. Zařízení dokáže pracovat i s velmi malými množstvími dávkované látky. Výstupní koncentraci pevných částí v aerosolu lze upravit nastavením rychlosti podávacího pásu. Pro rozptýlení se dávkovaný sorbent odsává z podávacího pásu pomocí injektoru a je následně přiveden do nosného plynu. [39]



Obrázek 5 Podávací a rozprašovací jednotka SAG 410 [39]

10.2.2 Řídící jednotka

Řídící jednotka zařízení je oddělena od podávací a rozptylovací jednotky z důvodu ochrany před znečištěním dávkovaným prachem. Řídící jednotka je spojena s dávkovací a rozptylovací jednotkou pomocí ovládacího kabelu a hadice se stlačeným vzduchem. Na řídicí jednotce najdeme ovládací prvky pro kontrolu dávkování, přívod stlačeného vzduchu a přípravu směsi. [39]

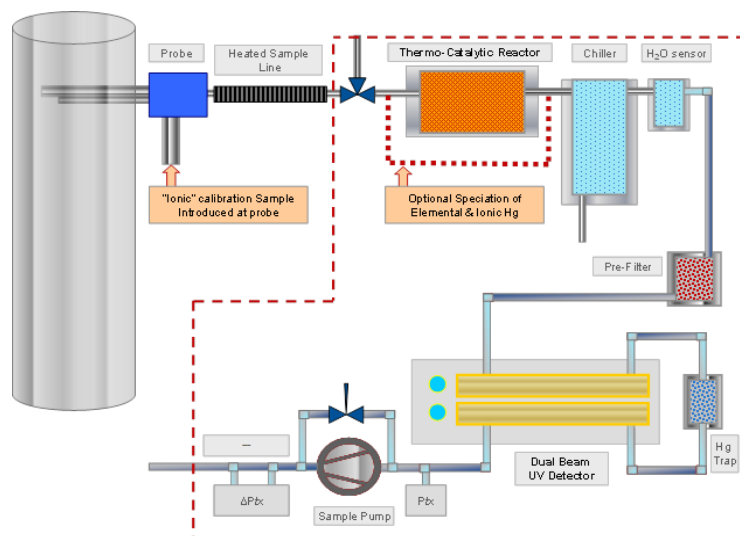


Obrázek 6 Rozptylovač prachu SAG 410 [39]

10.3 Analyzátor Hg^T Durag HM-1400 TRX

Pro stanovení emisí Hg^T je na kotli instalováno kontinuální měření od společnosti Durag. Spaliny jsou přivedeny do zařízení vyhřívanou vzorkovací trubicí. Následně jsou ze spalin odstraněny pevné částice pomocí filtru. Pro analýzu a vyhodnocení celkových emisí Hg^T je nutné zachytit a změřit volnou formu Hg⁰ a rtuť ve formě sloučenin Hg²⁺. Jelikož je detektor schopen zachytit pouze Hg⁰, je nutné přeměnit a uvolnit vázanou rtuť

pomocí tepelného reaktoru. Analyzátor vyhodnocuje obsah rtuti ve spalinách pomocí metody atomové absorpční spektrometrie s využitím ultrafialového záření. [40]



Obrázek 7 Schéma analyzátoru Durag HM-1400 TRX [40]

11 Experimentální měření na kotli Golem

11.1 Palivo

Pro experimentální testy byla použita směs hnědého uhlí a TAP. Hnědé uhlí pocházelo z dolů Vršany a Sokolov. Jako příměs do paliva se použilo TAP v zastoupení okolo 10 % objemu, dodaný společností Veolia Energie ČR. Uvedené TAP se bude spalovat v multipalivovém kotli v Přerově. Podobnou směs můžeme předpokládat při spoluspalování TAP ve větších energetických zdrojích. V následujících tabulkách jsou uvedeny vybrané parametry použitých paliv.

Tabulka 10 Parametry hnědého uhlí

Parametr	Jednotka	Vršany	Sokolov
Výhřevnost	MJ/kg	11.4	13.4
Voda	hm. %	28.2	35.7
Popel v bezv.vz.	hm. %	39	22.3
Síra v bezv.vz.	hm. %	1.1	1.1

Tabulka 11 Parametry TAP

Parametr	Jednotka	Mezní hodnota
Výhřevnost	MJ/kg	10.2
Popel	%	6.6
Vlhkost	%	39.43
Síra	%	0.1

Tabulka 12 Příklad složení paliv pro experimentální testy

Datum měření	29. 11.	29. 11.	30. 11.	30. 11.	30. 11.
Palivo	Sokolov + TAP	Sokolov + TAP	Sokolov + TAP	Sokolov + TAP	Sokolov + TAP
Číslo vaku	1	2	3	4	5
C ^r [%]	38.2	38.4	40.5	39.5	40.9
H ^r [%]	3.0	3.0	3.2	3.2	3.2
N ^r [%]	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
S ^r [%]	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
Cl ^r [%]	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
O ^r [%]	9.8	9.7	9.8	10.0	9.8
W _t ^r [%]	37.8	38.5	35.9	36.7	35.8
A ^r [%]	10.1	9.3	9.5	9.6	9.1
Hg ^r [mg/kg]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3

11.2 Provozní parametry kotle

Během roku 2022 proběhlo na experimentálním fluidním kotli v laboratořích na Julisce několik experimentálních kampaní, které sledovaly kromě emisí rtuti také jiné parametry provozu kotle a emise ostatních látek. Volenými parametry jsou teploty v kotli, teplota spalin v komíně, měřená koncentrace kyslíku ve spalinách a hmotnostní průtok paliva. V následující tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty jednotlivých parametrů.

Tabulka 13 Průměrné hodnoty sledovaných veličin provozu kotle

		Datum měření						
		19. 7.	20. 7.	26. 7.	27. 7.	29. 11.	30. 11.	19. 12.
Teplota lože	°C	752.4	907.1	905.3	875.1	786.7	790.4	897
Teplota fluidní vrstvy	°C	845.2	848.3	819.4	788.7	861.5	901	900.2
Teplota spalin za kotlem	°C	146.6	146.1	143.8	142.1	175.6	162.4	149.5
Teplota spalin v komíně	°C	116.8	114.2	110	105.5	119.2	118.9	94.5
Kyslík ve spalinách	%	9	8.8	9.1	10.4	6.6	7.8	7.7
Hg ^T za kotlem	µg/m ³	34.6	39.5	26.9	48.2	5.2	5.5	7.5
Hg ^T za cyklonem	µg/m ³	26.9	26.9	24.2	31.8	4.9	4.6	5.4

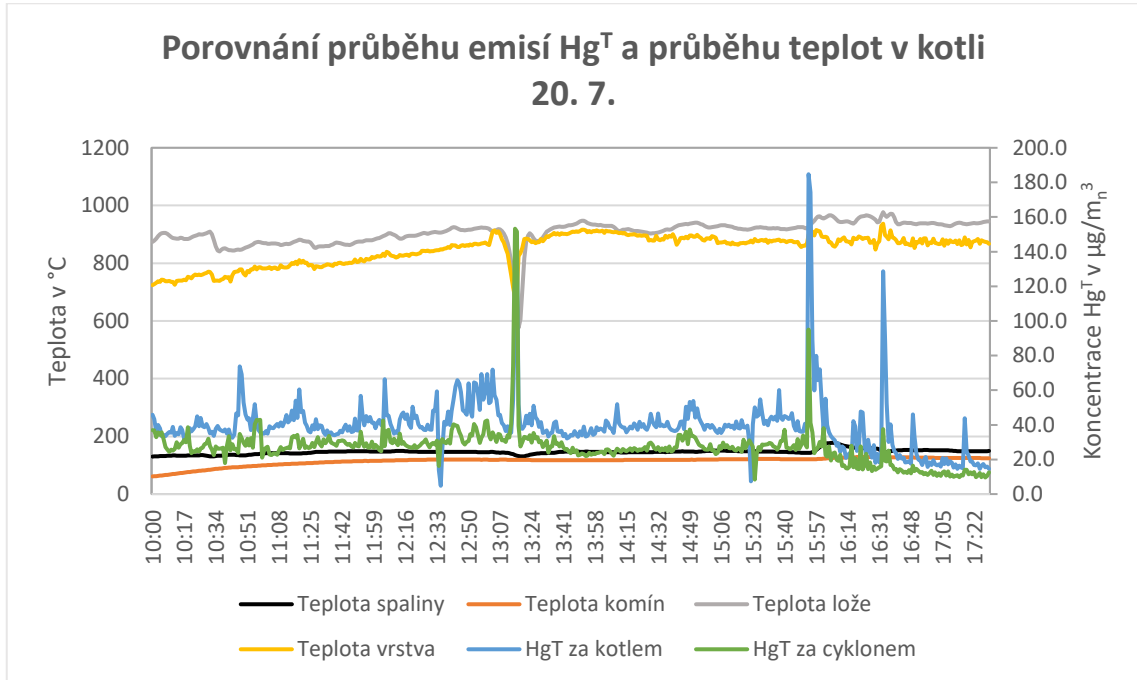
Pro zjištění vztahu jednotlivých parametrů a emisí rtuti byly sestaveny grafy průběhu veličin. Pro ukázkou průběhů byly vybrány grafy z měření 20. 7. 2022 a 30. 11. 2022, protože šlo o nejdelší měření a zároveň tato měření mají velmi odlišné hodnoty emisí rtuti. Dále jsou uvedeny vybrané parametry, ale na distribuci Hg má vždy vliv kombinace několika parametrů

11.2.1 Vliv teploty

Při obou vybraných měřeních dosahovala průměrná teplota fluidní vrstvy srovnatelných teplot okolo 850 °C. Teplota spalin za kotlem byla v případě obou měření v optimálním teplotním oknu, kdy dochází jednak k oxidaci Hg, ale i k záchytu rtuti na popílek ze spalování. Teplota okolo 150 °C, které bylo dosaženo při všech měřeních, je vhodným teplotním oknem pro dávkování sorbentů. Při teplotách dosahovaných ve fluidní vrstvě

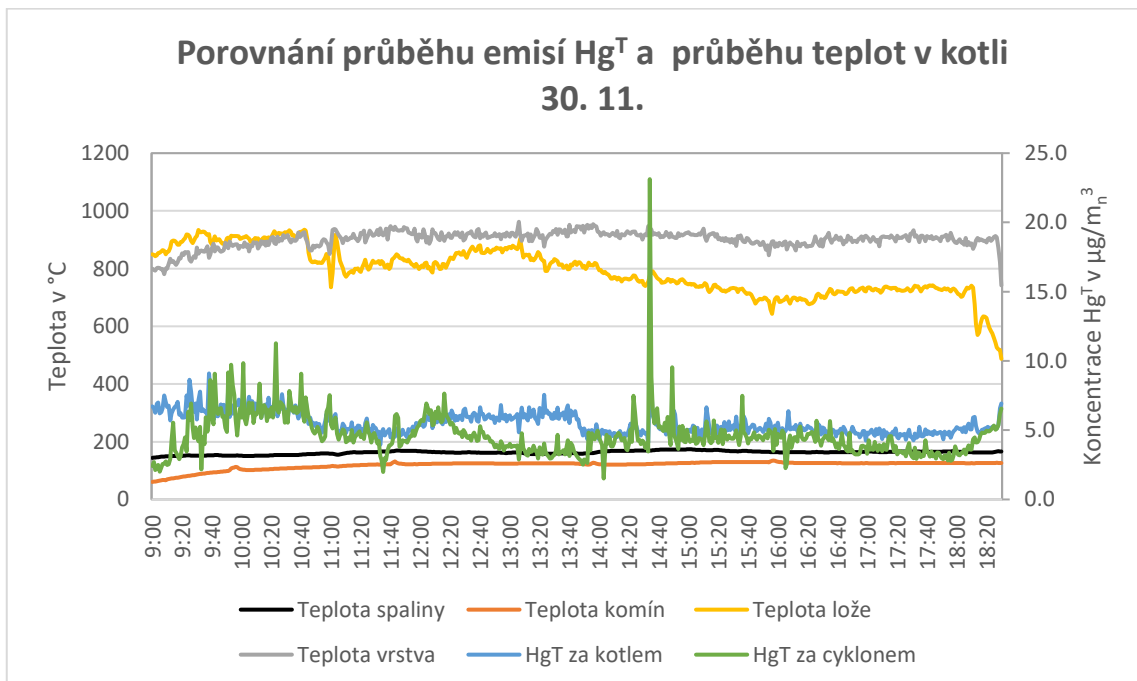
by měly být ve spalinách formy atomární Hg^0 i Hg^{2+} a zároveň by měla být uvolněna všechna rtuť obsažená v palivu.

Graf 3 Průběh emisí rtuti a sledovaných teplot 20. 7.



Z průběhu měřených koncentrací rtuti a teploty nelze vyvozovat další spojitosti. V oblastech ustáleného provozu bez rušivých jevů není vidět společný trend pro sledované veličiny.

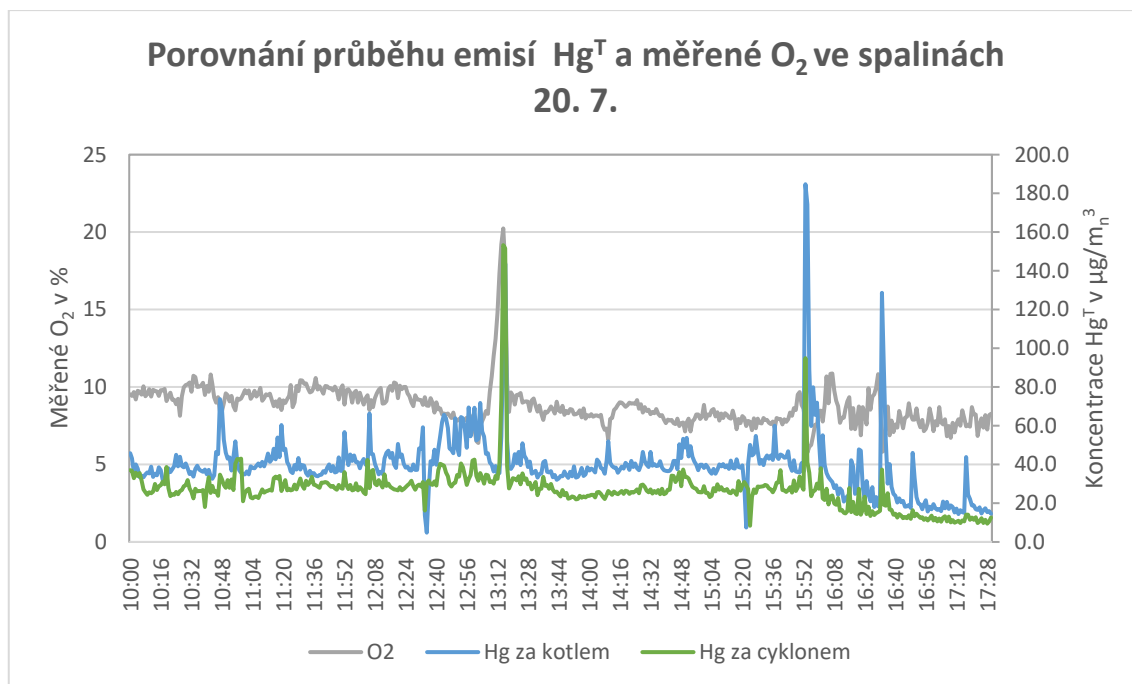
Graf 4 Průběh emisí rtuti a sledovaných teplot 30. 11.



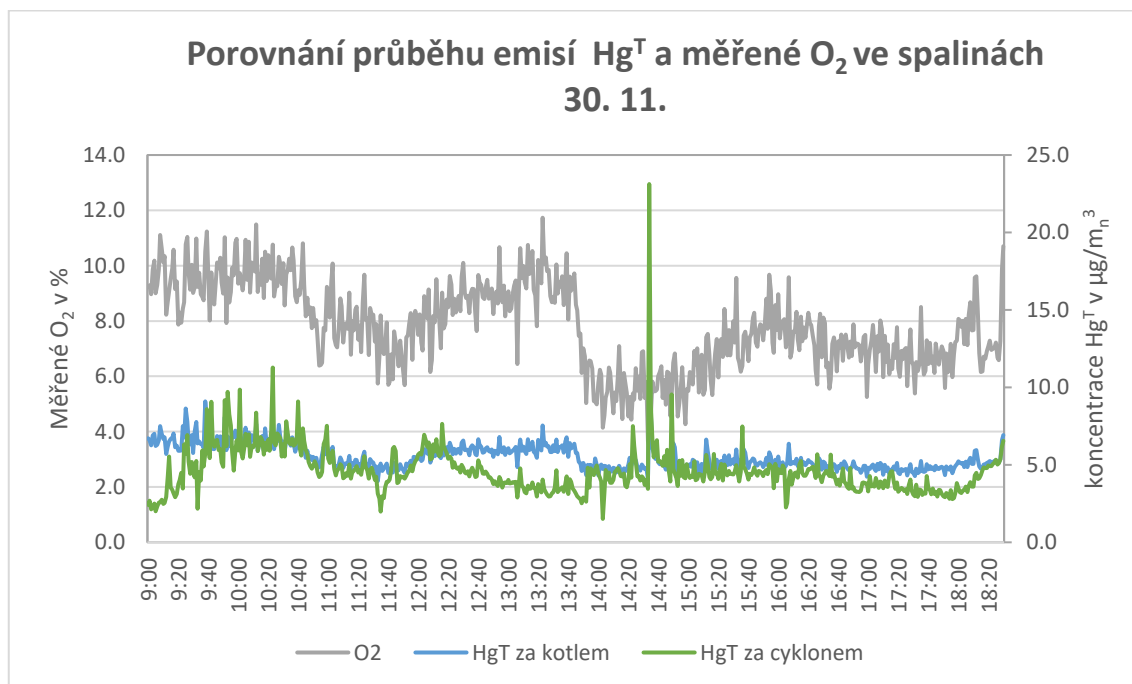
11.2.2 Vliv obsahu kyslíku ve spalinách

Obsah kyslíku ve spalinách může sloužit jako ukazatel kvality spalování a také jeho stability. V následujícím grafu měření z 20. 7. si tohoto chování můžeme všimnout. U grafu měření z 30. 11. si můžeme všimnout větší změny měřené koncentrace kyslíku v čase 13:40, kdy došlo k úpravě otevření klapky recirkulace spalin.

Graf 5 Průběh emisí rtuti a měřeného O₂ 20. 7.



Graf 6 Průběh emisí rtuti a měřeného O₂ 30. 11.



11.3 Emise rtuti a jejich záchyt

Zlepšení záchytu rtuti bylo podpořeno dávkováním sorbentů do proudu spalin. Během roku 2022 bylo provedeno několik experimentálních testů zahrnujících dávkování několika typů pevných sorbentů. Každý sorbent byl dávkován stejným zařízením – rozptylovačem prachu SAG 410 a dávkování probíhalo na stejném místě spalinovodu. Rozdílné dávkované množství je dáno odlišnými vlastnostmi testovaných látek. Testované látky byly ve formě prášku o různé velikosti částic. Dávkování sorbentů probíhalo, pokud to bylo možné, v ustálených provozních stavech kotle. Nestacionární stavy kotle byly zaviněny různými vlivy, například přítomností velkých částí plastu, které byly příměsí ve spalovaném uhlí díky podílu TAP. Následující grafy ukazují průběh emisí rtuti za kotlem a za mechanickým odlučovačem pevných částic, cyklonem. V cyklonu by měly být odloučeny částice sorbentu se zachycenou rtutí na jejich povrchu společně s popílkem ze spalování. Na grafech je vyznačen i průběh dávkování sorbentu. Při jednotlivých testech byla upravována rychlost dávkování sorbentu a v tabulkách je uvedena průměrná hodnota.

11.4 Použité sorbenty

Pro experimentální testy byly použity následující sorbenty.

11.4.1 B-PAC+

Produkt B-PAC+ je průmyslově dostupný sorbent na bázi aktivního uhlí modifikovaného bromidy pro zachycení rtuti ze spalin od firmy Albemarle. Tento sorbent je vhodný pro zachycení volné rtuti i její oxidované formy. Výrobce uvádí, že při použití výrobku B-PAC+ může dojít k redukci emisí rtuti až o 95 %. [41]

11.4.2 Sorbacal

Sorbacal je sorbentem od firmy Lhoist, jde o směs hydroxidu vápenatého a aktivního uhlí. Vlastnosti sorbentu lze měnit poměrem jeho složek a je díky tomu určen pro širší spektrum škodlivin. Přípravek je určen k přímému dávkování do proudu spalin. Díky vápenaté složce se snižuje riziko výbuchu aktivního uhlí. [42]

11.4.3 Aluminosilikát

Pro tento test byly použity sorbenty na bázi vermikulitu od společnosti Absory, který patří do skupiny látek aluminosilikáty. Sorbent byl modifikován bromidy pro zvýšení účinnosti zachycení rtuti ze spalin. Modifikace se pohybuje od 1 do 6 % hmotnosti. Jelikož jde o experimentální látky, jsou sorbenty označeny čísly 1 až 6. Toto označení nekorresponduje s obsahem bromidů, který není znám.

11.4.4 Dioxorb

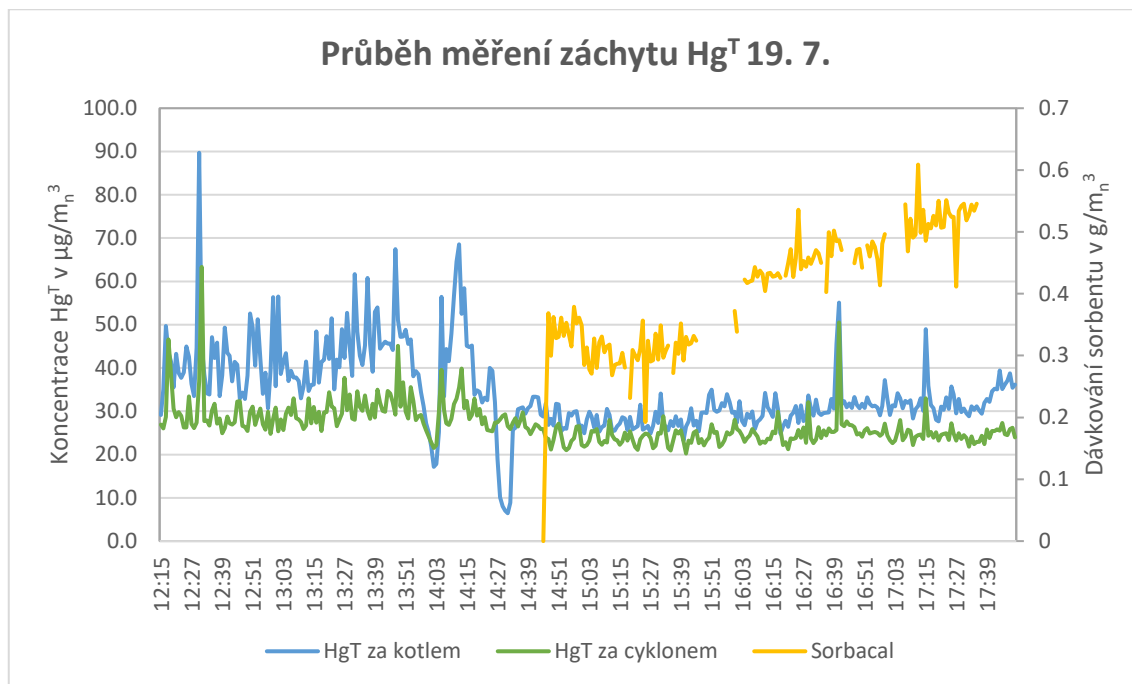
Je dalším sorbentem od firmy Lhoist, bohužel jeho přesné složení nebo vlastnosti nebyly k dispozici kvůli obchodnímu tajemství. Z rejstříku ochranných známek lze dohledat informace, že přípravek Dioxorb je sorbent na bázi hydroxidů vápenatých, aktivního uhlí a jílu. [43]

11.5 Průběh měření

Měření záchytu rtuti na experimentálním fluidním kotli Golem probíhala v různých dnech během roku 2022. Pro měření byla použita stejná měřicí i dávkovací zařízení a byla dodržována stejná základní pravidla. Dávkování sorbentu započalo po ustálení provozního stavu kotle. Dávkování každého sorbentu trvalo přibližně 3 hodiny a bylo rozděleno na přibližně hodinové úseky. Počáteční rychlost dávkování byla nastavena dle

vlastností sorbentu a mezi jednotlivými úseky měření byla zvyšována. V následujících grafech a tabulkách je shrnut průběh měření, společně s komentáři.

Graf 7 Průběh měření záchytu rtuti 19. 7.

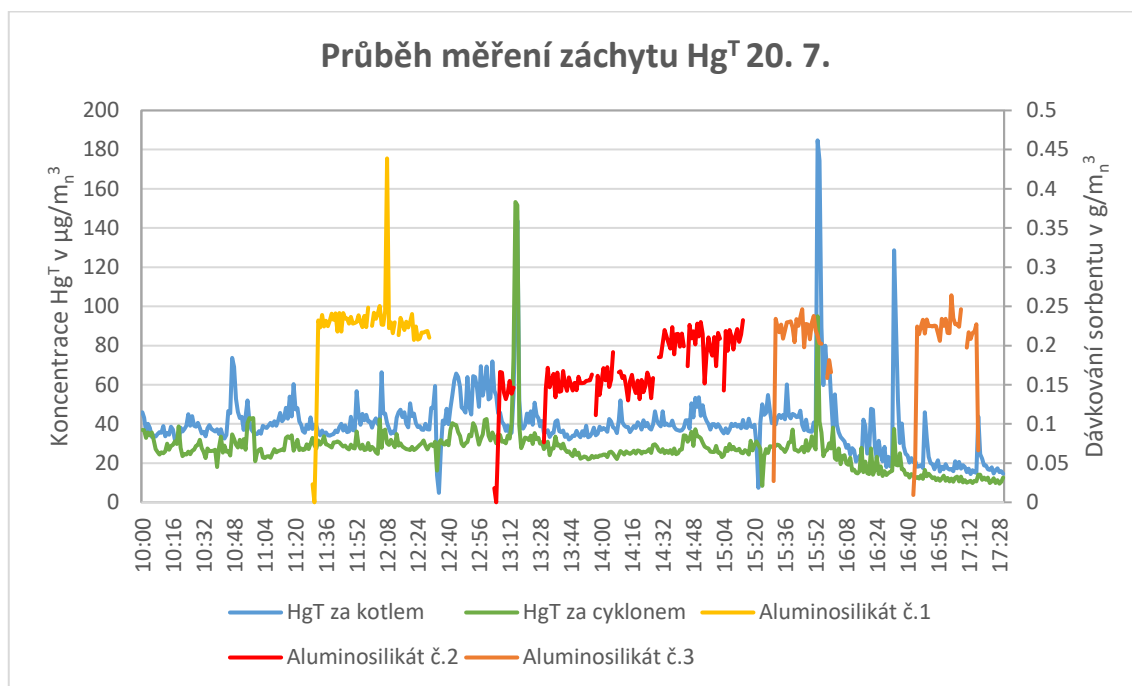


Tabulka 14 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 19. 7.

Název	Průměrné dávkování (mg/m ³)	Průměrný záchyt při dávkování (%)	Průměrný záchyt před dávkováním (%)
Sorbacal	0.403	13.568	14.621

Při testu 19. 7. 2022 byl použit průmyslový sorbent Sorbacal s 35 % AC. Při tomto testu nebyl zjevný jeho pozitivní vliv na záchyt rtuti ze spalin, protože průměrný záchyt po počátku dávkování se snížil oproti stavu před.

Graf 8 Průběh měření záchytu rtuti 20. 7.

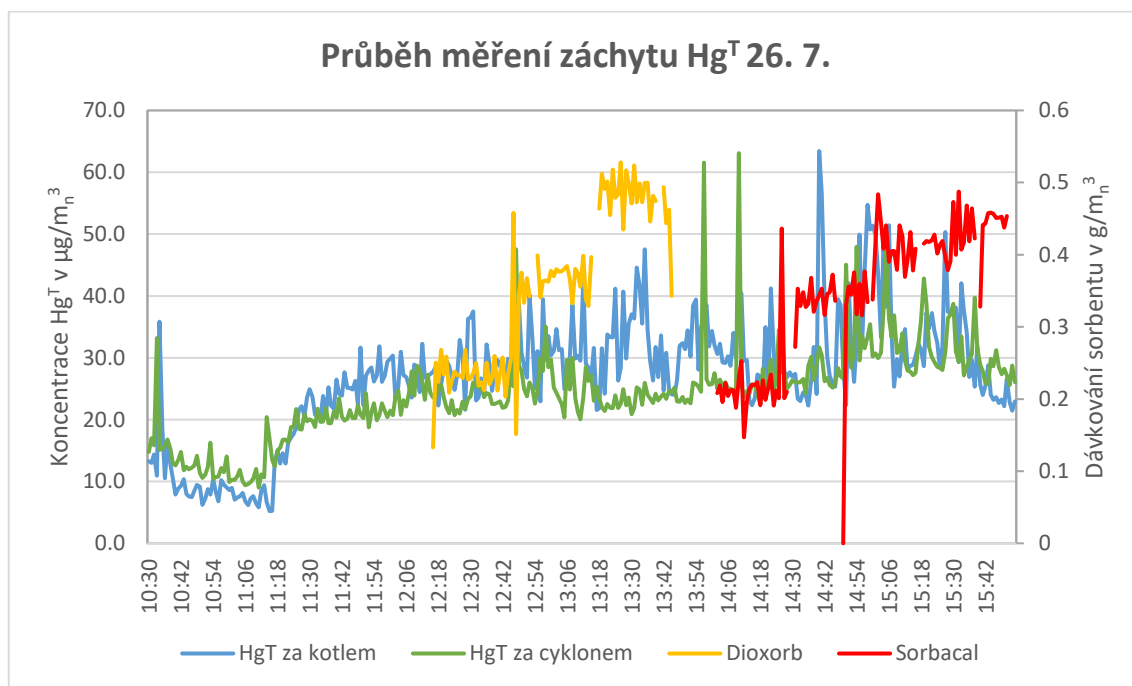


Tabulka 15 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 20. 7.

Název	Průměrné dávkování (mg/m ³)	Průměrný záchyt při dávkování (%)	Průměrný záchyt před dávkováním (%)
Aluminosilikát č.1	0.223	26.805	32.775
Aluminosilikát č.2	0.145	30.120	24.589
Aluminosilikát č.3	0.209	37.508	42.959

Při testu 20. 7. 2022 byly použity modifikované aluminosilikáty. Kvůli technickým potížím s dávkovacím zařízením byly testy jednotlivých látek upraveny. Aluminosilikát č.1 byl dávkován pouze jeden hodinový úsek. Aluminosilikáty č.2 a č.3 byly dávkovány dva půlhodinové úseky. Z naměřených hodnot vyplývá pozitivní vliv aluminosilikátu č.2 na záchyt rtuti a při jeho dávkování se průměrný záchyt zvýšil.

Graf 9 Průběh měření záchytu rtuti 26. 7.

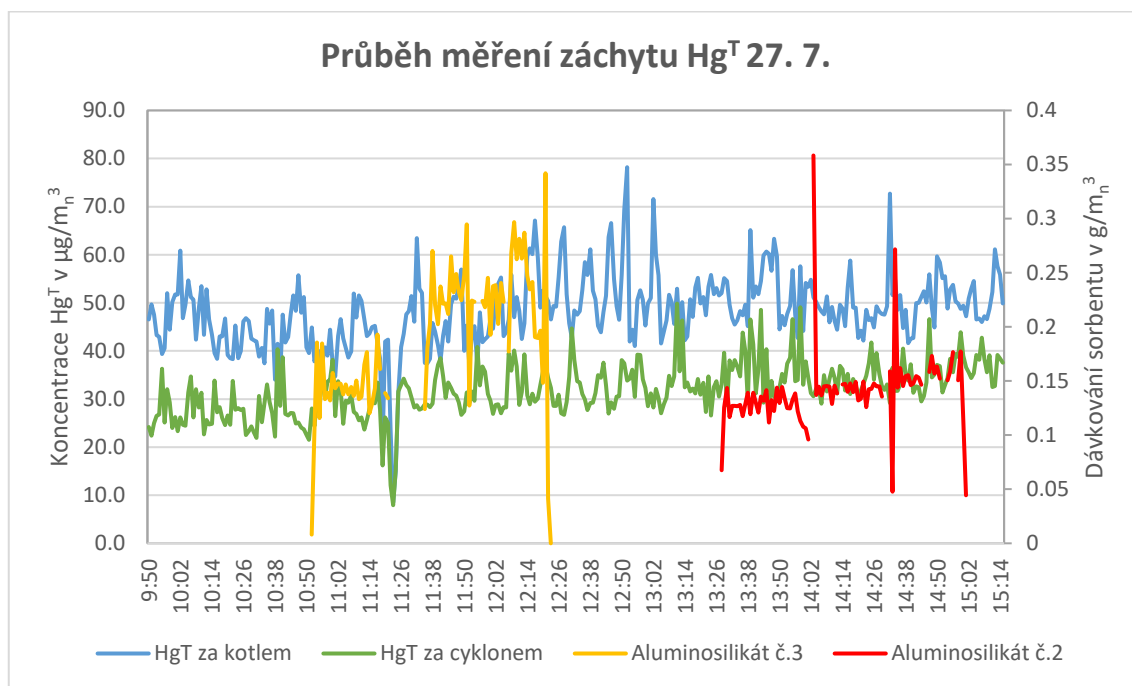


Tabulka 16 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 26. 7.

Název	Průměrné dávkování (mg/m ³)	Průměrný záchyt při dávkování (%)	Průměrný záchyt před dávkováním (%)
Dioxorb	0.359	25.360	22.869
Sorbacal	0.350	12.099	17.196

Při testu 26. 7. 2022 byly použity průmyslové sorbenty Dioxorb a Sorbacal. Oba sorbenty byly dávkovány ve třech úsecích. Přípravek Dioxorb projevuje pozitivní vliv na záchyt rtuti a při jeho dávkování se průměrný záchyt zvýšil. Sorbent Sorbacal znovu nejevil pozitivní vliv na záchyt rtuti.

Graf 10 Průběh měření záchytu rtuti 27. 7.

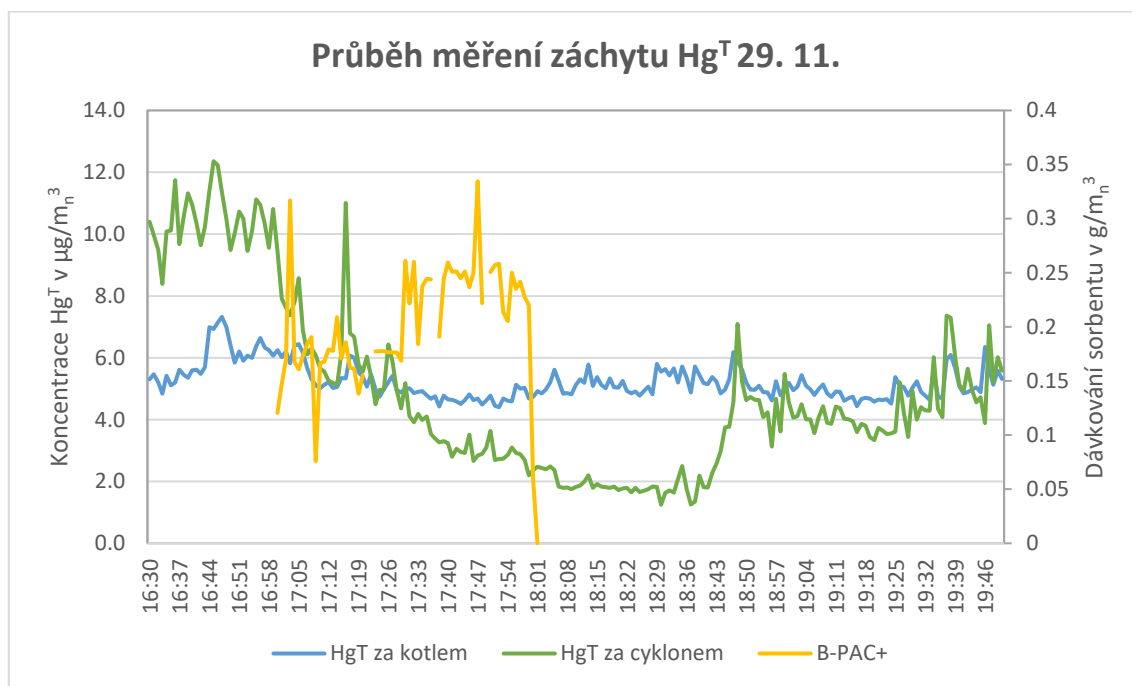


Tabulka 17 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 27. 7.

Název	Průměrné dávkování (mg/m ³)	Průměrný záchyt při dávkování (%)	Průměrný záchyt před dávkováním (%)
Aluminosilikát č.3	0.189	27.796	32.081
Aluminosilikát č.2	0.140	19.699	22.583

Při testu 27. 7. 2022 byly znovu dávkovány modifikované aluminosilikáty č.2 a č.3 kvůli potížím při testech 20. 7. 2022. Aluminosilikát č.2 nezvyšoval záchyt rtuti při přibližně stejném průměrném dávkování jako při testu 20. 7. 2022. Chování aluminosilikátu č.3 zůstalo stejné.

Graf 11 Průběh měření záchytu rtuti 29. 11.

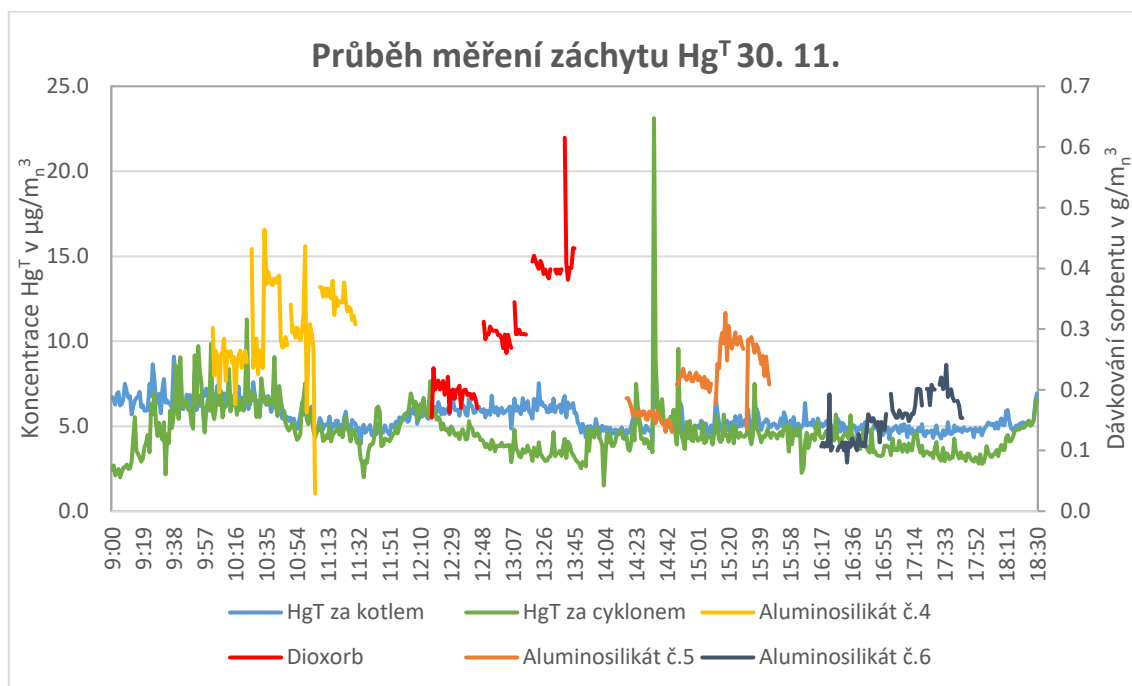


Tabulka 18 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 29. 11.

Název	Průměrné dávkování (mg/m ³)	Průměrný záchyt při dávkování (%)	Průměrný záchyt před dávkováním (%)
B-PAC+	0.200	33.718	19.057

Při testu 29. 11. 2022 došlo k technickým potížím s podavačem paliva do fluidního kotle. Tato závada znamenala časové omezení pro dávkování sorbentu. Sorbent byl dávkován pouze jeden hodinový úsek. Použití sorbentu B-PAC+ zvýšilo průměrný záchyt rtuti.

Graf 12 Průběh měření záchytu rtuti 30. 11.

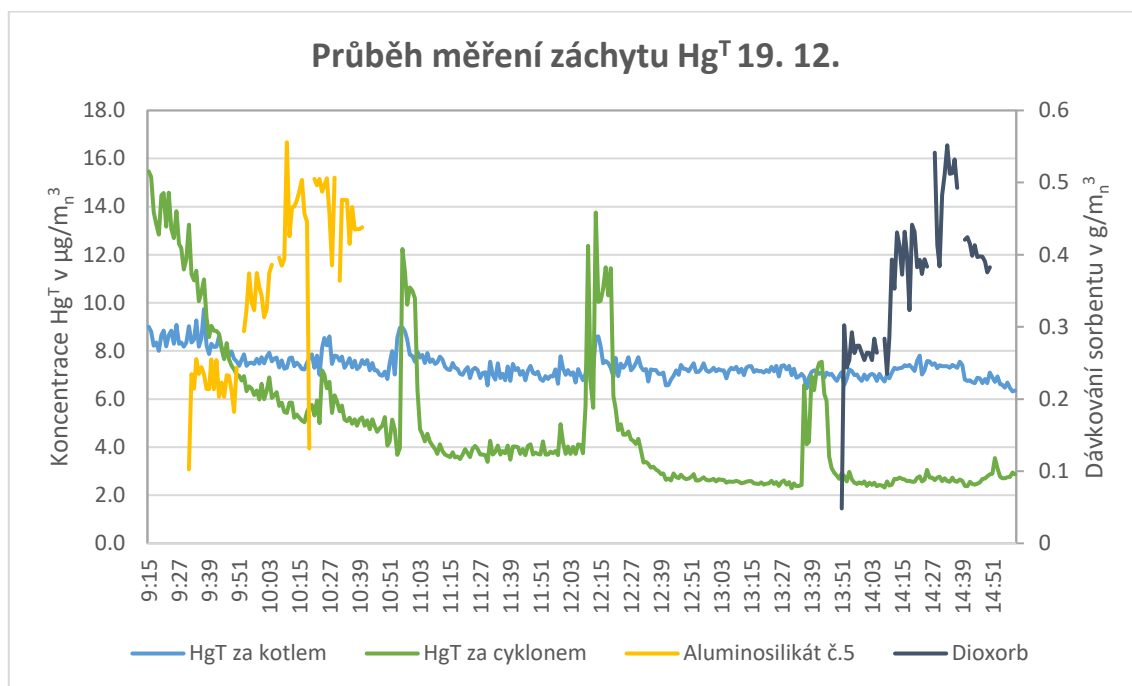


Tabulka 19 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 30. 11.

Název	Průměrné dávkování (mg/m ³)	Průměrný záchyt při dávkování (%)	Průměrný záchyt před dávkováním (%)
Aluminosilikát č.4	0.303	8.027	14.736
Dioxorb	0.293	33.811	9.952
Aluminosilikát č.5	0.214	13.924	16.077
Aluminosilikát č.6	0.152	21.661	19.945

Při testu 30. 11. 2022 byly testovány čtyři sorbenty, tři modifikované aluminosilikáty a sorbent Dioxorb pro opakovaný test. Ze skupiny aluminosilikátů projevoval pozitivní vliv na záchyt rtuti pouze aluminosilikát č.6. Při dávkování sorbentu Dioxorb došlo opětovně ke zvýšení záchytu rtuti ze spalin.

Graf 13 Průběh měření záchytu rtuti 19. 12.



Tabulka 20 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 19. 12.

Název	Průměrné dávkování (mg/m ³)	Průměrný záchyt při dávkování (%)	Průměrný záchyt před dávkováním (%)
Aluminosilikát č.5	0.357	11.795	-
Dioxorb	0.368	63.303	37.588

Při testu 19. 12. 2022 byly testovány dva sorbenty. Prvním dávkovaným sorbentem byl aluminosilikát č.5. Na konci testovacího dne byl dávkován jako reference přípravek Dioxorb, který při předcházejících testech vždy zvyšoval záchyt rtuti ze spalin.

12 Vyhodnocení záchytu rtuti

První skupinou vyhodnocovaných sorbentů jsou průmyslové sorbenty, které se již používají v běžných provozech. Sorbenty B-PAC+ a Dioxorb zlepšily ve všech případech záchyt rtuti ze spalin. Přípravek B-PAC+ je sorbent na bázi aktivního uhlí, které platí za obecně účinný, průmyslově aplikovaný sorbent pro záchyt rtuti. Sorbent Dioxorb byl jediným sorbentem, který ukázal zlepšení účinnosti záchytu rtuti i při opakovaných testech. Sorbent zlepšil záchyt rtuti i v případech s nízkou koncentrací rtuti ve spalinách. Při dávkování sorbentu Sorbacal nebylo pozorováno zlepšení záchytu rtuti. Tento závěr potvrdil i opakovaný test.

Tabulka 21 Výsledky měření průmyslových sorbentů

Sorbent	Datum měření	Hg ^T za kotlem	Hg ^T za cyklonem	Dávkování	Záchyt při dávkování	Záchyt před dávkováním	Maximální záchyt
	-	µg/m ³	µg/m ³	mg/m ³ N	%	%	%
Sorbacal	19. 7.	22.8	18.7	0.403	13.600	14.600	19.0
	26. 7.	32.3	29.9	0.350	12.099	17.196	50.0
B-PAC+	29. 11.	5.1	4.2	0.200	33.718	19.057	53.0
Dioxorb	26. 7.	30.4	24.5	0.359	25.360	22.869	45.4
	30. 11.	6.0	4.1	0.293	33.811	9.952	52.3
	19. 12.	7.1	2.6	0.368	63.303	37.588	65.6

Další skupinou sorbentů dávkovaných pro zlepšení záchytu rtuti ze spalin byly aluminosilikáty modifikované bromidy. Tato skupina měla velice rozdílné chování. Zlepšení záchytu rtuti zaznamenal aluminosilikát č.6, který byl však testován pouze jednou. Další sorbent, který prokázal zlepšení sorbentu byl aluminosilikát č.2, který zaznamenal největší zlepšení záchytu. Bohužel při opakovaném testu se záchyt neopakoval. Vzhledem k neznámému obsahu bromidů v jednotlivých sorbentech nelze s jistotou říci, zda je modifikace bromidy vhodná pro sorbenty na bázi aluminosilikátů.

Tabulka 22 Výsledky měření sorbentů na bázi aluminosilikátů

Sorbent	Datum měření	Hg ^T za kotlem	Hg ^T za cyklonem	Dávkování	Záchyt při dávkování	Záchyt před dávkováním	Maximální záchyt
	-	µg/m ³	µg/m ³	mg/m ³ _N	%	%	%
Aluminosilikát č.1	20. 7.	40.2	29.5	0.223	26.805	32.775	58.2
Aluminosilikát č.2	20. 7.	38.9	27.9	0.145	30.120	24.589	50.4
	27. 7.	42.5	35.0	0.140	19.699	22.583	53.0
Aluminosilikát č.3	20. 7.	56.1	38.6	0.209	37.508	42.959	76.3
	27. 7.	40.4	30.1	0.189	27.796	32.081	51.3
Aluminosilikát č.4	30. 11.	5.9	5.8	0.303	8.027	14.736	19.7
Aluminosilikát č.5	30. 11.	5.2	5.0	0.214	13.924	16.077	27.6
	19. 12.	7.8	7.0	0.357	11.795	-	32.5
Aluminosilikát č.6	30. 11.	4.8	3.9	0.152	21.661	19.945	35.9

13 Cena dávkování pevných sorbentů

Pro ucelení problematiky dávkování sorbentu je nutné se věnovat i ekonomické stránce použití pevných sorbentů pro záchyt rtuti. Dávkování pevných sorbentů je dalším výdajem pro energetický provoz a je důležité určit míru ekonomického zatížení tímto opatřením. Pro následující porovnání byly zvoleny všechny sorbenty ze skupiny průmyslových sorbentů a Aluminosilikát č.2. Porovnání využívá průměrných hodnot před dávkováním a průměrný záchyt při dávkování. Byla zvolena měření s nejvyšším průměrným záchytem.

Tabulka 23 Cena dávkování pevných sorbentů

Parametr	Jednotka	B-PAC+	Sorbacal	Dioxorb	Aluminosilikát č.2
Cena sorbentu	EUR/kg	3.5	1.5	2.5	3.0
Dávkování	mg/m ³ _N	0.200	0.403	0.368	0.145
Poměr záchytu Hg:sorbent	g _{Hg} /g _{sorbent}	1:1000	1:99	1:82	1:13
Záchyt při dávkování	%	33.7	13.6	63.3	30.1
Průtok spalin	m ³ /h	1203	1387	1093	709
Cena dávkování	EUR/h	338	196	204	37

Z porovnání vyplývá, že nejnižší ceny dávkování dosahuje Aluminosilikát č.2. Zároveň je však dosahováno menšího záchytu rtuti než u sorbentu Dioxorb. Dosažení vyšší účinnosti záchytu by znamenalo vyšší dávkování, které by však nemuselo být přímo úměrné zvýšení záchytu. Pro ověření těchto hodnot by bylo vhodné tento sorbent dále prověřit.

14 Emise ostatních látek

Z jiných výzkumů je již známo, že látky jako například SO₂ a NO_x mohou ovlivňovat oxidaci rtuti a poměr jejich forem ve výsledných spalinách. Při měření na experimentálním kotli Golem bylo k dispozici kontinuální měření emisí rtuti i sledovaných polutantů a můžeme tedy sestavit průběh těchto veličin a sledovat jejich vztah s emisemi rtuti. V následující tabulce jsou průměrné hodnoty měřených polutantů. Pro grafické znázornění průběhů emisí polutantů byla vybrána, stejně jako u provozních parametrů, měření 20. 7. 2022 a 30. 11. 2022.

Tabulka 24 Průměrné hodnoty sledovaných emisí další látek

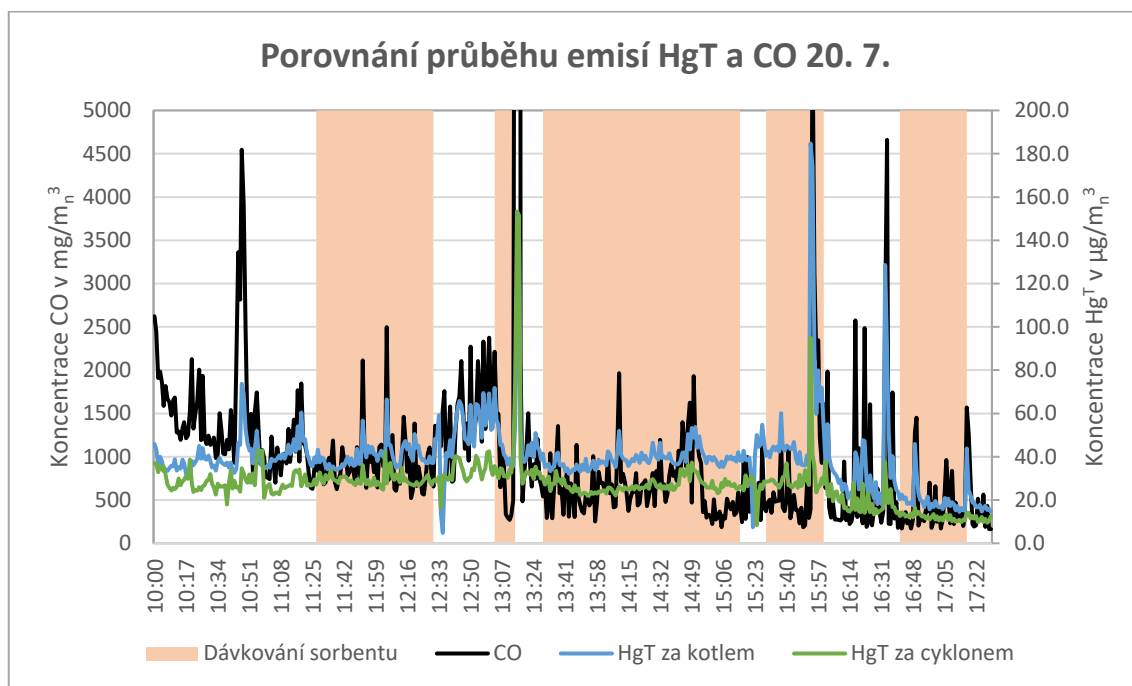
		Datum měření						
		19. 7.	20. 7.	26. 7.	27. 7.	29. 11.	30. 11.	19. 12.
Palivo	-	Vršany + TAP	Vršany + TAP	Vršany + TAP	Vršany + TAP	Sokolov + TAP	Sokolov + TAP	Sokolov
CO	mg/m ³	953.9	1161.5	908.7	905.5	1246.9	999.1	1201.3
CO₂	mg/m ³	91.6	88.4	79.4	71.2	131.0	95.5	115.1
NO_x	mg/m ³	266.2	298.5	333.6	364.6	311.8	390.0	331.2
SO₂	mg/m ³	2510.7	2411.6	2230.9	2376.7	1036.7	1039.8	981.5
NH₃	mg/m ³	0.2	0.2	0.2	0.2	6.8	7.5	-
Hg^T za kotlem	mg/m ³	34.6	39.5	26.9	48.2	5.2	5.5	7.5
Hg^T za cyklonem	mg/m ³	26.9	26.9	24.2	31.8	4.9	4.6	5.4

V následujících grafech jsou zobrazeny časové oblasti pro jednotlivé látky, kdy byl do proudu spalin dávkován sorbent pro záchyt rtuti. Dávkované sorbenty by neměly zachycovat námi zkoumané polutanty, a proto byla měření provedena zároveň a neměla by být navzájem ovlivněna.

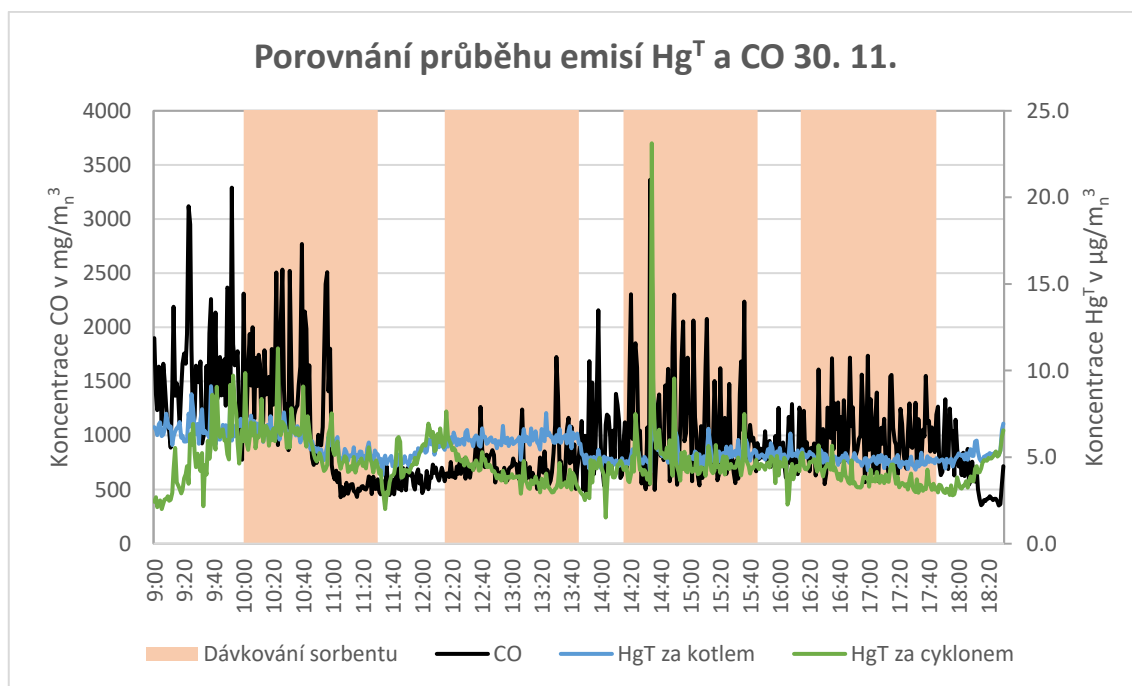
14.1.1 Emise CO a CO₂

Pokud budeme sledovat průběh emisí CO, CO₂ a emisí Hg^T na obou měřených místech, můžeme si všimnout podobného chování všech křivek. Stejně tendence křivek jsou jasně patrné mimo oblasti dávkování sorbentu.

Graf 14 Průběh emisí rtuti a CO 20. 7.



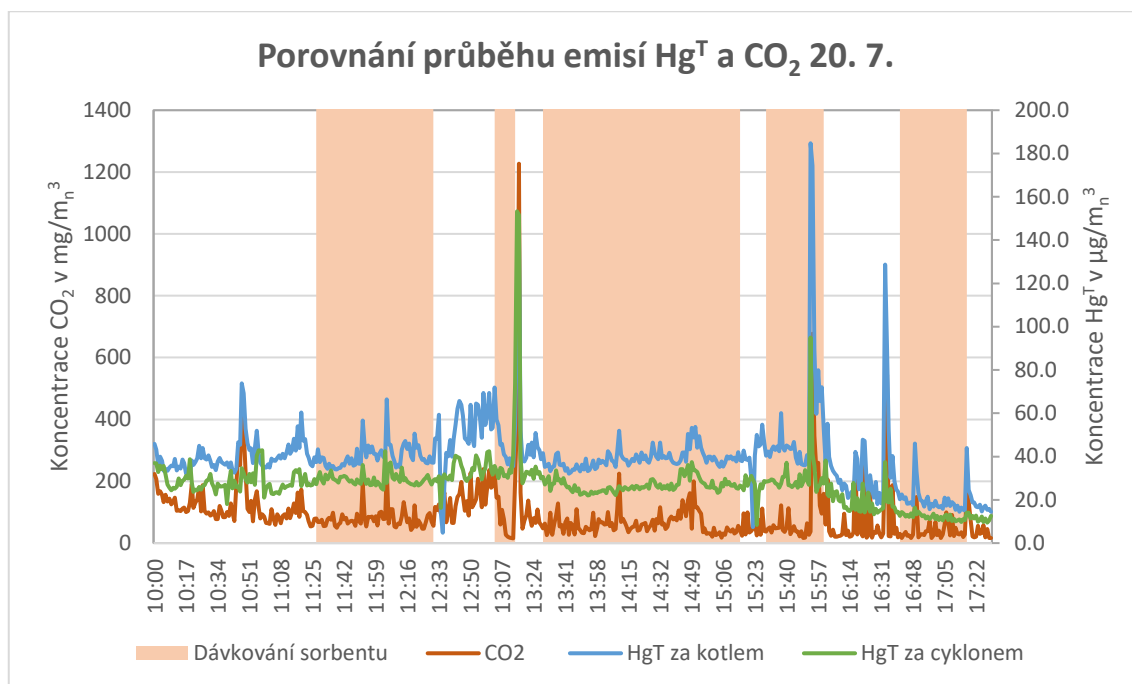
Graf 15 Průběh emisí rtuti a CO 30. 11.



Tato tendence může značit, že emise CO a Hg^T jsou citlivé a závislé na stejných nebo podobných veličinách provozu kotle. Pokud porovnáme průběhy emisí a dalších sledovaných provozních parametrů (teplot v kotli a měřeného kyslíku ve spalínách), nemůžeme sledovat stejný trend. Při porovnání obou sledovaných měření si můžeme

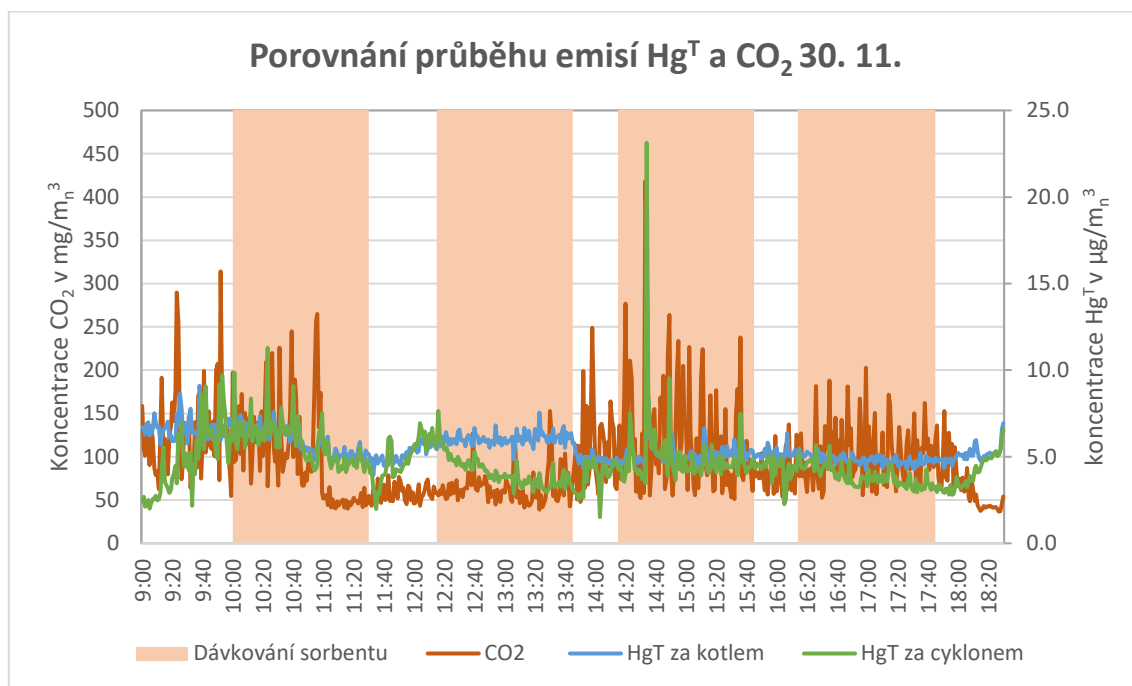
všimnout, že větší podobnost průběhu emisí CO, CO₂ a Hg^T je u měření 20. 7. 2022. Při tomto měření se spalovalo jiné palivo s nižším obsahem TAP.

Graf 16 Průběh emisí rtuti a CO₂ 20. 7.



Při obou měřeních na experimentálním kotli byly použity, jako sorbent pro záchyt rtuti, modifikované aluminosilikáty, které mohou zachycovat nebo interagovat s CO₂ ve spalinách. Extrémní výkyvy hodnot sledovaných veličin jsou pravděpodobně způsobeny nestacionárními jevy při spalování (uvolnění nánosů z ploch kotle, momentální zvýšení dávkování paliva).

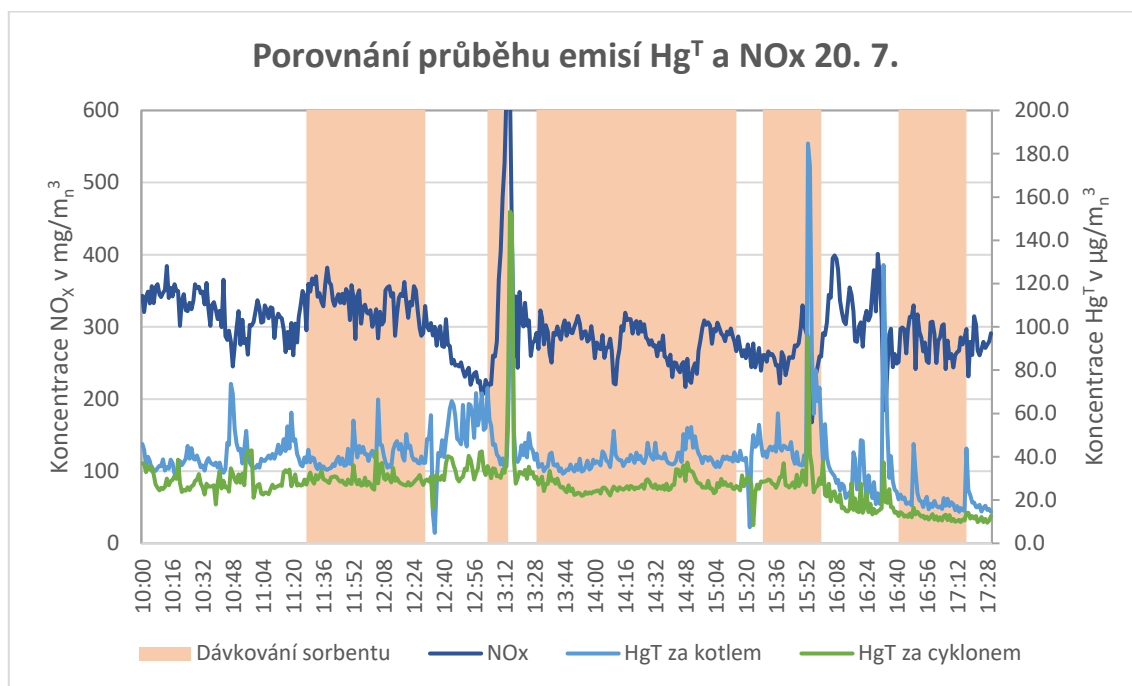
Graf 17 Průběh emisí rtuti a CO₂ 30. 11.



14.1.2 Emise NO_x

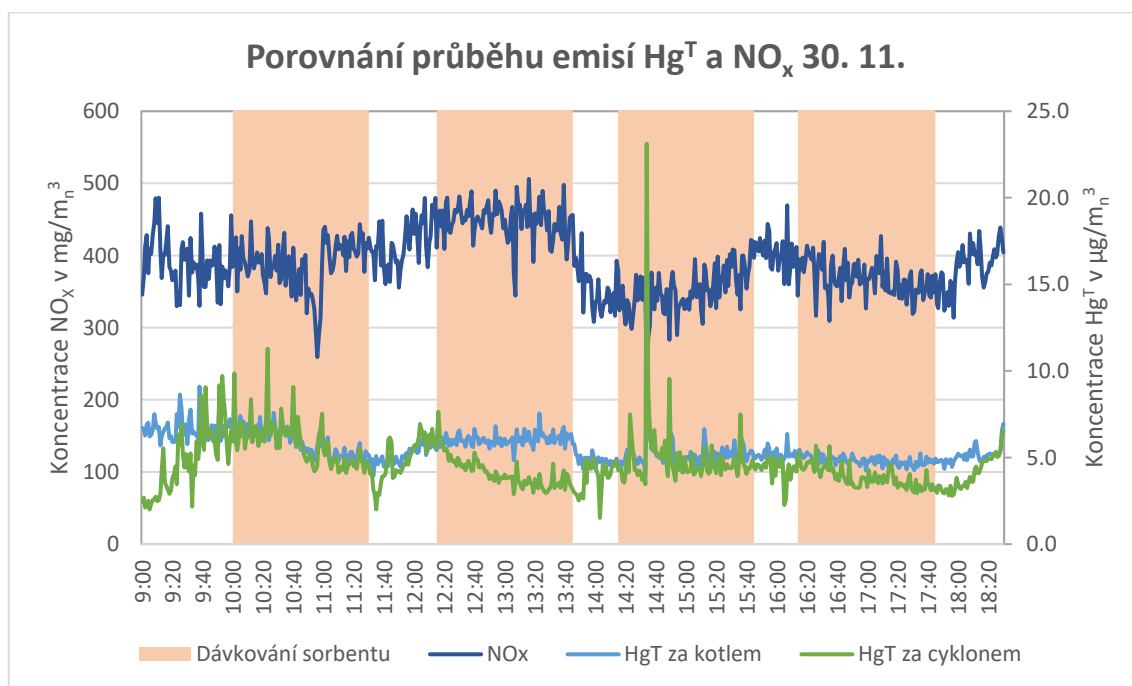
Oxidy dusíku jsou látky, u kterých již byl experimentálně ověřen vliv na oxidaci rtuti během spalovacího procesu. Sorbenty pro záchyt rtuti by neměly zachytávat oxidy dusíku, a proto můžeme porovnat průběh emisí NO_x a Hg^T. Bohužel analyzátor použitý pro měření vyhodnocuje pouze Hg^T. U oxidů dusíku byl pospán vliv na rozdělení podílu Hg⁰ a Hg²⁺ na celkovém obsahu plynné rtuti. Z dostupných naměřených hodnot můžeme pouze vyhodnotit trend, podobně jako u CO a CO₂.

Graf 18 Průběh emisí rtuti a NO_x 20. 7.



U měření 20. 7. 2022 můžeme sledovat chování, které naznačuje vztah mezi těmito látkami. Lokálním maximům hodnot rtuti odpovídají lokální minima emisí oxidů dusíku. Tento průběh můžeme sledovat jak v oblasti dávkování, tak i mimo tuto oblast. To potvrzuje náš předpoklad, že dávkované sorbenty neinteragují s oxidy dusíku, a tudíž neovlivňují porovnání průběhu emisí jednotlivých látek.

Graf 19 Průběh emisí rtuti a NO_x 30. 11.

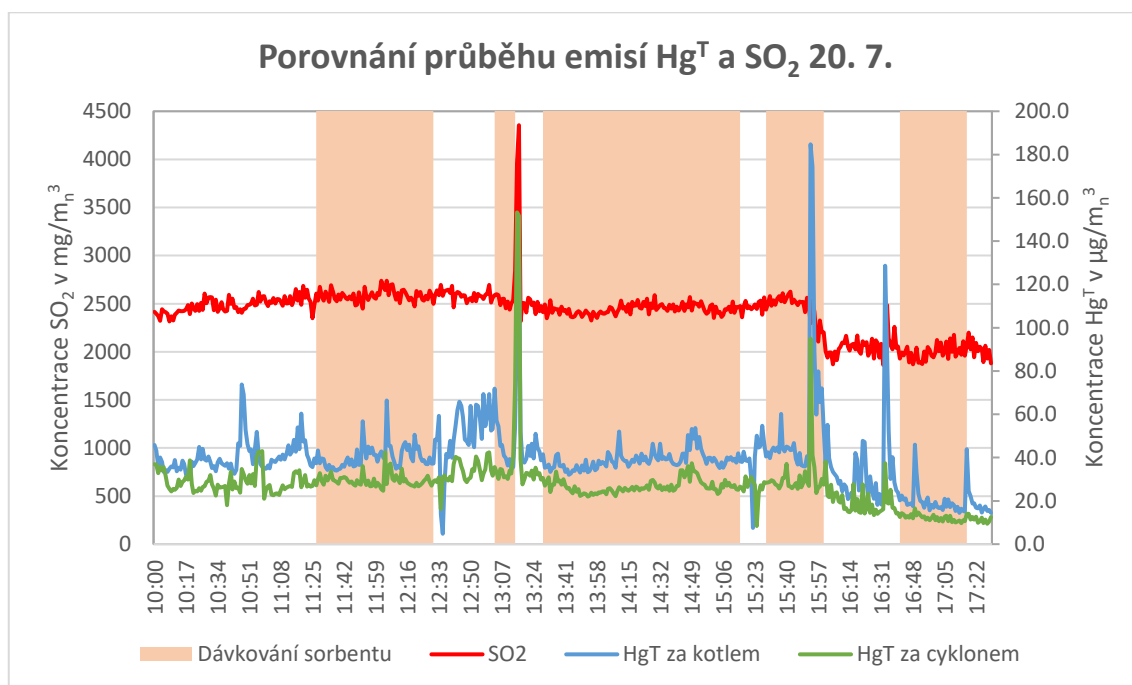


Při měření 30. 11. 2022 nemůžeme sledovat stejnou spojitost mezi lokálními maximy a minimy jako u měření 20. 7. 2022. Potvrdit však můžeme nezávislost průběhu oxidů dusíku na sorbentu. Emise oxidů dusíku nesouvisí s dávkováním sorbentu, ale závisí na jiných vlivech.

14.1.3 Emise SO₂

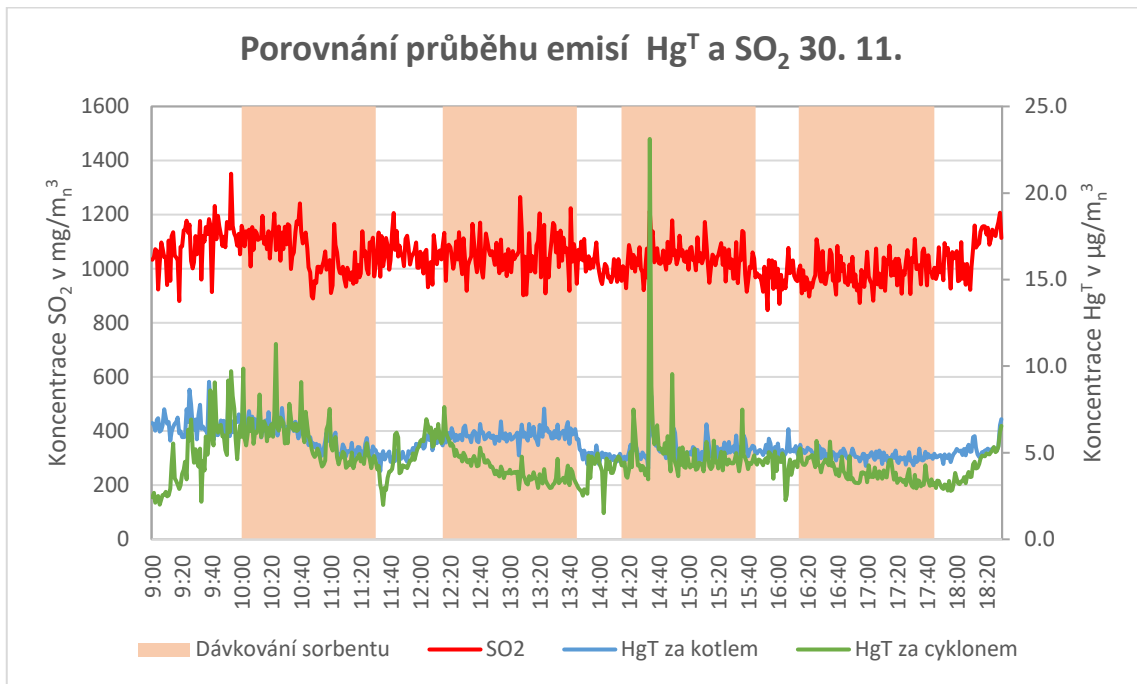
Emise SO₂ mohou mít vliv na oxidaci volné rtuti podobně jako oxidy dusíku. Tento vliv závisí na obsahu chlóru ve spalinách. Stejně jako u oxidů dusíku nám bohužel nedovoluje měřící analyzátor tento vliv proměřit, ale můžeme sledovat průběh emisí obou látek a porovnat, jestli mezi nimi není jiný vztah.

Graf 20 Průběh emisí rtuti a SO₂ 20. 7.



Při měření 20. 7. 2022 můžeme sledovat podobný průběh emisí Hg^T i SO₂ například v oblasti okolo času 15:57, kdy dochází k poklesu obou měřených polutantů. Tato souvislost je zřejmá i z grafu měření 30. 11. 2022. Z dostupných dat je zřejmé, že průběh emisí SO₂ je dobrým ukazatelem pro průběh emisí Hg^T.

Graf 21 Průběh emisí rtuti a SO₂ 30. 11.



15 Závěr

Emise rtuti jsou velkým zdravotním a environmentálním rizikem a pochopení mechanismů jejich vzniku je prvním krokem k jejich účinnému omezení. Hlavním cílem je omezení emisí volné a oxidované formy rtuti, na které se vztahuje emisní limit. Tyto limity jsou velice přísné a je tedy nutné najít optimální řešení těchto emisí. Jedna z cest k redukci emisí rtuti je využití stávajících zařízení sloužících k redukci emisí ostatních znečišťujících látek. Tato cesta využívá elektrostatické odlučovače, látkové filtry, odsíření spalin, nebo denitrifikaci a je zmíněna i v závěrech BAT. Využití těchto zařízení pro účinný záchyt rtuti vyžaduje zásah do dané technologie, který může negativně ovlivnit účinnost procesu, pro který bylo dané zařízení primárně určeno. Příkladem tohoto negativního efektu může být kontaminace energosádrovce rtutí, který již může být problematické využit ve stavebnictví, kde je cenným materiálem. V závěrech BAT jsou určeny i specifické metody pro snížení emisí rtuti. V rámci této práce je věnován prostor především dávkování pevných sorbentů. Dávkování pevných sorbentů je technicky zvládnutou technologií, která nevyžaduje zásadní zásahy do spalovacího zařízení a lze realizovat na různých částech cesty spalin. Dávkování pevných sorbentů je věnována i experimentální část práce, kdy byla provedena měření a dávkování různých sorbentů na experimentálním fluidním kotli Golem na Julisce. Dávkované sorbenty zahrnovaly širokou škálu látek s různými modifikacemi, a i tato různorodost ovlivnila výsledky. Dobrých výsledků dosahovala skupina průmyslových sorbentů, ze kterých byl nejlepší přípravek Dioxorb. Při dávkování přípravku Dioxorb bylo dosahováno záchytu 63.3 %. Druhou skupinou zkoušených sorbentů byly modifikované aluminosilikáty. Z této skupiny dosahoval nejlepších výsledků aluminosilikát č.2, který dosahoval záchytu 30.1 %. V rámci experimentů byly měřeny průběhy emisí dalších polutantů, které byly následně porovnány s průběhem emisí rtuti. Z porovnání vyplývá, že největší souvislost s emisemi rtuti mají emise SO_2 a mohou sloužit jako dobrý ukazatel pro jejich průběh.

16 Bibliografie

- [1] FARA, Milan. *Problematika emisí rtuti*. Praha, 2004. Dostupné také z: <http://www.teso.cz/adm/data/files/others/kapitola-1-problematika-emisi-rtuti.pdf>
- [2] *Mercury in Europe's environment: A priority for European and global action*. 1. Kodaň: EEA, 2018. ISBN 978-92-9213-984-1.
- [3] *Technical Background Report to the Global Mercury Assessment 2018*. Oslo, 2019. Dostupné také z: <https://www.amap.no/documents/download/3409/inline>
- [4] *Spotřeba paliv a energie - 2020* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2021 [cit. 2022-09-24]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/documents/10180/142738778/1501422101.pdf/437c3741-0283-4f77-9d9f-d7d6e6b922f9?version=1.3>
- [5] *Uhlí v České republice 2010–2020: Energetická statistika* [online]. Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2022 [cit. 2022-09-24]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/tuha-paliva/2022/2/Uhli-2010-2020.pdf>
- [6] *Vývoj hrubé výroby elektřiny a tepla k prodeji v energetické bilanci ČR výroba a dodávky v letech 2010–2020*. Praha, 2022. Dostupné také z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/elektrina-a-teplo/2022/5/Elektrina---teplo-2010-2020.pdf>
- [7] CZAPLICKA, Marianna a Halina PYTA. Transformations of mercury in processes of solid fuel combustion – review. *Archives of Environmental Protection* [online]. 2017, **43**(4), 82-93 [cit. 2022-09-24]. ISSN 2083-4810. Dostupné z: doi:10.1515/aep-2017-0041
- [8] PILAŘ, Lukáš, Karel BOROVEC a Zbyszek SZELIGA. *Problematika koncentrací Hg ve spalinách vzniklých po spalování pevných fosilních paliv*. Luhačovice, 2019.
- [9] DZIOK, Tadeusz, Ewa KOŁODZIEJSKA a Elżbieta KOŁODZIEJSKA. Mercury content in woody biomass and its removal in the torrefaction process. *Biomass and*

- Bioenergy* [online]. 2020, (143), 1-7 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105832>
- [10] PILAŘ, Lukáš. *Odpady - druhy a složení odpadů*. Praha, 2023.
- [11] ČSN EN 15359: *Tuhá alternativní paliva - Specifikace a třídy*. 1. Praha: Český normalizační institut, 2012.
- [12] PILAŘ, Lukáš, Karel BOROVEC a Zbyszek SZELIGA. Vliv stávajících energetických provozů na celkové emise rtuti. In: *All for power* [online]. Praha: All for power, 2020 [cit. 2022-09-24]. Dostupné z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vliv-stavajicich-energetickyh-provozu-na-celkove-emise-rtuti-290>
- [13] ZHAO, Shilin, Deepak PUDASAINEE, Yufeng DUAN, Rajender GUPTA, Meng LIU a Jianhong LU. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2019, **73**(4), 26-64 [cit. 2022-09-24]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2019.02.001
- [14] ZHUANG, Ye a Jeffrey THOMPSON. Impact of calcium chloride addition on mercury transformations and control in coal flue gas. *Fuel* [online]. 2007, **86**(15), 2351-2359 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.016>
- [15] SENIOR, Constance, Adel SAROFIM a Taofang ZENG. Gas-phase transformations of mercury in coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* [online]. 2000, **63**(2-3), 197-213 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(99\)00097-1](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00097-1)
- [16] *Zákon o životním prostředí*. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí, 1991, Sběrka zákonů čá 4/1992 Sb., 17/1992 Sb. Dostupné také z: https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/5B17DD457274213EC12572F3002827DE/%24file/Z%2017_1992.pdf
- [17] *Zákon o ochraně ovzduší*. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2012, 201/2012 Sb. Dostupné také z:

https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/9F4906381B38F7F6C1257A94002EC4A0/%24file/201_2012.pdf

- [18] *Zákon o posuzování vlivů na životní prostředí*. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2001, 100/2001 Sb. Dostupné také z: https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/8A12B8F25817A234C125729D0039D956/%24file/Z%20100_2001.pdf
- [19] PÍŠA, Jiří. *Metody pro stanovení Hg v emisích a imisích*. Praha, 2004. Dostupné také z: <http://www.teso.cz/adm/data/files/others/kapitola-2-metody-pro-stanoveni-rtuti-v-emisich-a-imisich.pdf>
- [20] ČSN EN 13211: *Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí - Manuální metoda stanovení celkové hmotnostní koncentrace rtuti*. 1. Praha: Český normalizační institut, 2002.
- [21] Laboratory of Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). In: *Central Laboratories UCT Prague* [online]. Praha: VSCHT [cit. 2022-10-02]. Dostupné z: <https://clab.vscht.cz/aas-en/aas>
- [22] Atomic Absorption vs. Atomic Emission Spectroscopy. In: *Psiberg* [online]. PSIBERG, 2022 [cit. 2022-10-02]. Dostupné z: <https://psiberg.com/atomic-absorption-vs-atomic-emission-spectroscopy/>
- [23] Atomic Emission Spectroscopy (AES). In: *Psiberg* [online]. PSIBERG [cit. 2022-10-02]. Dostupné z: <https://psiberg.com/atomic-emission-spectroscopy/>
- [24] SRIVASTAVA, Y.P. *Advances in Spectroscopy*. Jamshedpur. Dostupné také z: https://eprints.nmlindia.org/5911/1/Lecture_no._1.PDF
- [25] *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants*. 1. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017. ISBN 978-92-79-74303-0.
- [26] ODLUČOVAČ POPÍLKU. In: *Svět Energie* [online]. ČEZ, 2020 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrany/uhelna-elektrarna-podrobne/odluovac-popilku/vyklad>

- [27] LI, Ying a Jianglong YU. A review on removal of mercury from flue gas utilizing existing air pollutant control devices (APCDs). *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2022, (427), 1-23 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128132>
- [28] PAVLISH, John. Status review of mercury control options for coal-fired power plants. *Fuel Processing Technology* [online]. 2003, **82**(2-3), 89-165 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00059-6)
- [29] ODSÍŘENÍ SPALIN. In: *Svět Energie* [online]. ČEZ, 2020 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrarny/uhelna-elektrarna-podrobne/odsireni-spalin/vyklad>
- [30] MAJEWSKI, W.Addy. Selective Catalytic Reduction. In: *DieselNet* [online]. ECOpoint Inc., 2023 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: https://dieselnet.com/tech/cat_scr.php
- [31] GRANITE, Evan, Richard HARGIS a Henry PENNLINE. Sorbents for mercury removal from flue gas. *Technical Report: Sorbents for mercury removal from flue gas* [online]. Federal Energy Technology Center-Pittsburgh (FETC-PGH), Pittsburgh, PA, 1998, 1-50 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.2172/1165>
- [32] LIU, Yan, Teresa BISSON, Hongqun YANG a Zhenghe XU. Recent developments in novel sorbents for flue gas clean up. *Fuel Processing Technology* [online]. 2010, **91**(10), 1175-1197 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
- [33] LIU, Huan, Lin CHANG, Weijie LIU a Zhuo XIONG. Advances in mercury removal from coal-fired flue gas by mineral adsorbents. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **379**(1), 1-24 [cit. 2023-05-14]. ISSN 1385-8947. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122263>
- [34] PILAŘ, Lukáš, Pavel SKOPEC a Tomáš DLOUHÝ. *Expertní rešerše dostupných technologií určených k odstranění Hg ze spalin zdrojů spalujících hnědé a černé uhlí*. ČVUT v Praze, 2018.

- [35] LI, Chunfeng a Yufeng DUAN. Synthetic calcium-based adsorbents for gaseous mercury(II) adsorption from flue gas and study on their mercury adsorption mechanism. *Fuel* [online]. 2018, (234), 384-391 [cit. 2023-05-14]. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.135>
- [36] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle – 2. část. In: *Tzbinfo* [online]. 2023: Topinfo s.r.o. [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://vytapani.tzbinfo.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast>
- [37] PILAŘ, Lukáš, Pavel SKOPEC, Matěj VODIČKA a Karel BOROVEC. *Výzkum pevných sorbentů pro záchyt Hg ze spalin po spalování pevných fosilních a alternativních paliv*. Praha, 2022.
- [38] HRDLIČKA, Jan, Lukáš PILAŘ, Pavel SKOPEC a Matěj VODIČKA. *Stanovení vlivu dávkování sorbentu Biochar na snížení emisí HgT při spoluspalování uhlí a TAP ve fluidním kotli*. Praha, 2022.
- [39] *NÁVOD K POUŽITÍ: Rozptylovač prachu SAG 410*. TOPAS, 2018.
- [40] *HM-1400 TRX 2: TOTAL MERCURY ANALYZER* [online]. Hamburg, Germany: DURAG GROUP, 2023 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.durag.com/en/product-filter-837.htm?productID=HM-1400%20TRX%202>
- [41] *B-PAC Plus™ High Performance Mercury Sorbent* [online]. Charlotte: Albemarle, 2016 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: https://www.albemarle.com/storage/wysiwyg/b-pac_tds_online.pdf
- [42] *Naše produktová řada-Sorbacal Micro* [online]. Lhoist, 2023 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.sorbacal.com/cs/nase-produktova-rada#!/micro>
- [43] *DIOXORB Trademark* [online]. Regensburg: Walhalla Kalk GmbH & Co. KG, 2009 [cit. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://alter.com/trademarks/dioxorb-77692979>

17 Seznam tabulek

Tabulka 1 Emise rtuti dle oblastí [3]	12
Tabulka 2 Celková spotřeba uhlí v ČR dle odvětví [4]	13
Tabulka 3 Koncentrace Hg v uhlí dle státu [7]	14
Tabulka 4 Koncentrace Hg v hnědém uhlí v ČR [8]	15
Tabulka 5 Koncentrace Hg v černém uhlí v ČR [8]	15
Tabulka 6 Klasifikace TAP dle ČSN EN 15359 [11]	16
Tabulka 7 Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí rtuti ze spalování černého a hnědého uhlí do ovzduší [25]	23
Tabulka 8 Monitorování emisí dle spalovaného paliva a procesu dle BAT 4 [25]	24
Tabulka 9 Tabulka metod pro BAT 23 [25]	26
Tabulka 10 Parametry hnědého uhlí	38
Tabulka 11 Parametry TAP	38
Tabulka 12 Příklad složení paliv pro experimentální testy	38
Tabulka 13 Průměrné hodnoty sledovaných veličin provozu kotle	39
Tabulka 14 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 19. 7.	44
Tabulka 15 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 20. 7.	45
Tabulka 16 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 26. 7.	46
Tabulka 17 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 27. 7.	47
Tabulka 18 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 29. 11.	48
Tabulka 19 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 30. 11.	49
Tabulka 20 Výsledné hodnoty při dávkování sorbentu 19. 12.	50
Tabulka 21 Výsledky měření průmyslových sorbentů	51
Tabulka 22 Výsledky měření sorbentů na bázi aluminosilikátů	52
Tabulka 23 Cena dávkování pevných sorbentů	53
Tabulka 24 Průměrné hodnoty sledovaných emisí další látek	54

18 Seznam obrázků

Obrázek 1 Schéma přeměn rtuti ve spalovacím procesu	17
Obrázek 2 Vzorkovací trať pro izokinetický odběr vzorku [20]	21
Obrázek 3 Experimentální fluidní kotel Golem.....	34
Obrázek 4 Funkční schéma kotle Golem.....	35
Obrázek 5 Podávací a rozprašovací jednotka SAG 410 [39].....	36
Obrázek 6 Rozptylovač prachu SAG 410 [39]	36
Obrázek 7 Schéma analyzátoru Durag HM-1400 TRX [40]	37

19 Seznam grafů

Graf 1 Světové emise rtuti do atmosféry dle zdroje	11
Graf 2 Emise rtuti dle oblastí v roce 2015 [3]	12
Graf 3 Průběh emisí rtuti a sledovaných teplot 20. 7.....	40
Graf 4 Průběh emisí rtuti a sledovaných teplot 30. 11.....	40
Graf 5 Průběh emisí rtuti a měřeného O ₂ 20. 7.....	41
Graf 6 Průběh emisí rtuti a měřeného O ₂ 30. 11.....	41
Graf 7 Průběh měření záchytu rtuti 19. 7.....	44
Graf 8 Průběh měření záchytu rtuti 20. 7.....	45
Graf 9 Průběh měření záchytu rtuti 26. 7.....	46
Graf 10 Průběh měření záchytu rtuti 27. 7.....	47
Graf 11 Průběh měření záchytu rtuti 29. 11.....	48
Graf 12 Průběh měření záchytu rtuti 30. 11.....	49
Graf 13 Průběh měření záchytu rtuti 19. 12.....	50
Graf 14 Průběh emisí rtuti a CO 20. 7.	55
Graf 15 Průběh emisí rtuti a CO 30. 11.	55
Graf 16 Průběh emisí rtuti a CO ₂ 20. 7.....	56
Graf 17 Průběh emisí rtuti a CO ₂ 30. 11.....	57
Graf 18 Průběh emisí rtuti a NO _x 20. 7.....	58
Graf 19 Průběh emisí rtuti a NO _x 30. 11.....	58
Graf 20 Průběh emisí rtuti a SO ₂ 20. 7.	59
Graf 21 Průběh emisí rtuti a SO ₂ 30. 11.	60