

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA  
STROJNÍ**



**PROBLEMATIKA EMISÍ RTUTI  
PO SPALOVÁNÍ HNĚDÉHO A  
ČERNÉHO UHLÍ Z VELKÝCH  
SPALOVACÍCH ZDROJŮ**

**2019**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Dvořák** Jméno: **Michael** Osobní číslo: **456799**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**  
Studijní program: **Strojírenství**  
Studijní obor: **Energetika a procesní technika**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Problematika emisí Hg po spalování hnědého a černého uhlí z velkých spalovacích zdrojů**

Název bakalářské práce anglicky:

**Mercury emissions from combustion of coal and lignite in Large Combustion Plants in the Czech Republic**

Pokyny pro vypracování:

Bakalářská práce bude obsahovat:

- Seznámení s legislativou EU
- Problematika koncentrace distribuce Hg po spalování
- Koncentrace Hg v palivech
- Koncentrace Hg ve spalinách na základě spalovaných paliv
- Vlivy na výslednou koncentraci Hg ve spalinách
- Dostupné technologie ke snížení koncentrace Hg ve spalinách

Hlavním cílem bakalářské práce bude vyhodnocení experimentálního měření s dávkováním pevného sorbentu k záchytu Hg

Seznam doporučené literatury:

Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants  
The role of flue gas desulphurisation in mercury speciation and distribution in a lignite burning power plant, Andrej Stergaršek  
Emission and speciation of mercury from various combustion sources, K.S. Park

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

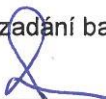
**Ing. Lukáš Pilař, Ph.D., ústav energetiky FS**

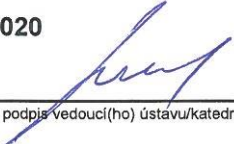
Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **17.04.2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **05.06.2019**

Platnost zadání bakalářské práce: **31.12.2020**

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

  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

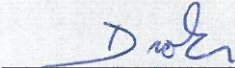
  
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací.  
Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

24.4.2019

Datum převzetí zadání

  
Podpis studenta

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne:.....

.....

podpis autora

## Anotační list

<b>Jméno autora:</b>	Michael Dvořák
<b>Název BP:</b>	Problematika emisí rtuti po spalování hnědého a černého uhlí z velkých spalovacích zdrojů
<b>Anglický název:</b>	Mercury emissions from combustion of coal and lignite in Large Combustion Plants in the Czech Republic
<b>Akademický rok:</b>	2018/2019
<b>Ústav/Odbor:</b>	Ústav energetiky/Energetika a procesní technika
<b>Vedoucí BP:</b>	Ing. Lukáš Pilař, Ph.D.
<b>Bibliografické údaje:</b>	Počet stran: 43 Počet obrázků: 3 Počet tabulek: 15 Počet grafů: 7 Počet příloh: 0
<b>Klíčová slova:</b>	Rtuť, spalování, záchyt rtuti, distribuce rtuti, vliv na koncentraci rtuti, rtuť ve spalinách
<b>Keyword:</b>	Mercury, combustion, mercury capture, mercury distribution, influence on mercury concentration, mercury in flue gas
<b>Anotace:</b>	<p>Tato práce sumarizuje legislativu týkající se emisí rtuti, distribuci rtuti v procesu spalování, koncentraci rtuti v palivech, koncentraci rtuti ve spalinách a vliv na výslednou koncentraci. Dále použitelné metody záchytu rtuti ze spalin velkých spalovacích zdrojů. Tyto metody budou relevantní po roce 2021 (potažmo 2025), kdy vejde v platnost nová legislativa Evropské unie.</p> <p>Nedílnou součástí práce je experimentální část, která ověřuje možnosti použití sorbentu Sorbacal Q s přidavkem 2 % aktivního uhlí a jeho vliv na výsledné koncentrace rtuti ve spalinách.</p>
<b>Abstract:</b>	This work summarizes the legislation on mercury emissions, mercury distribution in the combustion process, mercury concentration in fuels, mercury concentration in flue gas, and effect on final concentration. Further applicable methods of

mercury capture from flue gases of large combustion sources. These methods will be relevant after 2021 (or 2025) when new EU legislation comes into force.

An integral part of the work is an experimental part which verifies the possibility of using Sorbacal Q sorbent with the addition of 2 % activated carbon and its influence on the resulting mercury concentrations in the flue gas.

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat Ing. Lukáši Pilařovi, Ph.D. za vedení mé bakalářské práce, cenné rady a odborný dohled.

## Obsah

Seznam zkratek.....	8
1 Úvod.....	9
2 Teoretická část.....	9
2.1 Rtuť.....	9
2.2 Legislativa.....	10
2.2.1 Současná legislativa a emisní limity.....	10
2.2.2 Nové emisní limity.....	12
2.3 Zdroje, kterých se emisní limity týkají.....	14
2.4 Dostupnost paliv v době platnosti nových emisních limitů.....	18
2.5 Měření emisí.....	21
2.6 Rtuť v palivu a distribuce rtuti ve spalování a čištění spalin.....	23
2.7 Vlivy na výši koncentrace rtuti.....	24
2.8 Dostupné technologie ke snížení emisí rtuti.....	27
2.9 Bližší popis technologií odchyty rtuti.....	28
2.9.1 Látkový filtr.....	28
2.9.2 Dávkování sorbentu do kotle, paliva (nebo přímo do lože).....	28
2.9.3 Dávkování sorbentu do spalin.....	28
2.9.3.1 Sorbenty na bázi vápníku.....	29
2.9.3.2 Sorbenty na bázi aktivního uhlí.....	29
2.9.3.3 Sorbenty na bázi úletového popílku.....	29
2.9.3.4 Sorbenty na bázi vzácných kovů.....	29
2.9.3.5 Sorbenty na bázi kovových oxidů.....	29
2.9.3.6 Sorbenty na bázi kovových sulfidů.....	30
2.9.3.7 Další sorbenty.....	30
2.9.4 Elektrostatický odlučovač (ESP).....	30
2.9.5 Výběr paliva.....	30
2.9.6 Multicyklóny.....	30
2.9.7 Použití halogenových přísad v palivu nebo vstříkovaných do ohniště.....	31
2.9.8 Suchý nebo polosuchý systém FGD, mokré odsíření spalin.....	31
2.10 Nebezpečné vlastnosti popílku.....	31
3 Experimentální část.....	33
3.1 Úvod.....	33

3.2	Spalované palivo.....	33
3.3	Použitý sorbent .....	34
3.4	Výsledky KME Hg .....	34
3.5	Vyhodnocení vlivu dávkování sorbentu na záchyt Hg.....	36
3.6	Vyhodnocení experimentální části.....	39
4	Závěr.....	40
	Seznam literatury.....	41
	Seznam obrázků .....	42
	Seznam tabulek .....	43
	Seznam grafů .....	43
	Seznam rovnic.....	43

## Seznam zkratek

Zkratka	Popis
<b>AC</b>	Aktivní uhlí
<b>BAT</b>	Best Available Techniques (nejlepší dostupné techniky)
<b>DeDUST</b>	Odprašovací jednotka
<b>DeSO<sub>x</sub></b>	Odsiřovací jednotka
<b>ESP</b>	Elektrostatický odlučovač
<b>KME</b>	Kontinuální měření emisí
<b>LF</b>	Látkový filtr
<b>PCDD/F</b>	Polychlorované dibenzo-dioxiny/furany



# 1 Úvod

Předložená bakalářská práce je rozdělena na dvě části teoretickou a experimentální. V části teoretické se zabývám legislativními problémy a teoretickými způsoby snížení emisí rtuti. V praktické části poté ověřuji způsob snížení emisí rtuti.

Dne 31. července 2017 bylo publikováno rozhodnutí 2017/1442, které zahrnuje zpřísněné emisní limity známých polutantů SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> a TZL, ale i nově emisní limity pro koncentrace rtuti, HCl a HF. Problematikou emisí Hg se zatím žádná legislativa v ČR takto dopodrobna nezabývala, nebyly stanoveny emisní limity, a je proto dobré vědět, co tomu předcházelo. To, že velké spalovací zdroje vypouští mimo jiné spaliny i sloučeniny rtuti se ví již dlouho na základě výsledku provedených dle manuální odběrové metody dle ČSN ISO 13211. Nikdo však neví, jaké dlouhodobé účinky to může mít na životní prostředí a zdraví obyvatelstva. Rtuť dokáže cestovat na velmi dlouhé vzdálenosti, a je proto dobré, aby všechny členské státy Evropské unie zaujaly k tomuto problému podobný postoj.

Jak píše Loučka [1, s.11] v *Chemie životního prostředí*: „Rtuť bývá považována za nejtoxičtější kov“ Proto je jistě dobré se vyvarovat jakémukoli styku s tímto prvkem. I když se rtuť používá v mnoha domácích i průmyslových aplikacích, jistě není její neregulované vypouštění do ovzduší správným krokem. Toxicita je samozřejmě ovlivněna formou rtuti a dobou působení. Jak uvádí předešlý zdroj [1]. Elementární rtuť je často vyloučena bez znatelných následků pro lidský organismus, zatímco páry rtuti jsou po nadechnutí krevním oběhem rovnou dopraveny do mozku, kde dochází k jejímu ukládání. Rtuť patří mezi embryotoxické a mutagenní látky. Rtuť také můžeme přijímat ve formě potravin, a to hlavně z ryb, které v sobě rtuť postupně ukládají, protože také nejsou schopné tento toxický kov odbourat a vyloučit z organismu.

Rtuť se do životního prostředí dostává jak ze zdrojů průmyslových, tak i přírodních. Hlavními znečišťovateli jsou chemické závody a cementárny, také spalovny komunálního odpadu a elektrárny. Tento zatím neřešený problém se však dá velmi účinně řešit technologiemi odchyty rtuti ze spalin. Proto Evropská unie ve svém dokumentu nejen zavádí nové a přísnější normy, ale také zde uvádí mnoho doporučení, jak těchto norem docílit.

Cílem této práce je zhodnotit jednotlivé způsoby odchyty Hg ze spalin, které jsou použitelné na velkých zdrojích v rámci České republiky a vyhodnocení experimentálního měření s dávkováním pevného sorbentu k zachytu Hg.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Rtuť

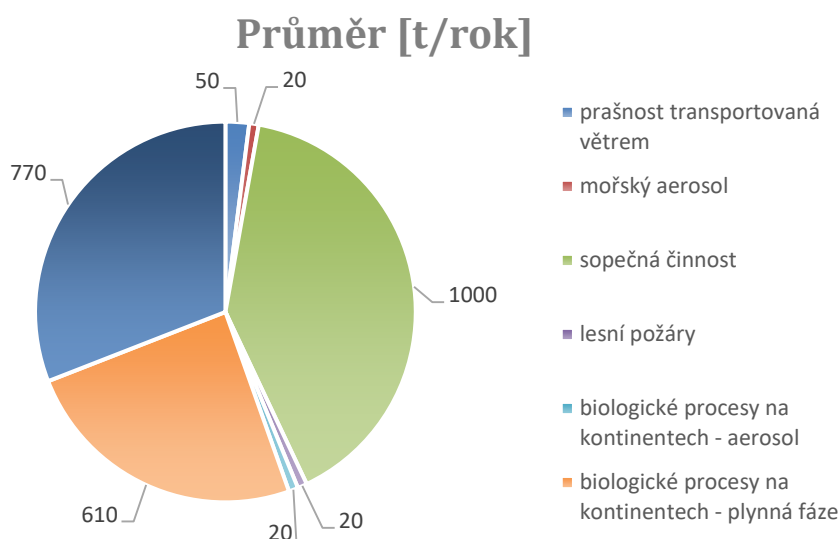
Rtuť, chemická značka Hg, je stříbrný lesklý kov za normálních podmínek kapalný. Ve sloučeninách s některými kovy tvoří tzv. amalgány. Používá se jako náplň různých přístrojů právě díky své stálosti a schopnosti být i při nízkých teplotách kapalný.

Rtuť se vyskytuje ve třech oxidačních stavech – 0, +I, +II. Tvoří mnoho anorganických i organických sloučenin, které se liší jak fyzikálními a chemickými vlastnostmi, tak i svou toxicitou. Mezi nejdůležitější chemické formy (specie) rtuti patří elementární (kovová) rtuť.

V zemské kůře je rtuť velmi vzácná. Průměrný obsah činí kolem 0,1–0,3 mg/kg. I v mořské vodě je její koncentrace téměř na hranici měřitelnosti – 0,03 mikrogramu v jednom litru. Předpokládá se, že ve vesmíru připadá na jeden atom rtuti přibližně 120 miliard atomů vodíku.

V přírodě se rtuť vyskytuje poměrně vzácně i jako elementární prvek. Hlavním minerálem a zdrojem pro výrobu je však sulfid rtuťnatý (HgS).

Podle RNDr. Milana Fary, CSc. [2], který uvedl v práci *Problematika emisí rtuti* je obtížné provést kvalifikovaný odhad bilance přírodních emisí, zvláště kvůli různým formám a re-emisím. Přesto je zde uveden graf odhadu přírodních celosvětových emisí do ovzduší za rok.



Graf 1 Průměrné přírodní světové emise za rok

K tomuto grafu je nutné dodat, že odlišné metodiky výpočtů dávají jiné hodnoty, a ani v současné době nemáme spolehlivé metody k určení těchto hodnot. Jak je vidět v tomto grafu například sopečná činnost může mít zásadní vliv na přírodní emise rtuti.

## 2.2 Legislativa

### 2.2.1 Současná legislativa a emisní limity

Základními stavebními kameny pro Českou republiku v oblasti znečišťování životního prostředí a ochrany životního prostředí jsou tyto tři zákony: Zákon o životním prostředí 17/1992 Sb., Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb., Zákon o posuzování vlivů na životní prostředí 100/2001 Sb.

V zákoně 17/1992 Sb. jsou uvedeny a vysvětleny základní pojmy jako Životní prostředí, Ekosystém, Ekologická stabilita. Pro nás je zajímavý pojem Znečišťování životního prostředí.

Tento pojem zákon popisuje jako vnášení fyzikálních, chemických nebo biologických činitelů do životního prostředí v důsledku lidské činnosti, které jsou svou podstatou nebo množstvím cizorodé pro dané prostředí.

Problematika měření emisí je stanovena zákonem č. 201/2012 Sb. [3] *Zákon o ochraně ovzduší*. Tento zákon stanovuje Jednorázové měření emisí znečišťujících látek, pro které nejsou stanoveny specifické emisní limity. Mezi tyto látky patří mimo jiné i rtuť a její sloučeniny. Týká se zdrojů o výkonu větším než 50MW

Zde uvádím některé základní pojmy ze zákona 201/2012 Sb. [3]

Emise je vnášení jedné nebo více znečišťujících látek do ovzduší.

Emisní limit je nejvýše přípustné množství znečišťující látky nebo skupiny látek vnášené do ovzduší ze stacionárního zdroje. Emisní limit se dále dělí na obecný a specifický. Obecný emisní limit je stanoven prováděcím předpisem 415/2012 Sb. a je stanoven pro znečišťující látky a jejich skupiny. Patří mezi ně mimo jiné tyto látky: TZL, CO, NO<sub>x</sub>, oxidy síry, chlor a jeho plynné anorganické sloučeniny, fluor a jeho plynné anorganické sloučeniny. Specifický emisní limit je také stanoven prováděcím předpisem 415/2012 a je stanoven pro stacionární zdroj. Důležitým faktorem je, že emisní limity jsou uváděny při vztažných podmínkách. Ty jsou tyto: suchý plyn, normální teplota (273,15K), normální tlak (101,325kPa), referenční koncentrace O<sub>2</sub> ve spalínách (pro tuhá paliva 6 %).

Emisní strop je nejvýše přípustné množství znečišťující látky vnesené do ovzduší za kalendářní rok. Emisní stropy se stanovují pro stacionární zdroj, skupinu stacionárních nebo mobilních zdrojů, provozovnu nebo vymezené území. Emisní stropy tedy doplňují emisní limity s uvedenými výjimkami.

Dalším důležitým pojmem z tohoto zákona je stanovení tepelného příkonu zdroje, podle kterého se určuje, jaký emisní limit musí tento zdroj plnit. Příkony jednotlivých zdrojů se sčítají, pokud jsou umístěny ve stejné provozovně, nebo pokud jsou označeny stejným kódem a mohlo by dojít ke znečišťování společným výduchem nebo komínem bez ohledu na počet komínových průduchů. Jsou tu ovšem výjimky, aby nedošlo ke kolapsu malých tepláren na sídlištích a podobných malých zdrojů.

Tento zákon má prováděcí předpis, který dále stanovuje emisní limity pro znečišťující látky mimo jiné pro rtuť a její sloučeniny.

Tyto jsou stanoveny Vyhláškou č. 415/2012 Sb. [6] novela z roku 2016 jako 452/2017 Sb. *Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*.

Vyhláška zpracovává příslušné předpisy Evropské unie a stanovuje:

- Interval, způsob a podmínky zjišťování úrovně znečišťování měřeními a výpočtem, způsob vyhodnocení výsledků zjišťování úrovně znečišťování a způsob zjišťování a vyhodnocení plnění tmavosti kouře

- Obecné emisní limity, způsob prokazování jejich plnění a formát a rozsah ohlašování splnění těchto požadavků

Ovšem tyto limity jsou stanoveny pouze pro spalovny odpadů. Podle této vyhlášky je stanoveno, že pro spalovny odpadů je při přípustná hranice  $0,05 \text{ mg/Nm}^3$ . Takže se v současné době emise rtuti pro velké spalovací zdroje jako jsou elektrárny neregulují. Pouze se monitorují, a to pouze jednou ročně.

Orgány, které se starají o dodržování těchto předpisů, jsou Ministerstvo životního prostředí, Ministerstvo zdravotnictví a Česká inspekce životního prostředí. Ministerstvo životního prostředí je ústřední správní úřad, který zabezpečuje registry ISKO (Informační systém kvality ovzduší) a registr REZZO (Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší).

### 2.2.2 Nové emisní limity

Nové emisní limity se stanovují novou směrnicí EU 2010/75/EU *Best Available Techniques (BAT) for large combustion plants*, která bude implementována do českého právního systému. Tento dokument vlastně sjednocuje emisní limity všech členských států bez ohledu na jejich vlastní legislativu, aby nedocházelo ke znečišťování na území jednoho státu státem druhým s méně přísnými emisními limity.

V Úředním věstníku L212 2017/1442 (což je prováděcí rozhodnutí pro 2010/75/EU) jsou nové emisní limity stanoveny a uvedeny v platnost od 4 let po oznámení. To znamená, že nové emisní limity budou uvedeny v platnost od 1. srpna 2021. Část států EU podala stížnost k postupu projednávání a je možné, že platnost nových limitů bude posunuta až po roce 2025.

Tyto závěry o BAT se týkají spalování paliv v zařízeních o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50MW nebo více, a to pouze, když k této činnosti dochází ve spalovacích zařízeních o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50MW a vyšším.

Důležitou změnou je zavedení emisních limitů pro rtuť a její sloučeniny, a to nejen pro spalovny odpadů, jak tomu bylo doposud, ale také pro stacionární zdroje od 50 MW tepelného příkonu.

Zajímavostí je, že v závěrech o BAT není nijak řešen problém o stanovení emisního limitu při spalování směsi paliv. Tedy současné spalování dvou nebo více druhů paliv. Podle dokumentu Ministerstva životního prostředí MZP/2019/710/462 [9] se při jeho stanovení bude vycházet z článku 40 IED, na jehož základě bude povolující orgán postupovat způsobem takovým, že každému palivu a znečišťující látce bude přiřazena hodnota specifického emisního limitu v závislosti na celkovém tepelném příkonu zařízení. Poté se určí vážené hodnoty specifických emisních limitů a vynásobí se celkovým tepelným příkonem každého paliva, tento součin se následně vydělí součtem tepelných příkonů všech spalovaných paliv. Nakonec se sečtou vážené hodnoty specifických emisních limitů jednotlivých paliv.

Následující tabulky Tab. [1] a Tab. [2]. Jsou výtažkem z nové Evropské směrnice a stanovují četnost měření a emisní limit rozdělený podle tepelného příkonu zdroje. [7]

Látka/Parametr	Palivo/Proces/Druh spalovacího zařízení	Celkový jmenovitý tepelný příkon spalovacího zařízení	Norma	Minimální frekvence monitorování	Monitorování související s
<b>Hg</b>	Černé a/nebo hnědé uhlí včetně spoluspalování odpadu	>300MWth	Obecné normy EN a EN14884	Kontinuálně (1)(2)	BAT 23
	Tuhá biomasa a/nebo rašelina	Všechny velikosti	EN13211	Jednou ročně (3)	BAT 27
	Spoluspalování odpadu s tuhou biomasou a/nebo rašelinou	Všechny velikosti	EN13211	Jednou za tři měsíce (4)	BAT 70
	Zařízení IGCC	>100MWth	EN 13211	Jednou ročně (5)	BAT 75

Tabulka 1 Četnost měření emisí podle spalovaného paliva

(1) 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.

(2) 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.

(3) 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.

(4) 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 spolu spalování 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.

(5) Minimální frekvence monitorování se netýká zařízení provozovaných < 1 500 h/rok

Celkový jmenovitý tepelný příkon spalovacího zařízení (MW)	BAT-AEL ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) (1)			
	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

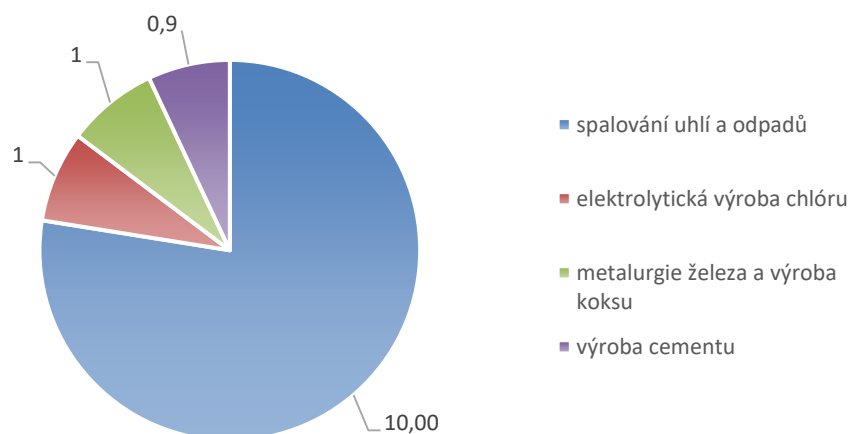
Tabulka 2 Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí rtuti ze spalování černého a hnědého uhlí do ovzduší

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

### 2.3 Zdroje, kterých se emisní limity týkají

Emise rtuti pocházejí z mnoha průmyslových i energetických zdrojů. Například ze spalování černého a hnědého uhlí, také ze spalování komunálního odpadu. Z průmyslových závodů to jsou závody na výrobu baterií a různých elektrických součástek. Dále z hutní výroby oceli, litiny a železa. Mezi další emitenty řadíme chemické závody jako jsou cementárny atd. Jak uvádí Bartoňová [10, s. 28] v práci *Distribuce a zachytávání rtuti při spalování pevných paliv: „Většina ročních emisí rtuti v České republice připadá na spalování uhlí a odpadů (5-10 tun), dále pak na elektrolytickou výrobu chlóru (0,7-1,0 tun), metalurgii železa a výrobu koku (stovky kg – 1 tuna), výrobu cementu (stovky kg) a skládky odpadů, haldy apod.“* V následujícím grafu je zpracován odhad těchto hodnot pro Českou republiku. Je zde vidět, že největší emise rtuti pocházejí ze spaloven odpadů a spalování uhlí. Většina těchto emisí je tvořena uhelnými elektrárnami, neboť spalovny odpadů již mají stanoveny emisní limity oproti uhelným elektrárnám.

## Průměr [t/rok]



Graf 2 Průměrné emise v ČR za rok

Ve výše zmíněné práci je uvedena za příklad 200 MW uhelná elektrárna. Množství rtuti, které je emitováno touto elektrárnou do atmosféry se pohybuje v rozsahu 0,1-0,3 kg za den, v závislosti na kvalitě spalovaného uhlí a výkonnosti odlučovacích zařízení. V následujících tabulkách Tab.[3] a Tab.[4] jsou uvedeny některé vybrané zdroje v České republice, kterých se emisní limity a problémy s měřením emisí budou týkat. V tabulce Tab. [3] jsou uvedena některá zařízení s tepelným příkonem od 50 MW do 300 MW.

Provozovatel	Zařízení	Typ topeniště	Příkon (MW)	Palivo
<b>Příbramská teplárenská</b>	Centrální zdroj tepla (CZT) Příbram	granulační topeniště	231	hnědé uhlí prachové
<b>Tereos TTD, a.s.</b>	Cukrovar České Meziříčí	přesuvný, vratný rošt, pásový rošt	68	hnědé uhlí prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	Elektrárna Hodonín	fluidní topeniště	292	hnědé uhlí prachové
<b>Energy Ústí nad Labem, a.s.</b>	Energy Ústí nad Labem, a.s.	granulační topeniště	293	hnědé uhlí prachové
<b>Mondi Štětí a.s.</b>	Mondi Štětí	fluidní topeniště	203	hnědé uhlí tříděné
<b>Spolana a.s.</b>	Spolana a.s.	granulační topeniště	221	hnědé uhlí prachové
<b>Synthomer a.s.</b>	Synthomer a.s.	fluidní topeniště	96	hnědé uhlí tříděné
<b>C-Energy Planá s.r.o.</b>	Teplárna C-Energy Planá s.r.o.	fluidní topeniště	71,6	hnědé uhlí prachové

<b>Teplárna České Budějovice, a.s.</b>	Teplárna České Budějovice, a.s.	granulační topeniště	251	hnědé uhlí prachové
<b>Teplárna České Budějovice, a.s.</b>	Teplárna České Budějovice, a.s.	granulační topeniště	75	hnědé uhlí prachové
<b>Veolia Průmyslové služby ČR, a.s.</b>	Teplárna Dolu ČSM	granulační topeniště	89,6	černé uhlí prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	Teplárna Dvůr Králové nad Labem	pásový rošt	57,8	hnědé uhlí prachové
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Teplárna Frýdek - Místek	vratný rošt pro fluidní spalování	62	černé uhlí prachové
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Teplárna Karviná	granulační topeniště	291	směsi uhlí
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Teplárna Krnov	přesuvný / vratný rošt	75	hnědé uhlí prachové
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Teplárna Olomouc	granulační topeniště a fluidní topeniště	237	černé uhlí prachové a hnědé uhlí prachové
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Teplárna Ostrava	pásový rošt	78	černé uhlí prachové
<b>Teplárna Písek, a.s.</b>	Teplárna Písek	granulační topeniště	60	hnědé uhlí prachové
<b>Teplárna Strakonice, a.s.</b>	Teplárna Strakonice	komb. topeniště práškové - rošt	68	hnědé uhlí prachové
<b>ŠKO-ENERGO, s.r.o.</b>	Teplárna ŠKO-ENERGO	fluidní topeniště	204	hnědé uhlí tříděné
<b>Teplárna Varnsdorf a.s.</b>	Teplárna Varnsdorf a.s.	pásový rošt s pohazovačem	79	

Tabulka 3 zdroje od 50MW do 300MW

V Následující tabulce Tab. [4] jsou uvedeny některé zdroje s příkonem větším než 300 MW

Provozovatel	Zařízení	Typ topeniště	Příkon (MW)	Palivo
<b>Tameh Czech s.r.o.</b>	Tameh Czech s.r.o.	granulační, dočasně převeden na plynové topeniště a fluidní topeniště	1369	černé uhlí prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	Elektrárna Mělník	granulační topeniště	1264	hnědé uhlí prachové
<b>Sokolovská uhelná a.s.</b>	Sokolovská uhelná, a.s.	komb. topeniště práškové - plyn	1250	hnědé uhlí prachové



<b>Elektrárny Opatovice, a.s.</b>	Elektrárna Opatovice	granulační topeniště	1242	hnědé uhlí prachové
<b>United energy, a.s.</b>	United Energy, a.s.	fluidní topeniště	1202	hnědé uhlí prachové
<b>Plzeňská energetika a.s.</b>	Plzeňská energetika a.s.	granulační topeniště a fluidní topeniště	1120	hnědé uhlí prachové a černé uhlí prachové
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Elektrárna Třebovice	granulační topeniště a tavicí topeniště	879	černé uhlí prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	Elektrárna Tisová	granulační topeniště a fluidní topeniště	865	hnědé uhlí prachové
<b>Unipetrol RPA, s.r.o.</b>	Unipetrol RPA, s.r.o.	granulační topeniště	860	hnědé uhlí prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	Elektrárna Ledvice	granulační topeniště a fluidní topeniště	801	hnědé uhlí prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	ČEZ, a. s., Elektrárny Poříčí	granulační topeniště a fluidní topeniště	606,4	černé uhlí prachové, prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	Teplárna Trmice	pohyblivý vrativsuvný rošt a granulační topeniště	562	hnědé uhlí prachové
<b>ACTHERM, spol. s r.o.</b>	Teplárna, vodní hospodářství, Chomutov	granulační topeniště a fluidní topeniště	463	hnědé uhlí prachové, tříděné
<b>Komterm Morava s.r.o.</b>	Komterm Morava s.r.o.	pásový rošt s pohazovačem fluidní topeniště	439	černé uhlí prachové a tříděné
<b>LAMA ENERGY GROUP</b>	Teplárna Otrokovice	granulační topeniště a fluidní topeniště	430	hnědé uhlí prachové
<b>ČEZ a.s.</b>	Teplárna Vítkovice	granulační topeniště	397	černé uhlí prachové
<b>Synthesia, a.s.</b>	Synthesia, a.s.	granulační topeniště a fluidní topeniště	340	černé uhlí prachové a hnědé uhlí
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Teplárna Přívoz	komb. topeniště práškové-plyn	337	černé uhlí prachové
<b>Veolia Energie ČR, a.s.</b>	Teplárna ČSA	granulační topeniště a fluidní spalování	330	černé uhlí prachové

Tabulka 4 zdroje nad 300MW

## 2.4 Dostupnost paliv v době platnosti nových emisních limitů

Pechar [11] ve zprávě *Revize přetěžovaných a zbytkových zásob ložisek hnědého uhlí a jejich ochrany CHLÚ pro zajištění dalšího možného pokračování těžby, územní ochrany, obnovy krajiny a tvorby územního plánu* uvádí, že ložiska hnědého uhlí jsou v České republice v současné době výhradně evidována ve třech podkrušnohorských pánvích. Jsou to severočeská (mostecká), chebská a sokolovská. V České republice je v současné době výhradním zdrojem energie hnědé uhlí, a to jak ve velkých energetických zdrojích, tak i v domácích topeništích.

- Severočeská pánev je nejrozsáhlejší a na celkové produkci hnědého uhlí v ČR se podílí zhruba 79 %. Dělí se na dvě části:
  - V chomutovské části se uhlí využívá především spalováním v elektrárnách, jejichž odsířením byl eliminován problém se zvýšeným obsahem síry (kolem 2,6 %) v tomto uhlí.
  - V mostecké (centrální) části se vyskytuje uhlí s nižším obsahem popela (10–34 %) a vyšším stupněm prouhelnění. Uhlí se využívá v energetice, produkovány jsou i tříděné druhy pro maloodběratele. Lokálně má výrazně zvýšené obsahy síry (zpravidla mezi 1,0 a 1,5 %) a arsenu.
  
- Sokolovská pánev se na produkci hnědého uhlí podílí cca 21 %. Jde o slabě až středně prouhelněné energetické uhlí s nižším obsahem síry (kolem 1 %) a vyšším obsahem vody oproti uhlí severočeské pánve. Obsah popela mezi 20 a 23 %. Uhlí se používá především v energetice (tříděná paliva, spalování v elektrárnách a výroba energoplynu), ale i při výrobě některých karbochemických produktů.
  
- Chebská pánev má přes 1,7 mld. t geologických zásob slabě prouhelněného hnědého uhlí. Uhlí má zvýšený obsah vody, popela (20–40 %), síry (2–4 %) a dalších škodlivin.

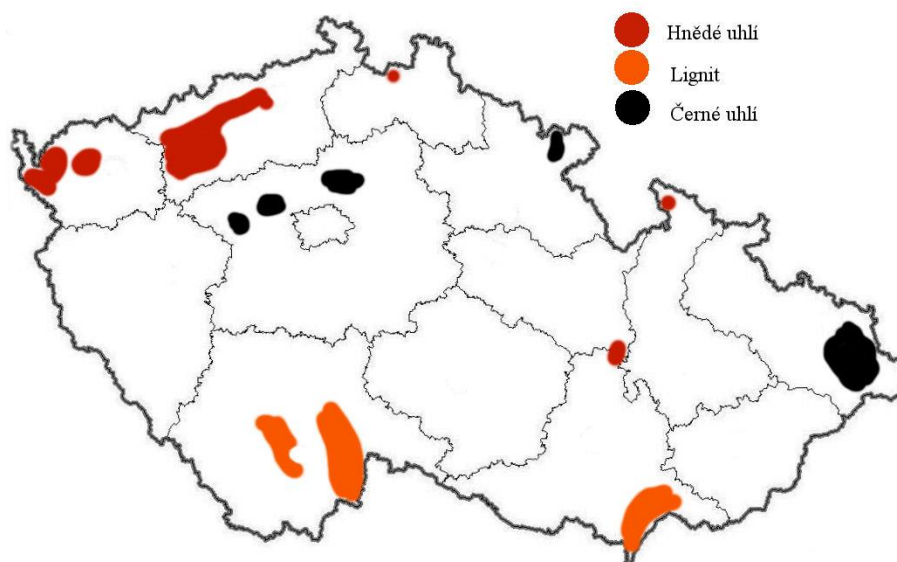
Ložiska černého uhlí se v naší zemi vyskytují výhradně v moravskoslezském regionu a na Mělnicku. Dochází však k útlumu těžby tohoto uhlí, neboť jeho těžba se stává ekonomicky nevýnosná.

U nás dobývá černé uhlí těžební společnost OKD a.s. Tato společnost se již také rozhodla v nastalé ekonomické situaci těžbu utlumit. Je však smutným faktem, že útlum těžby bude mít velký sociální dopad na region, kde k těžbě dochází. Společnost Ostravsko-karvinské doly a.s. provozuje důlní závody na černé uhlí Darkov, Karviná a ČSM Stonava. V roce 2017 společnost OKD ukončila těžbu ve ztrátovém Dole Paskov na Frýdecko-Místecku.

Naše ložiska černého uhlí zásobují jak energetiku, tak hutní průmysl, a to především pro vlastní potřebu v rámci České republiky. Avšak černé uhlí se také vyváží do středoevropského regionu hlavně pro využití v hutním průmyslu.

Ložiska lignitu jsou v současné době vytěžena, a již se tyto doly neprovozují.

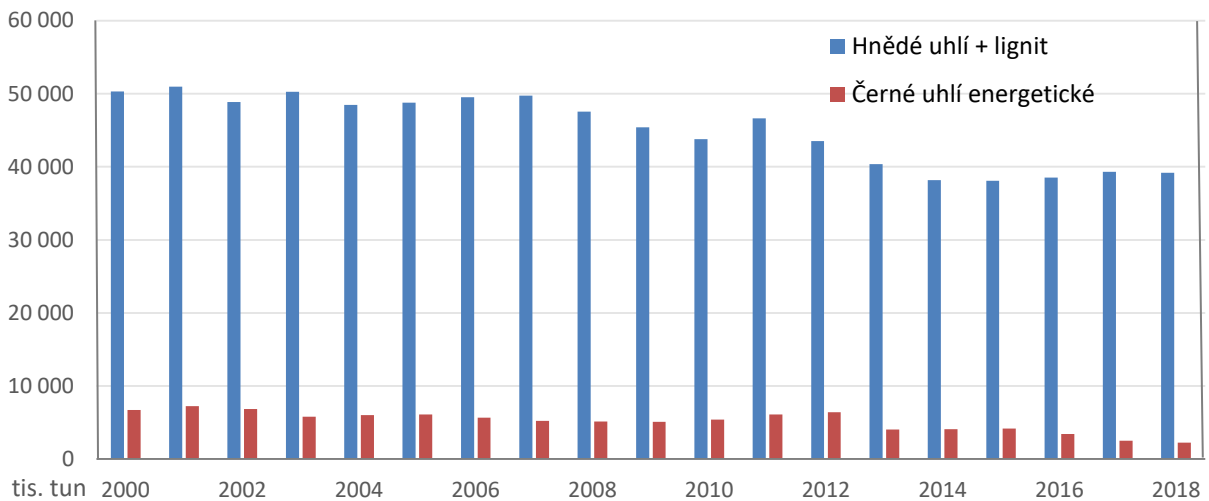
Následující obrázek mapuje ložiska hnědého uhlí, lignitu a černého uhlí.



Obrázek 1 Rozložení ložisek v ČR

V následujícím grafu převzatém od Bufky [12] ze zprávy *Energetická statistika Uhlí, koks a brikety v České republice* je znázorněn průběh roční produkce v letech 2000 až 2018. Je zde vidět klesající tendence. Tento trend je předpokládán i v dalších letech až do úplného útlumu.

Pro příklad: V roce 2017 bylo na našem území vytěženo 5,4 mil. tun černého uhlí a 39,3 mil. tun uhlí hnědého v následujícím roce 2018 bylo vytěženo 4,47 mil tun černého a 39,1 mil tun uhlí hnědého.



Graf 3 Vývoj roční produkce uhlí v ČR

Jak píše Nezávislá energetická komise [13] v závěrečné zprávě *Nezávislé odborné komise pro posouzení energetických potřeb České republiky v dlouhodobém časovém horizontu* i přes poměrně vysoké stavy geologických zásob a bilančních zásob hnědé uhlí jsou stavy vytěžitelných zásob v ČR nízké a životnost jednotlivých lomů se pohybuje od 3 do 35 let. To umožňuje udržet jen část kapacit postupně dožívajících výroben elektřiny a tepla při setrvání na této palivové základně.

V následující tabulce Tab.[5] jsou uvedeny předpokládané životnosti dolů na hnědé a černé uhlí.

Důl	Životnost do roku
<b>ČSA</b>	2021
<b>Vršany a Jan Šverma</b>	2054
<b>Libouš</b>	2038
<b>Bílina</b>	2032
<b>Jiří</b>	2023
<b>Družba (+Marie)</b>	2043

Tabulka 5 Životnosti jednotlivých dolů

Jak píše předešlý zdroj [13, s. 20] „*Hlavním problémem při zvýšení dostupnosti hnědé uhlí ve střednědobém horizontu je blokování zásob hnědé uhlí územními ekologickými limity.*“ Ty byly stanoveny usnesením vlády České republiky č. 444 z roku 1991, které definuje dobývací prostory a oblasti, které by měly zůstat nevytěženy z důvodu ochrany životního prostředí a krajiny. Rozhodnutí bylo směřováno především do období let 1991–2005 a lze

konstatovat, že jím stanovené úkoly v oblasti snížení těžeb hnědého uhlí a dodržení stanovených emisních limitů byly splněny a došlo k radikálnímu zlepšení životního prostředí celého postiženého regionu. Ovšem v současné době se diskutuje o opětovném prolomení limitů těžby. V dlouhodobém horizontu je pak problémem nemožnost využít zásoby hnědého uhlí v tzv. rezervních lokalitách (Bylany, Záhořany a další). Za liniemi limitů těžby je jen v lomu ČSA blokováno téměř 750 mil. tun velmi kvalitního hnědého uhlí, které je možné dlouhodobě využívat ještě v příštím století. V lomu Bílina je za územními ekologickými limity blokováno cca 120 mil. tun hnědého uhlí, které by prodloužilo životnost lomu o zhruba 15 let.

V současné době je situace na trhu s uhlím složitá z důvodu dovozu levného uhlí z USA. Tím rapidně poklesla cena energetického uhlí a pro některé společnosti přestává být ekonomicky výhodné některé doly dále provozovat. Avšak řešením nastalé situace není jednoznačné prolomení limitů těžby, neboť ekologické a sociální dopady nelze přesně a jednoznačně postihnout.

Česká republika má v zásobě asi ještě 880 milionů tun. Veliký podíl na těchto zásobách tvoří hnědé uhlí (přibližně 90 %). Většina tohoto paliva je spotřebována na výrobu tepla. Postupně by těžba měla klesat až do vyčerpání zásob, které nejsou omezeny limity pro těžbu. Poslední rok těžby by měl podle odhadů nastat kolem roku 2050.

## 2.5 Měření emisí

Jak je uvedeno v (BAT)[7, s. 420]: „*Monitorování Hg kontinuálně nebo periodicky několikrát ročně, zaručuje lepší znalosti o vlastnostech zdroje a chování rtuti, neboť přeměny rtuti jsou dosti komplexní a můžou se lišit dle mnoha vlastností zdroje*“. V současné době se používá monitorování pomocí sorbent trap metody jako alternativa ke kontinuálnímu měření a byla již úspěšně použita jako adekvátní standardizovaná náhrada.

Norma EN 13211 (Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí - Manuální metoda stanovení celkové hmotnostní koncentrace rtuti) je validována v Evropě a popisuje způsoby pro periodické měření rtuti z výfukových plynů ze spaloven odpadů a to v rozmezí 1–500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . V této normě je také uveden limit detekce a to na 2.6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (vypočítáno pro vzorek 50 l plynu). Pro kontinuální měření rtuti se uvádí, že automatický měřicí systém s nejnižším certifikačním rozsahem by měl mít odchylku opakovatelnosti 0,2 % certifikačního rozsahu, což odpovídá limitu kvantifikace 0,08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Z toho plyne, že by bylo možné měřit i koncentrace menší než 1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ale nejistota měření bude samozřejmě tím větší, čím se budeme blížit rozlišovací schopnosti detektoru. Jelikož jsou nejmenší nové emisní limity stanoveny v rozmezí 1-10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  mohla by být tato metoda dostačující. Ovšem pokud budou emisní limity opět zpřísněny, může se stát, že tato metoda bude nevyhovující.

Následující tabulka Tab. [6] přejatá z (BAT) [7] ukazuje množství rtuti ve spalinách z 84 Evropských elektráren spalujících černé a hnědé uhlí. Výkon těchto elektráren je mezi 25MW až 3 800MW. Většina elektráren, které se zúčastnily tohoto měření, je nad 300 MW. Tyto

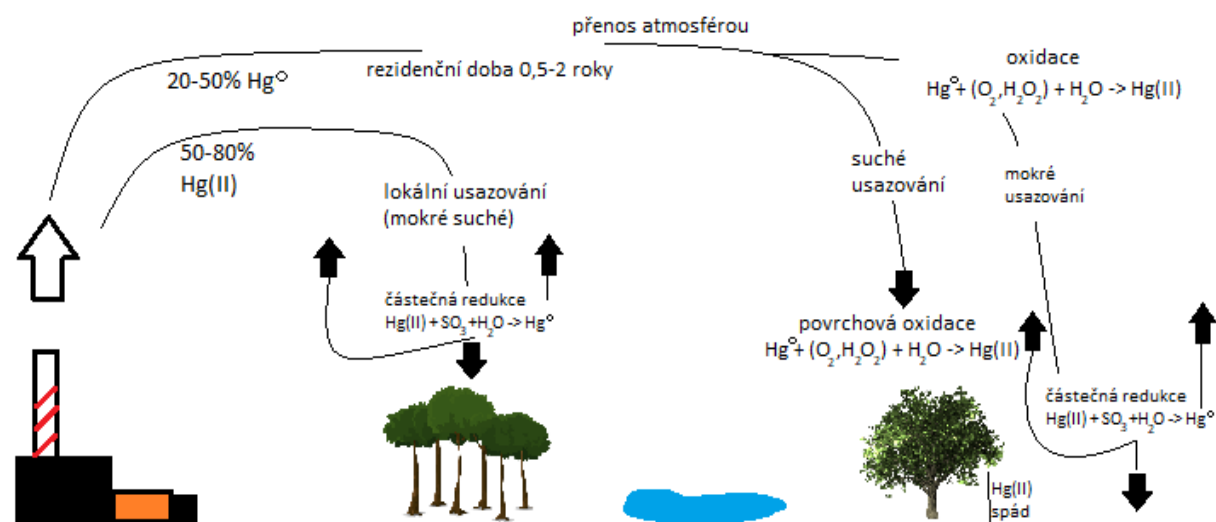
zdroje nad 300MW jsou většinou vybaveny kombinací elektrostatického odlučovače a selektivní katalytickou redukcí, nebo látkovým filtrem a mokrým odsířením spalin. Avšak některé zdroje jsou vybaveny pouze elektrostatickým odlučovačem nebo látkovým filtrem v kombinaci se suchým odsířením spalin. Většina zdrojů pod 300 MW je vybavena pouze elektrostatickým odlučovačem nebo látkovým filtrem.

Typ zdroje	Typ monitorování	Frekvence periodického monitorování	Minimální hodnoty obsahu Hg $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Maximální hodnoty obsahu Hg $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Průměrné hodnoty obsahu Hg $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Černé uhlí &lt;300 MW</b>	Periodické pro 15 zdrojů	1 rok až 5 let	0,1-14	0,5-31,4	0,2-20
<b>Černé uhlí &gt;300 MW</b>	Kontinuální měření pro 9 zdrojů, periodické monitorování pro 29 zdroj, odhad pro 5 zdrojů	1 rok až 41 let	0,01-1,7	0,2-(>)107	0,15-107
<b>Hnědé uhlí &lt;300MW</b>	Periodické monitorování pro 3 zdroje	1 rok	-	-	1-6,7
<b>Hnědé uhlí &gt;300 MW</b>	Kontinuální měření pro 4 zdroje, periodické monitorování pro 16 zdroj, odhad pro 3 zdroje	1 rok až 12 let	(<)0,8-10,2	(>)0,8-50	0,8-26

Tabulka 6 Příklady hodnot z měření rtuti

## 2.6 Rtuť v palivu a distribuce rtuti ve spalování a čištění spalin

Na následujícím obrázku je zobrazen průběh rtuti při pohybu v atmosféře a přeměny rtuti v čase.



Obrázek 2 Průběh spadu rtuti a forem rtuti při pohybu v atmosféře.

Bartoňová [10] uvádí v práci *Distribuce a zachytávání rtuti při spalování pevných paliv*, že při spalování uhlí se uvolňuje rtuť v oxidované formě  $\text{Hg}^{2+}$ , základní  $\text{Hg}^0$ , nebo ve formě částic  $\text{Hg}^p$ . Rtuť je obsažena v uhlí ve stopovém množství a během spalování dochází při teplotách 700-800 °C k tepelnému rozkladu sloučenin rtuti za vzniku plynné elementární rtuti ve formě  $\text{Hg}^0$ , která odchází ze spalovací komory v proudu spalin. Ta může později oxidovat skrz homogenní reakci (plyn-plyn) nebo heterogenní reakci (plyn-pevná látka). Primární homogenní oxidační mechanismus je reakcí s plynnou fází  $\text{HgCl}_2$ , zatímco heterogenní oxidační reakce se s největší pravděpodobností tvoří na povrchu úletu a nespáleného uhlíku (unburnt carbon, UBC). Rtuť, která je absorbována na povrchu pevných částic je tzv. částicová forma rtuti značena jako  $\text{Hg}^p$ .

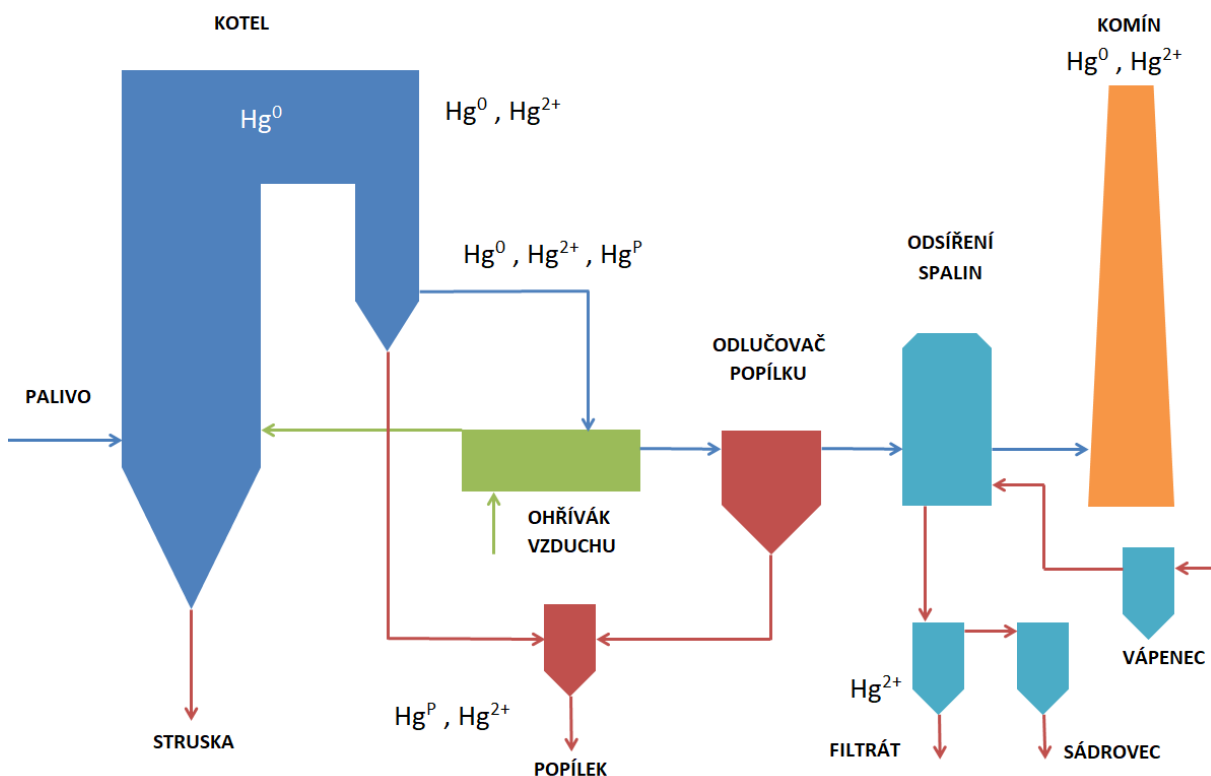
Zoxidovaná rtuť je převládající ve spalinách ze spalování černého uhlí, která je následně velmi dobře rozpustná ve vodě. Tuto rtuť je relativně snadné zachytit v následných metodách odsíření spalin, převážně s využitím mokré metody. Při spalování hnědého uhlí je hlavní forma Hg ve spalinách ve formě  $\text{Hg}^0$  tedy elementární, která je velice problematicky zachytitelná v navazujících technologiích čištění spalin.

Koncentrace halogenidů (tj. chloridů) ve spalinách je zásadní, protože podporuje oxidaci rtuti, čímž usnadňuje její separaci. Rtuť vázanou na částice popílku je relativně snadné zachytit ve stávajícím systému odlučovačů popílku.

Předpokládané množství rtuti, které se zachytí ve strusce, či ložovém popelu je vlivem vysokých teplot ve spalovacím procesu menší než 0,2 % z celkového množství rtuti přítomné ve spalovaném uhlí.

Základní forma rtuti se v atmosféře rozpadne kolem jednoho roku, zatímco zoxidovaná forma  $\text{Hg}^{2+}$  se rozpadne za několik dní nebo i méně, a to díky vlhkosti v atmosféře.

Díky tomu může být základní forma rtuti přenesena na velké vzdálenosti a kontaminovat i vzdálené životní prostředí, zatímco zoxidovaná forma, nebo rtuť zachycená na částicích většinou spadá nedaleko místa zdroje emisí a kontaminuje okolí zdroje. Na Obr. [3] je znázorněn průběh speciace rtuti během procesu spalování.



Obrázek 3 Průběh speciace rtuti během procesu spalování

## 2.7 Vlivy na výši koncentrace rtuti

Počáteční koncentrace rtuti v palivu samozřejmě ovlivňuje výsledné množství rtuti ve spalinách. Podle výzkumu Šafářové M. a Řehoře M. [15] *Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit* se rtuť v palivu vyskytuje nejčastěji jako sulfid rtuťnatý, a to potvrzují i analýzy vzorků, které prokázaly, že se rtuť nejčastěji váže na síru. Analýza byla provedena na severočeském hnědém uhlí. Naměřený obsah rtuti je přehledně uveden v tabulce Tab. [7]. Korelační koeficient, tj. míra závislosti mezi obsahem rtuti a obsahem popela, síry, nebo forem síry, byl stanoven na  $R=0,55$  což je hodnota vypovídající o prokázaném vztahu rtuti a síry.

Prvek	Obsah stopových prvků [mg.kg-1]		
<b>Hg</b>	průměr	minimum	maximum
	0,26	0,03	1,84

Tabulka 7 Výsledky analýzy na severočeském uhlí



V následujících tabulkách jsou uvedeny hodnoty koncentrace rtuti ze vzorků hnědého a černého uhlí. Je vidět, že naměřené hodnoty mezi tabulkou Tab.[7] a Tab.[8] jsou velmi podobné.

Hnědé uhlí	Hg v mg/kg <sub>suš</sub> průměr	Hg v mg/kg <sub>suš</sub> Minimum a maximum	Cl % <sub>suš</sub>
<b>Důl Bílina</b>	0,220	0,150 – 0,330	0,0074
<b>Důl Nástup Tušimice</b>	0,203	0,130 – 0,300	0,0088
<b>Důl Jiří</b>	0,482	0,300 – 0,600	0,0095
<b>Důl Vršany</b>	0,262	0,180 – 0,320	0,0061

Tabulka 8 Koncentrace rtuti v hnědém uhlí

Černé uhlí	Hg mg/kg <sub>suš</sub>	Cl % <sub>suš</sub>
<b>Směs OKD</b>	0,080 – 0,150	0,015 – 0,030

Tabulka 9 Koncentrace rtuti v černém uhlí

Po výši koncentraci rtuti má největší význam obsah chloru v palivu, a to na procentuální zastoupení jednotlivých forem Hg. Chlór podporuje oxidaci rtuti a následně kondenzaci a sorpci Hg na popílek. Reakce rtuti s chlórem je popsána rovnicí (1).



Také bylo prokázáno, že síra je hlavním faktorem oxidace elementární rtuti, ale zabraňuje adsorpci oxidované rtuti na popílek. Další experimentální výsledky naznačují, že HCl a SO<sub>2</sub> se mohou přímo podílet na oxidaci elementární rtuti. V odborném článku autora Zhao Shilin [16] *Study on the mercury emission and transformation in an ultra-low emission coal-fired power plant* je uvedeno, že negativní účinky na přeměnu elementární rtuti mohou mít NH<sub>3</sub> a SO<sub>3</sub>. Při vysokých teplotách se mohou některé kovy rozpouštět a ucpávat tak póry v popílek, což negativně ovlivňuje vázání rtuti na popílek. Také NO může reagovat s Cl<sub>2</sub> a tím zmenšovat koncentraci Cl<sub>2</sub> ve spalinách výsledkem čehož je méně chlóru se kterým může rtuť reagovat. Tato reakce je popsána rovnicí (2).



Ukázalo se, že negativní vliv má také snížení teploty a prodloužení rekční doby spalin. Veliký vliv na výslednou koncentraci ve spalinách má tedy obsah rtuti v palivu, obsah chloru, síry, koncentraci kyslíku, halogenů a doba setrvání spalin v kotli.

Rozsah koncentrací rtuti ( $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$ ) ve spalinách ze spalování uhlí se pohybuje od 5 do 40  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , v případě spalin z komunálního odpadu od 200 do 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Tím pádem je jasné, že pouhou úpravou paliva se nových emisních limitů dosáhnout nedá. Černé a hnědé uhlí obsahují srovnatelné koncentrace rtuti. Pro černé uhlí je však charakteristický vyšší obsah chloru a vyšší obsah vápníku v porovnání s hnědým uhlím. Spaliny ze spalování černého uhlí proto obsahují menší množství  $\text{Hg}^0$  oproti spalinám z hnědého uhlí, kde je  $\text{Hg}^{2+}$  minoritní složkou rtuti. Obecně lze říci, že rtuť je ve spalinách z uhlí zastoupena z 20-50 % jako  $\text{Hg}^0$ , z 50-80 % jako  $\text{HgCl}_2$  a z 1-5 % ve formě organortuťnatých sloučenin, zatímco ve spalinách z komunálního odpadu z 10-20 % jako  $\text{Hg}^0$ , 75-85 % jako  $\text{HgCl}_2$  a z 1-5 % ve formě organortuťnatých sloučenin. Obsah jednotlivých forem rtuti ve spalinách ovlivňuje následnou účinnost záchytu v technologiích čištění spalin.

Výše koncentrace rtuti je tedy závislá na druhu paliva, výše koncentrace Hg a Cl, druhu spalování na provozu zařízení, teplotě spalin a na typu technologií pro čištění spalin. Dále vysoký vliv na oxidaci Hg, a tedy následný záchyt Hg, má teplota spalin na výstupu z kotle. Při vyšších teplotách nad 170 °C je nižší podíl oxidované formy Hg, a tím nižší podíl zachycené Hg v odlučovači popílku, tedy na popílku. Dalším důležitým parametrem ovlivňujícím záchyt Hg je složení spalin, předně výše nedopalů. Čím vyšší nedopal v popílku tím vyšší záchyt Hg.

K tomuto tématu se také vyjadřuje Andrej Stergaršek [17] v odborném článku *The role of flue gas desulphurisation in mercury speciation and distribution in a lignite burning power plant* a K.S. Park [18] v odborném článku *Emission and speciation of mercury from various combustion sources*. Oba autoři docházejí k podobným závěrům.

## 2.8 Dostupné technologie ke snížení emisí rtuti

V následující tabulce převzaté z (BAT) [7] jsou stručně popsány nejlepší dostupné technologie odchyty rtuti ze spalín.

Technika	Popis	Použitelnost	
<i>Vedlejší přínosy z technik používaných především ke snížení emisí jiných znečišťujících látek</i>			
a.	<b>Elektrostatický odlučovač (ESP)</b>	Vyšší účinnosti odstraňování rtuti se dosahuje při teplotách spalín pod 130 °C tato technika se používá především pro snížení koncentrace prachu.	Obecně použitelné
b.	<b>Látkový filtr</b>	Tato technika se používá především pro regulaci množství prachu, ale má vysoký potenciál i pro záchyt Hg	Obecně použitelné
c.	<b>Suchý nebo polosuchý systém FGD</b>	Tyto techniky se používají hlavně pro snížení koncentrace SO <sub>x</sub> , HCl a/nebo HF, vhodné i pro záchyt Hg	Obecně použitelné
d.	<b>Mokrý odsíření spalín (mokrý FGD)</b>	V rámci mokré metody odsíření dojde k „vyprání“ oxidované formy Hg	Obecně použitelné
e.	<b>Selektivní katalytická redukce (SCR)</b>	Používá se pouze v kombinaci s jinými technikami s cílem zvýšit nebo snížit oxidaci rtuti před zachycením v následné technologii odsíření spalín nebo v odprášení. Tato technika se používá především pro regulaci Nox	Obecně použitelné
<i>Specifické techniky ke snížení emisí rtuti</i>			
f.	<b>Dávkování uhlíkového sorbentu (např. aktivního uhlí nebo halogenového aktivního uhlí) do spalín</b>	Obecně se používá v kombinaci s ESP nebo látkovým filtrem. Použití této techniky může vyžadovat další kroky v čištění za účelem důkladnějšího oddělení jemné uhlíkové frakce obsahující rtuť před opakovaným použitím popílku	Obecně použitelné

<b>g.</b>	<b>Použití halogenových přísad v palivu nebo vstříkovaných do ohniště</b>	Přidáním halogenidů, převážně bromidů a jodidů do paliva ke zvýšení oxidované formy Hg	Obecně použitelné v případě nízkého obsahu halogenů v palivu
<b>h.</b>	<b>Úprava paliva před spalováním</b>	parní, 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
<b>i.</b>	<b>Výběr paliva</b>	Cílem je minimalizace Hg ve spalovaném palivu.	Použitelné v rámci omezení vyplývajících z dostupnosti různých druhů paliva, která může být ovlivněna energetickou politikou daného státu

Tabulka 10 Dostupné technologie odchyty rtuti

## 2.9 Blíže popis technologií odchyty rtuti

V této kapitole jsou blíže popsány dostupné a použitelné technologie.

### 2.9.1 Látkový filtr

Látkové filtry jsou odlučovače určené pro široký rozsah použití jak z hlediska výkonu (průtočného množství, mimořádně vysoká účinnost), tak i z hlediska provozních podmínek (chemické složení, teplota a ostatní fyzikální vlastnosti nosného plynu i odlučovaných příměsí). Regenerace filtrační plochy filtrů může být pulzní regenerací stlačeným vzduchem, nebo regenerací zpětným proplachem. Látkové, neboli tkaninové filtry se vyrábějí z propustné tkané nebo netkané látky, která při průchodu plynů zachycuje částice. Pro použití látkového filtru je nutné vybrat vhodnou látku, která bude odpovídat vlastnostem spalin a maximální provozní teplotě.

Z hlediska zachytu Hg, jsou látkové odlučovače vhodnější než elektrostatické odlučovače, a to díky tvorbě filtračního koláče, na kterém se Hg sorbuje.

### 2.9.2 Dávkování sorbentu do kotle, paliva (nebo přímo do lože)

Dávkováním pevných sorbentů na bázi vápníku do ohniště či do paliva. Vlivem vyššího obsahu částic v ohništi s větším měrným povrchem může dojít i při teplotě spalování k sorpci Hg, převážně Hg<sup>0</sup>.

### 2.9.3 Dávkování sorbentu do spalin

Záchyt rtuti, nebo PCDD/F, pevnými sorbenty jako jsou aktivní uhlí a jejich modifikace a vápenné sorbenty případně zeolity atd. Systém dávkování sorbentu lze zdokonalit přidáním dodatečného látkového filtru pro zvýšení sorpční účinnosti na filtračním koláči. Účinnost sorbentů závisí na poměru sorbentu/množství Hg ve spalinách, typu sorbentu, měrném

povrchu sorbentu, teplotě sorpce, množství a formě Hg ve spalínách, nebo přítomnosti kyselých složek ve spalínách. Nejlépe se osvědčily sorbenty na bázi aktivního uhlí, modifikované aktivní uhlí (bromidované), nebo úletové popílky.

### **2.9.3.1 Sorbenty na bázi vápníku**

Sorbenty na bázi vápníku jsou široce používanými sorbenty, které se uplatňují zejména při zachycování rtuti ve spalovnách komunálního odpadu. Sorbenty jsou účinné při zachycování  $\text{HgCl}_2$  ze spalin při minimálních koncentracích  $\text{SO}_2$  a při nižších teplotách, protože fyzikální sorpce je zde hlavním mechanismem zachycení  $\text{HgCl}_2$ . Naopak účinnost zachycení  $\text{Hg}^0$  je pro většinu sorbentů na bázi vápníku velmi malá (0-10 rel. %). S rostoucím obsahem kyselých složek v kouřových plynech a teplotou však dochází ke zvýšení zachycování  $\text{Hg}^0$  (až na 40 rel. %).

### **2.9.3.2 Sorbenty na bázi aktivního uhlí**

Aktivní uhlí jsou v současnosti nejúčinnější sorbenty pro zachycování  $\text{Hg}^0$  a  $\text{HgCl}_2$  ze spalin vzniklých spalováním uhlí a komunálního odpadu. Obecně platí, že aktivní uhlí připravená z černého uhlí mají větší specifický povrch a vyšší obsah chlóru než aktivní uhlí z hnědého uhlí. Proto jsou aktivní uhlí připravená z černého uhlí lepšími sorbenty při zachycování  $\text{Hg}^0$  a  $\text{HgCl}_2$  než aktivní uhlí připravená z hnědého uhlí. Další zvýšení účinnosti těchto sorbentů se provádí dvěma základními postupy. Prvním je tepelná aktivace aktivního uhlí pomocí páry, druhým postupem je nasycení aktivního uhlí pomocí S, Cl nebo I. Tento druhý postup je možno spojit s tepelnou aktivací sorbentu, což přispívá ke zvýšení chemické sorpce rtuti. V současné době je k dispozici široká nabídka laboratorně a komerčně vyráběných aktivních uhlí.

### **2.9.3.3 Sorbenty na bázi úletového popílku**

Vzhledem k finančním nákladům a rostoucímu omezování skládkování úletového popílku s vysokým obsahem uhlíku vznikla počátkem 90. let myšlenka spočívající v jeho účinném využívání jakožto sorbentu pro zachycování rtuti. Byly proto prováděny zkušební testy opětovného vnášení úletového popílku před odlučovací zařízení. Účinnost zachycování rtuti touto metodou se v teplotním rozmezí od 135-160 °C pohybuje od 13 % do 80 %. Míra zachycování rtuti pomocí úletového popílku obecně roste s rostoucím obsahem nedopalu v úletovém popílku, povrchovou plochou, koncentrací rtuti ve spalínách a s poklesem teploty spalin. Největší podíl rtuti je sorbován na nejmenších částicích úletového popílku, které obsahují největší podíl nedopalu.

### **2.9.3.4 Sorbenty na bázi vzácných kovů**

Sorbenty vzácných kovů zachycují rtuť převážně pomocí amalgamace. Vzorčky pórovitého stříbra nebo zlata byly úspěšně testovány v laboratorních podmínkách. Jejich širšímu využití v provozních jednotkách však brání vysoké finanční náklady nutné k pořízení těchto sorbentů.

### **2.9.3.5 Sorbenty na bázi kovových oxidů**

Sorbenty na bázi kovových oxidů jsou zkoumány jako sorbenty pro zachycování rtuti ze spalin jen na laboratorní úrovni. Důvodem je skutečnost, že se zatím nepodařilo najít vhodný

sorbent kovového oxidu, který by svou účinností odstraňování rtuti ze spalin, dostupností a finančními náklady konkuroval aktivním uhlí nebo sorbentům na bázi vápníku.

### **2.9.3.6 Sorbenty na bázi kovových sulfidů**

Sorbenty na bázi kovových sulfidů jsou, až na výjimky, rovněž pouze předmětem laboratorních studií. Mechanismus zachycování rtuti těmito sorbenty je založen na chemické reakci rtuti na povrchu sorbentu za vzniku HgS. Tyto sorbenty vykazují vyšší kapacitu při nižších teplotách, což naznačuje, že rtuť je adsorbována i pomocí fyzikálního mechanismu.

### **2.9.3.7 Další sorbenty**

Další sorbenty na bázi zeolitu, modifikovaných zeolitech a syntetické sorbenty.

## **2.9.4 Elektrostatický odlučovač (ESP)**

Elektrostatické odlučovače se někdy také nazývají elektrostatické filtry. V odlučovači jsou umístěny vysokonapěťové stejnosměrné elektrody (cca 20 kV). Částice působením elektrického pole získávají náboj a jsou následně přitahovány k uzemněným elektrodám na kterých ulpívají. Elektrostatické odlučovače jsou schopné provozu v nejrůznějších podmínkách. Účinnost snižování emisí obvykle závisí na počtu polí, době prodlevy (velikosti zařízení), vlastnostech katalyzátoru a zařízeních pro odstranění částic v předchozích krocích. Elektrostatické odlučovače obvykle sestávají ze dvou až pěti polí. Nejmodernější (vysoce výkonné) mají polí až sedm.

K zvýšení účinnosti odstranění prachových částic mohou přispět zařízení, která udržují působení elektrického pole tvorbou kapek ve spalinách. Na tomto principu pracují mokré elektrostatické odlučovače. U tohoto typu návrhu se popel odloučený na sběrných deskách propírá kapalinou, obvykle vodou. Jsou možné dva způsoby propírání, a to nepřetržitě či periodicky.

Z hlediska zachytu Hg jsou elektrostatické odlučovače méně vhodné než látkové odlučovače.

## **2.9.5 Výběr paliva**

Podstatou této metody je používání paliva s nízkým obsahem popela nebo kovů (např. rtuti). Metoda je velmi závislá na energetické politice státu. Další možností je čištění uhlí. Výhodou je odstranění rtuti před vlastním procesem spalování. Existuje mnoho možností čištění uhlí, většina z nich je založena na principu, že uhlí má menší hustotu než kamenivo, šterk, prytická síra a další nečistoty, které se spolu s uhlím vytěžily. Průmyslově nelze uvedené řešení aplikovat. Předně byly použity i technologie vypírání, ale díky výskytu Hg vázané na pyrity nelze Hg z paliva vyprat či vyluhovat. Dále je možnost spalování směsi paliv.

## **2.9.6 Multicyklóny**

Soubor systémů pro regulaci emisí prachu založených na odstředivé síle, pomocí níž jsou částice oddělovány od nosného plynu a shromažďovány v zásobnících.

### 2.9.7 Použití halogenových přísad v palivu nebo vstříkovaných do ohniště

Přidávání halogenových sloučenin (např. bromovaných přísad) do ohniště za účelem zvýšení oxidace elementární rtuti, a tím dosažení lepšího odstranění rtuti v následných systémech čištění spalin.

### 2.9.8 Suchý nebo polosuchý systém FGD, mokré odsíření spalin

Primárním důvodem instalace technologií odsíření spalin je snížení koncentrací SO<sub>2</sub>, ale je možné tímto opatřením snížit i koncentrace těžkých kovů. Vhodný je suchý, nebo polosuchý systém odsíření spalin. Suchý způsob prodlužuje čas setrvání spalin a používá se ve fluidním kotli. U suché metody je prokázáno snížení cca o polovinu z důvodu setrvání částic v ohništi (výhodnější fluidní ohniště s cirkulující fluidní vrstvou) a díky vlastnostem produktu po reakci. Polosuchá metoda je z hlediska zachytu Hg v hodná z důvodu kombinace s látkovým odlučovačem, a tedy filtračního koláče o produktu s vysokým měrným povrchem na filtrační látce. Mokvý způsob je teoreticky nejvhodnější, protože oxidovaná forma je rozpustná, ale na základě výzkumů, se z důvodů chemického složení uhlí, rozpustná forma nevypírá což je předmětem dalších výzkumů.

### 2.10 Nebezpečné vlastnosti popílku

Jak se uvádí v dizertační práci Ing. Silvie Hartman [19, s. 21] *Úprava popílku ze spaloven odpadů s možností snížení environmentálních rizik: „Popílek obsahuje vysoké koncentrace těžkých kovů a PCDD/F“*. K největším problémům dochází zejména s obsahy rtuti, olova a zinku. Tyto popílky jsou uskladňovány na skládkách nebezpečného odpadu, neboť vykazují nebezpečné vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou stanoveny vyhláškou č. 94/2016 Sb. *Vyhláška o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů* v platném znění, která stanovuje nebezpečné vlastnosti odpadů.

Citace vyhlášky č. 94/2016 Sb. [20]:

*„Kritéria a definice nebezpečných vlastností odpadů*

*Definice nebezpečných vlastností odpadů, limitní hodnoty a kritéria, na jejichž základě se jednotlivé nebezpečné vlastnosti odpadu hodnotí, jsou stanoveny v příloze přímo použitelného předpisu Evropské unie o nebezpečných vlastnostech odpadů<sup>2)</sup>, v Katalogu odpadů<sup>6)</sup> a v příloze č. 1 k této vyhlášce, pokud jde o nebezpečné vlastnosti uvedené v příloze přímo použitelného předpisu Evropské unie o nebezpečných vlastnostech odpadů<sup>2)</sup> pod označením kódem HP 9, HP 14 a HP 15.“*

V katalogu odpadů Vyhláška č. 93/1016 Sb. jsou mimo jiné uvedeny odpady z tepelných procesů pod katalogovým číslem 10 01 - Odpady z elektráren a jiných spalovacích zařízení pod který spadá popílek ze spalování uhlí (10 01 02) a hlavně Odpady z čištění plynu obsahující rtuť (10 14 01)

V případě rtuti nás nejvíce zajímá kategorie HP15 která se zabývá vyluhovatelností odpadů.

Citace vyhlášky č.94/2016 Sb. [20]:

*„HP 15 Odpad schopný vykazovat při nakládání s ním některou z výše uvedených nebezpečných vlastností, kterou v době vzniku neměl.*

*Přiřazení nebezpečné vlastnosti HP 15 se provede na základě kritérií stanovených v příloze přímo použitelného předpisu Evropské unie o nebezpečných vlastnostech odpadů a dále se jako nebezpečný odpad s touto nebezpečnou vlastností klasifikuje odpad, který uvolňuje do vodního výluhu škodliviny v množstvích překračujících hodnoty limitních koncentrací ve výluhu.“*

Pro rtuť je tato limitní koncentrace ve výluhu pro hodnocení nebezpečné vlastnosti H 15 stanovena na 0,2 mg/l. Pokud popílek tuto normu splní, může se použít například ve stavebnictví jako příměs do cihel, nebo jako podklad pod veřejné komunikace. Samozřejmě musí splnit limity i pro ostatní nebezpečné látky. Obecně řečeno vedlejší energetické produkty mají hojnou využitelnost, pokud nejsou vyhodnoceny jako nebezpečné odpady. V opačném případě musejí být uloženy na skládkách nebezpečných odpadů.



### 3 Experimentální část

#### 3.1 Úvod

Předmětem experimentální části bylo provedení experimentálního dávkování sorbentu v laboratořích Juliska ČVUT, ale z důvodu zpoždění rekonstrukce fluidní jednotky o výkonu 500 kW bylo přistoupeno k vyhodnocení reálného testu s dávkování sorbentu za účelem snížení koncentrace Hg. Cílem experimentální části bylo vyhodnocení provedených provozních testů s dávkováním sorbentu pod obchodním názvem Sorbacal Q s přídatkem 2 % aktivního uhlí, který byl dávkován do systému polosuché metody odsíření spalin místo obvyklého sorbentu Sorbacal Q, tedy nehašeného vápna CaO od společností Lhoist. Testy byly prováděny na reálném spalovacím zdroji o celkovém tepelném výkonu 469,2 MW. Koncepčně zdroj zahrnuje 2 roštové kotle a dva práškové kotle. Roštové kotle mají společný elektroodlučovač popílku a spaliny jsou z odlučovače následně vedeny do společné odsiřovací jednotky. U práškových kotlů je instalován elektroodlučovač pro každý kotel zvlášť. Následně jsou spaliny také vedeny do společné odsiřovací jednotky. Za dvěma absorberými odsiřovací jednotky jsou umístěny tkaninové filtry a spaliny jsou následně vedeny do komína.

Testy byly prováděny primárně za účelem snížení koncentrace Hg nutné pro splnění budoucího emisního limitu dle BAT.

#### 3.2 Spalované palivo

Primárním spalovaným palivem je na testovaném zdroji hnědé uhlí z dolu Bílina. V následující tabulce je rozbor tohoto paliva.

Parametr	Jednotka	Dolní mez	Garanční palivo – střed	Horní mez
$Q_i^r$	MJ/kg	10,5	11,5	13,5
$W_t^r$	% hm.	22,5	25,4	28,5
$A^d$	% hm.	35,38	39,7	41,32
$S^f$	% hm.	0,76	0,82	1,04
<b>Elementární složení hořlaviny</b>				
$C^{daf}$	% hm.		66,67	
$H^{daf}$	% hm.		5,6	
$N^{daf}$	% hm.		1,03	
$O^{daf}$	% hm.		24,87	
$S^{daf}$	% hm.		1,823	

Tabulka 11 Rozbor spalovaného paliva

V tabulce Tab.[12] je uveden chemický rozbor paliva

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
55,45	30,12	6,56	2,22	0,02	0,9	0,5	1,19	0,44	2,03	0,68

Tabulka 12 chemický rozbor spalovaného paliva

V průběhu provozního testu se odebíraly vzorky hnědého uhlí z dolu Bílina. Výsledky analýz na obsah rtuti v palivu jsou vloženy do následující tabulky.

Datum	Hg v palivu [mg/kg]	Datum	Hg v palivu [mg/kg]
23. 11. 18	0,217	29. 11. 18	0,197
24. 11. 18	0,196	30. 11. 18	0,228
25. 11. 18	0,238	1. 12. 18	0,23
26. 11. 18	0,222	2. 12. 18	0,221
27. 11. 18	0,219	3. 12. 18	0,194
28. 11. 18	0,227	4. 12. 18	0,216

Tabulka 13 Obsah rtuti ve spalovaném palivu

V průběhu experimentu byla průměrná koncentrace Hg v uhlí 0,217 mg/kg<sub>suš</sub>. Maximální koncentrace Hg v palivu byla 0,238 mg/kg<sub>suš</sub> a minimální koncentrace Hg ve spalovaném palivu byla 0,194 mg/kg<sub>suš</sub>.

### 3.3 Použitý sorbent

Pro snížení koncentrace SO<sub>2</sub> je využita polosuchá metoda odsíření spalin, která využívá páleného vápna CaO, které se následně využívá pro přípravu vápenného mléka. Vápenné mléko se poté přidává jako čistý sorbent do sila recirkulovaného produktu, s nímž je dále rozstříkovan v atomizéru v absorberu. CaO je dodáváno od společnosti Lhoist pod obchodní značkou Sorbocal Q.

Parametry dle bezpečnostního listu jsou následující:

- Obsah CaO až 95 %
- Sytná hmotnost 0,78 – 0,85 g/cm<sup>3</sup>

Pro provozní testy bylo do Sorbocalu Q přimícháno 2 % aktivního uhlí.

### 3.4 Výsledky KME Hg

Koncentrace Hg<sup>T</sup> v plynné fázi, ve spalinách vystupující z mokré metody odsíření spalin, byla měřena kontinuálním analyzátozem Durag-Verewa, model HM 1400 TMX, využívajícím princip tepelného reaktoru s katalyzátorem v suchém stavu, s následnou atomovou absorpční spektrometrií studených par CV AAS, absorpcí ultrafialového záření

Z hlediska vyhodnocení vlivu dávkování sorbentů je nutné zahrnout do analýzy výsledků nejen výsledné emisní koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách, ale i hodnoty a změny koncentrací Hg<sup>T</sup> ve spalinách vstupující do polosuché metody odsíření, a tedy i kolísání a výši Hg obsažené ve spalovaném palivu.

V průběhu dávkování sorbentu Sorbocal Q s přídatkem 2 % aktivního uhlí byla koncentrace Hg<sup>T</sup> na vstupu do technologie odsíření nižší o 9,7 % než v průběhu dávkování běžného sorbentu. Základní stav je odvozen z hodnot změřených v průběhu dne 23. 11. 2018.

Kromě koncentrací Hg<sup>T</sup> ve spalinách vstupující do odsíření spalin je možné vliv dávkovaných sorbentů s přidavkem 2 % aktivního uhlí porovnat i z hlediska koncentrace Hg ve spalovaném palivu. Z výsledků analýz je patrné, že v době, kdy byla nejnižší koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách, tedy dne 29. 11. 2018, byla i nízká koncentrace Hg v palivu 0,197 mg/kg<sub>suš</sub>. Je ale nutno brát v potaz, že vzorek paliva je vzorkem průměrným za 24 hodin.

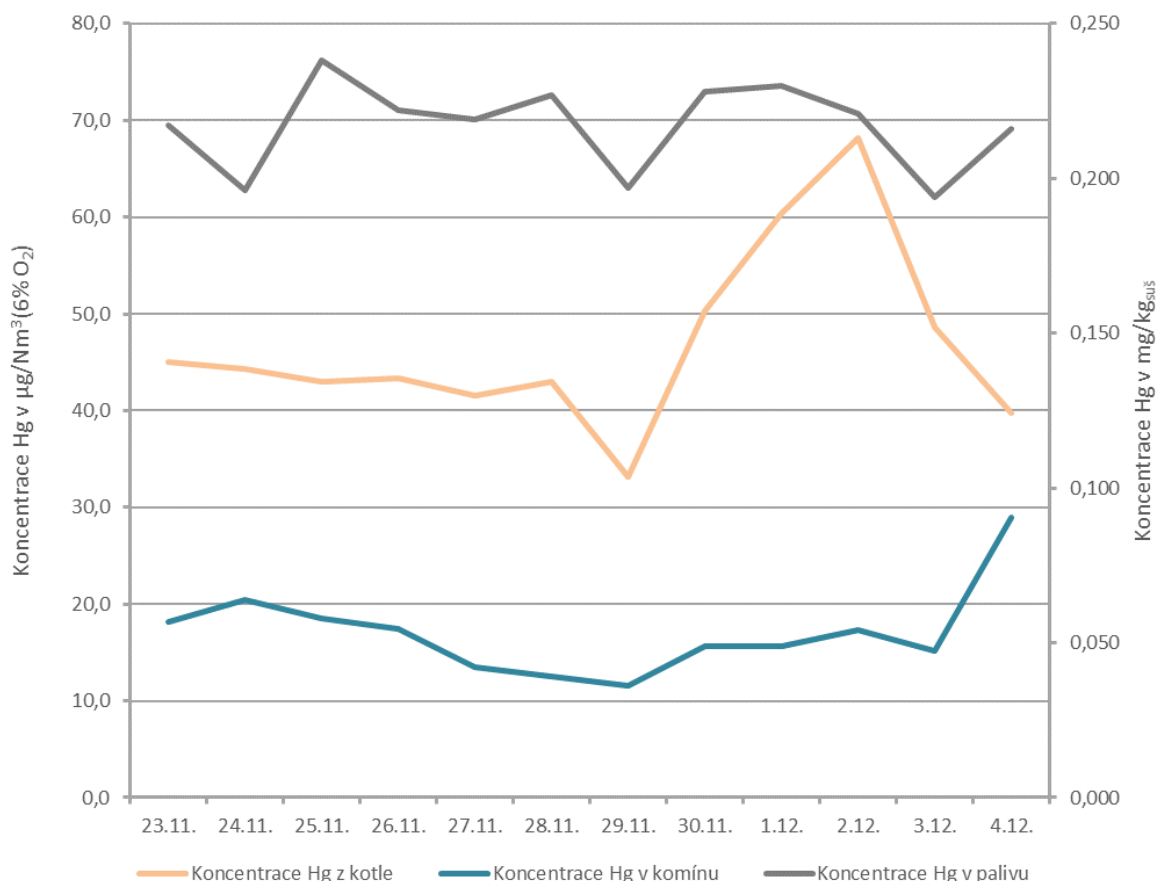
Výsledné průměrné hodnoty koncentrace Hg<sup>T</sup> jsou uvedeny v následující tabulce a grafu.

Datum	Hg v palivu	Konc. Hg <sup>T</sup> v komínu*	Konc. Hg <sup>T</sup> za kotlem*	Účinnost záchytu Hg technologiemi*	Sorbent
	mg/kg <sub>suš</sub>	μg/Nm <sup>3**</sup>	μg/Nm <sup>3**</sup>	%	-
23. 11. 18	0,217	18,2	45,0	58,7	Sorbacal Q
24. 11. 18	0,196	20,5	44,3	65,9	Sorbacal Q
25. 11. 18	0,238	18,5	43,0	57,0	Sorbacal Q
26. 11. 18	0,222	17,4	43,4	59,9	Sorbacal Q
27. 11. 18	0,219	13,5	41,5	67,3	Sorbacal Q + 2 % AC
28. 11. 18	0,227	12,6	43,0	70,3	Sorbacal Q + 2 % AC
29. 11. 18	0,197	11,5	33,2	61,5	Sorbacal Q + 2 % AC
30. 11. 18	0,228	15,7	50,3	74,2	Sorbacal Q
1. 12. 18	0,230	15,7	60,3	74,2	Sorbacal Q
2. 12. 18	0,221	17,3	68,2	74,7	Sorbacal Q
3. 12. 18	0,194	15,2	48,7	65,0	Sorbacal Q
4. 12. 18	0,216	29,0	39,7	62,3	Sorbacal Q

Tabulka 14 Koncentrace Hg<sup>T</sup> na výstupu z kotle a v místě v komínu – průměrné denní hodnoty

*Pozn. (\*) Hodnoty počítané z průměrných hodinových hodnot.*

*(\*\*) Normálové podmínky – 0°C, p = 101325 Pa a referenční obsah kyslíku 6 %*



Graf 4 Vyhodnocení vstupy a výstupy

V průběhu dávkování sorbentu Sorbocal Q v časovém úseku od 23. 11. 2018 do 26. 11. 2018 do 5:00 byl průměrný záchyt Hg technologií odsíření spalin ve výši 58 %. Při dávkování sorbentu Sorbocal Q s přidavkem 2 % AC v časovém úseku od 26. 11. 2018 6:00 do 30. 11. 2018 0:01 byl průměrný záchyt technologií ve výši 66 %.

### 3.5 Vyhodnocení vlivu dávkování sorbentu na záchyt Hg

Na závěr vyhodnocení celého testu je nutné hodnoty z měření pomocí kontinuálního měření (umístěným na komínu) vyhodnotit nejen z hlediska výše koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách, ale předně z hlediska možné závislosti provozu polosuché metody, neboť jak bylo uvedeno v teoretické části, polosuchá metoda má vliv na záchyt Hg.

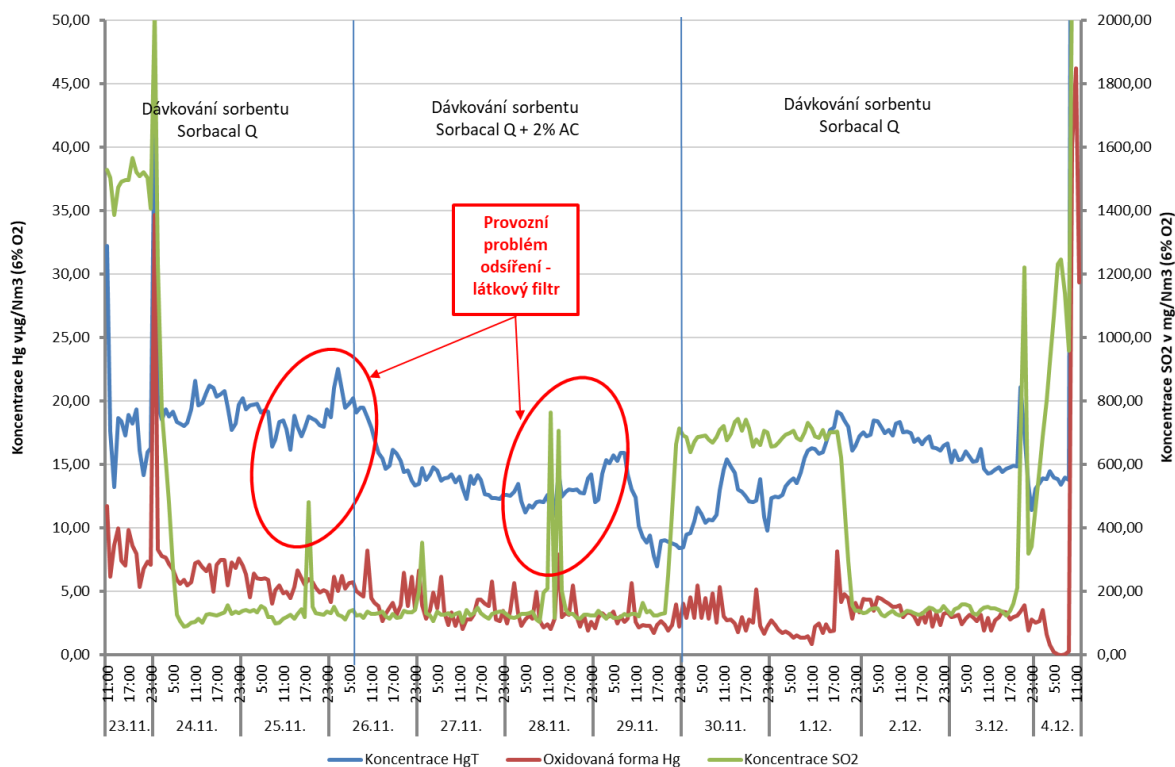
Výše koncentrace ostatních polutantů nemá na záchyt Hg<sup>T</sup> vliv, jak již bylo uvedeno v teoretické části bakalářské práce.

V následující tabulce je uvedena koncová koncentrace v komínu a koncentrace SO<sub>2</sub> za jednotkou DeSox.

Datum	Konc. Hg <sup>T</sup> v komínu	Koncentrace SO <sub>2</sub> za DeSO <sub>x</sub>	Sorbent
	µg/Nm <sup>3*</sup>	mg/Nm <sup>3*</sup>	-
23. 11. 18	18,2	1492,8	Sorbacal Q
24. 11. 18	16,1	314,3	Sorbacal Q
25. 11. 18	18,5	143,4	Sorbacal Q
26. 11. 18	17,4	128,8	Sorbacal Q
27. 11. 18	13,5	140,1	Sorbacal Q + 2 % AC
28. 11. 18	12,6	184,4	Sorbacal Q + 2 % AC
29. 11. 18	11,5	193,5	Sorbacal Q + 2 % AC
30. 11. 18	15,7	598,5	Sorbacal Q
1. 12. 18	15,7	598,5	Sorbacal Q
2. 12. 18	17,3	135,9	Sorbacal Q
3. 12. 18	15,2	232,1	Sorbacal Q
4. 12. 18	29,0	1381,3	Sorbacal Q

Tabulka 15 Koncentrace Hg<sup>T</sup> v komínu – SO<sub>2</sub>

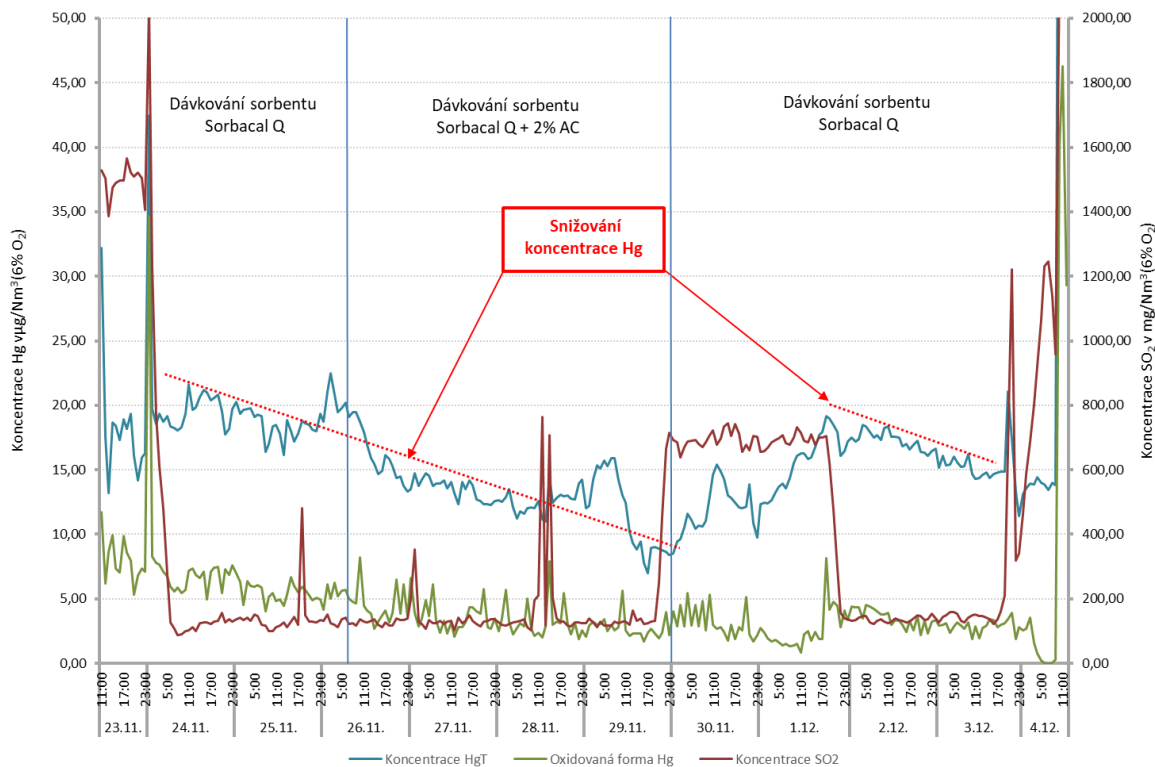
Pozn.: (\*) Normálové podmínky – 0°C, p = 101325 Pa a referenční obsah kyslíku 6 %



Graf 5 Vliv koncentrace SO<sub>2</sub> na záchyt Hg<sup>T</sup> – hodinové průměrné intervaly

Jak bylo již zmíněno, veliký vliv na výši záchytu Hg má provoz polosuché metody odsíření spalin. Z hlediska vyhodnocení vlivu metody odsíření spalin pomocí polosuché metody je

nutné se podívat na celý průběh  $\text{Hg}^{\text{T}}$  v závislosti na snížení koncentrace  $\text{SO}_2$  na výstupu z odsíření.



Graf 6 Vyhodnocení snížení koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  v komínu s a bez sorbentu Sorbacal

Na výše uvedeném grafu je patrná vysoká podobnost snižování koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  za polosuchou metodou odsíření spalin a to v časových úsecích ustáleného provozu technologií, a to jak pro dávkování běžného sorbentu, tak i sorbentu s přidaným aktivním uhlím. Toto je však nutné porovnat se změnou koncentrace  $\text{Hg}$  na vstupu do technologií odsíření. viz. Graf [7]

Dne 24. 11. 2018 se začala snižovat výstupní koncentrace  $\text{SO}_2$  na hodnotu  $130 \text{ mg/Nm}^3$  (průměrná dosažená koncentrace ve dnech od 25. 11. 2018 do 29. 11. 2018 byla  $158 \text{ mg/Nm}^3$ ). Následně je se zpožděním viditelný pokles koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách.

Dne 29. 11. 2018 po ukončení dávkování sorbentu Sorbacal Q s 2 % AC byla zvyšována i výstupní koncentrace  $\text{SO}_2$  až na hodnotu cca  $700 \text{ mg/Nm}^3$ , následně je viditelný pozvolný nárůst koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách až na cca  $18 \text{ µg/Nm}^3$ .

V průběhu druhé části dne 2. 12. 2018 byla snižována výstupní koncentrace  $\text{SO}_2$  až pod  $200 \text{ mg/Nm}^3$  (provoz již bez dávkování sorbentu s 2 % aktivního uhlí). Se zpožděním cca 20 hodin (podobně jako dne 24. 11. 2018) bylo viditelné postupné snižování koncentrace  $\text{Hg}^{\text{T}}$  ve spalinách až na hodnotu  $15 \text{ µg/Nm}^3$ .

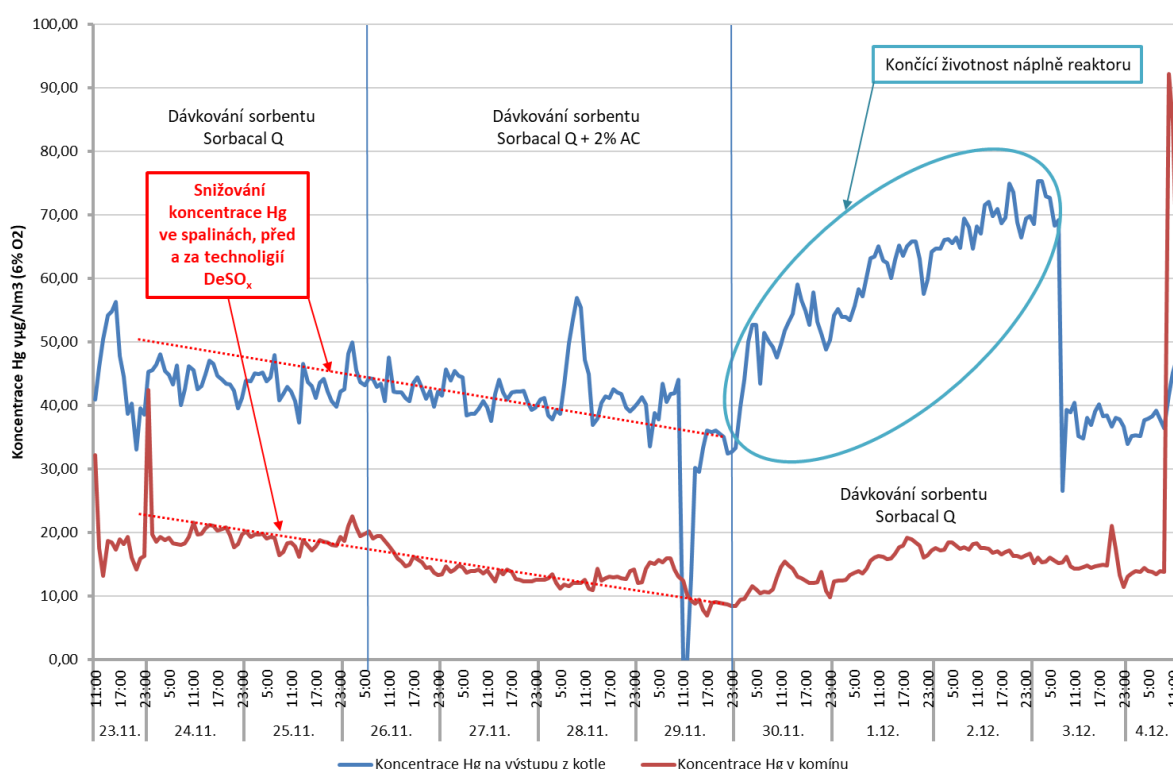
Dne 3. 12. 2108 byl ukončen provoz odsíření s vyšším stupněm odsíření a koncentrace SO<sub>2</sub> se vrátila na obvyklou hodnotu.

### 3.6 Vyhodnocení experimentální části

Na základě více uvedených údajů je potvrzen kladný vliv polosuché metody odsíření spalin na výši záchytu koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách.

Z hlediska snižování koncentrace Hg<sup>T</sup> ve spalinách za jednotkou odsíření spalin není možné potvrdit významně rozdílný vliv dávkování sorbentu Sorbocal s přídavkem 2 % aktivního uhlí oproti čistému Sorbocalu Q na snižování Hg ze spalin ve zdroji. Je třeba dále počítat s proměnností koncentrace Hg na vstupu.

Získané hodnoty z obou KME Hg<sup>T</sup> jsou shrnuty do následujícího grafu.



Graf 7 Vyhodnocení snížení koncentrace Hg před a za technologií DeSO<sub>x</sub>

## 4 Závěr

V této práci jsem v teoretické části zpracoval legislativu týkající se emisí rtuti v rámci České republiky a budoucí platnou legislativu dle Evropské unie. Uvedl jsem budoucí dostupnost paliv a životnosti některých vybraných dolů. V uvedené kapitole zahrnující paliva je uvedeno, že životnost dolů je do roku 2050 a to bez prolomení těžebních limitů. V Teoretické části jsem dále uvedl vlivy na celkovou koncentraci množství rtuti ve spalinách. Největší vliv má počáteční koncentrace rtuti a chloru v palivu, druh spalování, teplota spalin a vliv na typu technologií čištění spalin DeDust a DeSOx. Dále jsem popsal dostupné technologie ke snížení emisí rtuti. Jako nejperspektivnější se jeví kombinace látkového filtru s dávkováním pevných sorbentů v kombinaci s technologií odsíření pomocí polosuché metody. Na konec teoretické části jsem zhodnotil nebezpečné vlastnosti popílku a jejich případné další využití.

V experimentální části se zabývám vyhodnocením měření dávkování sorbentu Sorbacal Q s přídavkem 2 % aktivního uhlí, který byl dávkován do systému polosuché metody odsíření spalin místo obvyklého sorbentu Sorbacal Q, tedy nehašeného vápna CaO od společnosti Lhoist. Je zde potvrzen kladný vliv polosuché metody odsíření spalin na výši zachytu koncentrace rtuti ve spalinách. Výsledkem tohoto experimentálního měření je zjištění, že nebyl prokázán přímý vliv sorbentu Sorbacal Q s přidaným 2 % aktivním uhlím oproti sorbentu bez přidaného aktivního uhlí.



## Seznam literatury

- [1] LOUČKA, Tomáš. *Chemie životního prostředí*. Ústí nad Labem, 2014. Učebnice. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně.
- [2] MILAN, Fara. *Problematika emisí rtuti*. Praha, 2004. Rešeršní studie.
- [3] Zákon č. 201/2012 Sb., *o ochraně ovzduší*, Sbíрка zákonů České republiky.
- [4] Zákon č. 17/1992 Sb., *o životním prostředí*, Sbíрка zákonů České republiky.
- [5] Zákon č. 100/2001 Sb., *o posuzování vlivů na životní prostředí*, Sbíрка zákonů České republiky.
- [6] Vyhláška č. 415/2012 Sb., *o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší*, Sbíрка zákonů České republiky.
- [7] Evropská směrnice č. EU 2010/75/EU, *Best Available Techniques (BAT) for large combustion plants*.
- [8] Provděcí rozhodnutí Komise (EU) č. 2017/1442 EU, *kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení*.
- [9] Studie Ministerstva životního prostředí č. MZP/2019/710/462, *minimální požadavky na emisní limity dle úrovně emisí spojených s nejlepšími technikami pro velká spalovací zařízení*. Ministerstvo životního prostředí, Praha, 2019. Dostupné také z: [https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/aktuality/2019/2/Priloha-2\\_2019\\_02\\_05-Methodika-LCP-limity-PUB.pdf](https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecistení/aktuality/2019/2/Priloha-2_2019_02_05-Methodika-LCP-limity-PUB.pdf) (Dne 17.05.19)
- [10] STACH, Martin, Zdeněk KLIKA a Lucie BARTOŇOVÁ. *Distribuce a zachytávání rtuti při spalování pevných paliv*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava Řada hornicko-geologická, 2005. ISSN 0474-8476. s.27-42
- [11] PECHAR, Tomáš. *Revize přetěžovaných a zbytkových zásob ložisek hnědého uhlí a jejich ochrany CHLÚ pro zajištění dalšího možného pokračování těžby, územní ochrany, obnovy krajiny a tvorby územního plánu*. Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR, Praha, 2016. Dostupné také z: <https://www.mpo.cz/assets/cz/stavebnictví-a-surovin/surovinova-politika/statni-surovinova-politika-nerostne-surovin-y-v-cr/2017/2/03-TB050MPO002-RevizePretezZasobUhli.pdf> (Dne 17.05.19)
- [12] BUFKA, Aleš a Jana VEVERKOVÁ. *Energetická statistika: Uhlí, koks a brikety v České republice*. Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR, Praha, 2019. Dostupné také z:

[https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/tuha-paliva/2019/4/Mesicni-statistika-uhli-2019\\_1Q\\_1.pdf](https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/tuha-paliva/2019/4/Mesicni-statistika-uhli-2019_1Q_1.pdf) (Dne 17.05.19)

- [13] NEZÁVISLÁ ENERGETICKÁ KOMISE. *Zpráva: Nezávislé odborné komise pro posouzení energetických potřeb České republiky v dlouhodobém časovém horizontu*. Úřad vlády ČR, Praha, 2008. Dostupné také z: <https://www.vlada.cz/assets/media-centrum/aktualne/Pracovni-verze-k-oponenture.pdf> (Dne 17.05.19)
- [14] EN 13211. *Kvalita ovzduší - Stacionární zdroje emisí - Manuální metoda stanovení celkové hmotnostní koncentrace rtuti*. 2002.
- [15] ŠAFÁŘOVÁ, M., ŘEHOŘ, M.: *Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit*, Chemické listy 100, č. 6, s. 462-466, 2006, ISSN 0009-2770
- [16] ZHAO, Shilin, Yufeng DUAN, Ting YAO, et al. Study on the mercury emission and transformation in an ultra-low emission coal-fired power plant. *Fuel*. 2017, 653-661. ISSN 0016-2361. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117303174> (Dne 17.05.19)
- [17] STERGARŠEK, Andrej, et al. The role of flue gas desulphurisation in mercury speciation and distribution in a lignite burning power plant. *Fuel*. 2008, 3504-3512. Dostupné také z: [https://www.researchgate.net/publication/223361298\\_The\\_role\\_of\\_flue\\_gas\\_desulphurisation\\_in\\_mercury\\_speciation\\_and\\_distribution\\_in\\_a\\_lignite\\_burning\\_power\\_plant](https://www.researchgate.net/publication/223361298_The_role_of_flue_gas_desulphurisation_in_mercury_speciation_and_distribution_in_a_lignite_burning_power_plant) (Dne 17.05.19)
- [18] K.S., Park, Seo Y.-C., Lee S.J. a Lee J.H. Emission and speciation of mercury from various combustion sources. *Powder Technology*. 2008, 151-156. ISSN 0032-5910. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591007001192> (Dne 17.05.19)
- [19] HARTMANN, Silvie. *Úprava popílku ze spaloven odpadů s možností snížení environmentálních rizik*. Ostrava, 2015. Dizertační práce. Vysoká škola báňská – Technická Univerzita Ostrava. Vedoucí práce Prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.
- [20] Vyhláška č. 94/2016 Sb. *o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů*. Sbírka zákonů České republiky

### Seznam obrázků

Obrázek 1 Rozložení ložisek v ČR.....	19
Obrázek 2 Průběh spadu rtuti a forem rtuti při pohybu v atmosféře. ....	23
Obrázek 3 Průběh speciace rtuti během procesu spalování.....	24

## Seznam tabulek

Tabulka 1 Četnost měření emisí podle spalovaného paliva .....	13
Tabulka 2 Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí rtuti ze spalování černého a hnědého uhlí .....	14
Tabulka 3 zdroje od 50MW do 300MW .....	16
Tabulka 4 zdroje nad 300MW .....	17
Tabulka 5 Životnosti jednotlivých dolů .....	20
Tabulka 6 Příklady hodnot z měření rtuti .....	22
Tabulka 7 Výsledky analýzy na severočeském uhlí .....	24
Tabulka 8 Koncentrace rtuti v hnědém uhlí .....	25
Tabulka 9 Koncentrace rtuti v černém uhlí .....	25
Tabulka 10 Dostupné technologie odchyty rtuti .....	28
Tabulka 11 Rozbor spalovaného paliva.....	33
Tabulka 12 chemický rozbor spalovaného paliva .....	33
Tabulka 13 Obsah rtuti ve spalovaném palivu .....	34
Tabulka 14 Koncentrace $Hg^T$ na výstupu z kotle a v místě v komínu – průměrné denní hodnoty .....	35
Tabulka 15 Koncentrace $Hg^T$ v komínu – $SO_2$ .....	37

## Seznam grafů

Graf 1 Průměrné přírodní světové emise za rok .....	10
Graf 2 Průměrné emise v ČR za rok.....	15
Graf 3 Vývoj roční produkce uhlí v ČR .....	20
Graf 4 Vyhodnocení vstupy a výstupy .....	36
Graf 5 Vliv koncentrace $SO_2$ na záchyt $Hg^T$ – hodinové průměrné intervaly.....	37
Graf 6 Vyhodnocení snížení koncentrace $Hg^T$ v komínu s a bez sorbentu Sorbacal .....	38
Graf 7 Vyhodnocení snížení koncentrace $Hg$ před a za technologií $DeSO_x$ .....	39

## Seznam rovnic

Rovnice 1 .....	25
Rovnice 2.....	25