

České vysoké učení technické v Praze

Fakulta strojní

Ústav energetiky



Snížení emisí Hg^{T} ve spalinách pomocí dávkování
kapalného reagentu

Diplomová práce

Vypracoval: Bc. Vojtěch Berger

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Pilař, Ph.D

2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Berger** Jméno: **Vojtěch** Osobní číslo: **473699**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav energetiky**
Studijní program: **Energetika a procesní inženýrství**
Specializace: **Energetika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Snížení emisí HgT ve spalinách pomocí dávkování kapalného reagentu

Název diplomové práce anglicky:

Reduction of HgT emissions in flue gas using liquid reagent dosing

Pokyny pro vypracování:

Předmětem závěrečné práce bude provedení experimentálních testů snížení emisí HgT ve spalinách vzniklých po spálení pevných paliv pomocí kapalných reagentů dávkovaných do pilotního zařízení modelující podmínky v mokré metodě odsíření spalin. Výzkum bude proveden v laboratoři na reálných spalinách a reálné sádrovcové suspenzi z vybraného spalovacího zdroje. Závěrečná práce bude členěna na

- Rešerši problematiky emisí HgT
- Stav řešení v ČR
- Experimentální testy v laboratoři ČVUT - Juliska

Seznam doporučené literatury:

Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants

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: **23.10.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **08.01.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **30.06.2025**

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

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

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

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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 svou diplomovou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne

.....

Bc. Vojtěch Berger

Anotační list

Název práce: Snížení emisí Hg^{T} ve spalinách pomocí dávkování kapalného reagentu

Autor: Bc. Vojtěch Berger

Studijní program: Energetika a procesní inženýrství

Ústav: Ústav energetiky

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Pilař, Ph.D

Klíčová slova: emise, rtuť, kapalný reagent, mokrá metoda odsíření

Key words: emission, mercury, liquid reagent, wet desulfurization method

Anotace: Teoretická část diplomové práce se zabývá problematikou snižování emisí rtuti. Věnuje se principu redukce emisí rtuti, jejím obecným vlastnostem a legislativou. Pozornost je rovněž věnována přehledu technik a metod vedoucích k efektivnímu snížení Hg^{T} ze spalin. V závěru teoretické části je uveden stav řešení snižování Hg^{T} v ČR. Experimentální část práce se zaměřuje na testování a vzájemné porovnání 3 různých kapalných reagentů dávkovaných do absorberu mokré metody odsíření za cílem snížení emisí Hg^{T} .

Annotation: The theoretical part of the master's thesis deals with the issue of reducing mercury emissions. It focuses on the principle of mercury emission reduction, its general properties, and legislation. Attention is also given to an overview of techniques and methods leading to the effective reduction of Hg^{T} from flue gases. The conclusion of the theoretical part provides an overview of the current state of mercury reduction solutions in the Czech Republic. The experimental part of the thesis focuses on testing and comparing three different liquid reagents dosed into the absorber of the wet desulfurization method with the aim of reducing Hg^{T} emissions.

Poděkování

Můj největší vděk patří vedoucímu práce Ing. Lukášovi Pilařovi, Ph.D, který neváhal stát se mým vedoucím i přes menší časovou dotaci způsobenou komplikacemi s předchozí diplomovou prací. Byl vždy maximálně nápomocný, ochotný a vstřícný. Také bych rád poděkoval rodině a mým nejbližším, kteří mi po celou dobu studia byli důležitou oporou.

Obsah

1. Úvod.....	9
2. Vlastnosti rtuti.....	10
3. Legislativa.....	13
3.1 Emisní limity rtuti	14
4. Princip snižování emisí rtuti	16
5. Snižování emisí Hg z velkých spalovacích zařízení.....	19
5.1 Obecné metody snižování emisí rtuti ze zařízení spalující černé a hnědé uhlí.....	23
5.2 Specifické metody snižování emisí rtuti ze zařízení spalující černé a hnědé uhlí	25
6. Závěry BAT	26
7. Popis technik ke snížení emisí rtuti	28
7.1 Elektrostatický odlučovač (ESP).....	28
7.2 Látkový filtr	28
7.3 Selektivní katalytický redukce (SCR).....	29
7.4 Dávkování uhlíkového sorbentu	30
7.5 Použití halogenovaných přísad v palivu nebo vstřikování do ohniště	32
7.6 Úprava paliva před spalováním.....	32
7.7 Výběr paliva	33
7.8 Odsíření spalin (FGD).....	34
7.8.1 Suché odsíření spalin (DFGD).....	35
7.8.2 Polosuché odsíření spalin (SDFGD).....	36
7.8.1 Mokrý odsíření spalin (WFGD).....	37
8. Záchyt rtuti pomocí mokré metody odsíření.....	39
8.1 Re-emise Hg	41
9. Stav řešení v ČR	42
10. Experimentální část.....	44
10.1 Popis zařízení.....	44

10.1.1	Popis spalovacího zařízení.....	44
10.1.2	Popis poloprovozní jednotky	46
10.2	Měřicí zařízení.....	48
10.3	Palivo.....	51
10.4	Reagenty	51
10.4.1	Nalmet 1691.....	52
10.4.1	Nalmet 1694.....	53
10.4.2	Sírník sodný 10% (Na ₂ S).....	53
10.5	Vyhodnocení provozu fluidního kotle.....	54
10.5.1	Spotřeba paliva	54
10.5.2	Průběh teplot v kotli.....	55
10.6	Průběh emisí	57
10.7	Analýza sádrovcové suspenze	62
10.8	Vyhodnocení dávkování kapalných reagentů.....	64
10.8.1	Testy dne 22.8.2023	65
10.8.2	Testy dne 23.8.2023	71
10.9	Výsledné porovnání testovaných reagentů	77
11.	Závěr	79
12.	Seznam použité literatury	80
13.	Seznam obrázků.....	85
14.	Seznam tabulek	86
15.	Seznam grafů	87

Přehled použitých zkratk

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ACI	Activated Carbon Injection (Vstřikování aktivního uhlí)
AOT	Advanced Oxidation Technologies (Pokročilé oxidační technologie)
BAT	Best Available Techniques (Nejlepší dostupné techniky)
BF	Tkaninový filtr
CCS	Carbon Capture and Storage (Zachycování a ukládání oxidu uhličitého)
CS-ESP	Elektrostatický odlučovač na studené straně
ČR	Česká republika
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze
DFGD	Suché odsíření spalin
ESP	Elektrostatický odlučovač
EU	Evropská unie
FF	Tkaninový filtr
FGD	Odsíření spalin
HF	Hybridní tkaninový filtr
HS-ESP	Elektrostatický odlučovač na horké straně
IAE	International Energy Agency (Mezinárodní energetická agentura)
IED	Industrial Emissions Directive (Směrnice o průmyslových emisích)
ORP	Oxidačně-redukční potenciál
PRB	Powder River Basin (uhlí těžené v oblasti Powder River Basin)
SCR	Selektivní katalytická redukce
SDFGD	Polosuché odsíření spalin
TZL	Tuhé znečišťující látky
USA	Spojené státy americké
WFGD	Mokrý odsíření spalin
ŽP	Životní prostředí

1. Úvod

Rtuť, i přes svou přirozenou přítomnost v zemské kůře, se stává kontaminantem s potenciálně závažnými následky. Její emise z průmyslových procesů, zejména při spalování, mohou způsobit vážné ekologické a zdravotní problémy. Jedná se o toxickou látku, která může pronikat do potravinového řetězce, ohrožovat vodní ekosystémy a způsobovat zdravotní komplikace nejen u lidí, zejména v oblasti neurologie a reprodukce.

Vzhledem k těmto nebezpečím je nezbytné věnovat zvýšenou pozornost problematice emisí rtuti vzniklých ze spalování pevných fosilních a alternativních paliv. Škodlivé účinky na životní prostředí a lidské zdraví představují nejen etickou povinnost, ale také naléhavou potřebu hledat a implementovat efektivní opatření ke snížení emisí rtuti. Teoretická část diplomové práce popisuje rtuť a její vlastnosti včetně legislativy, mechanismus jejího uvolňování při spalování a klíčové postupy a techniky pro snižování těchto emisí. Blíže je popsán záchyt rtuti pomocí mokré metody odsíření spalin a re-emise rtuti. Závěr teoretické části je věnován stavu řešení problematiky emisí rtuti v České republice.

V experimentální části práce byly testovány 3 kapalné reagenty určené ke snížení emisí rtuti ze spalin dávkováním do absorberu v mokré metodě odsíření spalin. Záměrem bylo ověřit, zda aplikací reagentů skutečně dojde ke snížení emisí Hg (případně jak efektivně) a dané reagenty mezi sebou porovnat. Cílem je přispět k budoucím inovacím a úpravám průmyslových procesů s ohledem na splnění emisních limitů, udržitelnost životního prostředí a lidského zdraví.

2. Vlastnosti rtuti

Rtuť se v přírodní formě vyskytuje v zemské kůře. Při pokojové teplotě se jedná o kov stříbrolesklé barvy a jako jediný z kovů je v kapalném stavu. Právě díky této vlastnosti se mu přezdívá „kapalné stříbro“ (odvozeno z latinského „hydragyrum“ – Hg). Za normálního tlaku se teplota tání rtuti pohybuje okolo -39 °C a teplota varu okolo 357 °C (začnou vznikat modré páry). [1]

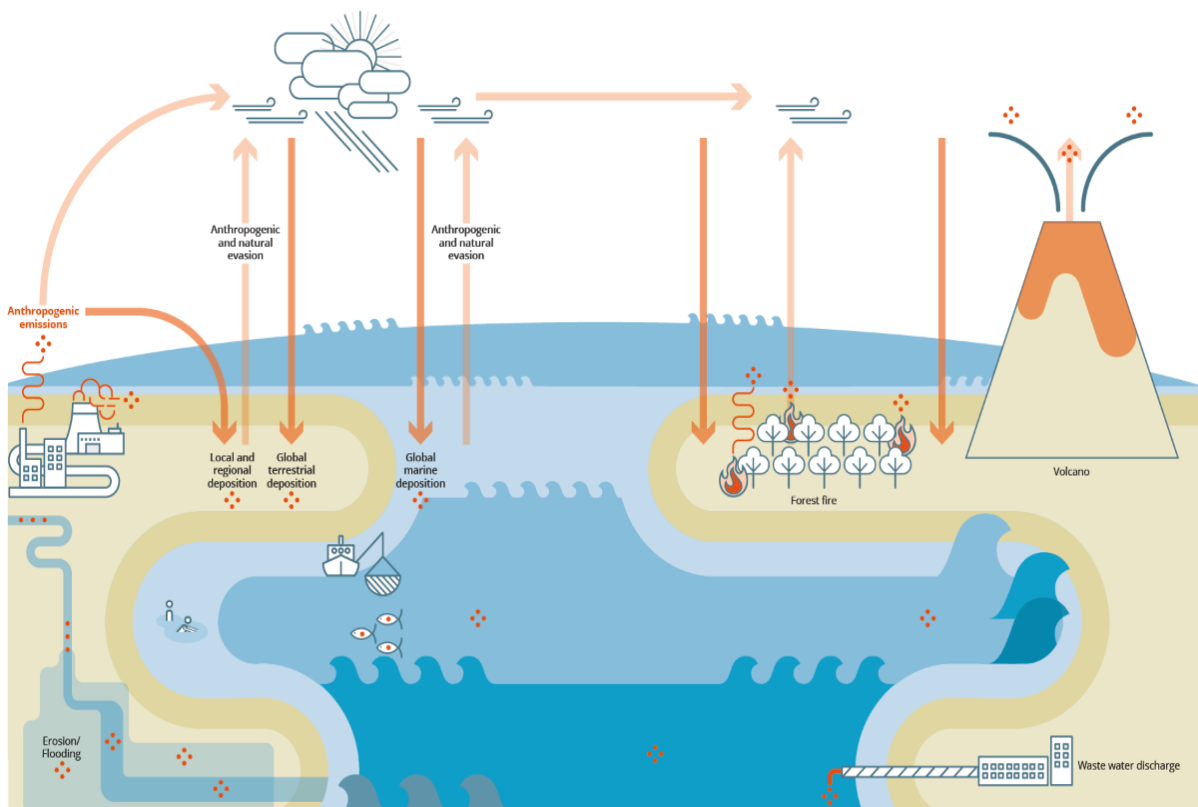
V přírodě se čistá elementární rtuť objevuje jen velmi zřídka. Obvykle se jedná o její sloučeniny, z nichž nejvýznamnější je rumělka (HgS). Právě z této rudy se nejčastěji elementární rtuť vyrábí. Okrajově se nalezne i ve formě oxidů, jodidů, chloridů apod. Tyto formy však nepředstavují významnější environmentální riziko. [1]

Rtuť má své unikátní vlastnosti, díky kterým nacházela (a stále dnes nachází) uplatnění v široké škále různých aplikací. Využívá se zejména na výrobu průmyslových chemikálií, ale díky své dobré elektrické vodivosti nalezne uplatnění i v elektronice a elektrotechnice. Silný význam má taktéž ve stomatologii, kde se používá k výrobě dentálních amalgámů. [2]

Právě antropogenní užívání způsobilo její globální uvolnění do ovzduší, oceánů a na zemi. Takto uvolněné formy rtuti představují riziko pro životní prostředí a lidské zdraví. Mezi dominantní antropogenní zdroje rtuti se řadí: spalování fosilních paliv a odpadů, emise zapříčiněné její těžbou a zpracováním a aplikací hnojiv obsahujících Hg. [2] [3]

Ačkoli existovalo velmi dlouhou dobu podezření na její negativní dopad, teprve v posledních 60 letech se pochopil celosvětový význam vlivu rtuti na životní prostředí. Je odhadováno, že za posledních 500 let se vlivem lidské činnosti vypustilo do životního prostředí něco mezi 1 a 3 miliony tun rtuti. Zjistilo se, že existuje tzv. globální cyklus rtuti. Životnost rtuti v přírodě je až 3000 let a za tu dobu může měnit své formy a „pohybovat“ se vodou, vzduchem a zemí. Pro nás tento cyklus efektivně znamená, že pokud by se hypoteticky zastavilo veškeré

uvolňování rtuti do okolí, trvalo by stovky let, než by se významněji snížila hladina rtuti v životním prostředí. [4] [5]

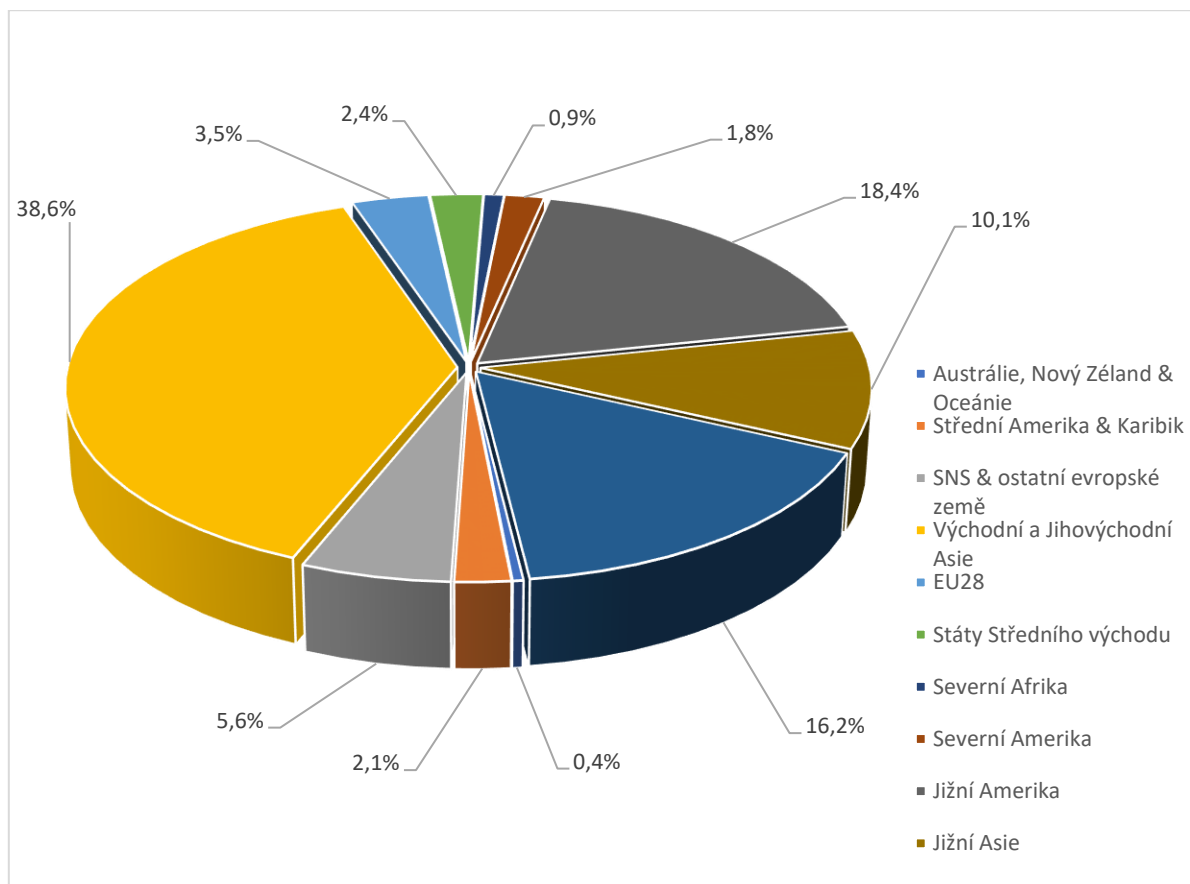


Obr. 1 Globální cyklus rtuti [4]

Rtuť je klasický neurotoxický kov. Její toxicita je silně závislá na její rozpustnosti ve vodě. Z tohoto pohledu je nejnebezpečnější zoxidovaná rtuť Hg^{2+} , která je dobře rozpustná ve vodě. Naopak nerozpustná elementární rtuť Hg^0 je jen velmi slabě toxická, neboť obtížně proniká do organických tkání. Problémové jsou však její páry, které jsou mnohem škodlivější a mohou se akumulovat v nižších oblastech vlivem vyšší hmotnosti v porovnání se vzduchem. [2]

Jedná se o jednoznačně velmi nebezpečnou látkou pro lidský organismus a řadí se mezi nejtoxičtější prvky. Může způsobit chronickou otravu anorganickými sloučeninami rtuti (tzv. merkuralismus), která způsobuje změnu chování, jemný třes končetin a frekventovaně nastává poškození ledvin či dokonce jejich selhání. Extrémně nebezpečné jsou organokovové sloučeniny rtuti, u kterých je rizikový pouhý kontakt s pokožkou. Do životního prostředí se dostávají např. rozkladem organických látek obsahujících rtuť nebo přeměnou z anorganických sloučenin za vhodných podmínek vlivem mikroorganismů. Nebezpečnost organických sloučenin taktéž spočívá v prakticky nevyučitelnosti z organismu. Smrtelná dávka dimethylrtuti pro dospělého člověka se uvádí 0,1 ml. [2] [3]

Největší podíl na vypouštění Hg do ovzduší z antropogenních zdrojů má Východní a Jihovýchodní Asie (viz Obr. 2). Podílí se 38,6 % na celosvětových antropogenních emisích Hg. EU28 je 6. nejlepším regionem z celkových 11 s podílem uvolňování Hg do ovzduší z antropogenních zdrojů 3,5 %. [6]



Obr. 2 Podíl jednotlivých regionů světa na rtuti vypuštěné do ovzduší z antropogenních zdrojů v roce 2015 [6]

3. Legislativa

V ČR jsou ukotveny 3 zákony týkající se emisí rtuti: zákon o ochraně ovzduší, zákon o životním prostředí a zákon o posuzování vlivu na životní prostředí.

1) **Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.**

Zákon reguluje opatření k ochraně kvality ovzduší a prevenci znečišťování ovzduší. Tento zákon má za cíl minimalizovat negativní vlivy emisí znečišťujících látek na lidské zdraví a životní prostředí. Stanovuje normy pro kvalitu ovzduší, upravuje emise znečišťujících látek, monitoruje kvalitu ovzduší a stanovuje povinnosti pro subjekty, které mohou ovlivňovat ovzduší. Zákon také zahrnuje mechanismy kontroly a sankcí pro nedodržení jeho ustanovení a poskytuje veřejnosti právo účasti na otázkách týkajících se ochrany ovzduší. [7]

2) **Zákon o životním prostředí 17/1992 Sb.**

Tento právní předpis stanovuje pravidla a nařízení související s ochranou a správou životního prostředí v ČR. Jejich smyslem je minimalizovat negativní vlivy na životní prostředí způsobené lidskou činností, chránit přírodní zdroje a zajistit trvale udržitelný rozvoj. Klíčové body daného zákona je samotný předmět zákona (definuje předmět ochrany, kterým je ŽP a základní pojmy), zásady ochrany ŽP, orgány ochrany ŽP, hodnocení vlivů na ŽP, povolení a regulace, nakládání s odpady, monitoring a kontrola a případné sankce. [8]

3) **Zákon o posuzování vlivů na životní prostředí 100/2001 Sb.**

Zákon stanovuje postup pro hodnocení a posuzování vlivů projektů a plánů na životní prostředí. Tento zákon má za cíl chránit životní prostředí a zohledňovat environmentální aspekty při rozhodování o plánech a projektech. Poskytuje rámec pro provádění environmentálních posudků a stanovuje povinnosti subjektů, které provádějí projekty nebo plány s potenciálním vlivem na životní prostředí. Zákon také zahrnuje mechanismy pro veřejnou účast a transparentnost v procesu posuzování vlivů na životní prostředí. Je to důležitý nástroj pro zajištění udržitelného rozvoje a ochranu životního prostředí v České republice. [9]

3.1 Emisní limity rtuti

Relativně nedávno byly stanoveny v rámci EU nové emisní limity i pro koncentraci rtuti jak pro nová, tak i stávající zařízení. Tab.1 zobrazuje emisní limity Hg dle BAT platné od srpna 2021.

Navrhované limity pro rtuť byly stanoveny na základě dostupných výsledků měření, které byly k dispozici v době stanovování těchto limitů. V České republice byly k dispozici výsledky jednorázového stanovení koncentrace celkové rtuti (Hg^T). Později se zjistilo, že tyto výsledky byly ovlivněny různými provozními a technickými faktory zařízení a neodpovídaly skutečnému stavu emisí Hg^T ve spalinách. Tyto okolnosti nebyly v době stanovení limitů dostatečně známy nebo brány v úvahu. [10]

Tab. 1 Emisní limit rtuti dle BAT [10]

Spalovací zařízení	Emise Hg ($\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$)		Hodnocené období	Monitoring
	Nový zdroj	Stávající zdroj		
Antracit a bituminózní černé uhlí				
<300 MW _t	1-3	1-9	Průměr vzorků získaných v průběhu jednoho roku	4x ročně
>300 MW _t	1-2	1-4	roční průměr	Kontinuální měření
Sub-bituminózní a hnědé uhlí				
<300 MW _t	1-5	2-10	Průměr vzorků získaných v průběhu jednoho roku	4x ročně
>300 MW _t	1-4	1-7	roční průměr	Kontinuální měření

Tab. 2 zobrazuje údaje o obsahu rtuti ve spalinách na výstupu z komína z celkově 84 černouhelných či hnědouhelných spalujících zařízení v Evropě. Jejich jmenovitý příkon se pohybuje v rozmezí od 25 MW_t do 3800 MW_t. Zdroje s jmenovitým příkonem nad 300 MW_t jsou většinou vybaveny technologiemi kombinující technologii na záchyt TZL (ESP případně tkaninový filtr), SCR a mokrou metodu odsíření. Většina zdrojů s jmenovitým příkonem pod 300 MW_t využívá pouze ESP či tkaninový filtr. [11]

Tab. 2 Koncentrace Hg ve spalinách na úrovni komína z ref. evropských zařízení [12]

Spalovací zařízení	Monitorování	Četnost odběru vzorků (jednorázové měření)	Minimální hodnoty koncentrací Hg (µg/m ³)	Maximální hodnoty koncentrací Hg (µg/m ³)	Střední hodnoty koncentrací Hg (µg/m ³)
Černouhelné, ≥300 MW_t	Jednorázové měření u 15 zařízení	1x až 5x ročně	0,1 - 14	0,5 - 31,4	0,2 - 20
Černouhelné, <300 MW_t	Kontinuální měření u 9 zařízení, jednorázové měření u 29 zařízení, odhad pro 5 zařízení	1x až 41x ročně	0,01 - 1,7	0,2 - (>)107	0,15 - 107
Hnědouhelné, <300 MW_t	Jednorázové měření u 3 zařízení	1x ročně	-	-	1 - 6,7
Hnědouhelné, ≥300 MW_t	Kontinuální měření u 4 zařízení, jednorázové měření u 16 zařízení, odhad pro 3 zařízení	1x až 12x ročně	(<)0,8 - 10,2	(>)0,8 - 50	0,8 - 26

4. Princip snižování emisí rtuti

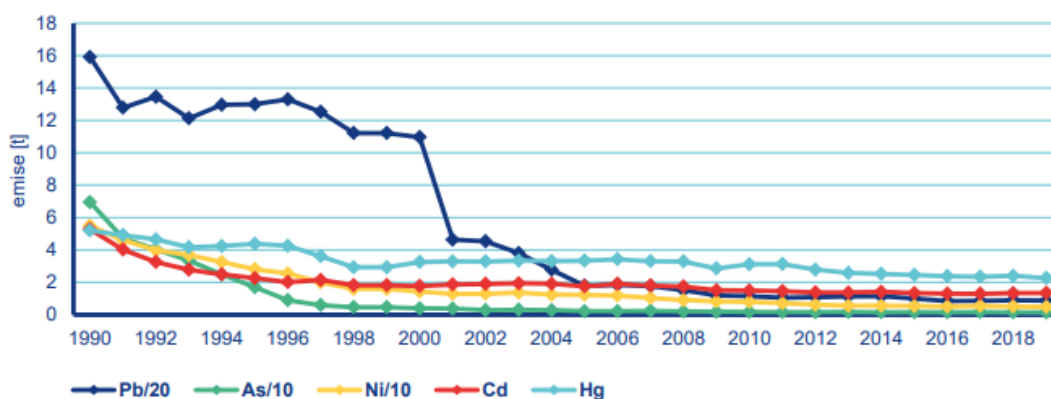
Emise rtuti vznikají v důsledku přítomnosti tohoto kovu jako přirozené složky paliva. Její obsah v uhlí je typicky o několik řádů vyšší než v případě ropy a zemního plynu. Z původního obsahu rtuti v palivu je jeho velká část buď přímo uvolněná do atmosféry nebo se částečně zachytí pevnými částicemi popílku, anebo na produktech z odsíření spalin. V ložovém popelu je prakticky pouze stopové množství. [11]

Důležitým aspektem při snižování emisí rtuti je fakt, že množství rtuti ve spalinách za kotlem je prakticky přímo úměrné obsahu rtuti v palivu. Při teplotách vyšších než 600 °C přechází rtuť obsažená v palivu do plynné fáze jako elementární rtuť Hg^0 , která je velice málo reaktivní a ve vodě nerozpustná. Při následném ochlazení spalin vlivem navazujících tepelných výměníků však dochází k částečné oxidaci Hg^0 na formu Hg^{2+} , kterou nazýváme iontovou nebo oxidovanou rtuť. Dominantní oxidovanou formou Hg při spalování černého uhlí je HgCl_2 , ale nalezneme zde také např. HgSO_4 , HgBr_2 , HgF_2 , HgI_2 , HgO , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Je to z důvodu vyššího obsahu halogenidů v palivu, zejména vyššího obsahu Cl. Z pohledu reakční kinetiky je při spalování klíčové přesně stanovit koncentraci Cl. Nejvýznamnější reakcí při tvorbě HgCl_2 v odpadním plynu je totiž reakce elementární Hg^0 s atomárním Cl. [13]

V případě spalování hnědého uhlí je podíl složek Hg^{2+} nižší z důvodu malého obsahu halogenidů v samotném surovém palivu (Cl_2 , Br_2 a I_2). Právě tyto formy oxidované rtuti se mohou adsorbovat na povrch tuhých částic ve spalinách, čímž vznikne tzv. oxidovaná rtuť vázaná na popílek – Hg^P . Vlivem extrémně negativního účinku rtuti na životní prostředí mnohé země přijaly různá opatření ve formě předpisů a regulí, která si kladou za cíl omezit emise rtuti vypouštěné do životního prostředí. Evropská unie zavedla tzv. BAT (nejlepší dostupné techniky), dle jejíž závěrů se povolená koncentrace rtuti vztahuje k celkové rtuti Hg^T ($\text{Hg}^T = \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{2+}$). [14]

Doba setrvání elementární rtuti v atmosféře může dosáhnout až jednoho roku, naopak zoxidované formy rtuti jí mají mnohem kratší. Řádově se jedná o několik dní (někdy i dokonce méně) díky jejich vysoké rozpustnosti v atmosféře vlivem vlhkosti. Z toho vyplývá, že elementární rtuť může být přenášena i na větší vzdálenosti, na rozdíl od zoxidované rtuti a rtuti vázané na částice, které se často hromadí v blízkosti místa jejich vzniku. [11]

Graf. 1 Vývoj celkových emisí těžkých kovů v ČR (1990-2019) [15]



Pro stanovení emisních faktorů těžkých kovů během procesu spalování uhlí předkládá příručka EMEP/CORINAIR tři různé metodické přístupy, které lze použít v závislosti na dostupnosti potřebných dat:

- Výpočet na základě analytického rozboru samotného uhlí.
- Výpočet na základě analytického rozboru popílku vzniklého při spalování uhlí.
- Výpočet na základě analytického rozboru popílku získaného po průchodu odlučovacím zařízením.

Těmito metodami lze stanovit emisní faktory těžkých kovů, které jsou důležité pro monitorování a kontrolu emisí při spalování uhlí. Pro výpočet na základě analytického rozboru uhlí je udáván vztah

$$EF_{RHM} = C_{HM_{uhlí}} \cdot f_a \cdot f_e \cdot 10^{-2} \cdot (1 - \eta_p) + C_{HM_{uhlí}} \cdot f_g \cdot 10^{-2} \cdot (1 - \eta_g) \quad (4.1)$$

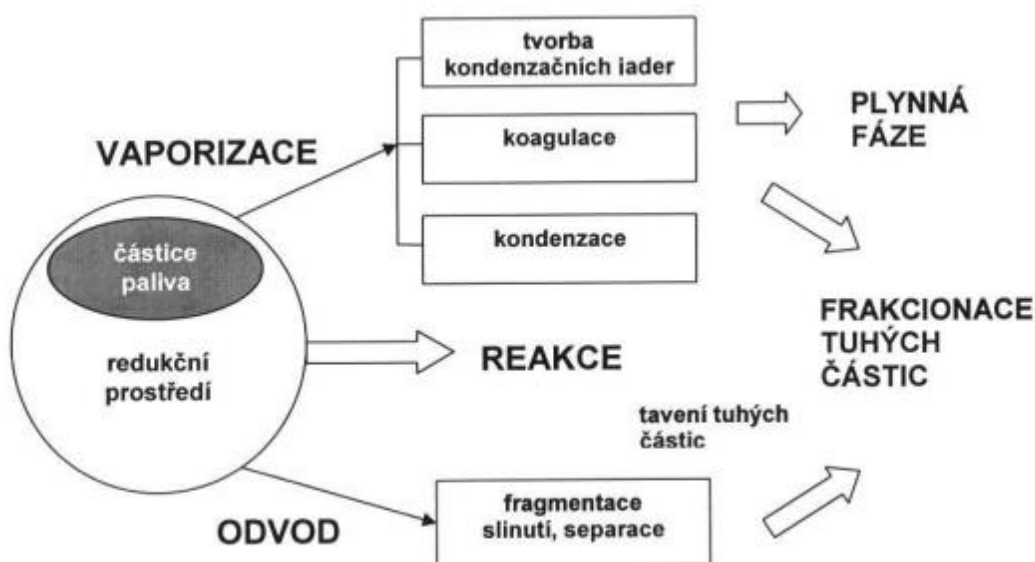
EF_{RHM} [g/t uhlí]	specifický emisní faktor kovu
$C_{HM_{uhlí}}$ [mg/kg]	obsah kovu v uhlí
f_a [% váh.]	podíl tuhých částic popela vycházejících ze spalovací komory
f_e [1]	nabohacovací faktor
f_g [% váh.]	frakce kovu uvolněného v plynné formě
η_p [1]	účinnost odlučovacího zařízení
η_g [1]	účinnost odlučovacího zařízení ve vztahu k plynným formám kovu

Významný rozdíl v chování rtuti oproti jiným kovům lze pozorovat zejména v případě hodnoty koeficientu f_g , která je výrazně vyšší než např. u arsenu nebo selenu (viz Tab. 3). Emisní faktory vypočítané z analytického rozboru popílku jsou obdobné. Chybí v nich však specifické koeficienty podobné f_g . [13]

Tab. 3 Hodnoty koeficientu f_g vybraných kovů

Kov	f_g [% váh.]
As	0,5
Se	15
Hg	90

V průběhu spalování dochází k různorodým procesům, jimiž kovy procházejí (Obr. 3). Vzhledem k faktu, že obsah těžkých kovů v samotném uhlí je velmi variabilní v závislosti na jeho typu a kvalitě, doporučuje se využít pro získání emisního faktoru právě metodu výpočtu z analytického rozboru uhlí. Např. zdroj [16] uvádí, že v Německu se hodnoty pro obsah Hg v černém uhlí pohybují v rozmezí 0,025 - 1 mg/kg bez vody, v případě hnědého uhlí 0,2 - 0,26 mg/kg včetně vody. [13]



Obr. 3 Schéma základních procesů těžkých kovů při spalování

5. Snižování emisí Hg z velkých spalovacích zařízení

Tato kapitola vyobrazuje přehled technik vedoucích ke snížení emisí rtuti v černouhelných či hnědouhelných velkých spalovacích zařízeních. Pro snížení emisí Hg z biomasy a odpadů platí obecně stejné techniky záchytu Hg jako při spalování uhlí. U odpadů je koncentrace rtuti jedním z klíčových parametrů zejména vlivem její těkavosti a velmi proměnlivé koncentraci těžkých kovů v palivu. Vzhledem však k omezením týkající se spoluspalování odpadů (typicky tvoří pouze několik procent z celkového příkonu paliva elektrárny) je koncentrace rtuti ve spalinách srovnatelná s klasickými elektrárnami spalující uhlí. Může však dojít k nárůstu emisního zatížení vlivem většího objemu spalin či druhu odpadu. [17]

V Evropě se v zařízeních spalující černé nebo hnědé uhlí ve valné většině případů nepoužívá žádná specifická metoda záchytu rtuti, případně pouze nástřik modifikovaného aktivního uhlí. Zjistilo se, že Hg^{P} lze v těchto případech efektivně zachytávat běžně používanými technologiemi na odlučování TZL pomocí ESP nebo tkaninových filtrů. K odlučování Hg^{2+} se využívá její dobrá rozpustnost ve vodě. Zachytává se tedy typicky pomocí mokré vypírky určené primárně k čištění spalin od SO_x . [11]

Při spalování černého uhlí dominuje oxidovaná rtuť Hg^{2+} . K její eliminaci je vzhledem její dobré rozpustnosti ve vodě příhodné využít vhodnou metodu odsíření spalin, např. mokrou vápencovou vypírku. V takovém případě je žádoucí regulovat koncentraci halogenidů ve spalinách (HCl, HF), protože ty mají velký vliv na oxidaci rtuti. Oxidovanou rtuť vázanou na popílek Hg^{P} lze odstranit klasickými metodami pro záchyt emisí pevných částic. Spalování hnědé uhlí je výrazně komplikovanější z pohledu emisí Hg. Je to z důvodu vysokého podílu elementární rtuti Hg^0 ve spalinách při nynějších prostředcích na regulaci emisí v elektrárnách na hnědé uhlí (absence selektivní katalytické redukce). V takových případech je nižší záchyt rtuti na pevné částice. [11]

Obecně má na záchyt rtuti velký vliv obsah nedopalu v popílku a obsah halogenidů (oba parametry při jejich vyšší koncentraci přispívají k menším emisím Hg). Obsahy těchto látek se liší v závislosti na palivu. Mohou být vyšší u bituminózních uhlí než u sub-bituminózních (případně hnědé uhlí). Největší roli na emise rtuti má samotný obsah rtuti v palivu. V Tab. 4 jsou uvedené příklady obsahu rtuti v černém uhlí z různých míst původu.

Tab. 4 Obsah Hg v černém uhlí z různých míst původu [17]

Původ	Počet vzorků	Střední hodnota obsahu Hg [mg/kg]	Odchylka [mg/kg]
Indonésie	7	0,04	± 0,02
Nový Zéland	1	0,05	-
Kolumbie	7	0,06	± 0,03
Rusko (Kuzbas)	1	0,06	-
Austrálie	17	0,08	± 0,06
Venezuela	2	0,08	-
Jižní Afrika	12	0,09	± 0,02
Směs	36	0,09	± 0,07
Egypt	1	0,10	-
Norsko (Špicberky)	2	0,14	-
USA (východní pobřeží)	15	0,14	± 0,12
Čína	2	0,15	-
Německo (Porúří)	1	0,16	-
Polsko	10	0,35	± 0,55

Pro zjištění vedlejšího efektu přirozeného zachycování rtuti (tedy bez speciálních technik záchytu Hg) bylo otestováno několik zařízení v různých lokalitách v USA viz Tab. 5. Nejvyšších úrovní záchytu rtuti z porovnávaných zařízení se dosahuje u bituminózního uhlí a nejmenšího u hnědého. Vůbec nejlepší účinnosti se z daných zařízení podařilo dosáhnout kombinací selektivní katalytické redukce, polosuchého odsíření spalin a látkového filtru u bituminózního uhlí.

Tab. 5 Příklady odlučování Hg z uhelných elektráren v USA kombinující různé techniky [18]

System	Typ uhlí	Přirozené zachycování [%]	Rozpětí účinnosti odlučování	Počet testovaných jednotek	Vliv na odlučování rtuti
CS-ESP	B	29	0-63	4	Dobré odlučování na TZL nebo na sorbent vázané rtuti, lepší přirozené zachycování u bituminózních typů uhlí než u méně kvalitních druhů uhlí
	S	3	0-18	3	
	H	0	0-2	1	
HS-ESP	B	11	0-48	3	Nízké přirozené odlučování; pravděpodobně vyžaduje sorbenty se speciálním složením pro vysokoteplotní odlučování rtuti
	S	0	0-27	4	
	H	-	-	-	
BF	B	89	84-93	2	Dobrý vedlejší přínos. Elementární rtuť může být oxidována v celém látkovém filtru
	S	73	53-87	2	
	H	-	-	-	
CS-ESP + mokré FGD	B	69	64-74	2	Dobré přirozené odlučování rtuti u bituminózních uhlí z důvodu přítomnosti rozpustné zoxidované rtuti ve spalinách; relativně nízká úroveň odlučování v případě uhlí nižší kvality
	S	16	0-58	3	
	H	42	21-56	2	
HS-ESP + mokré FGD	B	39	6-54	3	Středně dobré odlučování u bituminózních uhlí; nízká úroveň odlučování v případě uhlí nižší kvality
	S	8	0-42	3	
	H	-	-	-	
BF + suché odsíření	B	-	-	-	Předpokládaná velmi vysoká úroveň odlučování u bituminózních uhlí; nižší úroveň v případě uhlí nižší kvality
	S				
	H				
BF + mokré FGD	B	75	62-89	2	Dobrý vedlejší přínos odlučování u bituminózních uhlí; elementární rtuť může být oxidována v celém spektru LF a odloučena v mokřem odsíření
	S	Netestováno	-	-	
	H	Netestováno	-	-	
SCR + CS-ESP	-	-	-	-	Předpokládané dobré odlučování na TZL nebo na sorbent vázané rtuti a lepší přirozené odlučování u bituminózních typů uhlí než u méně kvalitních druhů uhlí

SCR + HS-ESP	-	-	-	-	Předpokládaná nízká úroveň přirozeného odlučování
SCR + CS-ESP + mokré FGD	-	-	-	-	Dobré odlučování na TZL nebo na sorbent vázané rtuti; lepší přirozené odlučování u bituminózních typů uhlí než u méně kvalitních druhů uhlí; v případě SCR bude tendence zlepšování účinnosti odlučování u bituminózního uhlí vlivem oxidace elementární rtuti
SCR + polosuché odsíření + BF	B S H	97 23 17	94-99 0-47 0-96	2 3 2	Velmi vysoká úroveň přirozeného odlučování u bituminózních uhlí; nižší úroveň v případě méně kvalitních druhů uhlí; SCR může zlepšit účinnost odlučování v důsledku oxidace elementární rtuti
SCR + HS-ESP + mokré FGD	-	-	-	-	Obecně nízká úroveň odlučování na TZL vázané rtuti a celkové rtuti u méně kvalitních druhů uhlí; v případě SCR může zlepšit účinnost odlučování u bituminózního uhlí vlivem oxidace elementární rtuti
SCR + BF + mokré FGD	-	-	-	-	Lze očekávat vysokou úroveň odlučování rtuti u všech druhů uhlí. SCR může zlepšit účinnost odlučování v případě bituminózního uhlí vlivem oxidace síry
Poznámka: B ... bituminózní uhlí S ... sub-bituminózní uhlí H ... hnědé uhlí CS-ESP ... elektrostatický odlučovač na studené straně HS-ESP... elektrostatický odlučovač na horké straně BF ... tkaninový filtr Mokré FGD ... mokré odsíření spalin SCR ... selektivní katalytická redukce					

5.1 Obecné metody snižování emisí rtuti ze zařízení spalující černé a hnědé uhlí

Do obecných metod pro snižování emisí rtuti se řadí ty, jejichž primárním cílem je snížení emisí jiných znečišťujících látek (např. SO_x, NO_x a TZL). V Tab. 6 jsou tyto metody a jejich vedlejší vliv na zachycování rtuti blíže popsány (jak pro nová, tak i pro stávající zařízení).

Tab. 6 Přínos technik pro snížení emisí jiných znečišťujících látek na emise Hg dle BAT

Technika	Technický popis	Enviromentální přínosy	Mezisložkové vlivy	Technická hlediska týkající se použitelnosti	
				Nová zařízení	Stávající zařízení
ESP	Vedlejší přínos snížení emisí TZL zachytáváním Hg vázané na TZL	Snížení emisí rtuti	Spotřeba energie (0,1-0,2 proc. bodu)	Obecně použitelné	Obecně použitelné
Tkaninový filtr (BF)	Vedlejší přínos snížení emisí TZL zachytáváním Hg vázané na TZL	Vyšší míra snižování emisí rtuti	Účinnost elektrárny je omezena o 0,1-0,4 proc. bodu	Obecně použitelné	Obecně použitelné
SCR	Vedlejší přínos snižování emisí NO _x formou zvýšení oxidace rtuti před jejím zachycováním v následném zařízení FGD	Vyšší míra snižování emisí rtuti	-	Nelze použít u spalovacích zařízení se jmenovitým příkonem <500 hodin ročně. Obecně se nepoužívá u spalovacích zařízení se jmenovitým příkonem <100 MW _t	Stejně aspekty jako pro nová zařízení. Kromě toho mohou existovat technická a ekonomická omezení pro modernizaci zařízení provozovaných v rozmezí 500–1500 hodin ročně a pro stávající spalovací zařízení se jmenovitým příkonem ≥ 300 MW _t provozovaná <500 hodin ročně

FGD	Vedlejší přínos snižování emisí SO _x formou rozpouštění a následného zachycování zoxidované Hg ²⁺	Snižování emisí rtuti	-	Použitelné, když je tato technika určena hlavně k snižování emisí SO _x , HCl a/nebo HF. Techniku mokrého odsíření nelze používat u zařízení provozovaných <500 hodin ročně. Mohou existovat technická a ekonomická omezení pro použití techniky mokrého odsíření u spalovacích zařízení se jmenovitým příkonem <300 MW _t	Stejně aspekty jako pro nová zařízení. Kromě toho mohou existovat technická a ekonomická omezení pro modernizaci stávajících zařízení provozovaných v rozmezí 500–1500 hodin ročně
------------	---	-----------------------	---	--	--

Shrnutím, nejefektivnější obecné metody odstranění rtuti z odpadního plynu pomocí zařízení pro kontrolu znečištění vzduchu jsou zařízení pro SCR denitrifikaci, systémy FGD a zařízení pro odstranění tuhých částic. Zařízení pro SCR denitrifikaci mohou dosáhnout zvýšení oxidace Hg a tím zvýšení zachytu, tedy vazby na popílek či na produkt po odsíření spalin, ale snadná inaktivace a špatná odolnost SCR katalyzátorů vůči síře, vodě a těžkým kovům jsou stále hlavními problémy. Systémy WFGD (mokrý metoda odsíření) mohou odstranit většinu Hg²⁺ (80 % až 95 %), ale mají nízkou schopnost ošetření proti Hg⁰. Různé oxidanty mohou efektivně oxidovat Hg⁰ na Hg²⁺. Tradiční oxidanty však mají vysoké ceny a vedou k sekundárnímu znečištění v důsledku tvorby vedlejších produktů.

Tkaninové filtry (FF), elektrostatické odlučovače (ESP) a hybridní tkaninové filtry (HF) mohou v určité míře ovládat emise rtuti v odpadním plynu, zejména efektivně odstraňovat většinu Hg^P a část Hg²⁺, ale mají nízkou, či minimální odstraňovací kapacitu pro Hg⁰. Ve srovnání s ESP má BF lepší účinnost zachycování pro Hg²⁺ a Hg⁰. Kombinace ESP a BF, což je HF, může efektivně zvýšit kapacitu odstraňování rtuti. [19]

5.2 Specifické metody snižování emisí rtuti ze zařízení spalující černé a hnědé uhlí

Specifické techniky jsou konkrétně navrženy na efektivní záchyt rtuti ze spalin. Zaměřují se na parciální adsorpci Hg^{2+} a Hg^0 na porézní částice, kterými jsou např. aktivní uhlí, vápencové sorbenty nebo popílek (na jejich záchyt se již použijí běžné techniky snižování emisí TZL). Další možností je záchyt rtuti přímo v loži obsahující aktivního uhlí. [11]

Specifické metody se dají rozdělit na 3 hlavní kategorie:

- Předúprava paliva – čištění, míchání, přidání aditiv, výběr paliva.
- Vstřikování uhlíkového sorbentu.
- Využití halogenidových aditiv.

Existuje ještě mnoho dalších specifických metod pro snížení emisí rtuti. Ty jsou ale z valné většiny ve vývoji, případně jsou s nimi pouze omezené zkušenosti. V rámci omezeného rozsahu diplomové práce byly vybrány ty nejdůležitější. Bližší popis daných technik obsahuje kapitola 7.

6. Závěry BAT

Nejlepší dostupné technologie („Best Available Techniques“) jsou definovány ve článku 3 bodu 10 směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích (Industrial Emissions Directive – IED). Směrnice IED je evropský právní předpis, který stanovuje rámec pro regulaci průmyslových emisí v Evropské unii a definuje mnoho klíčových termínů a požadavků týkajících se ochrany životního prostředí. BAT je jedním ze zásadních termínů v rámci této směrnice, a to v souvislosti s technikami a postupy pro omezení emisí z průmyslových zařízení o ochrany životního prostředí.

Tímto pojmem se rozumí nejefektivnější a nejdokladnější fáze vývoje daných činností či provozních metod, které mají za cíl určit vhodnost implementace dané techniky v praxi. Na základě této metody se následně stanoví mezní hodnoty emisí za cílem eliminace samotného vzniku emisí, a to z důvodu ochrany životního prostředí. Pokud to není možné, pak alespoň jejich silnou redukci.

Koncept BAT je důležitý pro regulaci průmyslových emisí a je často zahrnut do právních předpisů na národní i mezinárodní úrovni. Cílem je minimalizovat negativní vlivy průmyslových činností na životní prostředí a zajišťovat udržitelný rozvoj. Organizace (jako je EU) mají příslušné směrnice, které vyžadují, aby průmyslové podniky používaly nejlepší dostupné techniky k omezení svých emisí a ochraně životního prostředí.

Závěry BAT neobsahují kompletní výčet technik. Mohou být použity i jiné, pouze však za předpokladu, že dosáhnou přinejmenším stejných environmentálních standardů jako techniky uvedené v BAT.

Tab. 7 BAT 23 – Nejlepší dostupné techniky pro zamezení emisí Hg ze spalování černého a/nebo hnědého uhlí [11]

Technika	Popis	Použitelnost
Obecné techniky ke snížení emisí rtuti		
ESP	Vyšší účinnosti odstraňování rtuti se dosahuje při teplotách spalin pod 130 °C. Tato technika se používá především pro regulaci množství prachu	Obecně použitelné
Látkový filtr (BF)	Tato technika se používá především pro regulaci množství prachu	
Suchý a polosuchý systém FGD	Tyto techniky se používají hlavně pro regulaci SO _x , HCl a/nebo HF	
Mokrý odsíření spalin (mokrý FGD)		Použitelnost viz BAT 21
SCR	Používají se zejména na redukci NO _x	Použitelnost viz BAT 20
Specifické techniky ke snížení emisí rtuti		
Dávkování uhlíkového sorbentu (např. aktivního 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	Obecně použitelné
Použití halogenovaných přísad v palivu nebo vstříkovaných do ohniště	Přidáním halogenidů, převážně bromidů a jodidů do paliva ke zvýšení oxidované formy Hg	Obecně použitelné v případě nízkého obsahu halogenů v palivu
Úprava paliva před spalováním	Praní, promíchávání a mísení paliv za účelem omezení/snížení obsahu rtuti nebo zlepšení zachycování rtuti v zařízení pro regulaci znečištění	Použitelnost závisí na předchozím zjištění vlastností paliva a odhadu potenciální účinnosti techniky
Výběr paliva	Vhodným výběrem paliva minimalizovat samotný vstup Hg do procesu spalování	Použitelné v rámci omezení vyplývajících z dostupnosti různých druhů paliva, která může být ovlivněna energetickou politikou daného členského státu

7. Popis technik ke snížení emisí rtuti

7.1 Elektrostatický odlučovač (ESP)

Odlučovač je zařízení, které slouží k zachytávání pevných částic z proudu spalin a je umístěn mezi kotlem a komínem. Popílek musí být odstraněn ze spalin nejen z důvodu, že znečišťuje životní prostředí, ale také se na něj vážou nebezpečné látky jako např. rtuť. V zásadě se rozlišují 2 typy odlučovačů: mechanické a elektrostatické. Mechanické odlučovače nespotebouvávají žádnou energii, avšak mají omezenou účinnost (klesá se zmenšujícími se částicemi). Klasickým zástupcem je cyklonový odlučovač nebo látkový filtr (viz kap. 7.2).

V energetice je nejběžněji používaným typem právě elektrostatický odlučovač (ESP). Princip spočívá v elektrostatickém nabíjení částic zápornými tyčovými elektrodami v plynu proudu. Prolétávající částice ve spalinách se tak záporně nabijí a posléze jsou přitahovány na kladně nabitě deskové sběrné elektrody. Po záchytu ztratí svůj náboj a hromadí se na sběrných elektrodách. Ty se po určitém časovém úseku mechanicky oklepají a částice spadnou do výsypky, odkud se transportují dále. ESP nejsou primárně navržena na záchyt Hg, ale velmi efektivně se tím zbavuje rtuť vázaná na popílek Hg^P. [20], [21]

Jejich největší výhodou je vysoká účinnost záchytu i pro velmi malé částice s průměrem pod 1 μm (v praxi téměř 99,9 %). Další výhody spočívají v nízkých tlakových ztrátách a dlouhé životnosti. Nevýhody jsou vysoké investiční náklady, velká zastavěná plocha a horní limit koncentrace TZL (cca 100g/m³). [20]

7.2 Látkový filtr

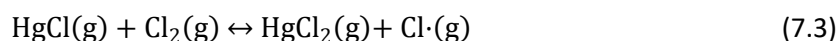
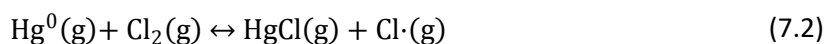
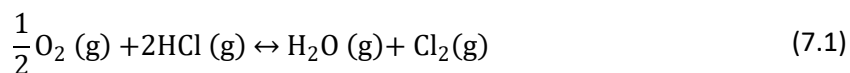
Látkový filtr je klasickým zástupcem mechanických odlučovačů. Tkaninový filtr využívá textilní filtrace k odstranění částic z kontaminovaného proudu spalin tím, že tyto částice zachytává na textilním materiálu. Schopnost filtru zachytit malé mikrometrové a submikrometrové částice souvisí s nahromaděnou vrstvou prachu na filtru, a ne tak úplně se samotným textilním materiálem. Obecně platí, že tkaninové filtry mají účinnost sběru vyšší než 99 procent. [22]

Existují tři typy látkových filtrů, které se liší v metodě použité k čištění filtračního materiálu. S přibývajícím hromaděním částic na povrchu filtru roste tlaková ztráta, a proto pro zabránění nadměrně vysokým tlakovým ztrátám se filtr musí pravidelně čistit. Nejběžnějšími způsoby čištění jsou třesení, reverzní proud vzduchu a reverzní pulzování nebo pulzní tryska. [22]

Látkový filtr (stejně jako ESP) nebyl konstruován primárně na záchyt rtuti, nýbrž ke snížení emisí TZL. Oba odlučovače se však výraznou měrou podílí zejména na záchytu Hg^{P} , ale dokáží částečně zachytit i volnou rtuť i Hg^{2+} . V porovnání s ESP se dosahuje vyššího stupně záchytu Hg^{T} díky adsorpci na vrstvě filtrační látky (filtračním koláči). Bylo zjištěno, že látkové filtry dokáží zachytit až 80 % celkové rtuti ve spalinách, zatímco elektrostatický odlučovač dosahuje maximálně 50 % (ovlivněno teplotou spalin). Je to dáno větší dobou zdržení, tudíž spaliny obsahující rtuť jsou po delší dobu v kontaktu se sorbentem. Při použití látkových filtrů tak stačí jen zhruba jedna třetina vstříkovaného sorbentu oproti ESP při odloučení stejného množství rtuti. [11] [10]

7.3 Selektivní katalytická redukce (SCR)

Selektivní katalytická redukce je v elektrárnách běžně využívána ke snížení emisí NO_x . Princip spočívá ve vstříkovaní amoniaku do proudu spalin a využití katalyzátoru. Aktuálně existují různé typy SCR katalyzátorů, které se obecně dají rozdělit na vysokoteplotní a nízkoteplotní v závislosti na jejich pracovních teplotách. Bylo však zjištěno, že kromě redukce emisí NO_x dochází i k oxidaci Hg^0 na Hg^{2+} několika mechanismy (např. mechanismy Deaconova procesu¹ (7.1) - (7.4)). Následně se oxidovaná Hg^{2+} zachytává buď přímo na katalyzátoru nebo v dalších procesech (např. mokrá metoda odsíření). [23], [24]



¹ Mechanismů oxidace Hg^0 na Hg^{2+} existuje celá řada, v rámci DP byl pro ukázkou vybrán pouze tento

Poslední studie však ukazují, že obecně SCR reakce měly negativní efekt na oxidaci Hg^0 , což většina přisuzuje NH_3 (klasické redukční činidlo při SCR). Amoniak totiž může zabírat místo pro adsorpci Hg^0 , případně spotřebovávat aktivní formy kyslíku na povrchu katalyzátoru. Navíc v nedávných studiích se zjistilo, že dochází současně jak k oxidaci Hg^0 , tak i k nežádoucí Hg^{2+} redukci (v některých případech dokonce Hg^{2+} redukce převažovala). Tato skutečnost je doposud z většiny opomíjena. Studie [23] navrhuje několik řešení jako např. racionální návrh aktivních míst na SCR katalyzátorech pro specifickou adsorpci HCl , NH_3 a Hg^0 . Potenciálně by to znamenalo adsorpci NH_3 na aktivních místech pro odstranění NO_x , zatímco na jiných aktivních místech by docházelo k adsorpci HCl a oxidaci Hg^0 . Výsledkem by byla oxidace Hg^{2+} z Hg^0 pomocí HCl a její pevné zachycení na aktivních místech, a zároveň plnohodnotná redukce NO_x . [23], [25]

7.4 Dávkování uhlíkového sorbentu

Jedná se o technologii nejvyšší úrovně navržené specificky ke snížení emisí rtuti. Její princip spočívá ve vstřikování uhlíkového sorbentu (např. aktivního uhlí) do spalin, kde daný sorbent rtuť absorbuje. Sorbent může být chemicky ošetřen (přidáním aditiv jako např. bromidu) což obecně vede ke zvýšení účinnosti snižování emisí rtuti. Vylepšením procesu je zařazení přídatného látkového filtru. Cílem chemického ošetření může být mimo jiné snížení množství spotřebovaného sorbentu, ale i udržení kvality popílku, který pak lze opětovně využít. Sorbentů existuje celá řada, ale komerčně využívané jsou založené na bázi aktivního uhlí. Kromě zachycení rtuti dokáže aktivní uhlí absorbovat i další látky ve spalinách, jako je SO_2 , H_2O , O_2 , Rn , As a jiné volatilní stopové kovy. [26]

Vstřikováním uhlíkového sorbentu se zaručeně dosahuje snížení emisí rtuti a zároveň pozitivního „vedlejšího“ efektu na čištění spalin od NO_x a SO_x . Při zařazení ESP nebo tkaninového filtru se i zvyšuje záchyt TZL. V testech na 50 komerčních průmyslových zdrojích v USA se dosáhlo snížení emisí rtuti v průměru o 90 %. Vliv na účinnost této metody má hned několik faktorů. Největší podíl má typ uhlí, rovnoměrné rozložení sorbentu v celém průřezu spalinovodu a korektní konfigurace kotle. Pokud se použije látkový filtr namísto ESP, dosahuje se vyšších účinností záchytu (viz kap. 7.2). [11], [27]

Metoda má svoje limity a nelze dosáhnout výrazného snížení emisí rtuti v každém případě. Problémový je oxid sírový, hnědé uhlí a vysokoteplotní ESP. Oxid sírový, který může vzniknout při spalování uhlí či během jiných provozních podmínek, omezuje snižování emisí rtuti, protože zamezuje vazbě rtuti na aplikovaný sorbent. U vysokoteplotních elektrostatických odlučovačů je problematická vysoká provozní teplota, která negativně ovlivňuje schopnost rtuti vázat se na sorbent. Nutno poznamenat, že v současné době již existují vysokoteplotní sorbenty, které byly vyvinuty k aplikaci na vysokoteplotní elektrostatické odlučovače fungující při teplotách do 430 °C (s použitím bromovaného aktivního uhlí se dosahuje vysoké účinnosti zachytu rtuti do zhruba 290 °C). Hnědé uhlí je nevhodné vzhledem k vysokému poměru elementární rtuti Hg^0 k celkovému Hg^T ve spalinách. Pro významnější snížení rtuti v těchto případech je obvykle vhodné využít metodu vstřikování modifikovaných sorbentů podporující oxidaci Hg. [11], [26]

Vstřikováním uhlíkového sorbentu se dosahuje skutečně vysokých hodnot účinností snížení emisí rtuti (viz Tab. 8), avšak přináší s sebou i negativní vlivy. Zachycený popílek obsahuje vysoký podíl rtuti a vyšší podíl organické hmoty (problematické je jeho následné opětovné využití). Chemicky ošetřený sorbent (např. chlorem či bromem) může také způsobovat korozi. Navíc pro každou injektáž je zapotřebí přísun čerstvých sorbentů, což se promítá do ekonomiky provozu. [28]

Tab. 8 Referenční zařízení v USA užívající vstřikování bromovaného aktivního uhlí [29]

Název zařízení	Výkon, MW _e	Palivo	Hg – ACI [mg/m ³]	Míra snížení Hg [%]
Detroit Edison St. Clair	169	PRB / bituminózní nízkosíraté	48	94
GRE Stanton 10	60	Hnědé uhlí	24	90
PPL Corrette	163	PRB	32	90
Bicent, Harden	119	PRB	16	90
Sunflower Electric, Holcomb 1	349	PRB	19	93
Ameren, Meramec 2	138	PRB	53	93
Great river, Stanton 1	188	PRB	27	85
NRG, Limestone 1	890	Hnědé uhlí a PRB	16	90
Progress, Lee 1	79	Východní bituminózní	128	85
Poznámka: PRB ... uhlí těžené v oblasti „Powder River Basin“ ACI ... „Activated Carbon Injection“				

7.5 Použití halogenovaných přísad v palivu nebo vstřikování do ohniště

Cílem je aplikace halogenidových aditiv (např. bromidů) za účelem zisku vyššího poměru dobře rozpustné oxidované rtuti ve spalinách, která se v následujících zařízeních ze spalin odloučí. Bromid lze aplikovat v různých fázích cesty paliva:

- 1) Do paliva před uložením do zásobníku
- 2) Do paliva již za zásobníkem
- 3) Do částečných palivových tras směřujících do různých uhelných mlýnů
- 4) Vstřikování přímo do spalovací komory
- 5) Do spalin na konci spalovací komory
- 6) Při dostatečně vysoké teplotě (přibližně 800 °C) do plynu v kotli

Důležitá je homogenní distribuce bromidu v palivu. Metoda dosahuje snížení emisí v rozpětí od 82 % do 89 %. Aplikací bromidu se však zvyšuje riziko koroze ve spalinovodech při vyšších dávkách, zvyšuje se obsah rtuti a bromidu v popílku a dosahuje se vyšších emisí Br vypouštěných do ovzduší. [11]

7.6 Úprava paliva před spalováním

Cílem předúpravy paliva je vhodnou metodou dosáhnout nižších emisí rtuti do ovzduší ještě před samotným spalovacím procesem. Jedná se o čištění, mísení s jiným palivem a použití aditiv (případně jejich kombinace).

- **Čištění uhlí**

Způsobů čištění uhlí existuje celá řada, avšak všechny vychází ze stejného principu. Využívá se vlastnosti uhlí, které má menší hustotu než jeho nečistoty (jako např. pyritová síra, jííl aj.). Uhlí tak lze vyčistit např. mechanicky využitím proudů vzduchu či pulzující vody. Další možností je proplach hustým médiem. Jedná se o těžké vodné roztoky obvykle s příměsí magnetitu, které separují nečistoty od uhlí. Alternativou může být pěnová flotace, která je založena na chemickém principu. [11], [30]

V rámci procesu čištění tak dochází k odstraňování rtuti vázané na minerální nehořlavou složku paliva, která se tímto procesem odseparuje. Účinnost metody čištění se liší v závislosti na kvalitě uhlí. Typicky u méně kvalitního uhlí je rtuť více fixována na organický uhlík, a proto nedochází k její separaci, čímž se dosahuje menší účinnosti čištění. [30], [31]

- **Míchání uhlí**

Existují dvě možnosti míchání uhlí. První je přimíchat uhlí s větším obsahem halogenidů, které zvyšují podíl oxidované rtuti, jež se dá snadněji zachytit při mokřých metodách odsíření. Druhou možností je přimíchat uhlí s nižším obsahem rtuti, a tím se v celkové bilanci dosáhne nižších emisí rtuti. [11], [30]

- **Přidání aditiv do uhlí**

Za účelem snížení emisí rtuti se dá využít i aditiv na bázi halogenidů. Do uhlí s menším obsahem halogenidů tak lze přimíchat např. bromid, případně chlorid amonný nebo chlorovodík, případně se přidává sůl (např. NaCl). Důležité je homogenní rozložení v palivu případných aditiv. [11], [30]

Předúpravou uhlí se dosahuje hned několika benefitů. Zvýší se výhřevnost paliva, sníží se obsahu popela (přibližně o 10–20 %) a síry a zároveň dojde ke snížení emisí rtuti. Je třeba zdůraznit, že účinnost zachytu rtuti je silně závislá na kvalitě uhlí (typu, složení, ale i charakteru vázané rtuti). V některých případech byla účinnost nulová, jinde dosahovala až 78 %. [11]

7.7 Výběr paliva

Metoda výběru vhodného paliva pro snížení emisí rtuti zahrnuje analýzu chemického složení paliva. Vhodným palivem jsou obvykle ty, která mají nízký obsah rtuti nebo jsou již předem očištěna od rtuťových sloučenin. Důležitým faktorem je také použití technologií, které dokáží efektivně zachytit a odstranit rtuť z emisního proudu, jako jsou elektrostatické odlučovače a absorpční zařízení.

7.8 Odsíření spalin (FGD)

Odsíření spalin je technika používaná primárně pro eliminaci látek obsahujících síru z plyných produktů spalování, což zahrnuje emise ze spalin na výstupu z kotle a potenciálně také z filtrů, které slouží ke snížení emisí TZL. U přírodních plyných paliv je síra obvykle přítomna ve formě SO_2 nebo SO_3 . U tuhých paliv (zejména uhlí) je síra obsažena v palivu jako součást hořlaviny. V pevných palivech se síra může nacházet ve třech různých formách, konkrétně jako síranová (chemicky vázaná k popelovinám), organická a pyritová. [32]

Zjistilo se, že oxidy síry unikající při procesu spalování do ovzduší způsobují kyselé deště a při jejich větší koncentraci v dané lokalitě i kompletní devastaci životního prostředí. Mimo toxikace přírody mají oxidy síry i negativní dopad na zdraví člověka. [33]

Odsíření lze realizovat dvěma základními způsoby, které se liší ve svém principu. Prvním způsobem je katalytická oxidace síry na SO_3 a její následné odstranění v podobě H_2SO_4 (na trhu cenná surovina). Druhou možností je vázání síry na vhodné pevné aditivum. Teoreticky se dá síra odstranit z paliva ještě před spalováním, ale tento způsob je obecně ekonomicky nákladnější a zároveň méně účinný. V praxi se nejčastěji k zamezení emisí SO_x využívá jejich odstranění ze spalin. [32], [33]

Rozlišují se 3 způsoby odsíření ze spalin v závislosti na fázi, ve které se SO_2 zachycuje:

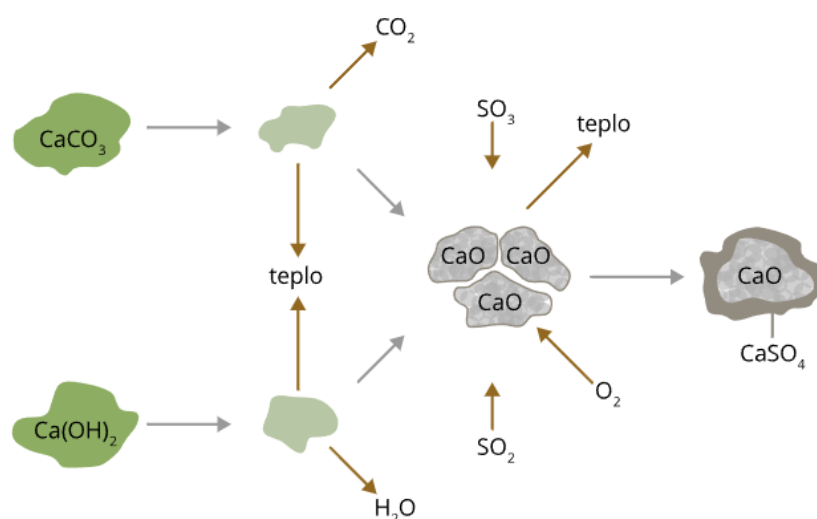
- Suchá metoda odsíření.
- Polosuchá metoda odsíření.
- Mokrý metoda odsíření.

7.8.1 Suché odsíření spalin (DFGD)

Princip suché aditivní vápencové metody spočívá v dávkování suchého sorbentu přímo do spalovacího procesu ve vhodném teplotním okně. Následně dojde k jeho reakci s oxidy síry, které se buď adsorbují na jeho povrch nebo s ním chemicky reagují. Metoda se aplikuje v různých zdrojích, zejména však najde uplatnění u fluidních kotlů vlivem ideální spalovací teploty a dlouhé doby setrvání. Účinnost odsíření se pohybuje mezi 40–60 %, v případě cirkulujícího fluidního lože však dosahuje až 95 %. Mezi nevýhody se řadí potřeba velkého množství aditiva, což zahrnuje vyšší nároky na jeho hospodaření a skladování. Hrozí také zvýšený objem nezreagovaného aditiva spolu s popílkem. Jako sorbenty se nejčastěji používají látky obsahující vápník, např. oxid vápenatý (CaO), vápenný hydrát (Ca(OH)₂), práškový vápenec (CaCO₃) nebo dolomit (CaCO₃, MgCO₃). V důsledku vyšších teplot se zmiňované výchozí látky přemění na CaO, který na sebe naváže síru. [32], [33]



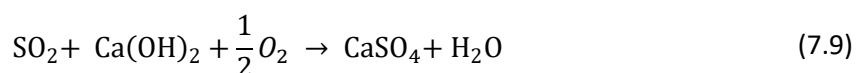
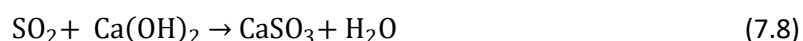
Po proběhlých reakcích jsou zrnka sorbentu pokryta síranem vápenatým a vyloučí se v následující metodě zachytu TZL (ESP či látkové filtry aj.). Účinnost eliminace rtuti při kombinaci DFGD a látkového filtru se pohybuje v širokém rozmezí od 6 % do 96 % v závislosti na několika faktorech jako je teplota spalin, koncentraci Hg a Cl ve spalinách a následných čistících technologiích. [34]



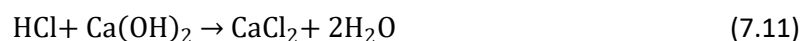
Obr. 4 Princip suché metody odsíření

7.8.2 Polosuché odsíření spalin (SDFGD)

Metoda je frekventovaně používána zejména u elektrárenských bloků o instalovaném výkonu do 300 MW. Princip je poměrně jednoduchý a v praxi dobře uplatnitelný. Spaliny vystupující z kotle se nástřikem vody ochladí na teplotu o 10-20 °C nižší než je teplota nasycení spalin. Následně je do proudu spalin rozprašována vodní suspenze hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 ve formě malých kapiček (až několik set mikrometrů), které aktivně reagují s oxidy síry. Kritickým prvkem je atomizér, jehož úkolem je rovnoměrné rozprášení vodní suspenze do celého pracovním objemu a její kvalitní promíchání se spalinami. Tyto parametry jsou klíčové pro účinnost techniky, stejně tak jako velikost částic suspenze. Obecně čím menší velikost částic, tím větší je jejich reakční povrch a dosahuje se vyšší účinnosti odsíření. Vlivem vysoké teploty (typická teplota v absorbéru je 80 °C) se rozprášená suspenze vysuší na prášek, který je zachytáván látkovým filtrem nebo ESP. [32], [33]



Metoda také dosahuje výborné účinnosti eliminace chlorovodíku HCl a fluorovodíku HF.



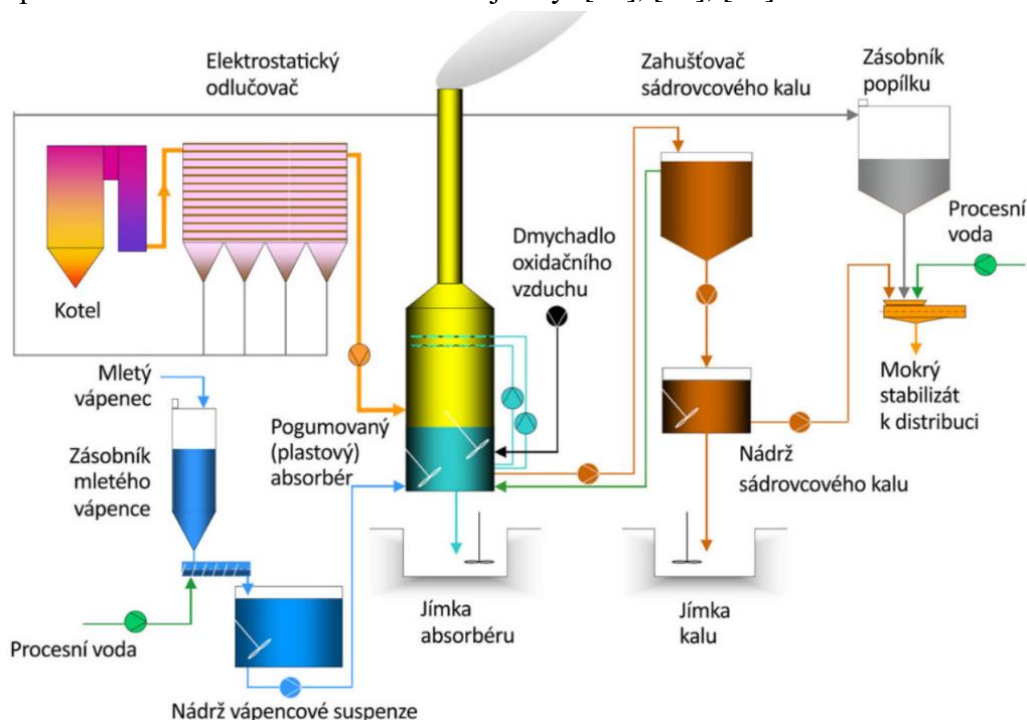
Polosuchý systém odsířování se skládá ze 3 nejdůležitějších částí. Prvním je zařízení, ve kterém probíhá samotné polosuché odsíření zvaný sprejový absorbér. Do něj jsou vedeny spaliny z kotle a rozprašována uvedená suspenze, která je následně vysušena. Druhou komponentou je zařízení na záchyt TZL, která vzniklý prášek zachytává. Posledním důležitým prvkem z pohledu polosuché metody odsířování je systém přípravy a regulace reagentu, který má za cíl efektivní hospodaření s používanou suspenzí (skladování, doprava, regulace aj.). [35]

Mezi největší výhody SDFGD se řadí záchyt vedlejších znečišťujících látek, jako např. HCl a HF. Produktem metody je siřičitan nebo síran vápenatý, který je dobře využitelný v kooperaci s popílkem v dalších technických aplikacích (např. jako stavební materiál).

Přívětivé jsou také menší investiční náklady oproti WFGD. Nevýhody jsou v nutnosti manipulace a přepravě suchého prášku z absorberu a vysoká rychlost výfukových plynů, která může způsobit erozi a korozní poškození sprejového absorberu. [33], [35]

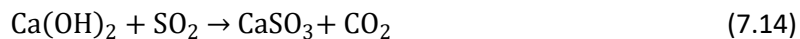
7.8.1 Mokrý odsíření spalin (WFGD)

Pro velké stacionární zdroje je nejrozsáhlejší metodou odsíření spalin právě WFGD. Jejím smyslem je mokré „vyprání“ spalin kapalným reakčním činidlem ve slabě kyselém prostředí (pH 5–6) v zařízení zvaném absorber. Princip techniky je zobrazen na Obr. 5. Spaliny z kotle se nejprve vyčistí od nežádoucích TZL a následně putují do spodní části absorberu. Zde dochází k jejich sprchování vápencovou či sádrovcovou suspenzí hned na několika úrovních a nádobu opouští v horní části. Na výstupu z absorberu jsou umístěna čidla měřící nejen emise znečišťujících látek, ale sleduje se rovněž teplota spalin. Ta musí být v každém případě vyšší o minimálně 10 °C než teplota rosného bodu spalin při daných podmínkách kvůli omezení rizika nízkoteplotní koroze (typicky se pohybuje kolem 60 °C). Produkty reakcí suspenze s oxidem siřičitým jsou hydrogensířičitan vápenatý nebo siřičitan vápenatý, které se shromažďují v jímce na dně absorberu. Vedlejším konečným produktem mokré metody odsíření je vzniklý síran vápenatý (energósádrovec), který vznikne oxidací hydrogensířičitanu vlivem přiváděného oxidačního vzduchu do jímky. [32], [33], [36]

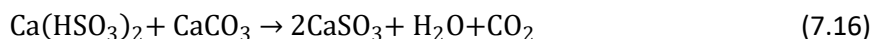
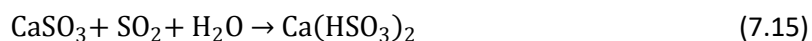


Obr. 5 Schéma mokré metody odsíření [32]

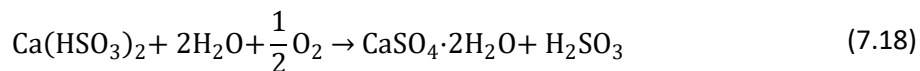
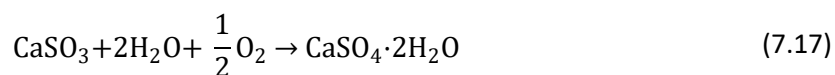
V mokré metodě odsíření se vypírá vodní suspenze hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 nebo uhličitanu vápenatého CaCO_3 . [37]



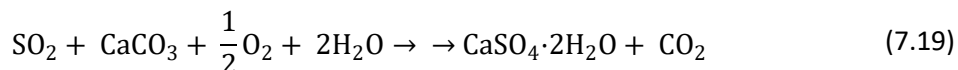
Následují další reakce produktů.



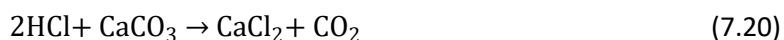
V kyselém prostředí při $\text{pH} = 5-6$ započne vyšší tvorba úsad oxidací CaSO_3 a $\text{Ca(HSO}_3)_2$.



Sumárně se proces vyjadřuje rovnicí (7.19).



Reakce chlorovodíku na aplikovanou suspenzi zobrazuje rovnice (7.20).



Největší výhodou WFGD je nejvyšší dosahovaná účinnost odsíření (90–97 %) ze všech technik FGD. Zároveň je však vysoce účinná i na záchyt jiných znečišťujících látek jako např. HF (70-95 %), HCl (90 %) a stopových sloučenin těžkých kovů včetně Hg (až 95 %). Navíc konečným produktem je energosádrovec, což je skvěle využitelný produkt např. ve stavebnictví. Nevýhody jsou vysoké investiční náklady, velký obestavěný prostor a nutnost řešení vápencového hospodářství. [32], [36]

8. Záchyt rtuti pomocí mokré metody odsíření

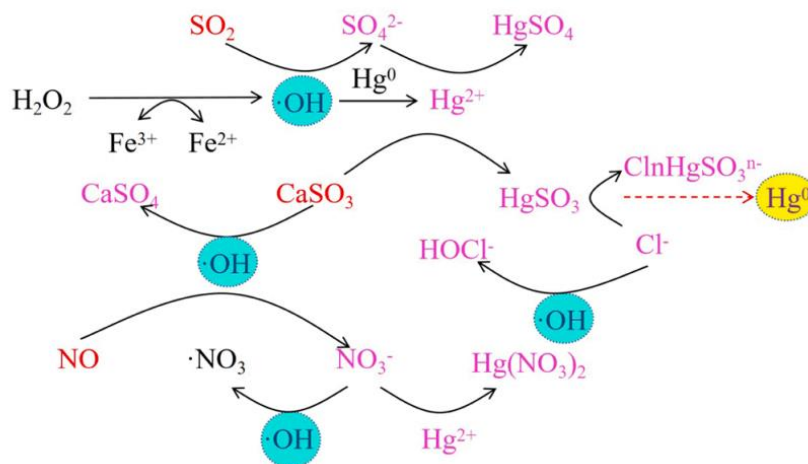
Dle statistik Mezinárodní energetické agentury (IAE) je WFGD nejpoužívanější odsířovací technikou na světě (vyskytuje se v 85 % aplikacích). Nejrozšířenější jsou 2 systémy: systém odsíření na bázi vápníku a systém odsíření na bázi močoviny. Kromě těchto dvou však existuje řada dalších systémů WFGD založených na jiných materiálech jako např. sodíkové, aminové aj.

1) WFGD na bázi vápníku

Jedná se o nejběžnější technologii mokrého odsíření zejména díky její vysoké účinnosti, levným a hojně dostupným sorbentům a velkým provozním zkušenostem. Studie ukázaly, že mají vysokou účinnost na odstranění Hg^{2+} , ale malou schopnost eliminace Hg^0 ze spalin vlivem její vysoké fluktuace a nízké rozpustnosti. [19]

Snahou mnoha výzkumů bylo zvýšit oxidace Hg^0 na Hg^{2+} , čímž by došlo k celkově vyšší účinnosti snížení emisí Hg^T . Nejčastěji používaným oxidačním činidlem byl manganistan draselný KMnO_4 a chloritan sodný NaClO_2 . Průměrné odstranění Hg^0 ze spalin pouze samotným systémem WFGD na bázi CaCO_3 činil 15,7 %. Při přidání KMnO_4 se v průměru dosáhlo zvýšení na 71,1 %. U smíšené varianty je klíčovým faktorem pH. S rostoucím pH dochází nejprve k poklesu eliminace Hg^0 , ale vzápětí k jeho nárůstu. Při použití NaClO_2 rovněž dojde k silné likvidaci Hg^0 především vznikem ClO_2 se silnými oxidačními vlastnostmi. Nevýhodou těchto aditiv je jejich vysoká cena a možnost sekundárního znečištění v důsledku tvorby vedlejších produktů. Cílem mnoha výzkumů bylo nalezení levnějších a výrazně méně škodlivých pokročilých oxidačních technologií (AOT – Advanced oxidation technologies). Ve studiích byla nejčastěji aplikována pokročilá oxidační činidla jako např. Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) a Foto-Fenton (UV/ H_2O_2). Byla použita zejména díky jejich nízkým nárokům na zařízení, pozitivnímu efektu na rozklad organických znečišťujících látek z odpadních vod a silným oxidačním schopnostem, které mají vliv na odstranění plynných znečišťujících látek. Významnou úlohu při oxidaci v těchto procesech má OH, vedlejší pak oxidace H_2O_2 . Aplikací UV/ H_2O_2 je navíc efekt povzbuzen UV zářením, které silně urychluje oxidaci. Výhody spočívají v jednoduchosti procesu, žádným sekundárním znečištěním a silnou oxidační schopností. Jako velmi dobré oxidační činidlo se také projevil peroxodisíran draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Jedná se o čistý

oxidant se silnou oxidační schopností bez sekundárního znečištění. Přítomnost iontů kovů ve směsi může katalyzovat $K_2S_2O_8$ a produkovat silně oxidační SO_4^- . [19], [38], [39]



Obr. 6 Schématický diagram odstranění Hg^0 WFGD na bázi $CaSO_3$ s použitím Fentonu [39]

2) WFGD na bázi močoviny

Jedná se o perspektivní metodu v oblasti odstraňování síry ze spalin. Výhodou je jednoduchost systému, vysoká účinnost odsíření a recyklovatelné produkty. Z pohledu eliminace Hg^0 ze spalin je však metoda neefektivní kvůli nízké rozpustnosti Hg^0 v kapalně fázi. Z tohoto důvodu se rovněž přidávají oxidační činidla, zejména fentonové reagenty, $KMnO_4$ a persulfáty. [19]

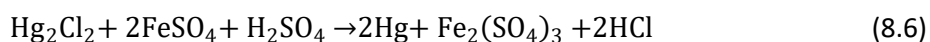
Použití $KMnO_4$ v kombinaci s technikou odsíření na bázi močoviny má pozitivní vliv nejen na odstranění Hg^0 , ale rovněž na SO_2 a NO . Dle experimentů studie [40] prokázala, že průměrné hodnoty Hg^0 , SO_2 a NO v případě samotné WFGD s močovinou dosahovaly hodnot 32,3 %, 100 % a 7,3 %. Při přimíchání $KMnO_4$ byly tyto hodnoty 99,2 %, 99,8 % a 52,1 %. Nevýhody použití aditiva jsou stejné jako v případě mokrého odsíření na bázi vápníku. Hojně se využívá rovněž Fenton, který je blíže popsán v bodě 1). Persulfáty jsou velmi dobré oxidanty za nízkou cenu a jsou šetrné k přírodě. Studie [41] kombinuje peroxidisíran amonný $(NH_4)_2S_2O_8$ s močovinou a výsledkem byly průměrné hodnoty eliminace Hg^0 , SO_2 a NO z původních 32,7 %, 99,4 % a 27,9 % (bez $(NH_4)_2S_2O_8$) na 62,2 %, 100 % a 50,1 %. [19]

8.1 Re-emise Hg

Nepříznivým fenomén pozorovaným při mokré metodě odsíření jsou tzv. re-emise rtuti. Zjistilo se, že Hg^{2+} absorbovaná roztokem odsířování je relativně snadno uvolnitelná a vstupuje zpět do spalin ve formě Hg^0 , což v konečném důsledku zhoršuje účinnost eliminace Hg^T . Hg^{2+} zachycená v systému mokrého odsíření se redistribuje v každé fázi odsířovací suspenze a právě S(IV) (HSO_3^- , SO_3^{2-}) obsažené v suspenzi jsou hlavním faktorem opětovného uvolnění. Příčinou re-emise vlivem SO_3^{2-} v kapalně fázi suspenze je meziprodukt HgSO_3 , který se rozpadne na Hg^0 . Reakční mechanismu zobrazují rovnice (8.1) – (8.4). [19], [42]



Studie [43] rovněž zkoumala tento efekt. Jako zdroj Hg^{2+} v kapalně suspenzi byl použit chlorid rtuťnatý HgCl_2 . Výsledek pokusu ukázal, že redukce Hg^{2+} v suspenzi může být potlačena snížením pH, zvýšením koncentrace S(IV) a snížením teploty suspenze. Významnou roli hraje také oxidačně redukční potenciál (ORP), jehož hodnota se v absorbérch v ČR pohybuje mezi 200-500 mV. Čím nižší je hodnota ORP, tím je silnější vazba rtuti na pevnou fázi suspenze, a tedy nižší re-emise (optimální ORP je 150-300 mV). Redukci Hg^{2+} ovlivňují také halogenové a kovové ionty (např. Cl^- , Pb^{2+} , Cu^+ , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Vliv Fe zobrazují rovnice (8.5) – (8.6). [44]



Obecná snaha v zamezení opětovného uvolnění rtuti spočívá v inhibici Hg^{2+} redukce v suspenzi. Jako nejefektivnější se prokázalo použití stabilizačních aditiv přímo do odsířovací suspenze, díky kterým vzniknou více stabilní sloučeniny Hg. Používají se anorganická aditiva jako např. halogenidy, Fentony, H_2S , FeS , Na_2S , NaHS a další anorganické sírany nebo organická činidla. Procesy záchytu rtuti jsou poměrně komplikované a doposud je reakční mechanismus Hg subjektem zkoumání. [19], [14]

9. Stav řešení v ČR

V České republice je na všech zdrojích větších než 300 MW_t rtuť měřena kontinuálně. V rámci diplomové práce byla poskytnuta roční naměřená data z Elektráren Vřesová a Opatovice. Z hlediska ostatních zdrojů v ČR jsou zavedena deHg opatření v Elektrárnách Tušimice, Mělník a v Teplárně Trmice. V Elektrárně Tušimice a Trmice je instalováno dávkování modifikovaného aktivního uhlí a v Elektrárně Mělník je instalována technologie Gore.

V Elektrárně Vřesová je instalován paroplynový zdroj spalující zemní plyn o celkovém elektrickém výkonu 370 MW_e a celkovém tepelném příkonu 840 MW_t. Dále je zde umístěno 5 kotlů spalující práškové hnědé uhlí o tepelném příkonu 5 x 250 MW_t (tepelný výkon činí 5 x 220 MW_t). Právě pro těchto 5 kotlů je zde nainstalovaný společný absorbér mokré metody odsíření.

V Elektrárně Opatovice je v provozu 6 práškových kotlů typu G230 spalující hnědé uhlí o výkonu 250 t/h páry (parametry páry jsou 9,5 MPa a 535 °C). V elektrárně jsou instalovány 2 odsířovací linky na principu mokré vápencové vypírky. První odsířovací linka slouží pro bloky 1, 2, 3 a druhá pro 4, 5, 6. Kouřovody se na výstupech z obou linek spojují a ústí do jednoho společného komína.

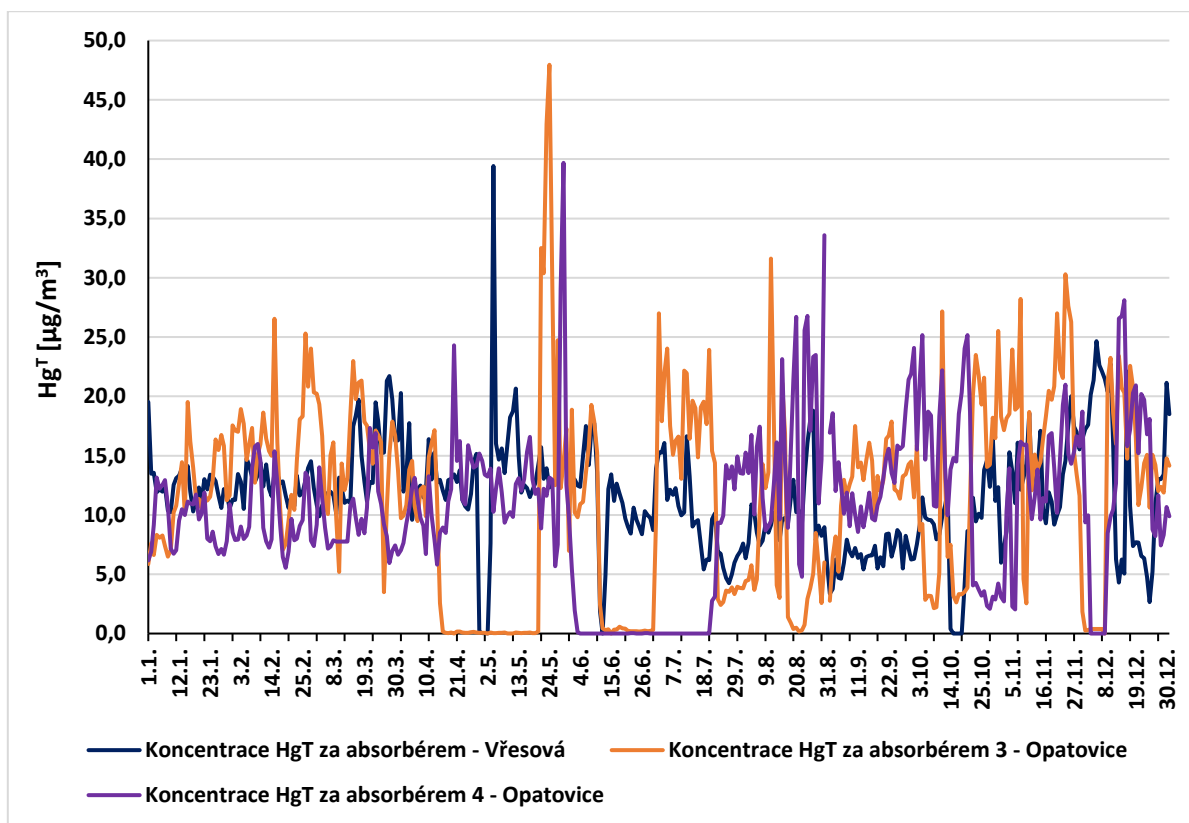
Tab. 9 Průměrné roční hodnoty v Elektrárně Vřesová

	SO ₂ VSTUP [mg/Nm ³]	SO ₂ VÝSTUP [mg/Nm ³]	TZL VSTUP [mg/Nm ³]	TZL VÝSTUP [mg/Nm ³]	T _{ABS} [°C]	pH [1]	Hg PALIVO [μg/m ³]	Hg [μg/m ³]
Max	3624,1	1931,7	497,9	312,4	56,7	7,3	0,5	39,4
Min	0,0	2,1	87,0	1,9	12,7	3,9	0,2	0,0
Průměr	1441,7	78,8	123,8	10,6	52,6	5,1	0,3	11,4

Tab. 10 Průměrné roční hodnoty v Elektrárně Opatovice (absorbér B3 a B4)

	pH suspenze 3A [1]	pH suspenze 3B [1]	Hg – měřící rozsah 2 [μg/m ³]	pH suspenze 4A [1]	pH suspenze 4B [1]	Hg – měřící rozsah 2 [μg/m ³]
Max	10,1	9,4	48,0	8,2	12,0	39,7
Min	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Průměr	6,4	6,3	11,4	6,0	6,4	10,4

Graf. 2 Průběh koncentrace Hg^{T} v Elektrárně Vřesová a Opatovice za rok 2022



Z Graf. 2 je patrné, že průběhy koncentrací Hg^{T} ve spalinách za absorbéry mokré metody odsíření v porovnávaných elektrárnách jsou si velmi podobné. Průměrné hodnoty z naměřených dat se pohybovaly kolem 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{T} , tedy vyšší než platný emisní limit 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$.

10. Experimentální část

Experimentální část práce se věnuje testováním 3 různých kapalných reagentů určených ke snížení emisí rtuti ze spalin v poloprovozní jednotce modelující podmínky mokré metody odsíření spalin. Cílem bylo nejen potvrdit funkčnost reagentů, tedy zda po jejich aplikaci skutečně dojde ke snížení emisí Hg, ale také dané reagenty mezi sebou porovnat.

10.1 Popis zařízení

Pro dané experimenty byly využity 2 zařízení. První bylo spalovací zařízení, které sloužilo jako zdroj spalin. Druhým byla poloprovozní jednotka simulující jednotku na mokré odsíření spalin. V této jednotce probíhalo dávkování reagentů a čištění spalin.

10.1.1 Popis spalovacího zařízení

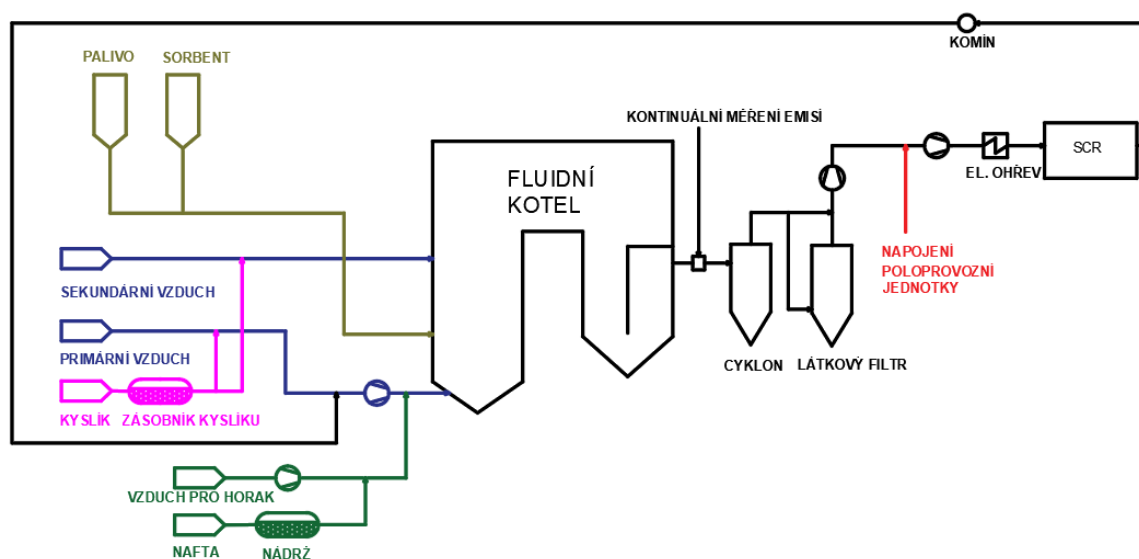
Pro provedení experimentálního měření byl využit fluidní kotel Golem umístěný v laboratořích Ústavu energetiky ČVUT v Praze. Jedná se o experimentální fluidní kotel na tuhá paliva (fosilní i biomasu) o výkonu 500 kW. Kotel byl sestaven zejména z výzkumných důvodů, kdy se mohou nové či stávající teoretické poznatky experimentálně ověřit při již poměrně velkém výkonu.



Obr. 7 Experimentální kotel Golem

Kotel lze provozovat buď v klasickém režimu, kdy jako oxidační médium slouží atmosférický vzduch, nebo v režimu oxy-fuel. V takovém případě se jedná o spalovací proces, kde okysličovadlo představuje kyslík, jehož koncentrace se pohybuje na úrovni 95 % (zbytek tvoří zejména dusík a minoritně vzácné plyny). Z důvodu vysoké teploty nechlazeného plamene se režim běžně kombinuje s recirkulací spalin. Výhoda systému spočívá jednak v nižším objemu spalin oproti variantě spalování atmosférického vzduchu, ale rovněž ve složení spalin odcházejících ze spalovacího procesu. Majoritní část zde totiž představují H_2O a CO_2 , díky čemuž se režim využívá zejména v CCS technologiích (Carbon Capture and Storage). [45]

Na Obr. 8 je vykresleno schéma kotle Golem. Červeně je zobrazeno místo napojení poloprovozní jednotky, která byla připojena na trase za zařízeními na záchyt TZL (tak jako vždy na reálných provezech). Spaliny po průchodu poloprovozní jednotkou proudili přímo do komína (nebylo využito SCR).

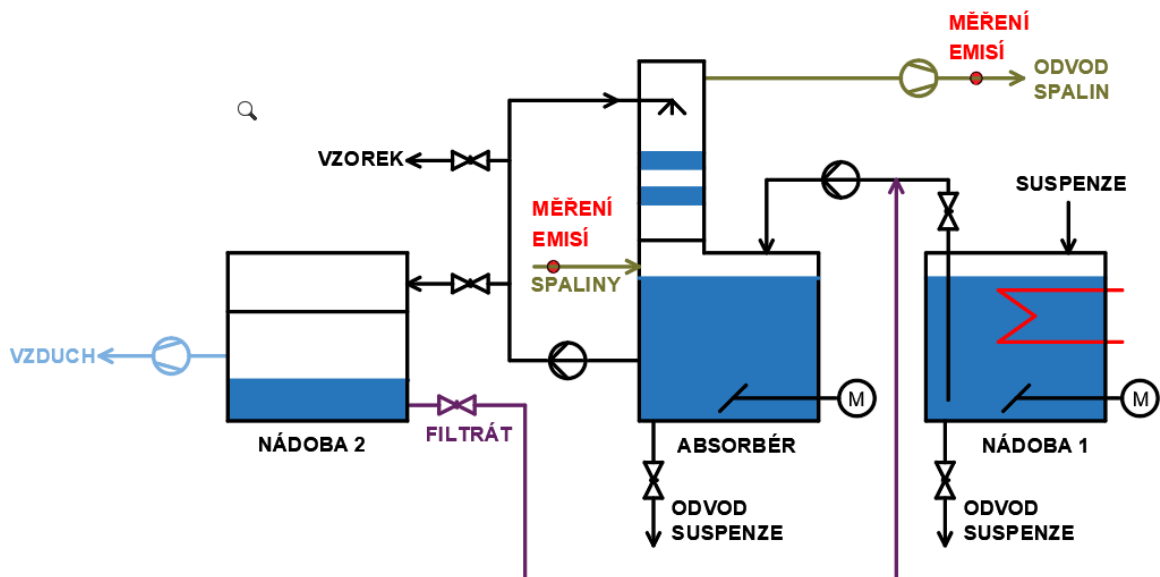


Obr. 8 Schéma kotle

10.1.2 Popis poloprovozní jednotky

V rámci výzkumu záchytu rtuti bylo sestaveno pilotní zařízení simulující absorbér mokré metody odsíření spaliny. Experimentální zařízení čistí spaliny od oxidů síry, ale zároveň je využito pro aplikaci a ověření různých technik vedoucích ke snížení emisí rtuti s jejich následnou optimalizací. Cílem je optimalizovat dílčí parametry na základě nichž by bylo možné konečnou efektivní variantu přenést do praxe na velké provozní jednotky.

Poloprovozní jednotka se skládá ze 3 nádob (viz Obr. 9). Hlavní nádobou je absorbér, ve kterém probíhá samotný proces čištění spaliny. Nádoba 1 slouží jako zásobník suspenze. Vzhledem k viskozitě suspenze je zejména kvůli jejímu transportu nutné udržovat zásobník na teplotě kolem 55 °C a neustále směs promíchávat. Pro tyto účely je v zásobníku umístěna topná patrona a míchadlo. Nádoba 2 slouží pro odvodnění sádrovcové suspenze. V rámci testů nebylo možné z důvodu malého množství suspenze odvodňovat. Odvodnění bude využíváno až na umístění v rámci testů na reálných provozech, které jsou obsahem výzkumného projektu. V poloprovozní jednotce se dále vyskytují 2 čerpadla určena k transportu suspenze, ventilátor spaliny a různé uzavírací armatury.



Obr. 9 Schéma poloprovozní jednotky

Funkčně lze jednotku popsat následující postupem. V první části je umístěna příprava suspenze. Zde je suspenze neustále promíchávána a držena na potřebné teplotě (cca 55 °C). Odtud se suspenze transportuje čerpadlem do absorberu. Po naplnění absorberu se látka přestane dále čerpat. Následně se spustí druhé čerpadlo (cirkulační), které čerpá suspenzi ze spodní části absorberu do horní. Pomocí trysky se zde směs rovnoměrně rozstříkuje proti proudu spalin, suspenze následně stéká do spodní části absorberu přes dvě vrstvy TRAY. Tímto způsobem suspenze v absorberu cirkuluje. S postupem času se suspenze stává méně účinnou v důsledku nasycení (klesá pH), a proto je třeba suspenzi nahradit, anebo odpouštět a doplňovat novou suspenzi. V průběhu testů bylo zařízení provozováno jen ve vsázkovém režimu. K tomu slouží vypouštěcí ventil na dně absorberu, který umožňuje potřebnou výměnu. Po vypuštění zanesené suspenze se vypouštěcí ventil uzavře a opět se zahájí proces naplnění absorberu suspenzí ze zásobníku. Spaliny vstupují do střední části absorberu a vystupují v jeho horní části již vycištěné.



Obr. 10 Poloprovozní jednotka (vlevo absorbér, vpravo nádoba 1)

10.2 Měřicí zařízení

V rámci experimentu byly měřeny hlavní parametry suspenze (pH, ORP a teplota), ale také koncentrace Hg^{T} ve spalinách. Pro získání daných parametrů byla využita měřicí zařízení, která jsou popsána a blíže specifikována v následujícím textu.

1) Greisinger GMH 5500 – využit jako pH-metr

- rozsah měření:
 - pH: -2-16 pH
 - ORP: -1999,9-1999,9 mV
 - rH: 0-70 rH
 - Teplota: -5-150 °C, Pt1000 nebo NTC 10k
- Přesnost:
 - pH: $\pm 0,005$ pH
 - ORP (mV): $\pm 0,05$ %
 - Teplota: $\pm 0,2$ °C (v rozsahu -5-100 °C)
- Pracovní podmínky:
 - -25 až 70 °C
 - 0 až 95 % RH

2) Almemo 2470 – ORP-metr

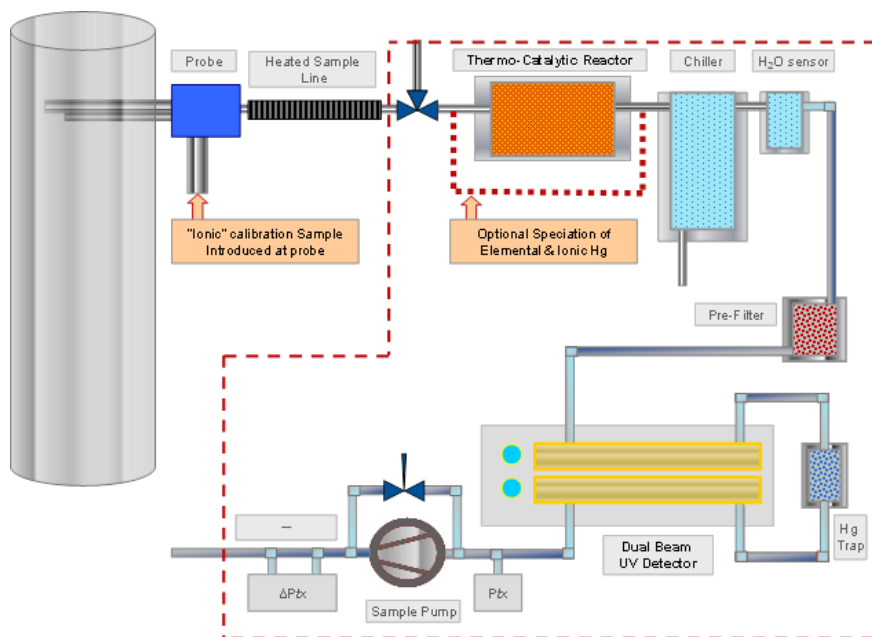
- A/D převodník frekvence měření: 16 bit; 2,5 a 10 M/s
- Přesnost: $\pm 0,03$ % z měřené hodnoty ± 2 digity
- Paměť: 100 000 hodnot, max/min
- Analog. Výstup (nutný kabel): 0,1 mV/digit
- Rozměry [mm]: 127 x 3 x 42



Obr. 11 Použitý pH-metr (vlevo) a ORP-metr (vpravo)

3) Analyzátor

Pro samotné měření koncentrace plynné Hg^{T} byl v provedených experimentech využit analyzátor pro kontinuální měření Durag Verewa (model HM-1400 TRX 2). Analyzátor je navržený pro monitorování emisí a koncentrací v průmyslovém prostředí. Jeho princip fungování spočívá v kombinaci pokročilých optických technologií a analytických metod. Začíná tím, že optický systém detekuje světlo emitované z měřeného plynu nebo aerosolu. Toto světlo je následně analyzováno a vyhodnoceno pro stanovení koncentrace specifických látek. Díky technologii přenosu dat a rychlým reakčním časům je možné okamžité monitorování a řízení emisí, což je klíčové pro dodržování environmentálních standardů v průmyslových procesech.



Obr. 12 Schéma analyzátoru Durag Verewa, model HM-1400 TRX 2

Odebrané spaliny putují vyhřívanou trubicou ($t = 190\text{ °C}$) přes keramický filtr ($t = 190\text{ °C}$), kde se vyčistí od jemných částic, do termokatalytického reaktoru ($t = 320\text{ °C}$). Reaktor slouží ke konverzi oxidované formy rtuti Hg^{2+} na elementární Hg^0 , neboť UV-detektor je schopen detekovat pouze Hg^0 . Odebraný vzorek je následně transportován přes chladič ($t = 3\text{--}5\text{ °C}$) a další filtr do samotného detektoru. Na výstupu z analyzátoru je umístěno čerpadlo s možností regulování průtoku. Analyzátor pracuje na principu atomové absorpční spektrometrie (AAS) s využitím ultrafialového záření.



Obr. 13 Analyzátor Durag Verewa, model HM-1400 TRX 2

10.3 Palivo

Jako palivo pro fluidní kotel Golem v experimentálních měření bylo využito černé uhlí z dolu Jiří. Z paliva bylo odebráno 8 vzorků a následně analyzováno. Průměrná výhřevnost z odebraných vzorků spalovaného paliva byla 16,3 MJ/kg (viz Tab. 11).

Tab. 11 Analýza paliva

Vzorek	W _t ^r (%)	A ^r (%)	S ^r (%)	H ^r (%)	Q _s ^r (MJ/kg)	Q _i ^r (MJ/kg)
1	20,22	17,67	0,67	3,81	18,51	17,18
2	16,44	20,21	0,68	3,9	18,8	17,55
3	21,25	18,14	0,65	3,74	18,06	16,73
4	18,64	20,35	0,66	3,75	18,08	16,8
5	17,56	20,12	0,68	3,79	18,39	17,13
6	30,74	12,62	0,5	3,38	16,85	15,36
7	30,12	15,54	0,51	3,2	16,03	14,6
8	34,52	11,18	0,47	3,16	16,42	14,89
Průměr	23,7	17,0	0,6	3,6	17,6	16,3

Průměrná koncentrace rtuti v palivu ze vzorků činila 0,282 mg/kg_{suš} (viz Tab. 12), což neodpovídá standardnímu obsahu Hg v daném palivu. Palivo z daného lomu obsahuje vyšší obsah Hg a to i vyšší než 1 mg/kg_{suš}.

Tab. 12 Analýza Hg v palivu

Vzorek	Hg [mg/kg _{suš}]	Vzorek	Hg [mg/kg _{suš}]
1	0,327	5	0,434
2	0,289	6	0,178
3	0,327	7	0,235
4	0,255	8	0,215
Průměr		0,283	

10.4 Reagenty

Cílem práce byl výzkum snížení Hg^T pomocí kapalných reagentů. Reagenty obsahují kovové chelatační skupiny vázané k polymernímu základu, čímž jsou roztoky velmi účinné při srážení rozpuštěných iontů těžkých kovů. Obvykle jsou používány na čištění odpadních vod. Výhoda jejich použití je při zpracování odpadních vod, kdy nelze odstranit směsi kovů při jediné hodnotě pH, případně pokud jsou výstupní limity pro obsah kovů čištěné látky velmi nízké. Používají se buď v jednostupňovém, případně dvoustupňovém procesu. Obvyklý je

jednostupňový proces, kde postačí aplikace samotného reagentu. Princip spočívá v jeho reakci s rozpustnými kovovými ionty za vzniku nerozpustných komplexů. Ke srážení a flokulaci dochází současně, protože precipitát je polymer. Pokud je potřeba, použije se dvoustupňový proces, kde je navíc přidán fokolant, případně kombinace flokulantu/koagulantu pro podpoření tvorby usazenin.

V rámci testů byly využity 3 reagenty, přičemž 2 z nich byly od společnosti Nalco (Nalmet 1691 a Nalmet 1694) a 3. byl 10% Na₂S. Reagenty jsou blíže popsány v této podkapitole.



Obr. 14 Reagenty (zleva: Nalmet 1691, Na₂S, Nalmet 1694)²

10.4.1 Nalmet 1691

Tab. 13 Fyzikální vlastnosti reagentu Nalmet 1691

Nebezpečné složky:	Sulfid sodný	0,5 - 1	%
	Hydroxid sodný	0,1 - 0,25	%
Teplota tání/tuhnutí	-3		°C
Hustota (25 °C)	1145–1175		kg/m ³
pH	12 - 13,2		
Fyzický stav	kapalný		
Barva	čirá		

² Nalmet je patentovaná technologie společnosti Nalco

Zápach	sírový	
Rozpustnost ve vodě	plně rozpustné	
Normální podmínky	stabilní, nereaktivní, nekarcinogenní, špatně biologicky rozložitelný	

10.4.1 Nalmet 1694

Tab. 14 Fyzikální vlastnosti reagentu Nalmet 1694

Nebezpečné složky:	Chelatační činidlo	30–50	%
Teplota tání/tuhnutí	-3		°C
Hustota (25 °C)	1000–1300		kg/m ³
pH	10 - 11,5		
Fyzický stav	kapalný		
Barva	červená		
Zápach	shnilá vejce		
Rozpustnost ve vodě	plně rozpustné		
Normální podmínky	stabilní, nereaktivní, nekarcinogenní, špatně biologicky rozložitelný		

10.4.2 Sirník sodný 10% (Na₂S)

Tab. 15 Fyzikální vlastnosti reagentu 10% Na₂S

Nebezpečné složky:	sulfid sodný hydrát	10–14	%
Teplota tání/tuhnutí	neaplikovatelné		
Hustota (20 °C)	1100–1230		kg/m ³
pH	13–14		
Fyzický stav	kapalný		
Barva	žlutá		
Zápach	zkažená vejce		
Rozpustnost ve vodě (20 °C)	160		g/L
Normální podmínky	stabilní, způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí, žíravý		

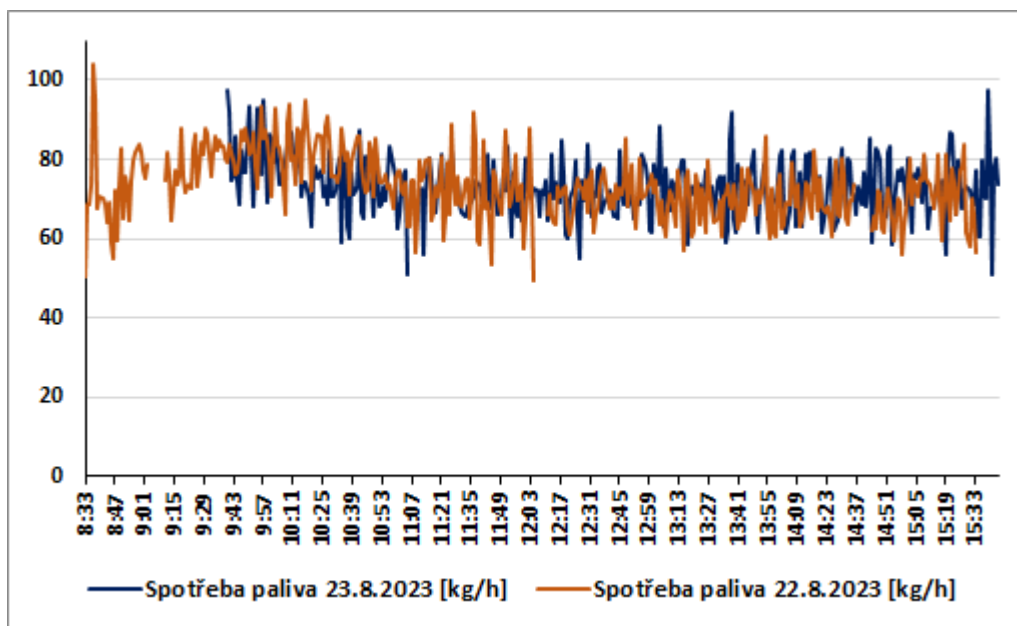
10.5 Vyhodnocení provozu fluidního kotle

Hlavním cílem experimentální části práce bylo otestování 3 různých kapalných reagentů. Důležité však je i vyhodnocení provozu spalovacího zařízení, díky kterému se ověří funkčnost spalovacího zařízení, a tím i vytvoření vhodných podmínek pro následné testování reagentů. Níže v podkapitole jsou představeny výsledky vyhodnocení provozu fluidního kotle a blíže popsány.

10.5.1 Spotřeba paliva

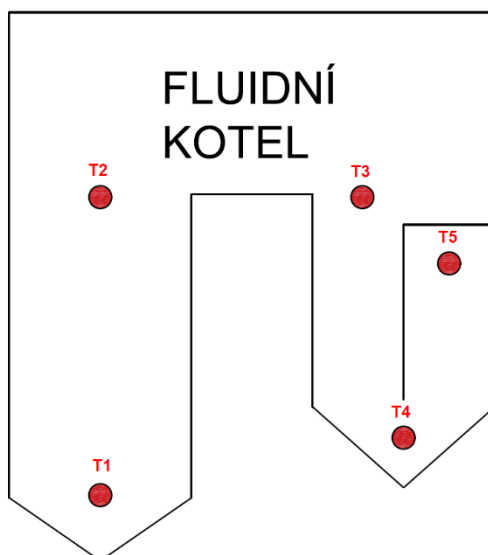
Spotřeba paliva je důležitým provozním parametrem, který má velký podíl na ekonomice provozu kotle. Graf. 3 zobrazuje hodinovou spotřebu paliva kotle ve dnech provedených experimentů. Za den 22.8. byla průměrná spotřeba paliva 73,3 kg/h, zatímco 23.8. činila 73,1 kg/h. Dne 23.8. byla data zaznamenávána později (od 9:40).

Graf. 3 Spotřeba paliva



10.5.2 Průběh teplot v kotli

Sledovaný průběh teplot v kotli je důležitý pro ověření správného fungování kotle během měření. Důležitá je zde zejména teplota spalin na výstupu z kotle, neboť ty vstupují do poloprovozní jednotky. Rovněž je teplota důležitá pro ověření, zda došlo ke kompletní transformaci rtuti obsažené v palivu na Hg^T .



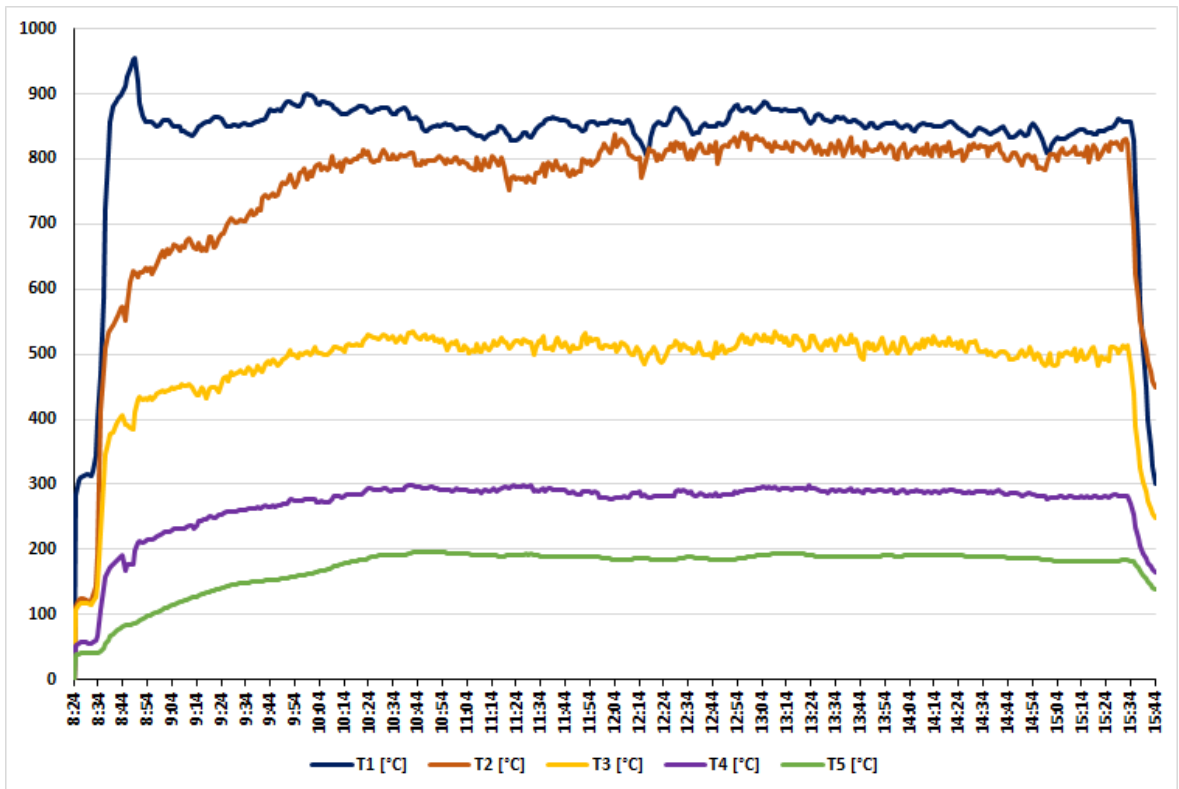
Obr. 15 Místa měřených teplot v kotli

Z Graf. 4 a 5 lze vidět, že v průběhu obou testovacích dní kotel fungoval ve standardním režimu bez jakýchkoli komplikací a dosahoval srovnatelných teplot. Dne 22.8. je zachycen průběh teplot v kotli i při jeho najíždění (23.8. bylo měření teploty spuštěno později). Průměrně dosahoval kotel o něco nižších teplot dne 22.8. (viz Tab. 16)

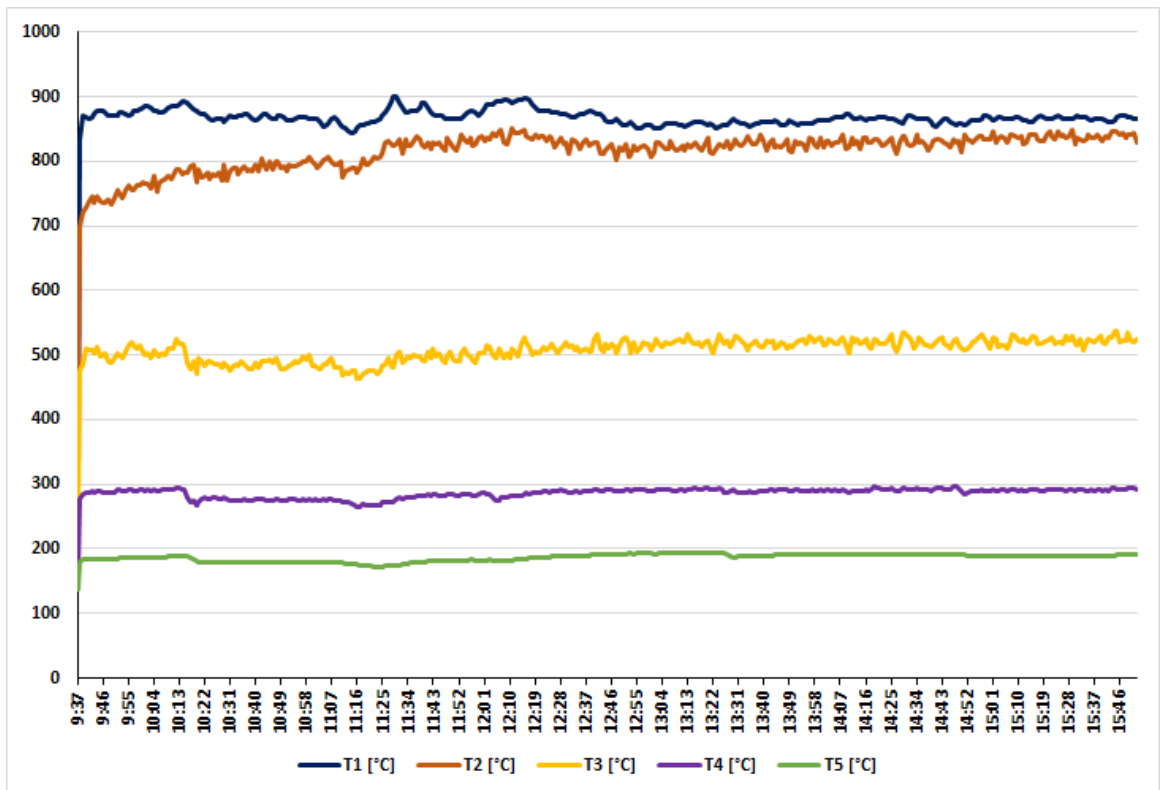
Tab. 16 Průměrné teploty v kotli

t [°C]	22.8.2023	23.8.2023
T1	833	866
T2	756	814
T3	485	507
T4	270	286
T5	170	186

Graf. 4 Průběh teplot v kotli 22.8.2023



Graf. 5 Průběh teplot v kotli 23.8.2023



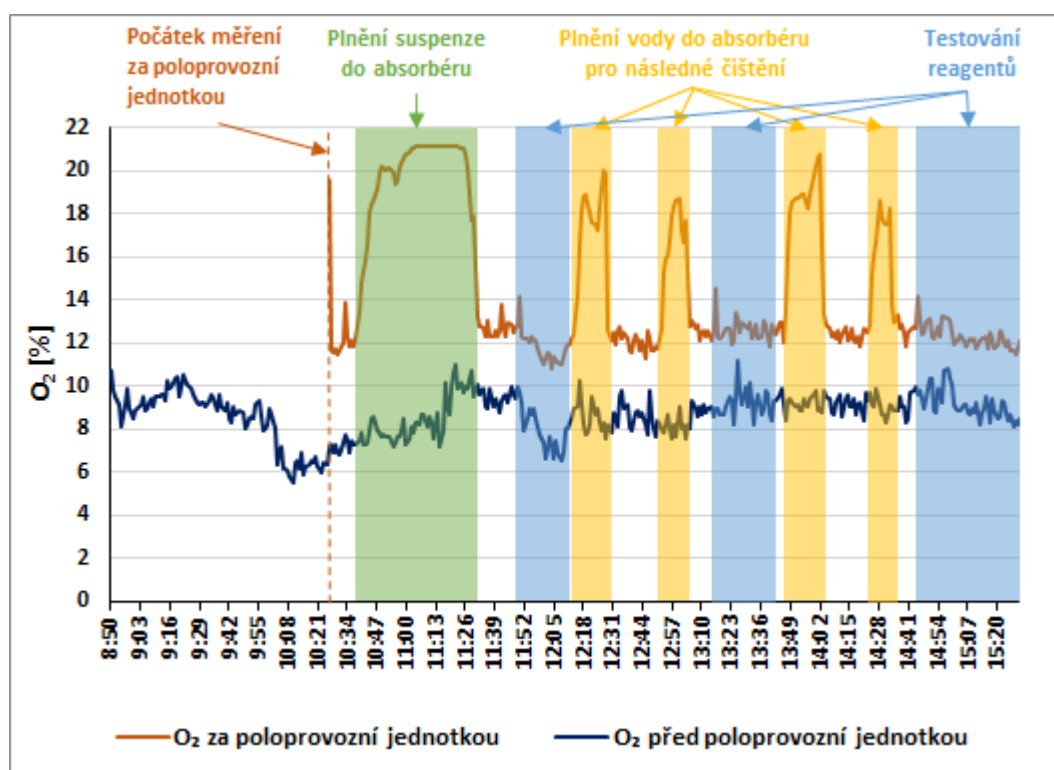
10.6 Průběh emisí

Důležitým provozním parametrem všech energetických zařízení jsou emise. Tato podkapitola se věnuje průběhům emisí oxidu sírového, oxidu uhelnatého a kyslíku ve spalinách. Pro vzájemné porovnání je v jednotlivých grafech znázorněn jak průběh dané emise přímo za kotlem (též „před poloprovozní jednotkou“), tak i její průběh na výstupu za poloprovozní jednotkou (viz Obr. 9). Z takto zkonstruovaných grafů je pak zřejmý vliv poloprovozní jednotky na danou emisi. Měření sledovaných látek za poloprovozní jednotkou bylo 22.8. zapnuto později z důvodu přípravy poloprovozní jednotky na experiment (v daných grafech znázorněno). V grafech tohoto dne je zachován celý průběh sledované látky před poloprovozní jednotkou z důvodu sledování trendu křivek při najíždění kotle. Dne 23.8. byla započata měření před a za poloprovozní jednotkou současně (bez najíždění kotle). V grafech jsou rovněž vyznačeny fáze plnění sádrovcové suspenze do absorbéru (zelené oblasti), fáze plnění vody do absorbéru z důvodu jeho následného čištění před dalším testováním reagentu (žluté oblasti) a fáze testování kapalných reagentů (modré oblasti).

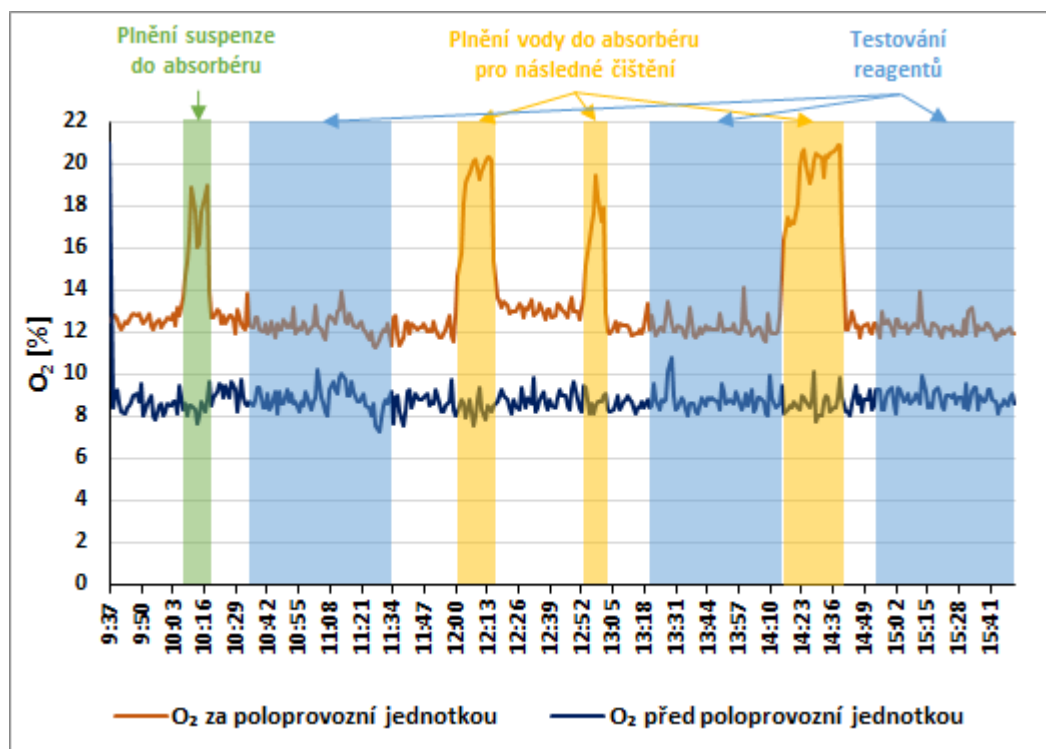
1) O₂

Z Graf. 6 a 7 lze vidět, že průběhy kyslíku ve spalinách za kotlem (před poloprovozní jednotkou) jsou stabilní a pohybují se okolo 8,7 obj. % (dále jen %). Ve spalinách za poloprovozní jednotkou vždy vzrostl podíl O₂ na průměrnou hodnotu 12,4 %, jelikož jednotka není těsná a docházelo k přísávání. Z grafů jsou viditelné fáze plnění sádrovcové suspenze do absorbéru (zelené oblasti) a plnění vody do absorbéru (žluté oblasti), neboť hodnota O₂ dosahuje 21 %, tedy provoz na vzduch (zavřená klapka na přívodu). Znázorněny jsou i časové intervaly testování reagentů (modré oblasti).

Graf. 6 Průběh O₂ před a za poloprovozní jednotkou 22.8.2023



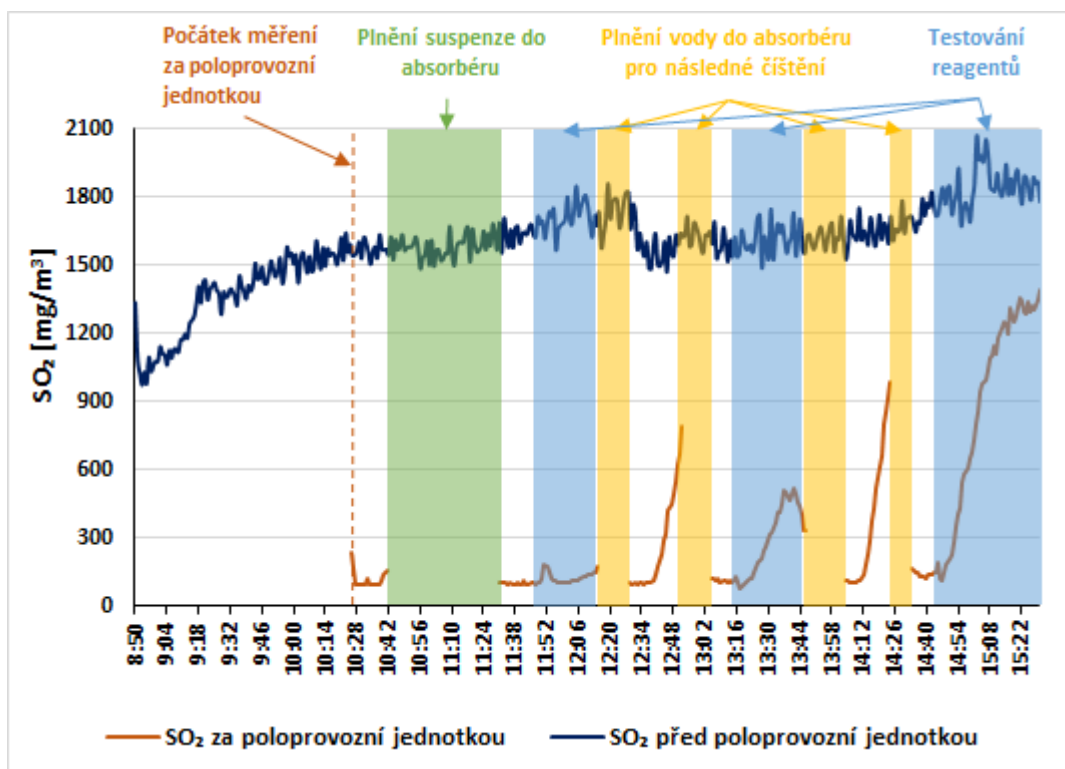
Graf. 7 Průběh O₂ před a za poloprovozní jednotkou 23.8.2023



2) SO₂

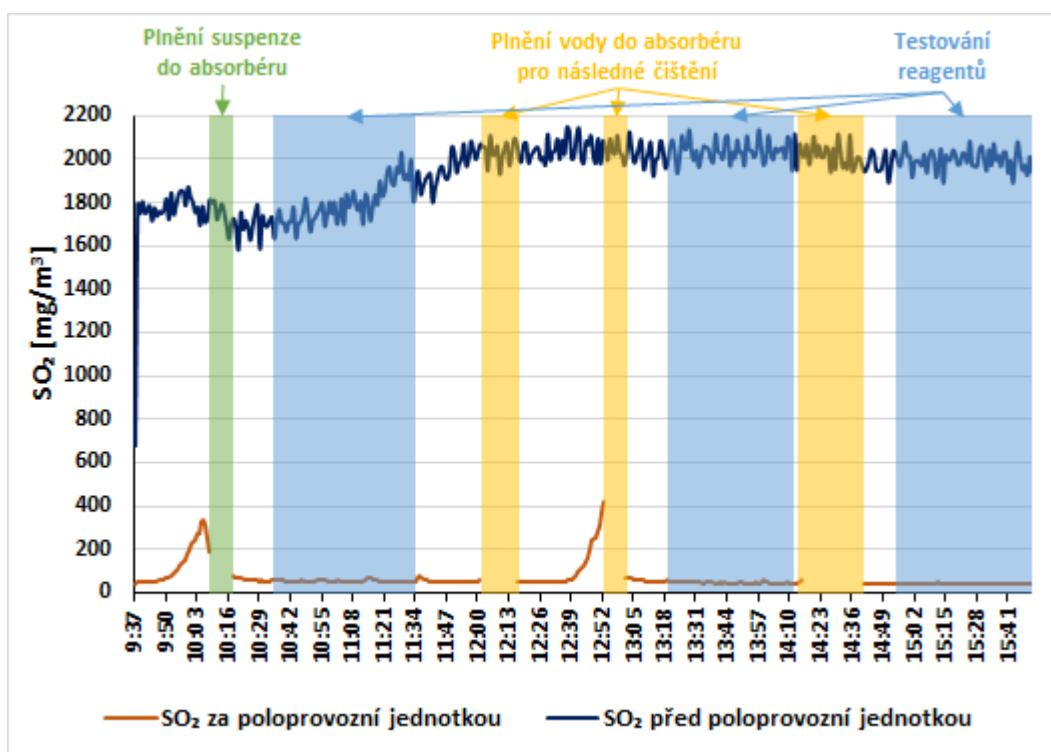
Primárním úkolem poloprovozní jednotky je právě odsíření spalin. Jedná se o jednotku modelující podmínky v mokré metodě odsíření spalin. Efektivitu snížení emisí SO₂ ze spalin ve dnech měření zobrazují Graf. 8 a 9. V obou dnech došlo k její výrazné redukci. Od počátku měření za poloprovozní jednotkou (10:26) byla dne 22.8. průměrná koncentrace SO₂ na výstupu z kotle 1663 mg/m³. Spaliny na výstupu z poloprovozní jednotky dosahovaly průměrné koncentrace 363 mg/m³. V průběhu dne si však můžeme povšimnout, že po každé obměně sádrovcové suspenze za novou došlo postupem času k čím dál většímu nárůstu emisí SO₂ za poloprovozní jednotkou. Tento efekt může být způsoben tím, že ne všechny spaliny proudili v trase kotle do pilotní jednotky. Pravděpodobně došlo k přizavření klapky do poloprovozní jednotky, čímž část spalin proudila přes SCR jednotku. Měření CO, SO₂ a O₂ bylo až za SCR jednotkou. Spaliny z pilotní jednotky byly zavedeny do kouřovodu vedoucího z jednotky SCR. Ve fázích, kdy došlo k čištění absorberu vodou (žluté oblasti) je patrný prudký nárůst SO₂. Je však zajímavé, že i v průběhu čištění, kde namísto sádrovcové suspenze byla rozstříkována voda, docházelo k odsířování spalin. Je to zapříčiněno zbytkovou koncentrací suspenze v absorberu, jenž byl čištěn.

Graf. 8 Průběh SO₂ před a za poloprovozní jednotkou 22.8.2023



V den měření 23.8. byla celkově křivka emisí SO₂ stabilnější oproti předchozímu dni (jak před, tak za poloprovozní jednotkou). Na výstupu z kotle byla průměrná koncentrace spalin 1934 mg/m³. Křivka emise SO₂ za poloprovozní jednotkou je však velmi stabilní a její průměrná hodnota toho dne činí 63 mg/m³. Jednotlivé rozdíly ve srovnávaných dnech mohou být zapříčiněny hned několika faktory, z nichž nejvýznamnější je jiná sádrovcová suspenze (každý den byla dovezena čerstvá várka), jiný objem vody použitý při čištění a nehomogenita paliva.

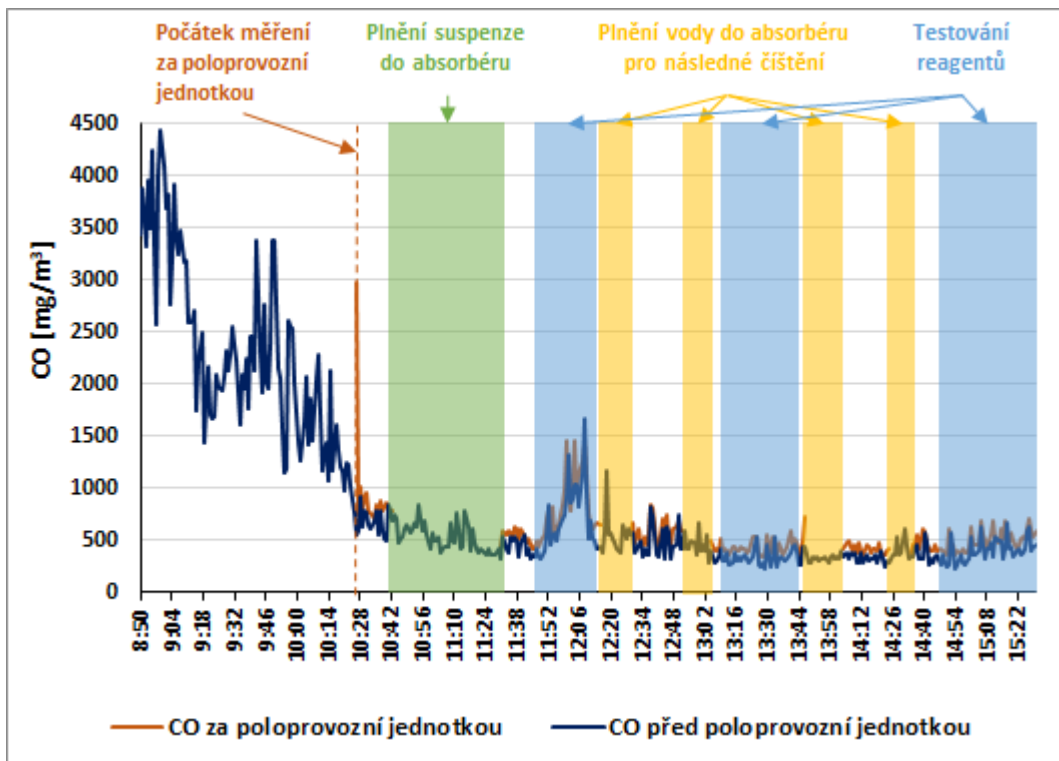
Graf. 9 Průběh SO₂ před a za poloprovozní jednotkou 23.8.2023



3) CO

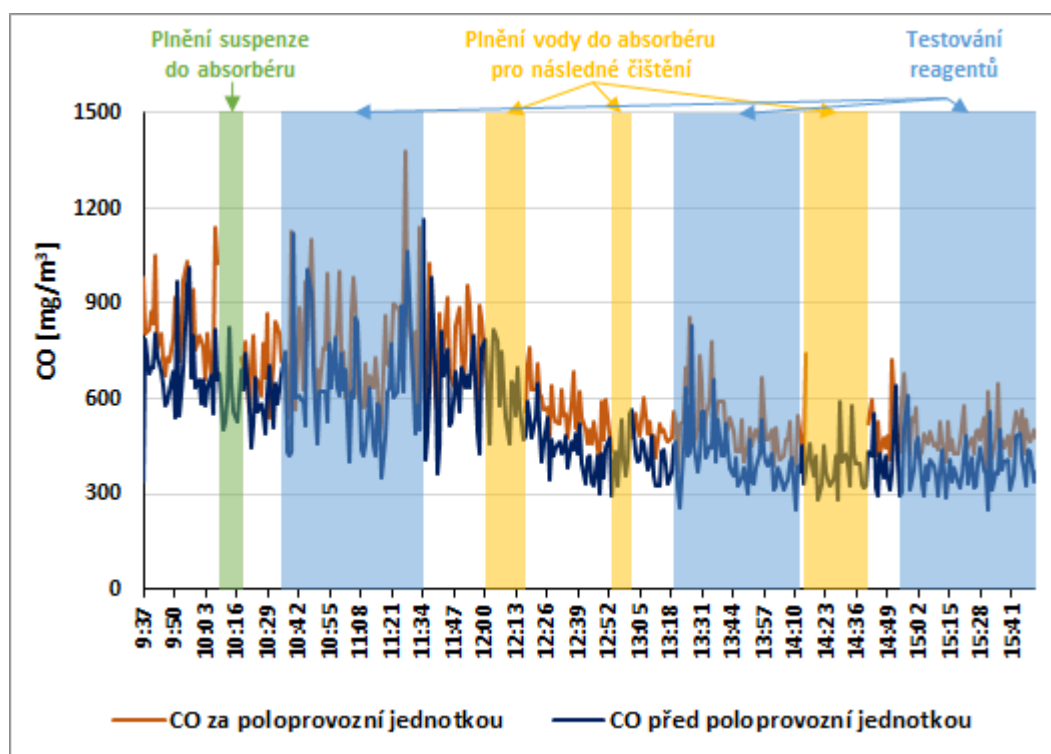
Při sledování průběhu emise oxidu uhelnatého si lze všimnout, že v obou dnech měření došlo ke kopírování křivek před a za poloprovozní jednotkou (Graf. 10 a Graf. 11). Nepatrně vyšší je emise CO na výstupu za poloprovozní jednotkou. Porovnáme-li dne 22.8. křivky CO před a za poloprovozní jednotkou od 10:26 (počátek měření za poloprovozní jednotkou), zjistíme, že průměrná hodnota emise CO před poloprovozní jednotkou byla 468 mg/m^3 , zatímco za činila v průměru 574 mg/m^3 .

Graf. 10 Průběh CO před a za poloprovozní jednotkou 22.8.2023



Dne 23.8. činila průměrná hodnota emise CO před poloprovozní jednotkou 506 mg/m³, zatímco za narostla na průměrných 624 mg/m³. Z uvedených dat vyplývá, že v daném absorbéru dochází k nepatrnému nárůstu CO způsobeným pravděpodobně vedlejšími reakcemi (např. redukční rozklad vody plynným uhlovodíkem).

Graf. 11 Průběh CO před a za poloprovozní jednotkou 23.8.2023



10.7 Analýza sádrovcové suspenze

Vzorky sádrovcové suspenze pro experimenty byly odebírány z reálného absorbéru umístěném na zdroji v Plzeňské teplárenské a. s. Místo odběru bylo na vzorkovacím potrubí vedoucí z odtahu sádrovcové suspenze a odvodnění.

Z důvodu zjištění stopových prvků sádrovcové suspenze byly rovněž odebrány vzorky z obou experimentálních dnů a dne 29.8.2023 zanalyzovány společností SUAS Lab s.r.o. Vzorky byly odebrány vždy při prvním zkušebním měření dne, tedy bez dávkování reagentů. Pro analýzu stopových prvků sádrovcové suspenze v kapalně fázi byly vzorky stabilizovány kyselinou dusičnou. Pro zjištění stopových prvků sádrovcové suspenze v pevně fázi byly vzorky upraveny rozkladem v mikrovlnném zařízení dle příslušných protokolů (23.8. bylo stanovení rtuti provedeno bez rozkladu vzorku).

Z provedené analýzy (viz Tab. 17) je patrné, že koncentrace stopových prvků z odebraných suspenzí jsou rozdílné. Větší množství stopových kovů se nachází v pevné fázi sádrovcové suspenze. Při porovnání rtuti v kapalně fázi vzorků prvního a druhého dne je rozdíl téměř 30 %. V pevné fázi je její koncentrace výrazně větší dne 22.8. Rtuť v suspenzi typicky velmi kolísá. Rozbor dokazuje, že koncentrace rtuti je velmi proměnlivá a závisí na celé řadě faktorů a jejich kombinacích.

Tab. 17 Analýza vybraných stopových prvků sádrovcové suspenze

Sádrovcová suspenze – kapalná fáze					
Vzorek	Hg [mg/l]	Cr [mg/l]	Mn [mg/l]	Se [mg/l]	Nerozpuštěné látky sušené (NL ₁₀₅) [mg/l]
22.08.2023	0,541 ± 0,081	0,0156 ± 0,0023	2,77 ± 0,42	7,98 ± 1,20	86 533 ± 17 307
23.08.2023	0,161 ± 0,024	0,0118 ± 0,0018	1,54 ± 0,23	6,67 ± 1,01	135 075 ± 27 015
Sádrovcová suspenze – pevná fáze (v sušině)					
Vzorek	Hg [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Mn [mg/kg]	Se [mg/kg]	
22.08.2023	3,33 ± 1,00	4,05 ± 1,22	71,9 ± 21,6	15,5 ± 4,7	
23.08.2023	0,469 ± 0,164	3,11 ± 0,93	38,6 ± 11,6	<10,0	

Sádrovcová suspenze má silnou tendenci se usazovat. Z toho důvodu je důležité pro manipulaci s touto látkou dbát na udržení její optimální teploty (cca 55 °C) a neustále ji promíchávat. Na Obr. 16 je viditelná vrstva usazené sádrovcové suspenze a na ní ležící tenká vrstva popílku ze spalín.



Obr. 16 Odebrané vzorky suspenzí odeslané na analýzu

10.8 Vyhodnocení dávkování kapalných reagentů

Poloprovozní jednotka byla využita pro zjištění účinnosti záchytu rtuti v rámci jednotlivých kapalných reagentů. Cílem testů bylo zjistit, zda dané reagenty snižují emise Hg^{T} a případně jak efektivně. Měření bylo provedeno během 2 dní, přičemž v každém z nich byla použita jiná metodika.

V rámci obou testovacích dní byl z pohledu vyhodnocení poloprovozní jednotky sledován průběh emisí CO , SO_2 a O_2 (před a za poloprovozní jednotkou), průběh emisí Hg^{T} (měřeno před i za poloprovozní jednotkou) a na odebraných vzorcích z absorbérů v průběhu dílčích testů kapalných reagentů bylo vyhodnocováno pH, oxidačně-redukční potenciál (ORP) a teplota.

Velmi důležité je sledování pH. Jedná se o hlavní provozní parametr odsiřování, díky němuž se reguluje množství přidávané sádrovcové suspenze do absorbérů. Čím vyšší je hodnota pH, tím vyšší je hodnota koncentrace zbytkových uhličitánů v suspenzi a v konečném důsledku je proces odsiřování účinnější. Při zvýšeném pH se však v energosádře objeví nezreagovaný vápenec, případně energosádra není tvořena dihydrátem, ale hemihydrátem síranu vápenatého. Naopak při nízkém pH energosádra obsahuje zvýšené množství siřičitanů a zvýší se i obsah kontaminujících složek, např. Hg.

V rámci jedné dávky sádrovcové suspenze dojde ke zvýšení hodnoty pH, avšak v důsledku probíhajících reakcí dochází k jeho poklesu v čase. Je tedy nutné sádrovcovou suspenzi obměňovat za čerstvou v optimalizovaných cyklech. Hodnota pH v energoblocích v ČR se v reálně provozovaných absorbérech pohybuje mezi 5,6 – 5,8. Při nedodržení tohoto intervalu obvykle dochází k poklesu stupně odsiřování a ke tvorbě méně kvalitních produktů (energósádre) a zanášení absorbérů. Je však třeba zmínit, že uvedený interval hodnot pH v absorbérech mokré metody odsiřování není dogmatem. Ke každému energetickému zařízení je třeba přistupovat individuálně a proces optimalizovat na dané specifické podmínky.

Oxidačně-redukční potenciál je měřená hodnota, která vyjadřuje schopnost prostředí přijímat nebo poskytovat elektrony v chemických reakcích. Popisuje, zda se jedná o redukční (nízké až záporné hodnoty ORP) nebo oxidační (vyšší hodnoty ORP) prostředí. Nízké hodnoty ORP jsou z pohledu záchytu emisí rtuti vhodné, neboť usnadňují tvorbu jejich nerozpustných

sloučenin a následný záchyt. Teplota v průběhu experimentů byla měřena pro kontrolu dodržení ideálního teplotního okna suspenze.

Dávkované množství reagentů bylo navrženo na základě orientační analýzy sádrovcové suspenze a na základě provozních zkušeností. Cílem testů bylo nasimulovat tzv. „iniciační dávku“ a následně i kontinuální dávkování. Přesné informace o složení dovezené sádrovcové suspenze nebyly k dispozici, a to z důvodu nutné dlouhé časové dotace na provedení analýz.

10.8.1 Testy dne 22.8.2023

Testy započaly po najetí a stabilizaci kotle do provozního stavu. Do zásobníku (nádoba 1) byla doplněna čerstvá suspenze, která se udržovala na teplotě 55 °C. Suspenze se poté přečerpala ze zásobníku do absorberu.



Obr. 17 Plnění zásobníku sádrovcovou suspenzí

Po naplnění absorberu bylo zapnuto oběhové čerpadlo, čímž došlo k cirkulaci suspenze celým absorberem. Po cca 5 min byly do absorberu vpuštěny spaliny. V časech 11:35, 11:40 a 11:45 bylo provedeno kontrolní měření odebraných vzorků suspenze.

Tab. 18 Kontrolní měření 22.8.2023

Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	t [°C]	ORP [mV]
11:35	26,1	6,3	47,5	443,9
11:40	60,3	4,7	47,5	423,5
11:45	96,2	4,3	47,2	436
Průměr	60,1	5,1	47,4	434,5

Na kontrolním měření lze vidět, že poloprovozní jednotka teprve najížděla do provozního režimu (dle zvyšujících se hodnot Hg^T, a klesajícího pH). Oxidačně-redukční potenciál zde byl na poměrně vysoké úrovni. To značí, že v cirkulující suspenzi spalinami bylo značné množství reakčních iontů (jednalo se o oxidační prostředí). Po proběhlém kontrolním měření se přistoupilo k samotnému testování reagentů.

10.8.1.1 Metodika testování reagentů 22.8.2023

Cílem testů tohoto dne byla jednorázová aplikace vysoké dávky 50 ml reagentu. Následně se sledoval průběh emisí rtuti a délka působení reagentů. Cílem bylo rovněž porovnat jednotlivé reagenty v závislosti na účinnosti zachytu emisí Hg^T.

Jednotlivé testy započaly okamžitým nadávkováním (nalitím reagentu do absorbéru). Posléze byl po každých 5 minutách odebrán vzorek suspenze, kde se změřila jeho hodnota pH, teplota a ORP. Testy se ukončily v momentě, kdy došlo k ustálenému stavu, případně příliš nízkému pH.

Za poloprovozní jednotkou se pomocí analyzátoru měřily hodnoty Hg^T ze spalin opouštějící absorbér. V době výzkumu nebyl dostupný druhý analyzátor, který by sloužil pro měření před jednotkou. Data byla zaznamenávána v minutových intervalech, ze kterých se následně sestavily grafy pro vyhodnocení.

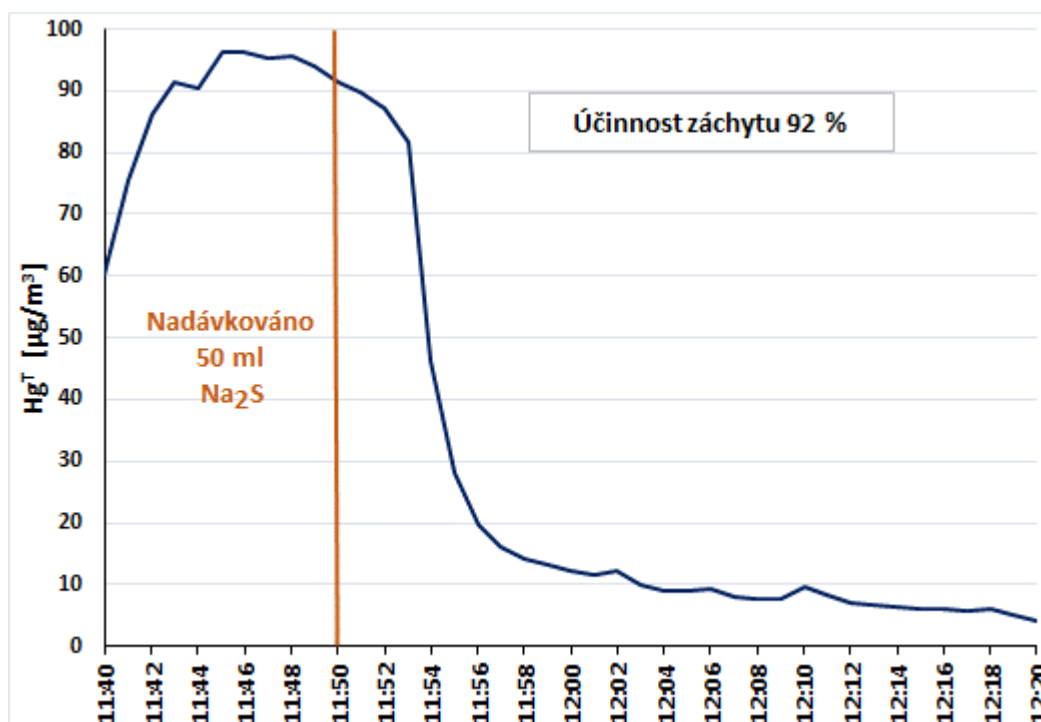
Po každém ukončeném testování reagentu byla použita suspenze z absorbéru vypuštěna. Následovalo napuštění absorbéru vodou a jeho důkladný proplach v 1 až 2 cyklech. Pro další testování reagentu byla do vyčištěného absorbéru přečerpána nová sádrovcová suspenze ze zásobníku.

10.8.1.2 Vyhodnocení jednorázového dávkování

1) Na₂S

Test započal v 11:50 nadávkováním 50 ml Na₂S do horní části jímky absorbéru. Trvalo 3 min, dokud se neprojevil výraznější efekt na redukci Hg^T. Efekt byl však velmi výrazný. Z původních 95,5 µg/m³ Hg^T se emise podařilo snížit na hodnoty pod 10 µg/m³ za 13 min (viz Graf. 12).

Graf. 12 Průběh emisí Hg^T za poloprovodní jednotkou při jednorázové dávce Na₂S



Z Tab. 19 lze vidět, že v průběhu testu poměrně výrazně pokleslo pH. Značí to správné fungování absorbéru pro eliminaci emisí SO₂. Ke konci měření však došlo k dosažení (až překročení) spodního limitu pH (hodnota až 3,4) a bylo nutné měření ukončit a vyměnit suspenzi za čerstvou. Daný experiment již parametricky neodpovídal reálným parametrům v absorbéru mokré metody. Z pohledu redukce emisí rtuti je zde H₂S (produkt reakce Na₂S s oxidy síry) schopen reagovat s ionty Hg²⁺ a vytvářet nerozpustné sloučeniny HgS.

Hodnoty ORP potvrzují pozitivní vliv přidávaného kapalného reagentu. Hodnota ORP se hned po nadávkování 50 ml Na₂S dostala do záporné hodnoty -15,7 mV. Značí to silné redukční prostředí, které je ideální pro eliminaci Hg^T ze spalin, neboť dochází k redukci zejména oxidované formy rtuti Hg²⁺ a tvorbě nerozpustných úsad. Po následných 9 min se však

hodnota ORP dostala na stabilní a o něco vyšší hodnoty než při kontrolních měření bez kapalného reagentu (Tab. 18). Značí to omezení efektu dalšího snižování Hg^{T} , neboť většina volných iontů buď již reagovala, případně reagovat nestihla. Teploty vzorků zůstaly zhruba konstantní. Účinnost záchytu Hg^{T} byla 92 % (Hg^{T} zredukována z průměrných $95,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na průměrných $7,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

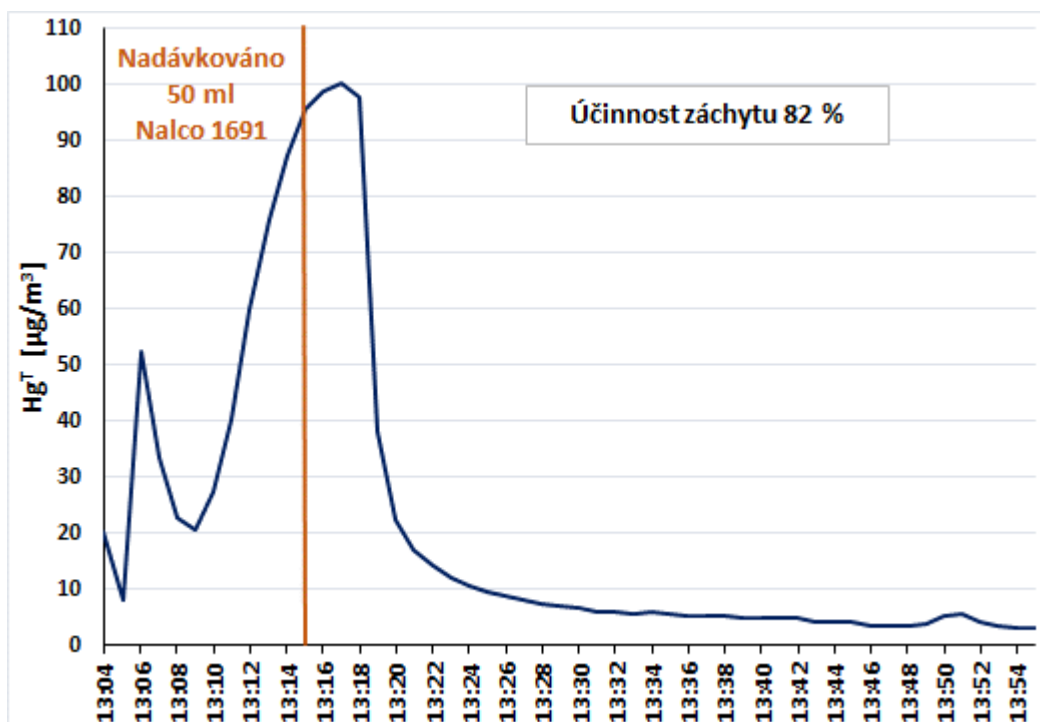
Tab. 19 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků z jednorázového dávkování Na_2S

Čas	pH	t [°C]	ORP [mV]
11:51	4,9	46,8	-15,7
11:55	4,1	46,5	405,7
12:00	3,8	46,5	456,5
12:05	3,6	46,8	468,8
12:10	3,4	47,0	469,1
Průměr	3,9	46,7	356,9

2) Nalco 1691

Ve 13:15, po řádném propláchnutí absorbéru, byl nadávkován reagent 50 ml Nalco 1691. Trvalo 3 minuty, dokud se neprojevil značný efekt redukce Hg^{T} ze spalin. Z původních $95,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Hg^{T} se emise podařilo snížit na hodnoty pod $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za 10 min (viz Graf. 13).

Graf. 13 Průběh emisí Hg^{T} za poloprovozní jednotkou při jednorázové dávce Nalco 1691



Zajímavá je situace před dávkováním, kdy nastal prudký nárůst následovaný poklesem Hg^{T} . Pravděpodobně došlo k nasycení systému, tedy sám po nějakou dobu zachytával Hg, ale poté již hodnota Hg^{T} vzrostla. Mohlo ovšem rovněž dojít k otevření spalín (posunutí klapky). Daný efekt mohlo zapříčinit i uvolnění Hg absorbované v suspenzi. Efekt tedy nelze adekvátně a jednoznačně vyhodnotit, nicméně dále se již neprojevoval.

Z Tab. 20 lze vyčíst, že bylo rovněž dosaženo vhodných parametrů pro eliminaci rtuti ze spalín. Hodnoty pH se v průběhu měření opět snižují, v průměru jsou ovšem vyšší než v měření Na_2S (viz Tab. 19). V porovnání je zde ještě zajímavá hodnota ORP, kde při použití reagentu Nalco 1691 dochází jednak k prvotně menšímu šokovému snížení ORP hned po nadávkování, ale zároveň zde dochází k jeho pozvolnému klesání po zhruba 9 min (z hodnoty 202,8 mV na 153,3 mV) a následnému pozvolnému růstu.

Graf. 13 však ukazuje, že i přes to došlo k velmi výrazné redukci Hg^{T} . Záchyt rtuti je totiž závislý na mnoha proměnných, kde ORP a pH mají velký vliv, nicméně figuruje zde řada dalších faktorů, jako např. koncentrace rtuti ve vstupujících spalínách, reakční rychlosti, časový faktor, použitým reagentu, teplotě, tlaku aj. Měření dosáhlo účinnosti záchytu emise rtuti 82 % (z výchozí průměrné hodnoty Hg^{T} 26,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ na 4,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

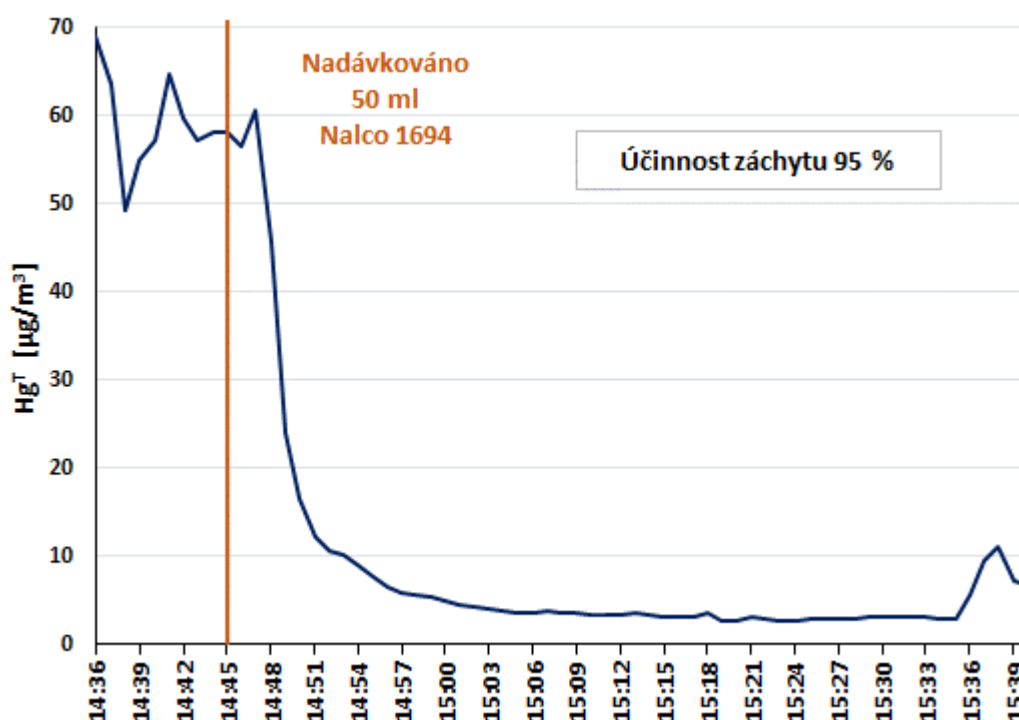
Tab. 20 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků z jednorázového dávkování Nalco 1691

Čas	pH	t [°C]	ORP [mV]
13:16	4,8	48,3	202,8
13:20	4,7	47,7	150,9
13:25	4,4	47,2	153,3
13:30	4,3	47,2	160,1
13:35	4,2	47,1	171,9
13:40	4,1	46,9	210,3
13:45	3,8	46,7	270,2
Průměr	4,3	47,3	188,5

3) Nalco 1694

Poslední měření dne započalo po důkladném propláchnutí absorbéru v čase 14:45 přidáním 50 ml Nalco 1694. Reagent začal efektivně působit 2 min po nadávkování. Tentokrát však hodnota Hg^{T} na počátku měření činila $59,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pod hranici $10 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{Hg}^{\text{T}}$ se podařilo dostat po cca 8 min (viz Graf. 14). Na konci měření, v čase 15:36, došlo k nárůstu Hg^{T} , což potenciálně signalizuje nutnost aplikace další dávky reagentu.

Graf. 14 Průběh emisí Hg^{T} za poloprovozní jednotkou při jednorázové dávce Nalco 1694



Z průběhu emisí Hg^{T} a z naměřených hodnot odebraných vzorků (Tab. 21) se potvrdil stejný trend jako v předchozích měření. Hodnoty pH se pohybují lehce nad 4, teplota odebraných vzorků se nikterak zásadně neliší (kolem $47,9 \text{ }^\circ\text{C}$). ORP nám ihned po nadávkování razantně klesla a posléze pomalu rostla. V průměru hodnota ORP během měření na odebraných vzorcích byla nejmenší v porovnání s ostatními zkoušenými reagenty, což je z pohledu ORP nejvhodnější. Došlo k výraznému snížení emisí rtuti vlivem vhodných podmínek a dosáhlo se tak nejvyšší účinnosti eliminace Hg^{T} (95 %). Došlo ke snížení Hg^{T} z původní průměrné hodnoty $59,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na konečnou průměrnou hodnotu $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tab. 21 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků z jednorázového dávkování Nalco 1694

Čas	pH	t [°C]	ORP [mV]
14:46	4,8	48,6	36,6
14:50	4,5	48,5	91,4
14:55	4,3	47,7	91,9
15:00	4,2	47,5	112,7
15:05	4,1	47,5	110,3
15:10	4,1	47,6	110,3
15:15	4,1	47,5	108,8
15:20	4,0	48,1	107,6
15:25	4,1	47,9	105,9
15:30	4,0	47,6	107,6
Průměr	4,2	47,9	98,3

10.8.2 Testy dne 23.8.2023

Jednorázová dávka reagentu nám předchozí den prokázala, že jejich aplikací se snižují emise rtuti ze spalin. Tento efekt je však časově omezený, a proto je pro potenciální nasazení do běžných provozních jednotek důležité nalézt optimální dávkovací cyklus. Právě na to se zaměřily testy dne 23.8.2023. Cílem bylo vyzkoušet stejné dávkování pro jednotlivé reagenty a vyhodnotit jejich efektivitu.

Celkový ranní proces uvedení kotle a poloprovozní jednotky do provozního režimu byl stejný jako předchozí den. Kontrolní měření (viz Tab. 22) před zahájením experimentů nám ukázalo, že hodnoty emisí Hg^{T} jsou již tak na poměrně nízké úrovni (v průměru $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Předchozí den (22.8.) se hodnoty Hg^{T} na výstupu z kotle pohybovaly kolem $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Došlo ke změně okrajových podmínek, vlivem kterých byly hodnoty rozdílné.

Hodnoty pH se taktéž pohybují na lehce odlišné úrovni (pH okolo 6,6) oproti předchozímu dni měření (pH okolo 4,2). Rozdílné hodnoty pH byly zapříčiněny změnou suspenze. Sádrcová suspenze byla každý den dovezena z reálného absorbéru. Při poklesu pH je doplněn sádrovec, čímž se pH zvýší. Je pravděpodobné, že námi odebrané vzorky byly právě v krajních stavech absorbéru, tedy po a před nadávkováním vápencové suspenze. Pro provedení testů však bylo dosaženo vhodného prostředí.

Tab. 22 Kontrolní měření 23.8.2023

Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	t [°C]	ORP [mV]
10:15	12	6,7	51,3	250,3
10:25	6,3	6,6	48,1	336,5
10:30	5,2	6,6	47,3	365,5
Průměr	7,8	6,6	48,9	317,4

10.8.2.1 Metodika testování reagentů 23.8.2023

Po najetí kotle a poloprovozní jednotky do provozního režimu a kontrolnímu měření se přistoupilo k samotnému testování kapalných reagentů. Měření započalo nadávkováním 10 ml příslušného reagentu do jímky absorberu. Časový interval mezi jednotlivými dávkami byl stanoven na 20 min. Celkový počet dávek na jeden test byl 3. První dávka byla o objemu 10 ml reagentu, druhá rovněž 10 ml a třetí 20 ml.

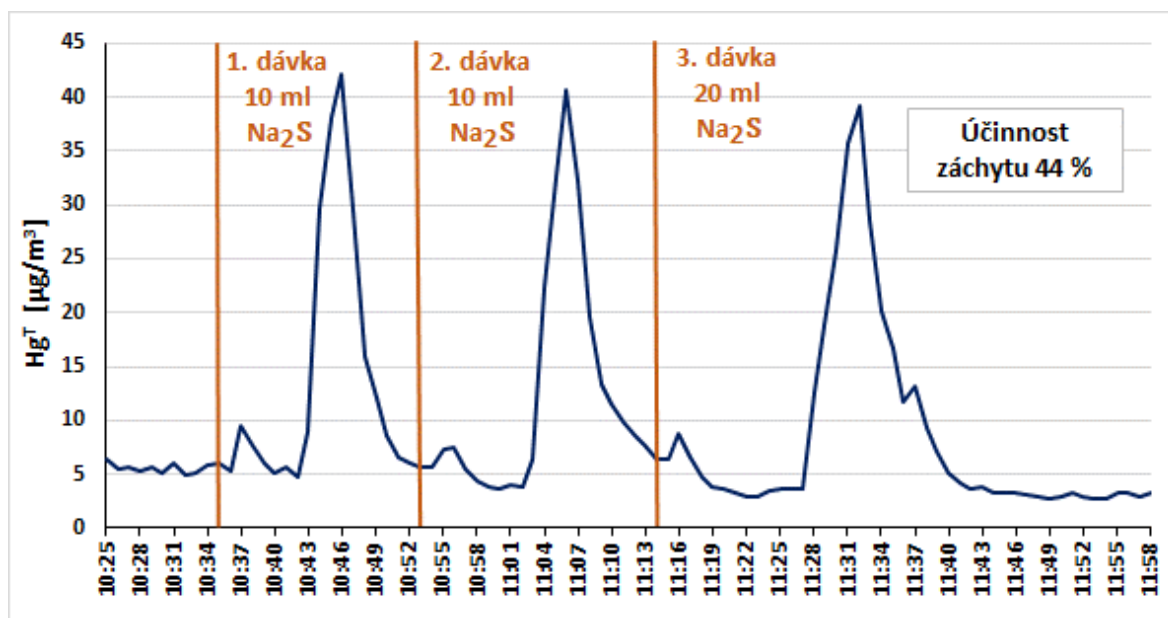
V průběhu celého měření byly opět v pravidelných intervalech 5 min odebrány vzorky suspenze, kde se měřilo pH, oxidačně-redukční potenciál a teplota. Z minutových dat z analyzátoru emisí Hg^T byly následně sestaveny grafy k vyhodnocení. Po jednotlivých měření byla daná suspenze vypuštěna, absorber důkladně propláchnut vodou v několika cyklech a nová suspenze byla doplněna do absorberu ze zásobníku.

10.8.2.2 Vyhodnocení dávkovacího cyklu

1) Na₂S

Výchozí průměrnou hodnotu vstupních emisí rtuti se podařilo snížit z 5,6 µg/m³ na 3,1 µg/m³. Z Graf. 15 si lze povšimnout, že při každé dávce došlo nejprve k malé re-emisi, následovala fáze snížení Hg^T (po 1. dávce nenastal ani tento efekt), která byla vystřídaná vysokou re-emisí (nejvyšší hodnoty dosahovaly 42 µg/m³). Je to pravděpodobně dáno nástřikem zásady do kyselého prostředí, kdy se velká část obsažených kovů uvolnila. Prakticky je problematické daný jev vysvětlit. Nízká účinnost záchytu 44 % mohla být způsobena řadou již zmiňovaných okolností.

Graf. 15 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při daném dávkování Na₂S



Hodnoty pH se udržují stabilní okolo 6,7, což je na běžný provoz absorbéru nepatrně vyšší. Tento stabilní stav trvá pouze do 11:20, kde by bylo nutné vyměnit sádrovcovou suspenzi za čerstvou z důvodu již příliš nízkého pH (viz Tab. 23). Sledování průběhu ORP opět potvrzuje správnou interakci reagentu, neboť při každé dávce dojde k jeho výraznému poklesu a následnému růstu způsobeným změnou prostředí spojenou s redukcí oxidačních látek. Bylo by příhodné dané měření zopakovat vzhledem k nízkému záchytu Hg^T a vysokým re-emisím.

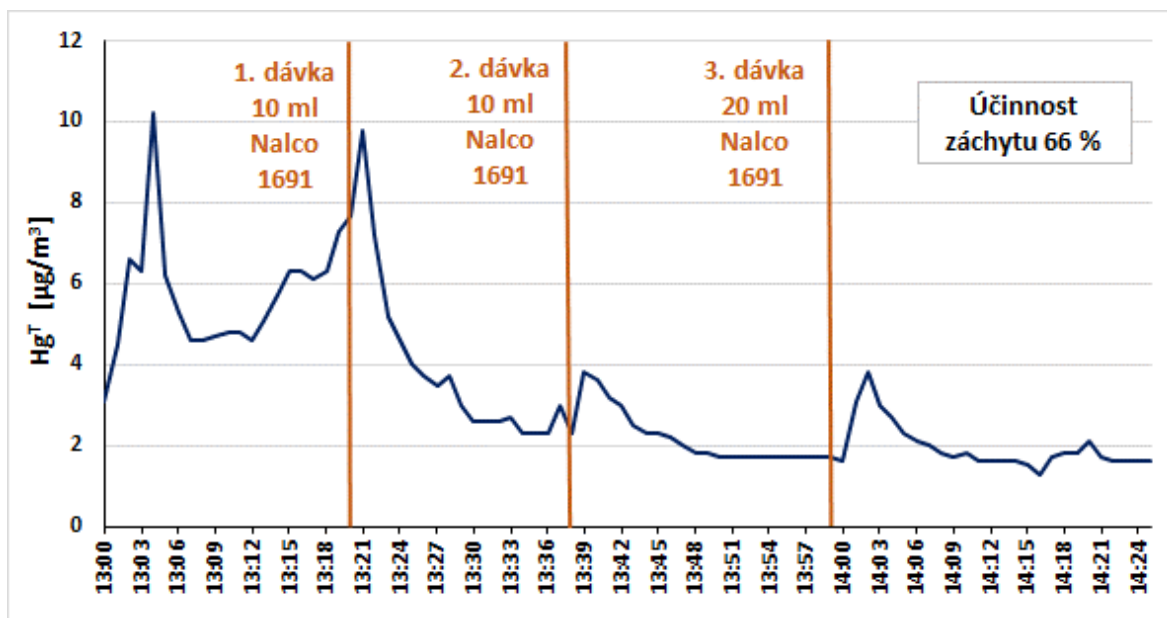
Tab. 23 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků při daném dávkování Na₂S

1. dávka 10 ml Na ₂ S				2. dávka 10 ml Na ₂ S				3. dávka 20 ml Na ₂ S			
Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	ORP [mV]	Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	ORP [mV]	Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	ORP [mV]
10:36	5,3	6,7	-105,4	10:55	7,3	6,7	-119,9	11:15	6,3	6,7	-135,7
10:40	5,1	6,6	83,6	11:00	3,7	6,6	52,4	11:20	3,7	6,6	5,4
10:45	38,1	6,7	248,3	11:05	32,5	6,7	225,4	11:25	3,7	6,5	42,9
10:50	8,6	6,7	314,7	11:10	11,5	6,7	225,4	11:30	25,8	6,6	143,4
Pr.	14,3	6,7	135,3	Pr.	13,8	6,7	95,8	Pr.	9,9	6,6	14,0

2) Nalco 1691

Průměrná výchozí hodnota Hg^T je 5,5 μg/m³. Lze vidět (Graf. 16), že po zahájení experimentu, kdy započalo měření Hg^T po výměně suspenze ještě před samotným nadávkováním reagentu, se v čase 13:04 vyšplhala hodnota Hg^T na 10,2 μg/m³ a pak klesla. Tento skok byl způsoben, stejně jako v předchozích případech, uvolněním Hg a jiných kovů obsažených v suspenzi. Po každé dávce reagentu je opět patrný malý nárůst Hg^T (re-emise rtuti) následovaný jejím poklesem. V případě Nalco 1691 však došlo k finálnímu snížení Hg^T po daných dávkách na průměrnou hodnotu 1,9 μg/m³. Účinnost záchytu byla 66 %.

Graf. 16 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při daném dávkování Nalco 1691



Celkově bylo v absorbéru oproti testu Na₂S větší redukční prostředí (tedy z pohledu ORP bylo dosahováno nižších hodnot). Po každé dávce je patrný pokles ORP a jeho pozvolný nárůst postupem času související s reagováním oxidačních látek (viz Tab. 24).

Po 3. dávce 20 ml Nalco 1691 byly po celou dobu odebrání vzorků hodnoty ORP dokonce záporné (redukční prostředí). Po celou dobu měření je pH poměrně stabilní a pouze lehce kleslo (z 6,8 na 6,3). V rámci absorberu v mokré metodě odsíření jsou tyto hodnoty pH nepatrně vyšší.

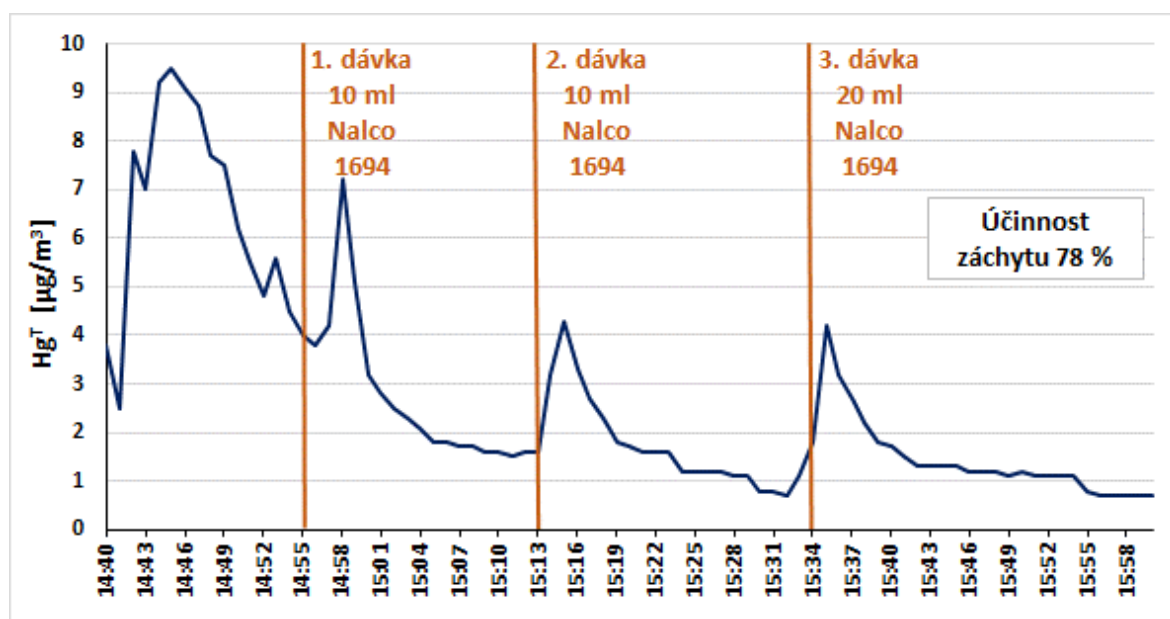
Tab. 24 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků při daném dávkování Nalco 1691

1. dávka 10 ml Nalco 1691				2. dávka 10 ml Nalco 1691				3. dávka 20 ml Nalco 1691			
Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	ORP [mV]	Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	ORP [mV]	Čas	Hg ^T [μg/m ³]	pH	ORP [mV]
13:21	9,8	6,8	-56,5	13:39	3,8	6,6	-89,4	14:00	1,6	6,7	-129,3
13:25	4	6,6	9,4	13:45	2,3	6,5	-11,2	14:05	2,3	6,3	-64,7
13:30	2,6	6,7	25,9	13:50	1,7	6,5	4,2	14:10	1,8	6,3	-37,3
13:35	2,3	6,6	26,5	13:55	1,7	6,4	4,7	14:15	1,5	6,3	-27,9
Pr.	4,7	6,7	1,3	Pr.	2,4	6,5	-22,9	Pr.	1,8	6,4	-64,8

3) Nalco 1694

Křivka Hg^T v Graf. 17 má velmi podobný tvar jako při testování Nalco 1691. Rovněž zde došlo ke zvýšení Hg^T ještě před 1. dávkou 10 ml Nalco 1694 (v čase 14:45 byla Hg^T 9,5 μg/m³) a následnému snížení. Rovněž jsou patrné re-emise rtuti po každém nadávkování. Účinnost záchytu však byla z porovnávaných reagentů při dávkovacím cyklu nejvyšší (78 %). Podařilo se snížit počáteční průměrnou hodnotu Hg^T před dávkováním z 5,3 μg/m³ na 1,2 μg/m³.

Graf. 17 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při daném dávkování Nalco 1694



Oxidačně-redukční potenciál dosahuje vůbec nejnižších hodnot, tudíž se jedná o nejprůzračnější prostředí k eliminaci Hg^{T} ze spalin z pohledu ORP (viz Tab. 25). Je patrný i charakteristický razantní pokles ihned po nadávkování reagentu. Zajímavý je zde pohled na průměrné hodnoty Hg^{T} v jednotlivých dávkách, kdy po první dávce je tato hodnota nejvyšší ($2,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$), druhá je nejnižší ($1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a třetí vlivem re-emise vzroste ($2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Z pohledu pH se rovněž jedná o stabilní prostředí, kdy kleslo z původních 6,7 na 6,3.

Tab. 25 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků při daném dávkování Nalco 1694

1. dávka 10 ml Nalco 1694				2. dávka 10 ml Nalco 1694				3. dávka 20 ml Nalco 16914			
Čas	Hg^{T} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	pH	ORP [mV]	Čas	Hg^{T} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	pH	ORP [mV]	Čas	Hg^{T} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	pH	ORP [mV]
14:56	3,8	6,7	-82,8	15:14	3,2	6,6	-119,9	15:35	4,2	6,4	-136,4
15:00	3,2	6,7	-2,3	15:20	1,7	6,5	-32,1	15:40	1,7	6,4	-81,9
15:05	1,8	6,6	29,2	15:25	1,2	6,5	-1,5	15:45	1,3	6,3	-50,7
15:10	1,6	6,6	32,2	15:30	0,8	6,4	8,5	15:50	1,2	6,3	-41,4
Pr.	2,6	6,6	-5,9	Pr.	1,7	6,5	-36,3	Pr.	2,1	6,4	-77,6



Obr. 18 Absorbér v průběhu měření

10.9 Výsledné porovnání testovaných reagentů

Všechny 3 zkoušené reagenty potvrdily vhodnost aplikace pro snížení emisí Hg^{T} jak v testu jednorázového dávkování, tak i ve zkoušeném dávkovacím cyklu. Z odebraných vzorků v průběhu měření se prokázalo, že ve všech případech došlo k vytvoření vhodného redukčního prostředí pro snížení emisí Hg^{T} . Pro jejich vzájemné porovnání jsme zvolili účinnost záchytu Hg^{T} , časový interval mezi nadávkováním reagentu a konečným ustáleným stavem Hg^{T} na výstupu z poloprovozní jednotky a časový interval mezi nadávkováním reagentu a počátkem jeho působení (moment, kdy započala redukce Hg^{T}).

Nejvyšší účinnost záchytu Hg^{T} (viz Tab. 26) v obou dnech měření prokázal reagent Nalco 1694. Při jednorázové dávce 50 ml dosáhl 95 % účinnosti záchytu a při dávkovacím cyklu 78 %. Vysoké účinnosti dosáhl Na_2S při jednorázové dávce (92 %), avšak při kontinuálním dávkování dne 23.8. ji měl zcela nejhorší (44 %). Navíc v průběhu měření 23.8. dosáhl značných re-emisí rtuti. Produkt Nalco 1691 dosáhl vyšších účinností záchytu Hg^{T} , avšak nikdy ne nejvyšších. Je důležité zmínit, že i v běžném reálném provozu dochází k výkyvům absolutních hodnot Hg^{T} . Z tohoto důvodu bylo vyhodnocení efektivity snížení emisí rtuti voleno procentuální účinností záchytu.

Tab. 26 Porovnání účinnosti záchytu Hg^{T} z provedených experimentů

Reagent	Jednorázová dávka (22.8.2023)	Dávkovací cyklus (23.8.2023)	Jednotka
Na_2S	92	44	%
Nalco 1691	82	66	%
Nalco 1694	95	78	%

Z pohledu doby od nadávkování reagentu do ustáleného stavu emise rtuti je na tom nejlépe reagent Nalco 1691 (viz Tab. 27). Při jednorázové dávce trvala doba snížení Hg^T 24 min a při kontinuálním dávkování 49 min. Nejlepšího času (19 min) v jednorázovém měření (22.8.2023) dosáhl Na_2S , který však byl nejhorší v dávkovacím cyklu (72 min). Měření u Nalco 1694 ukázalo, že v obou testech měl tuto dobu o 2 min pomalejší než Nalco 1691.

Při vyhodnocování reakční doby reagentu, tedy doby od nadávkování reagentu do počátku redukce Hg^T , vyšly všechny reagenty podobně. Při kontinuálním dávkování se pohyboval tento interval kolem 2 min, zatímco při jednorázové dávce směřoval spíše ke 3 min (viz Tab. 27).

Tab. 27 Časový interval mezi nadávkováním reagentu a ustáleným stavem snížené Hg^T a mezi nadávkováním reagentu a počátkem snižování Hg^T

Reagent	t_d [hh:mm]	Hg_d^T [$\mu g/m^3$]	t_u [hh:mm]	Hg_u^T [$\mu g/m^3$]	t_c [min]	t_r [min]
Jednorázová dávka (22.8.2023)						
Na_2S	11:50	91,3	12:09	7,6	19	3
Nalco 1691	13:15	95,5	13:39	4,8	24	3
Nalco 1694	14:45	58,1	15:11	3,3	26	2
Dávkovací cyklus (23.8.2023)						
Na_2S	10:35	6,1	11:47	3,1	72	2,5
Nalco 1691	13:20	7,7	14:09	1,7	49	2
Nalco 1694	14:55	4	15:46	1,2	51	2
t_d ... čas 1. nadávkování reagentu Hg_d^T ... hodnota Hg^T v čase nadávkování 1. reagentu t_d t_u ... čas ve kterém došlo k ustálení Hg^T Hg_u^T ... hodnota Hg^T v čase ustálení t_u t_c ... doba mezi nadávkováním reagentu a dosažením ustáleného stavu ($t = t_u - t_d$) t_r ... doba od nadávkování reagentu do počátku jeho působení						

Z provedených testů vyšel jako nejlepší reagent Nalco 1694, neboť dosáhl nejvyšších účinností záchytu a jen nepatrně delší časový interval mezi nadávkováním reagentu a ustáleným stavem snížené Hg^T (v obou experimentálních dnech o 2 min). Jako nejhorší se prokázal Na_2S s nejdelším časovým intervalem do ustáleného stavu a nejhorší účinností záchytu v testu na kontinuální dávkování. Zároveň vykazoval nejvyšší re-emise rtuti. Na základě znalostí o Hg a její nehomogenitě je ale nutné výsledky potvrdit a testy opakovat. V průběhu dávkování Na_2S v kontinuálním módu navíc nastaly i jiné podmínky.

11. Závěr

Rtuť je nebezpečnou toxickou látkou, která má negativní dopad na životní prostředí a lidské zdraví. Právě vlivem těchto vlastností je důležité věnovat pozornost snižování emisí Hg zejména ve spalovacích procesech v energetických zařízeních. V rámci diplomové práce byly pečlivě zkoumány a analyzovány emise rtuti a strategie jejich zachytu, s důrazem na spalovací procesy a mokrou metodu odsíření.

Teoretická část práce odhalila rozsah vlivu emisí rtuti na životní prostředí a lidské zdraví, zdůrazňujíc nebezpečí, které rtuť představuje, a naléhavou potřebu systematického zásahu. K tomu v ČR slouží zmíněna legislativa. Různé techniky snižování emisí Hg byly analyzovány a zdůrazněny, přičemž mokrá metoda odsíření byla představena jako klíčový hráč v boji proti rtuťovým emisím. Pozornost byla rovněž věnována stavu řešení emisí Hg v České republice.

Experimentální část práce přinesla cenná empirická data týkající se vlivu různých kapalných reagentů na snižování emisí rtuti v rámci mokré metody odsíření. Všechny 3 testované reagenty (Na_2S , Nalco 1691 a Nalco 1694) dosáhli snížení emisí Hg. Jako nejlepší reagent se prokázal Nalco 1694, který dosáhl nejvyšších účinností zachytu Hg (jednorázové měření 95 %, dávkovací cyklus 78 %). Časový interval od nadávkování reagentu do ustáleného stavu byl o něco delší než v případě Nalco 1691, který vyšel z toho hlediska nejlépe z reagentů, ovšem v obou experimentálních dnech pouze o 2 min. Nejhůře dopadl reagent Na_2S , který sice při jednorázové dávce měl vysokou účinnost zachytu Hg (92 %), ovšem při měření dávkovacího cyklu vyšla účinnost zachytu nejhůře (44 %). Z pohledu doby od nadávkování do ustáleného stavu vyšel v případě jednorázové dávky nejlépe (pouze 19 min), ale při dávkovacím cyklu opět nejhůře (72 min). Navíc během testů prokázal nejvyšší re-emise rtuti. Doba začátku působení reagentu od nadávkování vychází ve všech případech srovnatelně, a to kolem 2-3 min.

V závěrečných úvahách se ukázalo, že snižování emisí rtuti je komplexním úkolem vyžadujícím celosvětovou spolupráci a neustálý vývoj technologií. Představené poznatky by měly sloužit nejen k hlubšímu porozumění problematice rtuti, ale také jako inspirace pro budoucí inovace v oblasti čistšího průmyslového provozu a udržitelného rozvoje.

12. Seznam použité literatury

- [1] FARA, Milan. Problematika emisí a monitoringu rtuti. Online. *Monitoring a hodnocení zdrojů znečišťování ovzduší*. 2006, s. 24-55. Dostupné z: http://teso.cz/adm/stuff/etc/tiny_mce/plugins/imagemanager/files/VaV_SM_9_14_04_2006/Piloha_3_Problematika_emisi_rtuti.pdf. [cit. 2023-12-16].
- [2] *Rtuť a sloučeniny (jako Hg)*. Online. Integrovaný registr znečišťování životního prostředí. Praha. Dostupné z: <https://www.irz.cz/>. [cit. 2023-09-07].
- [3] AL-ZAHRA GABAR GASSIM, Fattima. Mercury Pollution: Dangers and Treatment. Online. In: MANCUSO, Monique; H.H. ABBAS, Mohamed; BOTTARI, Teresa a A. ABDELHAFEZ, Ahmed (ed.). *Marine Pollution - Recent Developments*. 1rd ed. Environmental Sciences. IntechOpen, 2023. ISBN 978-1-80356-299-5. Dostupné z: <https://doi.org/10.5772/intechopen.108390>. [cit. 2023-09-08].
- [4] *Mercury in Europe's environment A priority for European and global action*. Online. Denmark: Rosendahls-Schultz Grafisk, 2018. ISBN 978-92-9213-984-1. Dostupné z: <https://doi.org/10.2800/558803>. [cit. 2023-12-16].
- [5] STREETS, D. G., et al. *Total mercury released to the environment by human activities: Environmental Science and Technology*. 5969-5977. 2017.
- [6] FROLKA, P. *Mercury Control 2020: Control of mercury emissions in CEZ Group, IED Art. 15/4 Derogations, Tenders*. 2020.
- [7] Zákon o ochraně ovzduší. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2012. Dostupné také z: <https://www.mzp.cz/>.
- [8] Zákon o životním prostředí. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí, 1991. Dostupné také z: <https://www.mzp.cz/>.
- [9] Zákon o posuzování vlivů na životní prostředí. In: . Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2001. Dostupné také z: <https://www.mzp.cz/>.
- [10] PILAŘ, Lukáš; BOROVEC, Karel a SZELIGA, Zbyszek. *Vliv stávajících energetických provozů na celkové emise rtuti*. Praha, 2020. Dostupné také z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vliv-stavajicich-energetickych-provozu-na-celkove-emise-rtuti-290>.

- [11] *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017. ISBN 978-92-79-74303-0. ISSN 1831-9424.
- [12] *LCP TWG: Data collection*. 2012.
- [13] FARA, Milan. *Problematika emisí rtuti*. Praha, 2004. Dostupné také z: <http://www.teso.cz/adm/data/files/others/kapitola-1-problematika-emisi-rtuti.pdf>.
- [14] ŁUSZKIEWICZ, Dariusz; JĖDRUSIK, Maria; ŚWIERCZOK, Arkadiusz a KOBYLAŃSKA-PAWLISZ, Mariola. Effect of addition of sulphide based additive to WFGD slurry on mercury removal from flue gas. Online. *Energy*. 2023, roč. 270. ISSN 03605442. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2023.126953>. [cit. 2023-09-08].
- [15] *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2020*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2021. ISBN 978-80-7653-024-9.
- [16] RENTZ., O.; SASSE, H.; KARL, U.; SCHLEEF, H.-J. a DORN, R. *Emission Control at Stationary Sources in the Federal Republic of Germany: Volume II: Heavy Metal Emission Control*. Karlsruhe, 1996.
- [17] EURELECTRIC. *EURELECTRIC proposal for LCP BREF 2006*. 2001.
- [18] SRIVASTAVA, Ravi K.; HUTSON, Nick; MARTIN, Blair; PRINCIOTTA, Frank a STAUDT, James. Control of Mercury Emissions from Coal-Fired Electric Utility Boilers. Online. *Environmental Science & Technology*. 2006, roč. 40, č. 5, s. 1385-1393. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es062639u>. [cit. 2023-09-09].
- [19] LI, Ying; YU, Jianglong; LIU, Yangxian; HUANG, Renkun; WANG, Zhihua et al. A review on removal of mercury from flue gas utilizing existing air pollutant control devices (APCDs). Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2022, roč. 427. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.128132>. [cit. 2023-09-12].
- [20] *Odlučovač popílku*. Online. Svět energie. Praha: ČEZ, 2020. Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrarny/uhelna-elektrarna-podrobne/odlucovac-popilku/vyklad>. [cit. 2023-09-08].
- [21] HOSANSKY, David. *Electrostatic precipitator: Encyclopedia Britannica*. 2021. Dostupné také z: <https://www.britannica.com/technology/electrostatic-precipitator>.

- [22] *Monitoring by Control Technique - Fabric Filters*. Raleigh, 2023. Dostupné také z: <https://www.epa.gov/air-emissions-monitoring-knowledge-base/monitoring-control-technique-fabric-filters>.
- [23] LI, Hailong; HUANG, Jinjin; YANG, Jianping; YANG, Zequn; QU, Wenqi et al. Reduction of oxidized mercury over NOx selective catalytic reduction catalysts: A review. Online. *Chemical Engineering Journal*. 2021, roč. 421. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127745>. [cit. 2023-09-08].
- [24] MADSEN, Karin. *Mercury Oxidation over Selective Catalytic Reduction (SCR) Catalysts*. 1rd ed. Kongens Lyngby: DTU Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering, 2011. ISBN 978-87-92481-50-4.
- [25] STOLLE, Raik; KOESER, Heinz a GUTBERLET, Heinz. Oxidation and reduction of mercury by SCR DeNOx catalysts under flue gas conditions in coal fired power plants. Online. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014, roč. 144, s. 486-497. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.040>. [cit. 2023-09-08].
- [26] GRANITE, Evan J; HARGIS, Richard A a PENNLINE, Henry W. *Sorbents for mercury removal from flue gas*. Pittsburgh, 1998. Dostupné také z: <https://www.osti.gov/biblio/1165>.
- [27] PILAŘ, Lukáš; BOROVEC, Karel; KŮS, Pavel a SKALA, Martin. *Výzkum sorbentů využitelných pro snížení koncentrace Hg ve spalinách vzniklých spalováním hnědých uhlí a alternativních paliv*. Praha, 2021. Dostupné také z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vyzkum-sorbentu-vyuzitelnych-pro-snizeni-koncentrace-hg-ve-spalinach-vzniklych-spalovanim-hnedych-uhli-a-alternativnich-paliv-407>.
- [28] YAO, Yaxuan; VELPARI, Vedagiri a ECONOMY, James. In search of brominated activated carbon fibers for elemental mercury removal from power plant effluents. Online. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013, roč. 1, č. 39. ISSN 2050-7488. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/c3ta11465a>. [cit. 2023-09-11].
- [29] EEB. *Examples plants for the commercial operation of brominated activated carbon injection*. 2013.

- [30] BETHELL, Peter J. a LUTTRELL, Gerald H. Coal Preparation. Online. In: *Encyclopedia of Energy*. Elsevier, 2004, s. 507-528. ISBN 9780121764807. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00287-4>. [cit. 2023-09-09].
- [31] ARNOLD, Barbara J. A review of element partitioning in coal preparation. Online. *International Journal of Coal Geology*. 2023, roč. 274. ISSN 01665162. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2023.104296>. [cit. 2023-09-09].
- [32] BUDÍN, Jan. *Odsíření aneb technologické postupy snížení emisí v praxi*. Praha, 2015. Dostupné také z: <https://oenergetice.cz/elektrina/odsireni-aneb-technologicke-postupy-snizeni-emisi-v-praxi#comments>.
- [33] ČEZ. *Odsíření spalin: Energetika zblízka*. Praha, 2020. Dostupné také z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/uhelne-elektrarny/uhelna-elektrarna-podrobne/odsireni-spalin/vyklad>.
- [34] STACH, Martin; KLIKA, Zdeněk a BARTOŇOVÁ, Lucie. Distribuce a zachytávání rtuti při spalování pevných paliv. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské*. 2005, roč. 1, č. 2, s. 27-42. ISSN 0474-8476. Dostupné také z: <https://core.ac.uk/reader/8960260>.
- [35] RUICHANG. *How to Optimize Spray Control of Semi-Dry Flue Gas Desulfurization Process*. Luoyang, 2023. Dostupné také z: <https://burnertec.com/optimizing-spray-control-in-semi-dry-flue-gas-desulfurization-process/>.
- [36] ŠŤASTNÝ, Vítězslav, a kolektiv a DASHÖFER, Verlag. *Způsob omezování škodlivin*. Praha, 2010. Dostupné také z: <https://www.enviprofi.cz/33/zpusob-omezovani-skodlivin-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EIDzoblhbP5sZK7GBTI9auMB8q2Z8oGSQ/>.
- [37] *Odsířování: Ochrana ovzduší*. Praha, 2011. Dostupné také z: <https://users.fs.cvut.cz/~vybirpav/Ochrana%20ovzdusi/Odsirovani.pdf>.
- [38] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chem. Listy*. 2010, č. 104, s. 846-854.
- [39] XING, Yi; WANG, Mengsi; LU, Pei; YAN, Bojun; LI, Liuliu et al. Effects of operational conditions, anions, and combustion flue gas components in WFGD systems on Hg⁰ removal efficiency using a H₂O₂/Fe³⁺ solution with and without CaSO₃. Online. *Fuel*. 2018, roč. 222, s. 648-655. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.158>. [cit. 2023-09-14].

- [40] FANG, Ping; CEN, Chao-ping; WANG, Xin-ming; TANG, Zi-jun; TANG, Zhi-xiong et al. Simultaneous removal of SO₂, NO and Hg₀ by wet scrubbing using urea+KMnO₄ solution. Online. *Fuel Processing Technology*. 2013, roč. 106, s. 645-653. ISSN 03783820. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.060>. [cit. 2023-09-13].
- [41] COSTANZA, Jed; OTAÑO, Gretell; CALLAGHAN, John a PENNELL, Kurt D. PCE Oxidation by Sodium Persulfate in the Presence of Solids. Online. *Environmental Science & Technology*. 2010, roč. 44, č. 24, s. 9445-9450. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es100997a>. [cit. 2023-09-13].
- [42] MUNTHE, J.; XIAO, Z. F. a LINDQVIST, O. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. Online. *Water Air & Soil Pollution*. 1991, roč. 56, č. 1, s. 621-630. ISSN 0049-6979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00342304>. [cit. 2023-09-14].
- [43] CHANG, John C. S. a ZHAO, Yongxin. Pilot Plant Testing of Elemental Mercury Reemission from a Wet Scrubber. Online. *Energy & Fuels*. 2008, roč. 22, č. 1, s. 338-342. ISSN 0887-0624. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ef700355q>. [cit. 2023-09-14].
- [44] PILAŘ, Lukáš; SZELIGA, Zbizsek a BOROVEC, Karel. *Výsledky výzkumu záchytu Hg ve spalínách v mokré metodě odsíření spalín dávkováním specifického reagentu*. Praha, 2023. Dostupné také z: <https://allforpower.cz/uhelna-energetika/vysledky-vyzkumu-zachytu-hg-ve-spalinach-v-mokre-metode-odsireni-spalin-davkovanim-specifickeho-reagentu-705>.
- [45] P., Skopec; J., Hrdlička a M., Vodička. *Energie z biomasy XVI: Zkušenosti s oxy-fuel spalováním ve stacionární fluidní vrstvě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2015. ISBN 978-80-214-5286-2.

13. Seznam obrázků

Obr. 1 Globální cyklus rtuti [4].....	11
Obr. 2 Podíl jednotlivých regionů světa na rtuti vypuštěné do ovzduší z antropogenních zdrojů v roce 2015 [6]	12
Obr. 3 Schéma základních procesů těžkých kovů při spalování.....	18
Obr. 4 Princip suché metody odsíření.....	35
Obr. 5 Schéma mokré metody odsíření [32]	37
Obr. 6 Schématický diagram odstranění Hg^0 WFGD na bázi $CaSO_3$ s použitím Fentonu [39]	40
Obr. 7 Experimentální kotel Golem	44
Obr. 8 Schéma kotle.....	45
Obr. 9 Schéma poloprovozní jednotky.....	46
Obr. 10 Poloprovozní jednotka (vlevo absorbér, vpravo nádoba 1)	47
Obr. 11 Použitý pH-metr (vlevo) a ORP-metr (vpravo)	49
Obr. 12 Schéma analyzátoru Durag Verewa, model HM-1400 TRX 2	50
Obr. 13 Analyzátor Durag Verewa, model HM-1400 TRX 2.....	50
Obr. 14 Reagenty (zleva: Nalmet 1691, Na_2S , Nalmet 1694).....	52
Obr. 15 Místa měřených teplot v kotli	55
Obr. 16 Odebrané vzorky suspenzí odeslané na analýzu	63
Obr. 17 Plnění zásobníku sádrovcovou suspenzí.....	65
Obr. 18 Absorbér v průběhu měření	76

14. Seznam tabulek

Tab. 1 Emisní limit rtuti dle BAT [10]	14
Tab. 2 Koncentrace Hg ve spalinách na úrovni komína z ref. evropských zařízení [12]	15
Tab. 3 Hodnoty koeficientu fg vybraných kovů	18
Tab. 4 Obsah Hg v černém uhlí z různých míst původu [17]	20
Tab. 5 Příklady odlučování Hg z uhelných elektráren v USA kombinující různé techniky [18]	21
Tab. 6 Přínos technik pro snížení emisí jiných znečišťujících látek na emise Hg dle BAT ..	23
Tab. 7 BAT 23 – Nejlepší dostupné techniky pro zamezení emisí Hg ze spalování černého a/nebo hnědého uhlí [11].....	27
Tab. 8 Referenční zařízení v USA užívající vstřikování bromovaného aktivního uhlí [29]..	31
Tab. 9 Průměrné roční hodnoty v Elektrárně Vřesová.....	42
Tab. 10 Průměrné roční hodnoty v Elektrárně Opatovice (absorbér B3 a B4)	42
Tab. 11 Analýza paliva	51
Tab. 12 Analýza Hg v palivu	51
Tab. 13 Fyzikální vlastnosti reagentu Nalmet 1691	52
Tab. 14 Fyzikální vlastnosti reagentu Nalmet 1694.....	53
Tab. 15 Fyzikální vlastnosti reagentu 10% Na ₂ S.....	53
Tab. 16 Průměrné teploty v kotli.....	55
Tab. 17 Analýza vybraných stopových prvků sádrovcové suspenze	63
Tab. 18 Kontrolní měření 22.8.2023	66
Tab. 19 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků z jednorázového dávkování Na ₂ S	68
Tab. 20 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků z jednorázového dávkování Nalco 1691 .	69
Tab. 21 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků z jednorázového dávkování Nalco 1694 .	71
Tab. 22 Kontrolní měření 23.8.2023	72
Tab. 23 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků při daném dávkování Na ₂ S.....	74
Tab. 24 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků při daném dávkování Nalco 1691	75
Tab. 25 Naměřené hodnoty z odebraných vzorků při daném dávkování Nalco 1694	76
Tab. 26 Porovnání účinnosti záchytu Hg ^T z provedených experimentů	77
Tab. 27 Časový interval mezi nadávkováním reagentu a ustáleným stavem snížené Hg ^T a mezi nadávkováním reagentu a počátkem snižování Hg ^T	78

15. Seznam grafů

Graf. 1 Vývoj celkových emisí těžkých kovů v ČR (1990-2019) [15].....	17
Graf. 2 Průběh koncentrace Hg^T v Elektrárně Vřesová a Opatovice za rok 2022	43
Graf. 3 Spotřeba paliva	54
Graf. 4 Průběh teplot v kotli 22.8.2023.....	56
Graf. 5 Průběh teplot v kotli 23.8.2023.....	56
Graf. 6 Průběh O_2 před a za poloprovozní jednotkou 22.8.2023	58
Graf. 7 Průběh O_2 před a za poloprovozní jednotkou 23.8.2023	58
Graf. 8 Průběh SO_2 před a za poloprovozní jednotkou 22.8.2023	59
Graf. 9 Průběh SO_2 před a za poloprovozní jednotkou 23.8.2023	60
Graf. 10 Průběh CO před a za poloprovozní jednotkou 22.8.2023.....	61
Graf. 11 Průběh CO před a za poloprovozní jednotkou 23.8.2023.....	62
Graf. 12 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při jednorázové dávce Na_2S	67
Graf. 13 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při jednorázové dávce Nalco 1691 .	68
Graf. 14 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při jednorázové dávce Nalco 1694 .	70
Graf. 15 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při daném dávkování Na_2S	73
Graf. 16 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při daném dávkování Nalco 1691 ...	74
Graf. 17 Průběh emisí Hg^T za poloprovozní jednotkou při daném dávkování Nalco 1694...	75