



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

EMISE RTUTI V ENERGETICKÉM PRŮMYSLU

MERCURY EMISSIONS IN ENERGY INDUSTRY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Valérie Hlavinková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Pavel Charvát, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Energetický ústav
Studentka:	Valérie Hlavinková
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Pavel Charvát, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Emise rtuti v energetickém průmyslu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Celosvětově je v současnosti energetický průmysl druhým největším antropogenním zdrojem emisí rtutí, avšak v mnoha zemích je to zdaleka největší zdroj. Emise rtuti lze nalézt téměř ve všech oblastech energetického průmyslu. Spalování uhlí je v řadě zemí hlavním zdrojem emisí rtuti při výrobě energie. Biomasa, která je považována za obnovitelný zdroj energie, je při spalování také zdrojem atmosférických emisí rtuti. Mnoho zemí využívá spalování odpadu pro výrobu energie. Spalování odpadu je však také zdrojem emisí rtuti. Zvýšený obsah rtuti byl zaznamenán u ryb žijících v nádržích vodních elektráren. Tyto a další problémy ukazují, že v energetickém průmyslu neexistuje univerzální řešení pro snížení emisí rtuti.

Cíle bakalářské práce:

Provést rešerši v oblasti emisí rtuti v energetickém průmyslu. Identifikovat největší zdroje emisí rtuti podle různých technologií výroby energie. Popsat a zhodnotit dopady emisí rtuti na lidské zdraví a související legislativní předpisy. Popsat a zhodnotit způsoby snižování emisí rtuti při výrobě energie.

Seznam doporučené literatury:

ZHAO, Shilin, Deepak PUDASAINEE, Yufeng DUAN, Rajender GUPTA, Meng LIU a Jianhong LU. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. Progress in Energy and Combustion Science 2019, 73, 26–64. 2019. DOI: 10.1016/j.pecs.2019.02.001

BUDNIK, Lygia Therese a Ludwine CASTELEYN. Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. Science of The Total Environment. 2019, 654, 720-734.
DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.408. ISSN 00489697.

CHALKIDIS, Anastasios, Deshetti JAMPALAH, Patrick g HARTLEY, Ylias m SABRI, Suresh k BHARGAVA a Anastasios CHALKIDIS. Mercury in natural gas streams: A review of materials and processes for abatement and remediation. Journal of hazardous materials 2019, 382. ISSN 03043894.

SHARMA, Brij Mohan, Ondřej SÁŇKA, Jiří KALINA a Martin SCHERINGER. An overview of worldwide and regional time trends in total mercury levels in human blood and breast milk from 1966 to 2015 and their associations with health effects. Environment International. 2019, 125, 300-319.

DOI: 10.1016/j.envint.2018.12.016. ISSN 01604120.

SHI, Yusheng, Aimei ZHAO, Tsuneo MATSUNAGA, Yasushi YAMAGUCHI, Shuying ZANG, Zhengqiang LI, Tao YU a Xingfa GU. High-resolution inventory of mercury emissions from biomass burning in tropical continents during 2001–2017. Science of the Total Environment, 2019, 653, 638-648. ISSN 0048-9697.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá emisemi rtuti v energetickém průmyslu. Jsou zde popsány jejich hlavní zdroje a charakterizováno chování rtuti při spalování. Legislativní opatření stanovují omezení emisí rtuti, které znečišťují životní prostředí a ohrožují zdraví člověka. Aplikací účinných metod lze tyto emise snížit.

Klíčová slova

Rtut', emise, toxicita, spalování, nejlepší dostupné techniky

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with mercury emissions in the energy industry. The main sources are described and the combustion behavior of mercury is characterized. Legislative measures limit mercury emissions, which pollute the environment and endanger human health. The application method makes it possible to reduce these emissions.

Key words

Mercury, emissions, toxicity, combustion, best available techniques

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HLAVINKOVÁ, Valérie. Emise rtuti v energetickém průmyslu [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124366>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Pavel Charvát.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem *bakalářskou* práci na téma **Emise rtuti v energetickém průmyslu** vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Valérie Hlavinková

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto doc. Ing. Pavlu Charvátovi, Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Rtuť.....	12
1.1 Zdroje emisí rtuti	12
1.2 Koloběh rtuti v životním prostředí.....	13
1.2.1 Atmosféra.....	14
1.2.2 Voda	14
1.2.3 Půda.....	14
1.3 Toxicita a dopad na zdraví.....	15
1.3.1 Elementární rtuť	15
1.3.2 Anorganická rtuť	15
1.3.3 Organická rtuť	16
2 Emise rtuti v energetickém průmyslu.....	17
2.1 Spalování fosilních paliv	17
2.1.1 Uhlí.....	17
2.1.2 Ropa a zemní plyn.....	19
2.2 Spalování odpadů.....	19
2.2.1 Spalování čistírenských kalů.....	20
2.3 Spalování biomasy	20
3 Legislativa	22
4 Snižování emisí	25
4.1 Záměna paliva, míchání paliva, vstřikování halogenů	25
4.2 Čištění uhlí.....	25
4.3 Zařízení pro ochranu ovzduší	25
4.3.1 Selektivní katalytická redukce	27
4.3.2 Elektrostatický odlučovač	28
4.3.3 Tkaninový filtr.....	29
4.3.4 Mokrý odsíření	29
4.4 Sorbenty	30
4.4.1 Sorbenty na bázi aktivního uhlíku.....	31
DISKUSE	33
ZÁVĚR.....	34
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	35
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
SEZNAM OBRÁZKŮ	45
SEZNAM TABULEK	46

ÚVOD

Současná energetika je orientovaná převážně na fosilní paliva – uhlí, zemní plyn a ropu, která jsou neobnovitelnými zdroji. Jejich spalováním za účelem získávání energie unikají do ovzduší škodlivé látky. Biomasa či odpad jsou naopak považované za obnovitelné zdroje energie, řadí se však také mezi paliva, která nejsou bezemisní. K těmto škodlivým látkám, které unikají do ovzduší a následně znečišťují další složky životního prostředí, se řadí i rtuť. Rtuť jako znečišťující látka sice byla v minulosti opomíjena, ale v současnosti se na ni soustředí více pozornosti. Kvůli jejím toxickým vlastnostem postupně dochází k omezování jejího používání a snahou je také regulovat emise z některých činností zasahujících také do energetického průmyslu, při nichž se rtuť do životního prostředí uvolňuje. Zejména Evropská unie podniká kroky směřující ke snížení emisí rtuti, a to mimo jiné zpřísněním pravidel provozu energetických zařízení ve vztahu k vypouštění emisí rtuti. Od roku 2021 se na základě legislativních aktů Evropské unie budou muset všichni provozovatelé velkých spalovacích zařízení přizpůsobit novým emisním limitům.

Tato práce se zabývá problematikou emisí rtuti v energetickém průmyslu. Práce má rešeršní charakter a slouží zejména k poskytnutí přehledu získaných poznatků v této oblasti. Cílem práce je shrnout toxické vlastnosti rtuti, identifikovat její největší zdroje v energetickém průmyslu, popsat související legislativní předpisy a popsat a zhodnotit způsoby, kterými lze emise snižovat.

Práce je rozdělena do kapitol, z nichž každá je věnována jednotlivému cíli zadání. První kapitola se zaměřuje na vlastnosti rtuti, především toxicitu a účinky na lidské zdraví. Jsou zde identifikovány zdroje emisí rtuti, formy rtuti a způsoby, jimiž dochází k jejich transformaci, což je také demonstrováno na cyklu rtuti v životním prostředí.

V další kapitole jsou charakterizovány procesy v energetickém průmyslu, z nichž dochází k emisím rtuti nejen do ovzduší. Pozornost je zaměřena na spalování uhlí. Vedle uhlí jsou z fosilních paliv za účelem získání energie spalovány i ropa a zemní plyn. Vzhledem k tomu, že emise z jejich spalování jsou výrazně nižší, věnuje se jim práce ve srovnání s emisemi ze spalování uhlí spíše okrajově. Tato kapitola se rovněž zabývá spalováním odpadů, čistírenských kalů a biomasy.

Následující kapitola je věnována mezinárodním smlouvám a legislativě Evropské unie i národní, které prostřednictvím právních nástrojů směřují k omezení těchto emisí.

Dále navazuje kapitola, která představuje konkrétní techniky, kterými je dosahováno snížení emisí při spalování, a vysvětluje principy jejich fungování.

Informace jsou čerpány převážně z elektronických recenzovaných článků zahraničních časopisů. Tyto články se mnohdy věnují konkrétní úzce vymezené problematice, často se jedná o laboratorní studie, přičemž některé z jejich výsledků jsou také uvedeny v této práci.

V závěru je provedena diskuse.

1 Rtuť

Rtuť s chemickou značkou Hg je těžký¹ stříbrolesklý kov, který je jako jediný z kovů za normální teploty kapalný. Teplota varu Hg je 356,7 °C, teplota tání –38,8 °C je nejnižší ze všech kovů. Pod teplotou tání je Hg bílá pevná látka, v plynném stavu je bezbarvá. Tlak par je závislý na teplotě a při pokojové teplotě se Hg snadno odpařuje [1], [2]. Další vlastnosti, díky kterým může být technicky využita, zahrnují vysoké povrchové napětí, vysokou hustotu (13,55 g/cm³ při 20 °C), nízký elektrický odpor nebo vytváření sloučenin s kovy tzv. amalgámů. Hg se používá např. k výrobě chloru, byla hojně využívána jako součást teploměřů, lamp, baterií, některých spínačů, termostatů, zubních výplní, hnojiv, jako konzervant nachází využití i v lékařství [2], [3]. Hg má však toxické vlastnosti, ohrožuje životní prostředí a lidské zdraví (viz níže), a z toho důvodu je její použití ve výrobních procesech i ve výrobcích omezoáno.

„Přestože Hg může existovat pouze ve třech oxidačních stavech (0, +I, +II), tvoří širokou škálu sloučenin, které se liší jak svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, tak i svou toxicitou“ [4]. Nejdůležitějšími chemickými formami Hg jsou: elementární (kovová) rtuť Hg⁰, rtuťné (Hg₂²⁺) a rtuťnaté (Hg²⁺) ionty anorganické Hg a organokovové sloučeniny Hg. Jednomocná rtuť (Hg₂²⁺) vytváří jen málo sloučenin, běžně halogenidy (např. kalomel Hg₂Cl₂). Více sloučenin tvoří dvojmocná rtuť (Hg²⁺), a to oxidy, sulfidy, halogenidy a soli silných kyslíkatých kyselin (dusičnany, chloristany a sírany). Dále tvoří koordinační (komplexní) sloučeniny obsahující převážně silné vazby se sírou. Organokovové sloučeniny² Hg jsou sloučeniny s jedním nebo dvěma uhlovodíkovými zbytky, které jsou navázané na atom Hg [4].

V přírodě se vyskytuje Hg nejčastěji ve formě minerálů, jako atomární se vyskytuje velmi vzácně. Nejběžnějším minerálem je rumělka (též cinabarit, HgS), která je hlavním zdrojem pro výrobu Hg. Další minerály jsou spíše méně významné, protože nejsou tak rozšířené nebo nejsou na Hg příliš bohaté. Významná ložiska Hg jsou ve Španělsku (Amalden), Alžírsku nebo Číně [5].

Z rumělky byla Hg izolována již před 2500 lety a používala se k extrakci kovů amalgamací [6]. Římané ji těžili z rumělkových dolů v Amaldenu a podle latinského názvu hydrargyrum, který odkazuje na podobnost kapek Hg s roztaveným stříbrem, získala značku Hg. Hg byla ve středověku zájmem alchymistů a již ve starověku a později i ve středověku byla využívána její schopnost potlačovat růst mikroorganismů. V lékařství byla součástí mastí nebo se jí léčily některá onemocnění [7].

1.1 Zdroje emisí rtuti

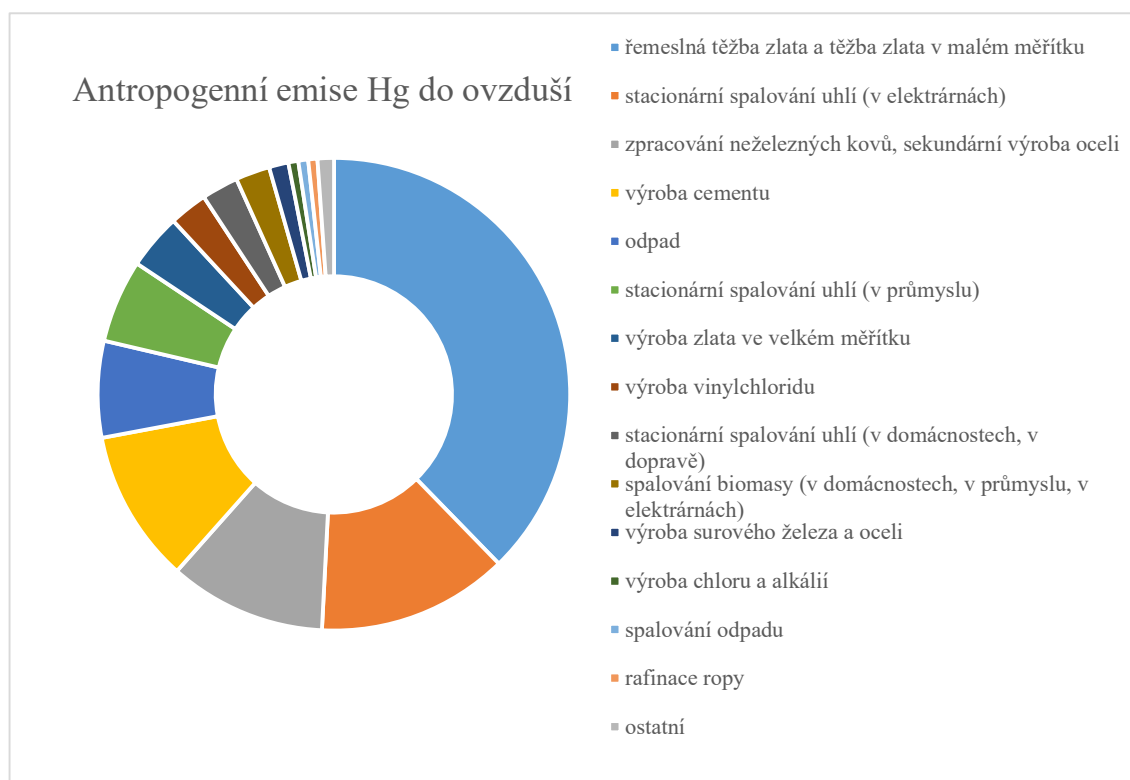
Hg je kvůli svým toxickým vlastnostem považována za škodlivinu a její uvolňování do životního prostředí se nazývá emisemi. Jak bylo zmíněno dříve, Hg se přirozeně vyskytuje v zemské kůře. Z přírodních zdrojů se Hg uvolňuje sopečnými erupcemi, zvětráváním a erozí půdy. Do kategorie přírodních zdrojů emisí Hg se řadí také lesní požáry [8]. V souvislosti se zpracováním rud stříbra, těžbou zlata a rozvojem průmyslu došlo k rychlému zvyšování objemu antropogenních emisí [7]. Příspěvek antropogenních a přírodních emisí do celkových emisí Hg je nejčastěji udáván jako souměřitelný. Toto tvrzení ale není jednotné u všech autorů. Často se objevují názory, které přičítají větší podíl přírodním zdrojům a naopak [9], [7].

Graf uvedený na Obr. 1.1 zobrazuje míru emisí Hg do ovzduší z různých oblastí antropogenních činností. Byl sestaven na základě odhadů emisí pro rok 2015, které stanovila OSN ve své zprávě Globálního hodnocení rtuti [10]. Ve zprávě se uvádí, že antropogenní emise Hg do

¹ Těžkými kovy se označuje skupina kovů vyskytujících se v přírodě, které se vyznačují vysokou hustotou (nejméně 5 g/cm³) a vysokou relativní atomovou hmotností [91].

² Sloučeniny typu RHgX nebo RHgR', kde R a R' jsou uhlovodíkové zbytky, nejčastěji CH₃-, C₂H₅-, C₆H₅- [4].

ovzduší činily 2220 tun ze 17 klíčových sektorů (nejsou zde však zahrnuty menší antropogenní zdroje, které je složité kvantifikovat). Z grafu je patrné, že největším zdrojem antropogenních emisí je těžba zlata, a to převážně její řemeslný způsob. Často se jedná o nelegální těžbu zlata v malém rozsahu založenou na principu amalgamace, při níž dochází k uvolňování par Hg nejen do ovzduší, ale Hg se akumuluje ve vodě i v půdě [7]. Ve velkém množství emisím přispívá spalování fosilních paliv, v největší míře spalování uhlí, které tvoří 21 % z celkových antropogenních emisí do ovzduší. Emisemi Hg zatěžuje životní prostředí také průmysl zahrnující zpracování kovů, výrobu cementu, vinylchloridu nebo chloru a alkálií elektrolytickým procesem se rtuťovými elektrodami. Nezanedbatelný zdroj tvoří taktéž spalování biomasy, nakládání s odpadem, včetně jeho spalování, a rafinace ropy [10].



Obr. 1.1 Antropogenní emise Hg do ovzduší [10].

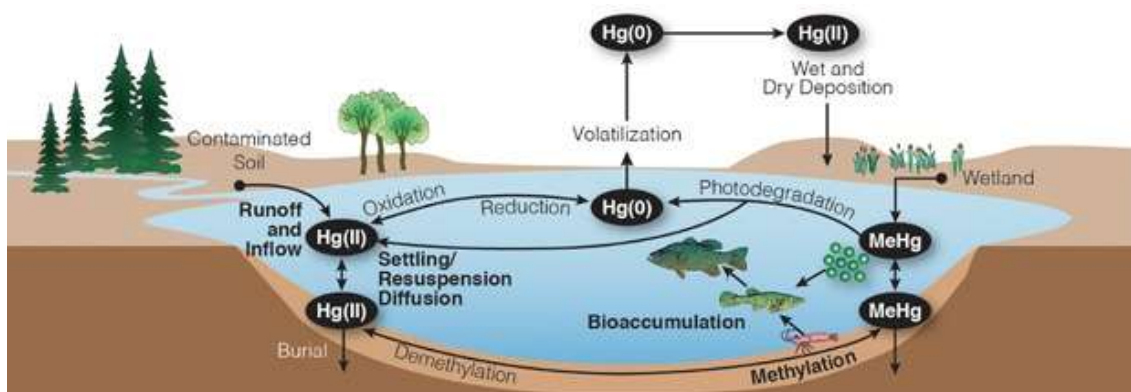
1.2 Koloběh rtuti v životním prostředí

V životním prostředí dochází k transportu emisí Hg prostřednictvím vody, vzduchu a biologických procesů. Hg tak koluje napříč všemi ekosystémy. Může se ukládat v půdě, vodě i organismech a současně může být tzv. re-emitována³. To znamená, že již jednou uložená Hg v půdě či vodě může být znovu uvolněna do atmosféry [2].

Jak již bylo zmíněno výše, Hg se nejčastěji vyskytuje ve 3 formách: ve formě elementární Hg⁰, anorganických iontů Hg₂²⁺ a Hg²⁺ a ve formě organokovových sloučenin. Tyto formy bývají autory někdy doplněny o další formu, a to částicově vázanou rtuť Hg^p [11]. Jde o Hg, která

³ Výše byl uveden celkový poměr antropogenních a přírodních emisí jako souměřitelný. Zpráva OSN [10] však udává, že re-emise Hg do ovzduší tvořily pro rok 2015 60 % z celkových emisí Hg do ovzduší, 30 % tvořily antropogenní emise a zbylých 10 % tvořily emise z přírodních zdrojů.

je v atmosféře vázána např. na částice prachu, pylu nebo mořského aerosolu [8]. Obr. 1.2 popisuje koloběh Hg v životním prostředí, při němž dochází k transformaci jednotlivých forem Hg. V následující části práce budou některé z těchto transformací popsány.



Obr. 1.2 Koloběh Hg v životním prostředí [12].

1.2.1 Atmosféra

Z celkového množství Hg, která je přítomná v atmosféře, je 95 % ve formě par elementární Hg. Díky její těkavosti a malé rozpustnosti ve vodě zde setrvává 6–18 měsíců a je transportována od místa, kde byla emitována, na velké vzdálenosti. Proto se Hg označuje jako tzv. globální polutant [11]. Hg^0 podléhá v atmosféře několika reakcím. K oxidaci dochází ve dvou fázích. První oxidační stav je Hg^{1+} , je nestálý a po jeho dosažení ihned přechází do stavu Hg^{2+} . Děje se tak při reakci např. s ozonem O_3 , peroxidem vodíku H_2O_2 , hydroperoxidovým radikálem HO_2 , dusičnanovým anionem NO_3 , halogenovými sloučeninami aj. Vzniklé sloučeniny zůstávají v atmosféře v rádech dnů až týdnů, jelikož jsou ve vodě rozpustné, a odchází z atmosféry v dešťových srážkách jako tzv. mokrá depozice [4], [8].

Částicově vázaná rtuť Hg^p je v atmosféře zastoupena nejméně. Stejně jako oxidovaná Hg odchází z atmosféry na zem ve formě dešťových srážek nebo také suchého spadu – suchá depozice.

Mimo oxidaci podléhá Hg i redukci. Ochotně reaguje se sírou. Při reakci s oxidem siřičitým SO_2 se z Hg^{2+} redukuje na Hg^0 . K tomu dochází ve vodním prostředí (srážky) [13].

1.2.2 Voda

Do povrchových vod se emise Hg dostávají převážně z odpadních vod (z těžby, zpracování rud, hutí, chemického průmyslu, zemědělství aj.) a také mokrou depozicí atmosférických srážek [14]. Hg ve formě iontů či anorganických sloučenin podléhá znovu redukci na Hg^0 a atomy elementární Hg odchází do atmosféry.

U značné části emisí v anorganické podobě dochází k methylaci za vzniku organické methylrtuti (MeHg , CH_3Hg^+) – nejtoxičtější formy Hg. Děje se tak prostřednictvím mikroorganismů (bakterií) přítomných v sedimentech. Vedle biotické methylace (činností bakterií) dochází také k abiotické methylaci – volné ionty Hg se vážou na rozpuštěnou organickou hmotu nebo plankton. Toxická methylrtuť vstupuje do potravního řetězce prostřednictvím ryb, které ji přijímají potravou, dýchacím ústrojím nebo ji vstřebávají kůží. V jejich tělech se pak ukládá a má tak schopnost tzv. bioakumulace. Vyšší koncentrace Hg byly prokázány pro dravé ryby a mořské savce na vrcholu potravního řetězce [4], [14].

1.2.3 Půda

Hg se do půdy dostává mokrou depozicí v podobě atmosférických srážek či suchou depozicí v podobě spadu aerosolu či jiných částic, na kterých je vázána jako Hg^p . Za suchou depozicí je

považován i spad jehličí a listí, na nichž se Hg^0 zachytává [7]. Vyšší obsah Hg v půdách je nalézán v blízkosti přírodních zdrojů Hg, a to v okolí činných sopek či nalezišť cinabaritu [14].

V půdě dochází k podobným reakcím jako ve vodě. Rtuťnaté ionty se slučují s organickými i anorganickými látkami [14]. Při rozpadu organické hmoty (tvorbě humusu) se Hg povolně uvolňuje [7], k velkým emisím může docházet v případě lesního požáru, kdy Hg z půdy uniká do atmosféry [15].

1.3 Toxicita a dopad na zdraví

Hg je pro lidské tělo neesenciální látka a Světovou zdravotnickou organizací WHO byla zařazena mezi 10 nejtoxičtějších prvků [16]. Každá forma Hg se liší v absorpci, distribuci v organismu a svou toxicitou. Nejtoxičtější je organická methylrtuť se schopností bioakumulace, ale i elementární a oxidovaná anorganická Hg představují pro člověka zdravotní riziko [17].

Člověk se může do kontaktu s Hg dostat z mnoha zdrojů. S organickou Hg v největší míře konzumací ryb, ale i zemědělských produktů pěstovaných v kontaminovaných půdách (např. rýže) [17] či hnojených přípravky proti škůdcům, dále může být organická Hg přítomná ve vakcínách. Elementární Hg je součástí teploměrů, termostatů, zubních amalgámů a barev. Anorganická Hg může být obsažena v některých lécích nebo kosmetických produktech [18].

V důsledku expozice Hg, ať už akutní či chronické, může dojít poškození struktury či funkce některých orgánů, v kombinaci s genetickými předpoklady může Hg zvyšovat riziko vážných chorob jako Alzheimerova či Parkinsonova choroba, roztroušená skleróza, rakovina aj. [18].

1.3.1 Elementární rtuť

Při požití elementární Hg, které ale není příliš pravděpodobné, je pouze 0,1 % vstřebáno trávicí soustavou, jinak je vyloučena močí. Rovněž vstřebávání kůží elementární Hg je zanedbatelné. Největší nebezpečí představuje pro organismus vdechování par Hg^0 . Hlavní cestou, kterou se Hg^0 dostává do organismu, je tedy dýchací ústrojí. Skrz plíce se páry vstřebávají do krve. Krví jsou transportovány do tkání, kde Hg oxiduje na Hg^{2+} a ukládá se v ledvinách. Díky rozpustnosti elementární Hg v tucích prostupuje hematoencefalickou bariérou⁴ a akumuluje se i v centrálním nervovém systému [19]. Rovněž přechází přes placentární bariéru, u plodu se pak ukládá v červených krvinkách a v mozku a způsobuje jeho nevratné poškození [17], [20].

Akutní vystavení vysokým hodnotám Hg^0 může způsobit vážné poškození plic (dokonce i smrt v důsledku nedostatku kyslíku), doprovázené neurologickými obtížemi jako je třes, brnění, poruchy vnímání a ztráta paměti. K akutní otravě inhalací rtuťových par může dojít např. v průmyslu u pracovníků, kteří mohou být vystaveni vysokým dávkám Hg^0 [19].

Chronická expozice má za následek neurologické potíže, způsobuje problémy s imunitou i autoimunitou [20]. Zdrojem elementární Hg, kterému je vystavena populace, jsou zubní amalgámy. Z nich se Hg uvolňuje v důsledku žvýkání a obrušování zubů. Dle WHO představují zubní amalgámy riziko převážně pro zubní lékaře a sestry a v některých zemích je jejich použití zakázáno [21].

1.3.2 Anorganická rtuť

Akutní expozice anorganické Hg v podobě požití představuje větší nebezpečí než požití elementární Hg. Leptá trávicí trakt, a tak je vstřebávána ve větším rozsahu. Při pozření způsobuje vážné poškození trávicího traktu. Je obsažena v některých krémech či mastech a kůží je také vstřebávána.

⁴ Hematoencefalická bariéra je rozhraní mezi oběhovým systémem a centrálním nervovým systémem.

Anorganická Hg není rozpustná v tucích, a proto není schopná překonat placentární či hematoencefalickou bariéru. Váže se na thiolové skupiny (–SH) enzymů a buněčných membrán a tím narušuje jejich funkci. Jak bylo zmíněno výše, anorganická (oxidovaná) Hg se ukládá v ledvinách [18].

1.3.3 Organická rtuť

Stejně jako anorganická tak i organická Hg se v těle váže na bílkoviny. Narušuje homeostázu – vnitřní prostředí zaručující fungování organismů. Bylo prokázáno, že velké riziko představuje zvýšená konzumace ryb s methylrtutí pro těhotné ženy. Methylrtuť přechází rychle přes placentu na plod a postihuje jeho centrální nervový systém s následky jako mentální retardace, opožděný vývoj, vady řeči aj. [17].

K hromadné otravě methylrtutí došlo v minulosti v Japonsku. Výrobce chemikálií Chisso vypouštěl v průběhu let 1932 až 1968 odpadní vody do zátoky Minamata. Následkem konzumace ryb, které obsahovaly methylrtuť, bylo postiženo více než 2256 lidí a 1784 z nich zemřelo [22]. Onemocnění vzniklé v důsledku otravy Hg bylo později pojmenováno jako Minamatská choroba s projevy jako ataxie – porucha koordinace pohybů, poškození zraku a sluchu, necitlivost končetin, mozková obrna u dětí aj. [17].

2 Emise rtuti v energetickém průmyslu

„Energetika je velmi významná součást hospodářství každého státu. Dělí se na odvětví elektroenergetiky, plynárenství, uhelného průmyslu, těžby a zpracování ropy, uranové rudy a také teplárenství“ [23]. K emisím Hg v energetickém průmyslu dochází především při spalovacích procesech, při kterých se Hg z paliv uvolňuje. Tato kapitola se bude věnovat zdrojům emisí Hg v energetickém průmyslu, mezi které se řadí spalování fosilních paliv, spalování odpadů a čistírenských kalů a spalování biomasy. Tab. 2.1 uvedená níže obsahuje roční odhady množství emitované Hg do ovzduší ze spalovacích procesů pro rok 2015.

Tab. 2.1 Roční emise Hg do ovzduší ze spalovacích procesů v energetických zařízeních [10].

	palivo	emitovaná Hg [t]
spalování uhlí	hnědé uhlí (lignit)	59,3
	hnědé uhlí (subbituminózní)	37,2
	černé uhlí (antracit)	3,14
	černé uhlí (bituminózní)	192
spalování plynu	zemní plyn	0,349
spalování ropy	těžké topné oleje	1,96
	lehké topné oleje	0,164
	surová ropa	0,322
spalování odpadů	odpad	15,0
spalování biomasy	biomasa	5,68

2.1 Spalování fosilních paliv

2.1.1 Uhlí

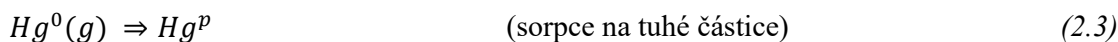
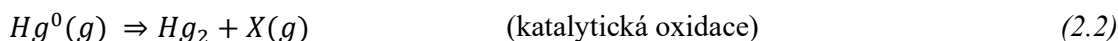
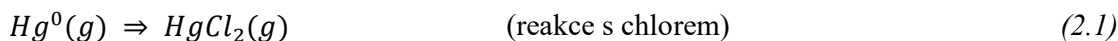
Uhlí představuje hlavní palivo světové energetiky. Zatímco v některých zemích má spotřeba uhlí sestupnou tendenci, globálně je předpokládána stabilní poptávka po uhlí, a to především díky Číně, která představuje polovinu světové spotřeby. Prognózu však můžou změnit klimatická politika, cena zemního plynu a v neposlední řadě vývoj spotřeby v Číně [24].

Přestože uhlí neobsahuje vysoké koncentrace Hg, velká spotřeba nejen v energetickém průmyslu zapříčiňuje skutečnost, že jeho spalování představuje druhý největší antropogenní zdroj emisí Hg. Pochopení povahy Hg v uhlí a její distribuce ve spalovacích systémech je důležitou součástí strategie regulace emisí [25].

Hg patří mezi stopové prvky, které jsou v uhlí obsaženy [26]. Na základě metod pro stanovení zastoupení Hg bylo zjištěno, že Hg se v uhlí nachází ve třech formách. Převažuje Hg vázaná na sulfidy (pyrity), následuje Hg vázaná na jílové materiály a poté Hg vázaná na organické látky. Obsah Hg v uhlí je podmíněn řadou faktorů jako např. geologickými podmínkami naleziště, obdobím vzniku uhlí nebo obsahem síry. Díky afinitě Hg k síře a dominanci pyritické Hg se v uhlí s vyšším obsahem síry vyskytuje Hg ve vyšších koncentracích [11], [25]. Studie udávají přítomnost Hg v uhlí v koncentracích obvykle v rozmezí 0,01–0,3 mg/kg [27], pro některá uhlí však byly zaznamenány koncentrace až 4,8 mg/kg [28].

V průběhu spalování dochází k distribuci těžkých kovů včetně Hg mezi produkty spalování, kterými jsou mimo tepla také reakční zplodiny (též spaliny), plynný aerosol a tuhé zbytky po spalování – popel, škvára a ulétavý popílek [29]. Při hoření uhlí se do spalin uvolňují různé sloučeniny Hg při různých teplotách. Při vysokých teplotách v rozmezí 700–800 °C odchází veškerá Hg ve formě plynné Hg⁰ [30]. Když se spaliny ochlazují, Hg⁰ se transformuje. Reaguje se složkami spalin jako např. halogeny (Cl₂, Br₂), kyselými plyny (HCl, HBr, NO₂), kyslíkem

aj., a tím oxiduje na Hg^{2+} . Tyto reakce se dějí homogenně, tzn. bez přítomnosti popílku. Naopak heterogenně je Hg^0 i Hg^{2+} adsorbována⁵ ve formě Hg^p na povrch prachových částic, na nichž kondenzuje (v malém množství se Hg nachází v ložovém popelku, dominantně adsorbují na popílku [30]). Mimo to Hg setrvá i ve formě Hg^0 [11]. Popsané děje odpovídají následujícím reakcím [9]:



„V tuhých částicích lze pak detekovat sloučeniny rtuti jako HgCl_2 , HgO , HgSO_4 nebo HgS “ [9]. Při sorpci Hg na popílek bylo zjištěno, že částice s větším měrným povrchem (pórovitě) Hg lépe adsorbují. Bylo prokázáno, že tento fakt souvisí s uhlíkovým nedopalem, který je v popílku obsažen. Jeho přítomnost je udávána v rozmezí 2–12 %. K zachytávání Hg na povrchu uhlíkového nedopalu dochází na tzv. aktivních místech, kde se nachází kyslíkové funkční skupiny nebo halogeny [11].

Hg v oxidovaném stavu lze díky její rozpustnosti odstranit procesem mokrého odsiřování spalin, Hg^p lze zachytit zařízeními pro odstranění prachových částic (elektrostatickými odlučovací či tkaninovými filtry). Konkrétní metody budou podrobně popsány níže. Naopak odstranění Hg^0 je obtížné kvůli její těkavosti a nerozpustnosti. Je tedy žádoucí, aby se ve spalinách vyskytovala co nejméně. Proto byl sledován vliv látek obsažených ve spalinách, které oxidaci Hg ovlivňují. Experimenty prokázaly, že nejdůležitější roli při homogenní reakci hraje chlor (v podobě Cl_2 nebo HCl), který oxidaci nejvíce urychluje. Oxidaci pomocí Cl_2 podporuje např. O_2 , naopak látky zpomalující oxidaci jsou NO a CO_2 . Jde o tzv. inhibitory. Heterogenní oxidaci podporují NO_2 i některé oxidy kovů (Fe_2O_3 , Al_2O_3 atd.) přítomné v popílku. Látky, které oxidaci inhibují, jsou SO_2 nebo H_2O . U SO_2 bylo prokázáno, že již oxidovanou Hg znovu redukuje na Hg^0 [11].

Výše zmíněné reakce Hg jsou ovlivněny řadou faktorů, patří sem složky a teploty spalin, spalovací atmosféra, technologie spalovacího procesu, vlastnosti a množství popílku nebo druh uhlí. Obecně platí, že bituminózní uhlí (černé) má vyšší obsah chloru a zároveň popílek obsahuje větší množství uhlíkového nedopalu. To má za následek, že spaliny bituminózního uhlí obsahují větší množství oxidované Hg^{2+} na rozdíl od spalin subbituminózního uhlí či lignitu [11]. Poměr elementární, oxidované a partikulární Hg je tedy různý. V Tab. 2.2 jsou uvedeny procentuální zastoupení forem Hg ve spalinách stanovené americkou Národní energetickou technologickou laboratoří NETL (The National Energy Technology Laboratory).

Tab. 2.2 Zastoupení forem Hg ve spalinách [31].

	Hg^0 [%]	Hg^{2+} [%]	Hg^p [%]
bituminózní	20	35	45
subbituminózní	65	20	15
lignit	85	10	5

⁵ Jev adsorpce je popsán na s. 31.

Uhelná energetika s sebou nepřináší pouze emise do ovzduší. Je považována za odvětví průmyslu s největší spotřebou vody. Přestože většinu tvoří voda pro chlazení, značná část vody je používána pro čištění spalin a je tak kontaminována Hg, a proto vyžaduje další úpravy. Elektrárny využívající k odsiřování spalin mokrou vypírku dle odhadů [10] vypouští do povrchových vod Hg v rádech desítek kilogramů za rok. Riziko znečištění povrchových vod představují odkaliště, do nichž jsou ukládány zbytky po spalování jako jsou např. popílký zachycující Hg, které jsou náchylné k únikům (nedostatečné zabezpečení hrází, průsaky aj.) [32]. Velké množství vody je také spotřebováno při těžbě uhlí a jeho čištění, kterým jsou před spalováním odstraňovány nečistoty a je tím docíleno zvýšení jeho výhřevnosti [9].

2.1.2 Ropa a zemní plyn

Hg jako stopový prvek obsažený v uhlovodících může být emitována do ovzduší, vody i půdy v průběhu jejich těžby i zpracování. V zemním plynu se Hg vyskytuje ve velmi malých koncentracích, které se značně liší v závislosti na geologických podmínkách (koncentrace mohou dosahovat hodnot menších než $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ale i větších než $1\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [33]. V zemním plynu se Hg vyskytuje výhradně jako Hg^0 , v ropě se mimo rozpuštěné Hg^0 vyskytuje taky v organické i anorganické podobě i ve formě Hg^{P} navázané na nanočástice HgS. Nízké koncentrace, tekavost Hg a rozdílné vlastnosti jejich sloučenin v průběhu zpracování (převážně ropy) však stanovení koncentrací komplikují [33].

Množství přítomné Hg sice v zemním plynu a ropě nepředstavuje při jeho spalování z hlediska emisí do ovzduší takové riziko jako při spalování uhlí, přesto z něj Hg musí být odstraňována. Při zpracování ropy a dopravě plynu plynovody se Hg dostává do kontaktu s kovy, z nichž jsou zařízení zhotovena, a tvoří s těmito kovy amalgámy. Zařízení jsou tímto poškozována a může docházet k haváriím. Obzvláště náchylné jsou hliníkové kryogenní výměníky tepla, které jsou součástí zařízení pro výrobu LNG (zkapalněný zemní plyn), které následkem kontaktu s Hg korodují [33]. Hg se odstraňuje na hodnotu nižší než $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$, která je současně nejnižší možnou detekovatelnou hodnotou [34].

2.2 Spalování odpadů

S rychlým růstem počtu obyvatel, rostoucí urbanizací, industrializací, ekonomikou a měnící se spotřebou dochází k nárůstu vyprodukovaného odpadu společností [35]. Ačkoliv snaha produkovat méně odpadu a recyklovat ho vede ke snížení celkového množství odpadu, u značného množství odpadu musí být řešena jeho likvidace – skládkováním nebo spalováním. Od dříve převažujícího skládkování se z důvodů kontaminace vod, půdy a jejího zabírání upouští. Skládkováním odpadu dochází k uvolňování metanu, který přispívá ke skleníkovému efektu. Vzhledem k uvedeným negativním jevům je skládkování neudržitelné. Spalováním odpadu (převážně komunálního) je využito jeho energetického potenciálu (tzv. WTE – waste to energy [36]) a odpad lze považovat za obnovitelný zdroj energie, který může nahradit fosilní paliva při výrobě tepelné i elektrické energie [37]. Cílem spalování odpadu je kromě zmíněného snížení jeho objemu i snížení jeho nebezpečnosti – buď zneškodněním nebo zachycením (koncentrováním) škodlivých látek [38].

Spalovny odpadů se řadí ke zdrojům emisí Hg. Zpráva OSN [10] uvádí, že nakládání s odpadem tvoří asi 8 % z celkových antropogenních emisí Hg, řízenému spalování odpadů (ve spalovnách) přitom náleží necelé procento. Velká část emisí Hg tak pochází z neřízeného spalování a skládkování⁶.

⁶ Nutno však podotknout, že odhad nezahrnuje emise ze spalování průmyslových odpadů nebo spalování odpadů v cementárenských pecích [10].

Obsah Hg v odpadech se různí v závislosti na typu odpadu, a proto je těžké chování Hg a její uvolňování při spalování zobecnit, je tedy třeba očekávat jiné chování Hg při spalování u odpadu komunálního, nebezpečného či zdravotnického [39]. Pro výrobu energie z odpadů je klíčový komunální odpad. V porovnání s uhlím je koncentrace Hg v odpadech o jeden až tři řády vyšší [30]. Koncentrace Hg však v komunálních odpadech kolísá v závislosti na lokalitě, roční době či životní úrovni společnosti, která odpad produkuje. Zdrojem Hg v komunálních odpadech mohou být baterie, měřicí přístroje, výrobky světelné techniky, elektrotechniky aj. Ke snížení Hg v odpadech a snížení emisí přispívá třídění a také snížení obsahu Hg ve výrobcích či jeho úplný zákaz [36]. Složení spalin a distribuce Hg mezi produkty spalování se odvíjí od složení odpadu a také od způsobu spalování. Na zastoupení forem Hg ve spalinách má největší vliv chlor, kterého je v komunálním odpadu více než v uhlí. To má za následek, že se Hg ve spalinách vyskytuje převážně ve formě Hg^{2+} , Hg^0 je zde podstatně méně, a proto je zde účinnější adsorpce na popílek [36]. Při spalování odpadů s větším obsahem Hg je tak nutné zajistit, aby byl dodržen správný poměr Hg a chloru [38].

2.2.1 Spalování čistírenských kalů

Kal je obecné označení směsi dvou a více odpadních látek, z nichž minimálně jedna je ve skupenství kapalném. Čistírenský kal je produkt čističek odpadních vod [40]. Čistírenské kaly bývají skládkovány, skládkování je však považováno rovněž za neudržitelné, a proto je z ekologického pohledu vhodnější kaly recyklovat. Recyklované kaly nalézají využití v zemědělství jako hnojiva nebo jsou používány k rekultivaci. Z důvodu možné kontaminace půd a povrchových vod se (stejně jako v případě odpadu) spalování kalů jeví jako vhodný způsob likvidace. Před spalováním však kaly vyžadují odvodnění a vysušení. K energetickému využití je voleno spalování kalů samostatně nebo spolu s energeticky bohatším palivem – v elektrárně či cemenárně. Dále je také využíváno zplyňování či pyrolýza. Protože kaly obsahují řadu toxických látek, problém představují toxické emise, proto musí být kladen důraz na jejich důkladné čištění [40], [41].

Komunální odpadní voda obsahuje většinu kapalných odpadů produkovaných lidskou společností, zákonitě se v ní tedy vyskytuje i Hg. Zdrojem Hg v odpadních vodách jsou dešťové srážky, odpadní vody z průmyslu, velkými zdroji jsou také zubní ordinace a nemocnice. Do odpadních vod se Hg dostává také v důsledku konzumace Hg kontaminovaných potravin, léků nebo v důsledku uvolnění Hg ze zubních výplní [42]. Celosvětové množství Hg vypouštěné čističkami odpadních vod do vodních systémů odhadli ve své studii [43] Kocman a kol. na 16–81 tun/rok. Čističky odpadních vod jsou však účinné v odstranění Hg různými procesy čištění, obsah Hg v čistírenských kálech kolísá okolo 1 $\mu\text{g/g}$ [42].

2.3 Spalování biomasy

Pojem biomasa označuje hmotu z organického materiálu. „Při využívání biomasy rozlišujeme mezi využitím odpadu a zbytků ze zemědělství a lesního hospodářství a cílevědomém pěstování tzv. energetických plodin“ [44]. Biomasu lze využít k výrobě biopaliv jako bioplynu nebo kapalných paliv, avšak nejběžnějším využitím biomasy je výroba energie jejím spalováním. Spalování biomasy je považováno za uhlíkově neutrální, protože množství oxidu uhličitého vzniklé spalováním je stejné jako množství, které rostlina při svém růstu spotřebává [45]. Snaha ustoupit od fosilních paliv a snížit emise skleníkových plynů vede k tomu, že spalování biomasy významně přispívá k celosvětové produkci obnovitelné energie. Biomasa je využitelná pro výrobu tepla i elektřiny a nejvyšší celkové účinnosti je dosaženo při kombinované výrobě energie [45]. Spaluje se samostatně nebo spoluspaluje například s uhlím, čímž je snížena celková produkce CO_2 a současně SO_x a NO_x [46].

Problematikou emisí při spalování biomasy, mj. emisemi těžkých kovů, se zabývaly některé studie. Podle studie Vysoké školy báňské [28] mohou být těžké kovy přijímány rostlinami jak

z půdy, tak z atmosféry. Pro Hg však převyšuje příjem z atmosféry nad příjmem z půdy. Provedení vegetačních pokusů vedlo ke stanovení ukazatelů i pro přenos těžkých kovů z půdy. Jedním z nich je transferfaktor, který vyjadřuje poměr koncentrace těžkého kovu v rostlině a v půdě. Nejvyšší hodnota transferfaktoru byla zjištěna pro energetickou rostlinu čirok, tzn. že čirok měl nejvyšší schopnost akumulovat Hg z půdy. Pro energetické dřeviny byly obecně transferfaktory nižší. Bylo zjištěno, že z dřevin nejvíce Hg akumuluje křídlatka. Množství popelovin je pro případ biomasy menší než pro uhlí. Současně pro biomasu platí řádově menší podíl těžkých kovů v palivu, které se popelem a popílkiem odvádí.

V další studii [47] byl zkoumán obsah těžkých kovů v popelu pro různé druhy dřevin. Autoři studie došli k závěru, že obsah těžkých kovů závisí na druhu rostliny, části spalované rostliny (kůra, dřevo, listy), druhu odpadu (dřevo, buničina nebo zbytky papíru), spoluspalování s jiným palivem, typu půdy a podnebí a podmínkách spalování a skladování. Z těchto důvodů jsou vlastnosti popela proměnlivé a nelze proto provést jejich zobecnění. Emise těžkých kovů ze spalované biomasy byly obvykle velmi nízké a blízko detekovatelnému limitu nebo pod detekovatelným limitem.

Emise Hg ze spalování biomasy v domácnostech (38,3 tun ročně) podle zprávy OSN [10] převyšují emise Hg ze spalování v elektrárnách (6,86 tun ročně). Tuto skutečnost lze přičíst tomu, že spalování biomasy (převážně dřeva) je běžný způsob pro vytápění domácností, současně však domácnosti, na rozdíl od elektráren, nepodléhají legislativním požadavkům pro velké zdroje, u kterých je vyžadována instalace zařízení pro snížení emisí.

3 Legislativa

Vzhledem k výše uvedeným dopadům emisí Hg na lidské zdraví a životní prostředí došla společnost k závěru o nutnosti tyto emise regulovat. Jelikož se Hg díky svým vlastnostem transportuje atmosférou daleko od zdroje, ukládá se do všech složek životního prostředí, z nichž může být znovu uvolněna, je důležité ji regulovat na globální úrovni, a ne pouze prostřednictvím vnitrostátních právních úprav.

Na mezinárodní úrovni se problematikou snižování emisí Hg a úniků zabývá několik dokumentů. V oblasti ochrany ovzduší je významná zejména Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, dále jen CLRTAP) [48] sjednaná v rámci Evropské hospodářské komise Organizace spojených národů v roce 1979 v Ženevě, která vstoupila v platnost v roce 1983 [49]. CLRTAP má rámcový charakter [50] – nedefinuje práva a povinnosti, ale definuje hlavní problémy znečišťování ovzduší a formuluje základní principy a prostředky k dosažení stanovených cílů. Konkrétní opatření k omezení emisí znečišťujících látek ukládají až postupně přijímané protokoly [49]. Jedním z nich je Protokol o těžkých kovech [51] zaměřující se (vedle olova a kadmia) na Hg, který cílí především na snížení emisí pocházejících např. ze spalování fosilních paliv, z průmyslových zdrojů (metalurgie, výroba cementu aj.), spalování odpadů aj. Protokol stanovuje limity pro emise těchto látek ze stacionárních zdrojů⁷ ve vztahu k vymezeným kategoriím zdrojů a ukládá uplatňovat tzv. nejlepší dostupné techniky⁸ (Best Available Techniques, dále jen BAT).

Dalším významným mezinárodním dokumentem je Minamatská úmluva o rtuti [52] uzavřená pod záštitou Programu Organizace spojených národů pro životní prostředí, která vstoupila v platnost v roce 2017. Minamatská úmluva obsahuje především pravidla pro mezinárodní spolupráci a opatření k omezení použití Hg a jejích sloučenin a usiluje o kontrolu a snížení antropogenních emisí Hg do ovzduší, vody a půdy. Z oblastí, kterým se tato úmluva konkrétně věnuje, lze (s ohledem na zaměření práce) zdůraznit především články, jež zavádějí kontrolní opatření pro emise a úniky z hlavních zdrojů (mj. uhelných elektráren, průmyslových kotlů na uhlí a zařízení pro spalování odpadů) a opatření k zajištění environmentálně šetrného nakládání s odpady obsahujícími Hg. Smluvní strany této úmluvy jsou povinny přijmout opatření k regulaci emisí a dále například vyžadovat pro nové zdroje použití nejlepších dostupných technik a nejlepších environmentálních postupů pro regulaci [52].

Z legislativy Evropské unie se Hg věnuje Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2017/852 ze dne 17. května 2017 o rtuti a o zrušení nařízení (ES) č. 1102/2008 [53], které se soustředí převážně na stanovení podmínek, jak s Hg zacházet či zakazuje její vývoz nebo dovoz

⁷ Stacionárním zdrojem se podle CLRTAP rozumí: „jakákoli stabilně umístěná budova, stavba, zařízení, instalace nebo vybavení, které přímo nebo nepřímo emituje nebo může emitovat do atmosféry těžké kovy uvedené v příloze I“ [48].

⁸ „„Nejlepší dostupnou technikou“ (BAT) se rozumí nejúčinnější a nejpokročilejší stadium vývoje činnosti a jejich pracovních či provozních postupů, které označuje praktickou vhodnost jednotlivých technologií a jejich využití jako principiálního základu pro stanovení emisních limitů určených k prevenci emisí a v případech, kde preventivní vyloučení emisí není uskutečnitelné, obecně ke snížení emisí a jejich dopadů na životní prostředí jako celek:

- „technika“ zahrnuje jak používané technologie, tak způsob, jakým je dané zařízení navrženo, konstruováno či vybudováno, udržováno, provozováno a vyřazeno z provozu;

- „dostupné“ techniky jsou vyvinuté v určitém měřítku, které umožňuje jejich uplatnění v příslušném průmyslovém sektoru za ekonomicky a technicky schůdných podmínek, přičemž jsou brány v úvahu náklady a výhody, bez ohledu na skutečnost, zda jsou, či nejsou dotyčné technologie využívány či vyráběny na území dotyčné smluvní strany, pokud jsou tyto techniky přiměřeně dostupné jejich provozovatelům;

- „nejlepší“ znamená nejúčinnější při dosahování vysoké obecné úrovně ochrany životního prostředí jako celku“ [51].

a používání v některých odvětvích. Energetického průmyslu se dotýká spíše okrajově. Konkrétně stanovuje, že Hg (příp. její sloučeniny) z čištění zemního plynu se považuje za odpad a její „odstranění nesmí vést k žádné formě zpětného získání rtuti [53]“.

Významný dopad do oblasti energetiky má naopak Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrování prevencí a omezování znečištění) [54]. Přímo ve směrnici je pro zařízení na spalování odpadu a zařízení na spoluspalování odpadu stanoveno dodržet průměrné mezní hodnoty emisí Hg do ovzduší nepřekračující $0,05 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ [54]. Tato směrnice odkazuje na Referenční dokumenty o nejlepších dostupných technikách (BAT) (dále také BREF) pro několik odvětví průmyslu (i zemědělství). Oblasti energetiky v souvislosti s emisemi Hg se dotýkají BREF pro velká spalovací zařízení, BREF pro spalování odpadu a BREF pro rafinaci minerálních olejů a plynů. Tyto dokumenty popisují jednotlivé techniky z hlediska technického i ekonomického. Co se týče problematiky emisí, navrhuje BAT pro jejich snižování. Jejich součástí jsou závěry o BAT, které jsou vydávány jako Prováděcí rozhodnutí Komise (EU), jakožto nejvyššího výkonného orgánu EU, a na rozdíl od BREF jsou závazné [55].

Vzhledem k aktuálnosti lze zdůraznit závěry o BAT pro velká spalovací zařízení vydané 31. července 2017 [56]. Příslušné orgány členských států EU podle směrnice musí do 4 let od zveřejnění závěrů o BAT zajistit jejich dodržování a provozovatelé dotčených zařízení se tedy v nich stanoveným pravidlům musí přizpůsobit [54]. Závěry o BAT pro velká spalovací zařízení se týkají např. „*spalování paliv v zařízeních o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW nebo více*“ a „*odstranění nebo využití odpadu v zařízeních na spoluspalování odpadu*“ [56]. Palivy se zde rozumí jakýkoli pevný, kapalný a plynný spalitelný materiál (tedy např. uhlí, biomasa, zemní plyn, oleje, neřadí se zde však směsný komunální odpad). Závěry o BAT obsahují mj. emisní úrovně pro jednotlivé škodliviny včetně Hg, které nesmí být v souvislosti s BAT překročeny. „*Úrovně emisí do ovzduší odkazují na koncentrace, které jsou vyjádřeny jako hmotnost emitované látky na jednotku objemu spalin. Úrovně emisí do vody odkazují na koncentrace, které jsou vyjádřeny jako hmotnost emitované látky na jednotku objemu vody*“ [56]. Za BAT se považuje i monitorování emisí Hg dle dané normy, jehož minimální frekvence je stanovena v závislosti na typu paliva a celkovém jmenovitém tepelném příkonu spalovacího zařízení (např. pro uhlí se stanovuje monitorování pro zařízení s příkonem $\geq 300 \text{ MW}_{\text{th}}$ kontinuálně, pro biomasu jednou ročně), dále stanovuje frekvenci monitorování emisí Hg do vody z čištění spalin a příslušnou emisní úroveň. Jako BAT pro snížení emisí Hg do ovzduší pro konkrétní typ paliva stanovuje použití jedné z technik, z nichž některé budou popsány v následující kapitole. Následující Tab. 3.1 byla převzata ze Závěrů o BAT pro velká spalovací zařízení vydanými Prováděcím rozhodnutím Komise (EU) 2017/1442 ze dne 31. července 2017, kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení [56] a uvádí hodnoty úrovní emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL).

Tab. 3.1 Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí Hg ze spalování černého a hnědého uhlí do ovzduší [56].

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

Ročním průměrem se rozumí „průměr za období jednoho roku platných hodinových průměrů získaných kontinuálním měřením“ [56]. Pro spalování tuhé biomasy a/nebo rašeliny je hodnota BAT-AEL < 1–5 µg/Nm³ [56].

Požadavky výše uvedených dokumentů se významně promítly do české právní úpravy, jelikož je Česká republika smluvní stranou CRLTAP i Minamatské úmluvy a také členským státem EU. Jsou obsaženy především v zákoně č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci a o omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů [57], v zákoně č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší [58], v zákoně č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů [59], v zákoně č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivů na životní prostředí a o změně některých souvisejících zákonů [60] a vyhlášce č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší [61].

Z uvedených právních předpisů je klíčový zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a o omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů [57]. Tento zákon zpracovává uvedenou směrnici Evropské unie, odkazuje na zveřejněné závěry o BAT a definuje další náležitosti v jejich uplatňování. Podle tohoto zákona jsou vydávána tzv. integrovaná povolení, kterými se stanoví podmínky k provozu mimo jiné pro velká spalovací zařízení, které musí být v souladu se závěry BAT. Ve vztahu k zařízením, která jsou již v provozu, zákon v souladu se směrnicí vyžaduje, aby byly závazné podmínky integrovaného povolení přezkoumány a rovněž aby byl zajištěn jejich soulad se závěry o BAT.

4 Snižování emisí

Při spalování tuhých paliv existuje několik technologií, které mají potenciál Hg odstranit. Tyto technologie jsou autory kategorizovány různými způsoby a vzájemně se překrývají. Lze rozlišit primární a sekundární technologie. Primární technologie se uplatňují před spalovacím procesem, naopak sekundárních technologií bývá využito po spalovacím procesu. V případě uhlí primární technologie zahrnují např. jeho čištění či míchání. Sekundární technologie využívají zařízení pro čištění spalin, souhrnně označovaných jako zařízení pro ochranu ovzduší nebo také zařízení pro čištění spalin (Air Pollution Control Devices, dále také APCD), které jsou účinné i pro odstranění Hg. Jsou to například odlučovače prachových částic nebo odsiřovací jednotky. Mezi metody, které zvyšují účinnost APCD v odstraňování Hg, je řazeno například již zmíněné míchání paliva nebo aplikace halogenů. Řadí se zde také spalovací proces samotný, který výsledné emise také ovlivňuje. Mimo APCD se za sekundární technologie považuje používání látek speciálně vyvinutých pro snížení emisí Hg, tzv. sorbentů. Vstřikování sorbentů představuje tzv. aktivní metodu, kterou je dosaženo zachycení Hg na jejich povrchu [62], [63]. Tyto technologie jsou současně BAT [64].

4.1 Záměna paliva, míchání paliva, vstřikování halogenů

Nejjednodušším způsobem, kterým lze dosáhnout snížení emisí Hg ze spalování uhlí, je spalování méně uhlí či spalování uhlí s nižším obsahem Hg. Toho lze dosáhnout mícháním paliva nebo záměnou paliva (Coal blending/switching, dále jen CBS). Záměna může být za uhlí s nižším obsahem Hg, či za zemní plyn, olej nebo biomasu. Další možností je spoluspalování uhlí s jinými tuhými palivy jako je biomasa, ropný koks nebo paliva vyrobená z pneumatik [65].

Jak již bylo zmíněno výše, Hg^{2+} je v porovnání s Hg^0 snadněji zachycována APCD. Míchání méně kvalitního (subbituminózního uhlí, popř. lignitu) s bituminózním uhlím (s vyšším podílem Hg^{2+} jako důsledek vyššího obsahu chloru, viz Tab. 2.2) zachycení APCD zvyšuje. Dalším způsobem, kterým lze účinnost v zachycení APCD zvýšit, je vstřikování halogenů (Halogen Injection, dále jen HI), které podporují oxidaci Hg. Účinný je bromid vápenatý $CaBr_2$, který se vstřikuje přímo na uhlí před spalováním či do kotle [63].

4.2 Čištění uhlí

Způsob přípravy uhlí před spalováním zahrnuje proces čištění, kterým je dosaženo snížení obsahu síry a popela [66]. Zařízení určená k čištění pracují na principu rozdílných hustot organických složek a složek, které mají být odstraněny. „Uhlí má menší hustotu než pyritická síra, horniny, jíl nebo další nečistoty, z nichž vzniká popel, které se do něho přimísily nebo se v něm usadily. Mechanická zařízení, která využívají ostříky vodou nebo proudy vzduchu, je mohou fyzicky rozdělit do vrstev a nečistoty se odstraní“ [67]. Na pyritickou síru se Hg v uhlí váže v největší míře, proto touto metodou lze obsah Hg ještě v surovém uhlí snížit, obsah Hg vázané na organické složky však ne.

Jiné čistící metody využívají povrchových vlastností. Protože však pyrit a organická složka mají velmi podobné povrchové vlastnosti, pyriticky vázané stopové prvky v uhlí včetně Hg nejsou těmito metodami dostatečně odstraněny.

Množství Hg odstraněné ze surového uhlí se velmi liší, závisí zejména na typu uhlí a jeho obsahu síry a na použité metodě čištění [27].

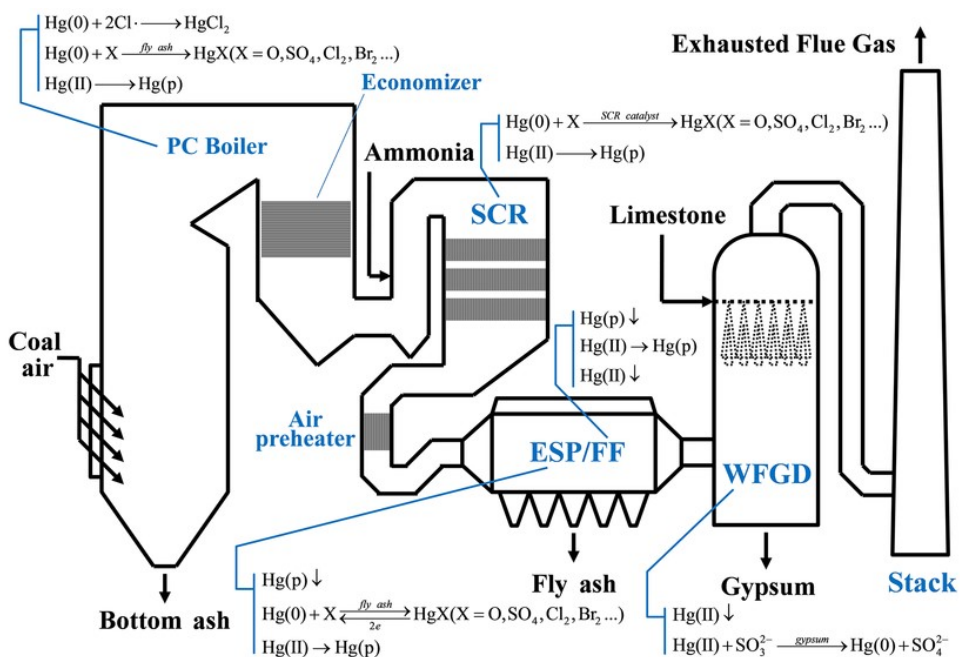
4.3 Zařízení pro ochranu ovzduší

Zařízení pro ochranu ovzduší (dále jen APCD) slouží k redukci oxidů dusíku NO_x , odsiřování spalin a zachycování pevných částic (popílku, sazí). APCD představují v odstranění Hg co-benefit – tedy zachycení Hg není cílené, ale je doprovodným přínosem těchto zařízení, která jsou primárně určena pro odstranění jiných škodlivých látek. Hg totiž v těchto zařízeních znovu

podléhá několika reakcím a transformuje se do takové podoby, v níž může být postupně odstraněna. Mezi APCD s potenciálem snížit emise Hg se řadí:

- technologie selektivní katalytické redukce (Selective Catalytic Reduction, dále také SCR),
- elektrostatický odlučovač (Electrostatic Precipitator, dále také ESP),
- tkaninový filtr (Fabric Filter, dále také FF),
- metoda mokrého odsíření spalin (Wet Flue Gas Desulfurization, dále také WFGD) [68].

Jejich uspořádání v uhelné elektrárně doplněné o reakce, kterým Hg podléhá, je zobrazeno na obrázku Obr. 4.1.



Obr. 4.1 Transformace Hg v APCD v uhelné elektrárně [69].

Účinnost odstranění Hg se odvíjí od toho, v jakém množství jsou elementární, oxidovaná a partikulární Hg ve spalinách zastoupeny [69]. APCD bývají instalovaná v různých konfiguracích podle potřeb konkrétního zařízení, ať už se jedná o elektrárnu spalující uhlí, biomasu či spalovnu odpadu, čímž se jejich efektivita zvyšuje. Obvyklé kombinace pro případ spalování uhlí jsou ESP, ESP + WFGD, FF a FF + WFGD. Účinnosti v odstranění Hg APCD v kombinaci s dříve zmíněným čištěním uhlí (konkrétně pro případ uhelné elektrárny), HI či CBS jsou zobrazeny v Tab. 4.1 [70].

Tab. 4.1 Účinnosti metod v odstranění Hg [70].

Kombinace APCD	Účinnost odstranění Hg [%]	
Primární technologie		
Čištění uhlí	30	[10]
Co-benefit		
ESP	28	[71]
FF	67	[71]
ESP + WFGD	64	[71]
FF + WFGD	86	[71]
SCR + ESP + WFGD	69	[71]
SCR + FF + WFGD	90	[71]
Zvýšení účinnosti co-benefitu		
CBS + ESP + WFGD	68	[70]
CBS + SCR + ESP + WFGD	74	[70]
HI + SCR + ESP + WFGD	95	[71]
Aktivní metoda		
SCR + ACI + FF + WFGD	97	[71]
SCR + ESP + ACI-FF + WFGD	99	[71]

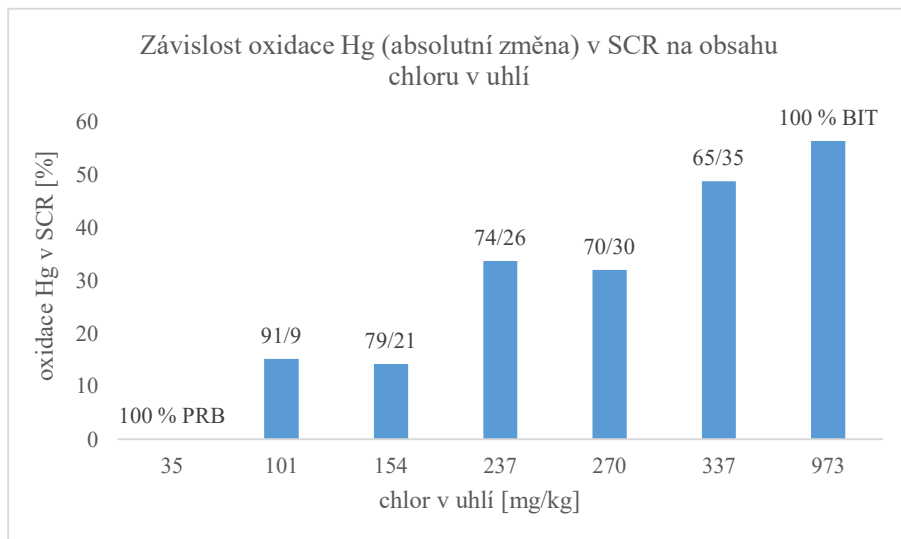
4.3.1 Selektivní katalytická redukce

Systém selektivní katalytické redukce (dále jen SCR) je používán pro odstraňování oxidů dusíku⁹. Provozní teplota v katalyzátoru se pohybuje okolo 300–400 °C. Pro získání maximálních měrných povrchových ploch katalyzátorů se používají porézní materiály – nejčastěji keramika. Na ně jsou nanášeny oxidy kovů jako V₂O₅, WO₃ a TiO₂ [72], [69]. Na povrchu katalyzátorů dochází k oxidaci Hg. Současně se oxidovaná Hg váže na prachové částice jako Hg^p [11].

Experimenty prokázaly, že s rostoucím poměrem NH₃/NO ve spalinách v SCR klesá účinnost oxidace Hg [73]. Dále se také ukázalo, že vliv na oxidaci mají také různé struktury katalyzátorů, například struktura medových pláství podporuje oxidaci více než deskový typ katalyzátoru [74].

Výše byly zmíněny způsoby, jimiž lze účinnosti v zachycení Hg pomocí APCD zvyšovat. Vliv míchání uhlí na oxidaci Hg v SCR byl předmětem pilotní studie americké organizace EPA (Environmental Protection Agency) [75]. Mícháno bylo subbituminózní uhlí z pánve Powder River (Powder River Basin, dále jen PRB) s nízkým obsahem chloru s východním bituminózním uhlím (Eastern bituminous coal, dále jen BIT), poměr množství PRB a BIT se měnil a byl porovnán se 100 % PRB a 100 % BIT. Pro vzniklé vzorky byla provedena analýza zahrnující stanovení obsahu chloru. Na základě získaných hodnot účinností oxidace pro jednotlivé vzorky na vstupu a výstupu SCR byl sestaven graf, který je zobrazený na Obr. 4.2. Zobrazuje závislost obsahu chloru na účinnosti oxidace v SCR a je z něj patrné, že s rostoucím množstvím chloru rostla účinnost oxidace.

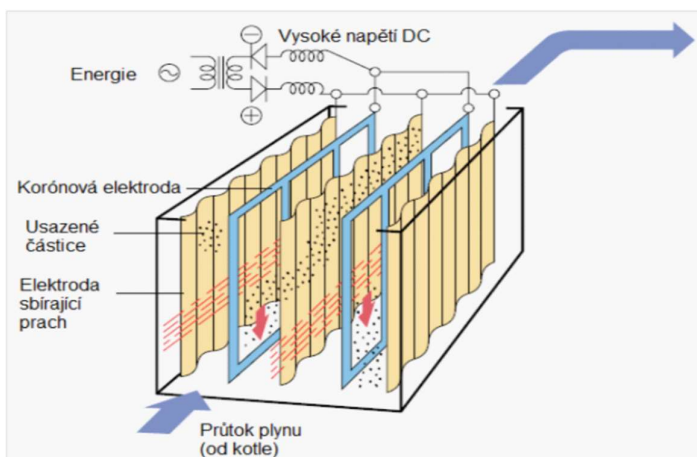
⁹ Oxidy dusíku „vznikají oxidací dusíku chemicky vázaného v palivu a molekulárního dusíku obsaženého ve vzduchu. Do spalin je vstříkovan čpavek NH₃. Ty jsou následně zavedeny do katalyzátorového reaktoru, ve kterém se oxidy dusíku, obsažené ve spalinách, opět změni na dusík a vodní páru [78]“.



Obr. 4.2 Závislost oxidace Hg (absolutní změna) v SCR na obsahu chloru v uhlí [75].

4.3.2 Elektrostatický odlučovač

Popílek unášený spaliny je zachycován elektrostatickým odlučovačem (Electrostatic precipitator, dále jen ESP), označovaným také jako elektrofiltr. V ESP procházejí spaliny komorou se dvěma elektrodami. Na první je připojeno vysoké napětí (až 100 kV). „Tato elektroda ionizuje molekuly spalin. Vytvořené ionty se zachycují na částech prachu a následkem toho získají tyto částice elektrický náboj. Elektrostatické síly odpuzují nabitě částičky prachu z první elektrody a přitahují je k druhé, na které jsou zachyceny“ [76]. Princip popisuje Obr. 4.3. ESP bývají kompletované do více sekcí podle výkonu [77]. Skříně ESP bývají nejčastěji orientované horizontálně na směr toku spalin, deskové elektrody jsou uloženy svisle. Oklepáváním se usazený prach odstraňuje [78], s ním i Hg^0 . Stejně jako v kotli i v katalyzátoru probíhají v ESP katalytická oxidace Hg^0 a zachycování Hg^{2+} na popílek [11].



Obr. 4.3 Elektrostatický odlučovač [77].

4.3.3 Tkaninový filtr

Ještě vyšší účinnosti zachytávání prachových částic lze dosáhnout tkaninovým filtrem (Fabric Filter, dále jen FF), který se umísťuje za ESP. FF jsou schopné zachytit menší částice a jsou neúčinnějšími odlučovači prachu. „Jednotka tkaninových filtrů obsahuje jeden nebo více izolovaných oddílů, které obsahují řady tkaninových hadic (rukávů)“. Částice přes tkaninu neprojdou a zachytávají se na jejím povrchu [72]. Vytváří se vrstva prachového koláče, na jejímž povrchu se spaliny dostávají do kontaktu s částicemi a díky tomu je dosaženo vyšší adsorpce Hg^{2+} [72], [69].

4.3.4 Mokré odsíření

Metoda mokrého odsíření (Wet Flue Gas Desulfurization, dále jen WFGD) slouží primárně pro snížení emisí SO_2 . Děje se tak v absorbéru, kde se SO_2 váže na kapalnou aktivní látku – vápencovou suspenzi (směs vody a jemně mletého vápence). Děj je založen na principu absorpce, tedy přestupu hmoty mezi plynnou a kapalnou fází. Procházející spaliny reagují s rozstříkovanou směsí, jejíž kapičky absorbují SO_2 . Produktem odsíření je energosádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ [78]. Na Obr. 4.4 níže je zobrazen tento absorbér pro odsíření spalin, které do něj vstupují otvorem v levé části a opouštějí ho otvorem v horní části. Suspenzi rozstříkují tzv. sprchové roviny umístěné na obrázku ve střední části.

Hg^{2+} je ve vodě rozpustná a odchází do suspenze. Naopak nerozpustná Hg^0 prochází přes WFGD se zbylými spalinami do ovzduší. U oxidované Hg ale dochází k redukci pomocí SO_2 , čímž je účinnost WFGD v odstranění Hg snižována. K potlačení tohoto jevu byla při laboratorních podmínkách do odsířovacího roztoku zavedena oxidační činidla pro úpravu pH, koncentrace siřičitanových iontů SO_3^{2-} nebo pro vytvoření sraženin Hg [11], [79].



Obr. 4.4 Absorbér pro mokré odsíření spalin [90].

4.4 Sorbenty

Sorbenty jsou tuhé látky, na jejichž povrchu dochází k zachycení plynných nežádoucích látek, mezi něž se řadí také Hg. Tento děj se označuje jako adsorpce. K adsorpci dochází prostřednictvím fyzikálních (Van der Waalsových) nebo chemických sil – tzv. chemisorpce, která je založená na sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem sorbentu [65]. U většiny sorbentů se jedná o kombinovaný mechanismus. „Fyzikální adsorpce je nízkoteplotní reakce, k chemické sorpci dochází v širším rozsahu teplot, protože aktivační energie je větší než v případě fyzikální sorpce. Zejména při teplotách nad 150 °C je chemická sorpce dominantním procesem“ [30]. Za účelem zachycení Hg se mimo adsorpce uplatňuje i proces amalgamace, k němuž dochází v případě použití sorbentu na bázi vzácných kovů [80].

Sorbenty představují účinný prostředek pro odstranění Hg^{2+} , avšak také ve vodě nerozpustné Hg^0 , jejíž odstraňování ze spalin výše zmíněnými metodami a zařízeními (zvláště WFGD) je problematické. Účinnost v zachycení Hg prokázaly sorbenty na bázi aktivního uhlíku, ulétavého popílku, vzácných kovů nebo zeolitové sorbenty, z nichž právě aktivní uhlík je jedním z nerozšířenějších a byl předmětem mnohých výzkumů jak na úrovni laboratorní, tak v běžných provozech [11].

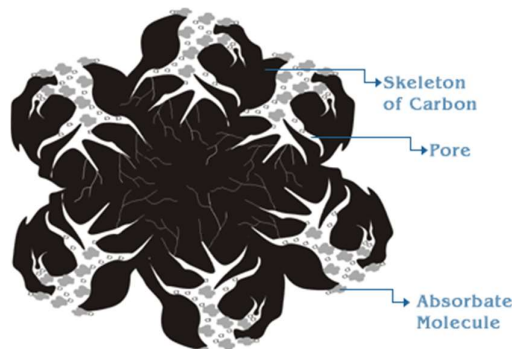
Sorbenty byly původně vyvinuty pro spalovny komunálních odpadů. Dosažené výsledky měření a výzkumů není možno přímo aplikovat pro případ spalování uhlí z následujících důvodů:

- Obsah chloru ve spalinách, jehož účinek byl popsán ve druhé kapitole, je vyšší v případě spalování odpadů než při spalování uhlí. Proto některé sorbenty nemusí být tak účinné při spalování odpadů jako při spalování uhlí.
- Koncentrace Hg ve spalinách ze spalování odpadů je řádově vyšší než ve spalinách ze spalování uhlí. V důsledku toho bude množství zachycené Hg na jednotku hmotnosti vstříkovaného uhlíku vyšší v případě spalování odpadů než uhlí.
- Obecně jsou spalovny odpadů mnohem menšími zařízeními ve srovnání s uhelnými elektrárnami, s čímž souvisí velikost potrubí, jimž jsou spaliny odváděny. Autor zde uvádí souvislost účinnosti zachycení Hg s velikostí potrubí, přičemž doplňuje, že návrh systému vstříkovaní uhlíku je obecně v elektrárnách spalujících uhlí komplikovanější [81].

Použití sorbentů je podmíněno řadou vlivů a závislé na mnoha faktorech, pro každý typ zařízení a druh paliva se jejich účinnost liší. Sorbenty jsou vstříkovány do spalin před ESP nebo FF, jimiž je adsorpcí vzniklá Hg^p zachytávána. Celková účinnost zachycení je mj. podmíněna účinností těchto zařízení a jejich konfigurací [36].

4.4.1 Sorbenty na bázi aktivního uhlíku

Použití aktivního uhlíku k čištění kapalin i plynů má dlouhou historii. Aktivní uhlík (Active Carbon, dále jen AC) je forma uhlíku získaná různými termochemickými procesy, jimiž je dosaženo jeho pórovité struktury (viz Obr. 4.5).



Obr. 4.5 Struktura AC [92].

Díky ní je docíleno velkého měrného povrchu, na němž může dojít k adsorpci. Materiály, z nichž se AC vyrábí, a v technické praxi prokazují dostatečnou účinnost, jsou nejčastěji uhlí, rašelina, dřevo, pecky z ovoce, ořechové slupky či syntetické organické polymery [82]. Prvním krokem procesu výroby AC je karbonizace¹⁰, po níž následuje aktivace – fyzikální, chemická, či kombinovaná. Fyzikální aktivace se provádí pomocí páry či CO₂ za vysokých teplot. Chemickou aktivací, která se provádí tzv. impregnací, je dosaženo modifikace povrchu, která zvyšuje sorpční kapacitu [83]. Na sorbenty se aplikují různé látky jako kyseliny, soli kovů, nebo zásady, ke kterým pak solut (rozpuštěná látka ve spalinách, která má být odstraněna) vykazuje afinitu (tedy je ochotný tvořit chemickou vazbu) [80]. Chemická aktivace se provádí při různých teplotách, které pak ovlivňují účinnost samotného zachycení dané látky. V případě Hg se nanáší např. síra, halogeny (Br, Cl, I), oxidy nebo chloridy kovů [11]. Fyzikální sorpce je v případě AC dominantní [30].

Použití AC pro snížení emisí Hg bylo testováno ve velkém rozsahu, a to v laboratořích i v provozu. Širší použití AC jako sorbentu je limitováno jeho vysokou cenou [11]. Z toho důvodu přicházejí v úvahu i jiné materiály pro výrobu AC, kterými jsou např. odpady ze zemědělství. Předmětem výzkumu je použití slámy [84], kukuřičných klasů [85], bambusu [86], mořských řas [87] aj. S některými z nich bylo v simulovaných spalinách dosaženo až 90% účinnosti odstranění Hg⁰. Výzkumy se rovněž zaměřovaly na volbu vhodného činidla pro impregnaci uhlíku. V případě výzkumu AC z kukuřičného klasu byl nejúčinnější ZnCl₂ – chlor působil podpůrně pro adsorpci Hg⁰, protože Hg⁰ mohla v průběhu adsorpčního procesu oxidovat za vzniku HgCl₂ a současně se zinek vyznačoval vysokou afinitou k Hg [85].

V praxi je při odstraňování Hg využito dvou technologií. První představuje vstřikování prášku AC do spalin, na který se Hg naváže a je odstraňována ESP nebo FF. Druhá technologie využívá granulovaný AC. Jím je plněn adsorbér s pevným ložem, kterým protéká proud spalin [88].

Účinnost adsorpce je podmíněna řadou faktorů – formou a koncentrací Hg ve spalinách, složením a teplotou spalin a fyzikálními a chemickými vlastnostmi uhlíku jako jsou velikost částic, struktura pórů a vlastnosti povrchu [83]. Protože je fyzikální adsorpce dominantní, účinnost adsorpce Hg klesá s rostoucí teplotou. Důležitým faktorem je poměr množství vnášeného

¹⁰ Karbonizace je tepelný rozklad výchozího materiálu za nepřístupu vzduchu při relativně vysokých teplotách [94].

uhlíku a množství Hg ve spalinách – je patrné, že s rostoucím hmotnostním poměrem C/Hg roste účinnost zachycení Hg. V případě složení spalin bylo prokázáno, že účinnost roste s rostoucím množstvím HCl, zatímco s rostoucím množstvím oxidů SO_x a NO_x klesá [30].

DISKUSE

Neustálá poptávka společnosti po energii, která úzce souvisí například s růstem ekonomiky či životním komfortem, je doprovázena i negativními jevy. Jak již bylo uvedeno výše, při spalování paliv za účelem výroby energie dochází ke znečišťování životního prostředí a vypouštění škodliviny mají negativní účinky i na lidské zdraví.

Proto je nutné snažit se těmto negativním jevům zabránit, resp. nalézt rovnováhu, díky níž bude zajištěn přístup společnosti k dostatečnému množství potřebné energie, a zároveň budou v co nejvyšší možné míře redukovány dopady na životní prostředí a lidské zdraví. Přestože snahy o omezení vypouštění škodlivých látek z průmyslové činnosti jsou již tradičním tématem, jisté oblasti nebo emise konkrétních látek byly dlouhou dobu opomíjeny. V některých případech bohužel zájem o opomíjené problémy přinesl až impulz v podobě ekologických katastrof, které doprovázely dokonce oběti na lidských životech, jako například při výše uvedené události v Minamatě. Až s odstupem času se do popředí zájmu začala dostávat i problematika právě emisí Hg, která tuto událost zapříčinila.

Vzhledem k výše uvedenému je tedy jasné, že za účelem omezení emisí Hg musí být přijata patřičná opatření. Použití současných technologií v energetickém průmyslu jako jsou běžně užívaná zařízení na ochranu ovzduší i speciálně pro Hg vyvinuté technologie, je příslibem omezení těchto emisí. Účinnost technologií je však ovlivněna specifickými podmínkami konkrétního zařízení, konkrétním palivem a jeho obsahem Hg. Na základě prezentovaných laboratorních studií lze tyto poznatky aplikovat při zavádění těchto technologií do energetických zařízení. Současně lze tyto poznatky využít při následném zdokonalování a taktéž při vývoji nových technologií.

Do budoucna tedy lze očekávat, že vývoj emisí bude ovlivněn právě vývojem nových technologií a jejich zaváděním, stejně tak jako legislativními kroky či ekonomickým rozvojem. Mimoto snaha nahradit fosilní paliva (převážně uhlí) obnovitelnými zdroji energie, které v energetickém mixu v současnosti již zaujímají nezanedbatelnou pozici, zmírní celkový environmentální dopad, včetně snížení emisí Hg. Co se týče využití biomasy, která je také obnovitelným zdrojem, lze z uvedených vědeckých studií využít výsledky týkající se výběru vhodného paliva (z hlediska obsahu Hg). Nutné je však zohlednit i jiné faktory zahrnující např. dostupnost paliva, výhřevnost daného paliva atd.

V problematice spalování odpadů lze za důležitý milník považovat Minamatskou úmluvu, po jejímž podepsání byly podniknuty kroky zahrnující mj. snížení obsahu Hg či jejího zákazu ve výrobcích, dovozu a vývozu apod. Lze tedy očekávat, že se klesající obsah Hg ve výrobcích promítne do obsahu Hg v odpadech a následně také do vývoje emisí.

Vzhledem ke klesajícím zásobám fosilních paliv, které tvoří značnou část energetického mixu, je důležité do budoucna zajistit plynulý přechod na jiné zdroje energie – obnovitelné zdroje, což je podle mého názoru úkolem pro legislativu. Také je třeba zajistit rovnováhu mezi komfortem společnosti, ekonomickou výhodností, zdravím lidí a čistým životním prostředím. Důležité je i nadále monitorovat emise, zpřesňovat globální odhady, a na základě toho pak podnikat kroky ke snižování emisí. Výše uvedené se totiž dle mého názoru poměrně daří uskutečňovat v oblasti Evropy, naopak pro méně vyspělé regiony je tato problematika velkou výzvou.

Pozornost by do budoucna měla být zaměřena na problematiku odpadu, který je také produktem energetických zařízení. Odpad vzniklý z procesů, kterými je Hg ze surových paliv odstraňována za cílem snížit emise do ovzduší, dále popílký, struska, popel, odpad z rafinace ropy a voda z různých energetických procesů jsou potenciálním zdrojem dalších emisí Hg a musí s nimi být nakládáno tak, aby bylo zamezeno dalšímu uvolnění do životního prostředí.

ZÁVĚR

Cílem práce bylo provést rešerši v oblasti emisí rtuti (Hg) v energetickém průmyslu. K vypracování byly převážně použity cizojazyčné zdroje, především anglicky psané recenzované články. Právě vzhledem k tomu se v práci vyskytují anglické zkratky pojmů, které jsou sice často užívané i v některých českých pramenech. K některým zkratkám, případně i použitým pojmům, však bylo problematické přiřadit jejich český ekvivalent.

Úvodní kapitola byla věnována převážně vlastnostem Hg, kterými se Hg značně liší od ostatních prvků. Hg může existovat ve třech formách, které mají různé vlastnosti, mezi které se řadí jejich toxicita. Emise Hg z různých zdrojů, ať už antropogenních nebo přírodních, v životním prostředí cyklují – atmosférou jsou unášeny na velké vzdálenosti, ukládají se do půdy, vody, znovu se uvolňují a jednotlivé formy Hg se mění. Nejtoxicičtější organická methylrtuť, která vzniká činností mikroorganismů v sedimentech, se akumuluje v tělech ryb a pro člověka konzumace těchto ryb představuje zdravotní riziko.

Spalování uhlí patří k jedněm z hlavních zdrojů emisí rtuti nejen do ovzduší. Nelze ovšem opomenout spalování dalších paliv, při nichž také dochází k vypouštění emisí rtuti. Jim byla věnována druhá kapitola, v níž bylo popsáno spalování uhlí, odpadu, čistírenských kalů, biomasy a uhlovodíků. Proces spalování uhlí, v němž se Hg přirozeně vyskytuje, byl popsán z hlediska chování Hg a reakcí, kterým podléhá, což následně umožnilo pochopení podstaty metod, které se pro snižování emisí používají. Hg díky své těkavosti odchází téměř všechna do spalin ve formě elementární Hg a následně se může transformovat do oxidované podoby, nebo může být zachycena na popílků. Z hlediska snižování emisí jsou tyto transformace klíčové, jelikož elementární Hg ve spalinách je problematické dostatečně zachytit. Dále se tato kapitola zabývala ropou a zemním plynem, z nichž se Hg odstraňuje kvůli možným rizikům při jejich zpracování a dopravě. Hg totiž tvoří amalgámy s materiály, z nichž jsou zařízení zhotovena, což může způsobovat poruchy těchto zařízení vedoucí k haváriím. Dále byl v této kapitole popsán rostoucí trend spalování odpadů (Waste-to-energy), charakterizováno bylo rovněž spalování biomasy a čistírenských kalů. V těchto oblastech byl podán převážně obecnější popis, a to z toho důvodu, že podrobnější informace týkající se jejich spalování a s ním spojenými emisemi, bylo problematické dohledat.

V následující kapitole byla popsána legislativa související s emisemi Hg. Představeny byly nejdůležitější mezinárodní smlouvy a legislativa Evropské unie. Rovněž byly uvedeny právní předpisy České republiky, do nichž se mezinárodní závazky i unijní legislativa promítají.

Představené metody snižování emisí Hg byly rozděleny podle stádia, ve kterém jsou uplatňovány, na primární a sekundární a byly doplněny o některé další kategorie. Bylo například uvedeno, že přestože čištěním uhlí lze dosáhnout odstranění Hg před spalováním, je následně třeba náležitě nakládat s odpadní vodou. Jako další primární metody byly představeny mimo jiné míchání paliva či výběr paliva s nižším obsahem Hg, nebo vstřikování halogenů způsobující transformaci těžko zachytitelné elementární rtuti na oxidovanou formu. Jako sekundární metody byly představeny zařízení pro ochranu ovzduší (APCD), které primárně slouží k odstranění jiných škodlivin ze spalin. V elektrostatické odlučovači může být odstraněna Hg vázaná na prachové částice, v systému katalytické redukce Hg oxiduje, tkaninovými filtry lze taktéž odstranit Hg vázanou na prachové částice a odsiřovací metodou lze Hg zachytit do vápencové suspenze. Nejúčinnější prostředky k zachycení Hg ze spalin představují pro tyto účely speciálně vyvinuté sorbenty. Sorbent aktivního uhlíku je nejrozšířenější a jeho použitím v kombinaci s APCD lze dosáhnout až 99 % účinnosti v zachycení Hg ze spalin.

Na závěr byla provedena diskuse. V ní byly shrnuty získané poznatky a nastíněn možný budoucí vývoj problematiky emisí rtuti.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Mercury Study Report to Congress* [online]. Volume I. United States Environmental Protection Agency, 1997 [cit. 2020-06-17]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/mercury/mercury-study-report-congress>
- [2] BECKERS, Felix a Jörg RINKLEBE. Cycling of mercury in the environment: Sources, fate, and human health implications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2017, **47**(9), 693-794 [cit. 2020-06-17]. DOI: 10.1080/10643389.2017.1326277. ISSN 1064-3389. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10643389.2017.1326277>
- [3] Mercury in Consumer Products. *United States Environmental Protection Agency* [online]. Washington, D.C.: United States Environmental Protection Agency, 2020 [cit. 2020-06-17]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/mercury/mercury-consumer-products>
- [4] HOUSEROVÁ, Pavlína, Karel JANÁK, Petr KUBÁŇ, Jana PAVLÍČKOVÁ a Vlastimil KUBÁŇ. Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech - vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chemické listy* [online]. 2006, **100**(10), 862-876 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1874>
- [5] KOZIN, Leonid Fomič a Steve HANSEN. *Mercury handbook: chemistry, applications and environmental impact*. Cambridge: RSC, 2013. ISBN 978-1-84973-409-7.
- [6] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2008. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [7] NAVRÁTIL, Tomáš a Jan ROHOVEC. *Rtut' v životním prostředí*. Vydání 1. Praha: Vydalo Středisko společných činností AV ČR, v.v.i., pro Kancelář Akademie věd ČR, 2016. ISBN 978-80-200-2573-9.
- [8] GONZALEZ-RAYMAT, Hansell, Guangliang LIU, Carolina LIRIANO, Yanbin LI, Yongguang YIN, Jianbo SHI, Guibin JIANG a Yong CAI. Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment. *Environmental Pollution* [online]. 2017, **229**, 69-86 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.04.101. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749116325519>
- [9] FARA, Milan. *Problematika emisí rtuti* [online]. Praha: EGÚ Praha Engineering, a.s., 2004 [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: <http://www.teso.cz/adm/data/files/others/kapitola-1-problematika-emisi-rtuti.pdf>
- [10] *Technical Background Report to the Global Mercury Assessment 2018* [online]. Oslo, Geneva: Arctic Monitoring and Assessment Programme/UN Environment Programme, 2019 [cit. 2020-06-14]. ISBN 978-82-7971-108-7. Dostupné z: <https://www.amap.no/documents/doc/technical-background-report-for-the-global-mercury-assessment-2018/1815>
- [11] ZHAO, Shilin, Deepak PUDASAINEE, Yufeng DUAN, Rajender GUPTA, Meng LIU a Jianhong LU. A review on mercury in coal combustion process: Content and occurrence forms in coal, transformation, sampling methods, emission and control technologies. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2019, **73**, 26-64 [cit. 2020-06-12]. DOI: 10.1016/j.pecs.2019.02.001. ISSN 03601285. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128518301308>
- [12] Chemical and biological pathways potentially controlling the fate of Hg. In: *Society of Environmental Toxicology and Chemistry* [online].

- <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/>. John Wiley & Sons, 2020 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://setac.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ieam.1822>
- [13] YANG, Xu, Martin JISKRA a Jeroen E. SONKE. Experimental rainwater divalent mercury speciation and photoreduction rates in the presence of halides and organic carbon. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **697**, 1-9 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.133821. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969719337623>
- [14] CIBULKA, Jiří. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Vydání 1. Praha: Academia, 1991. ISBN 80-200-0401-7.
- [15] SHI, Yusheng, Aimei ZHAO, Tsuneo MATSUNAGA, Yasushi YAMAGUCHI, Shuying ZANG, Zhengqiang LI, Tao YU a Xingfa GU. High-resolution inventory of mercury emissions from biomass burning in tropical continents during 2001–2017. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **653**, 638-648 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.420. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718343201>
- [16] Ten chemicals of major public health concern. *World Health Organization* [online]. World Health Organization, 2020 [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: https://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/chemicals_phc/en/
- [17] BUDNIK, Lygia Therese a Ludwine CASTELEYN. Mercury pollution in modern times and its socio-medical consequences. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **654**, 720-734 [cit. 2020-06-09]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.408. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969718343080>
- [18] BJØRKLUND, Geir, Maryam DADAR, Joachim MUTTER a Jan AASETH. The toxicology of mercury: Current research and emerging trends. *Environmental Research* [online]. 2017, **159**, 545-554 [cit. 2020-06-09]. DOI: 10.1016/j.envres.2017.08.051. ISSN 00139351. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013935117314366>
- [19] PARK, Jung-Duck a Wei ZHENG. Human Exposure and Health Effects of Inorganic and Elemental Mercury. *Journal of Preventive Medicine and Public Health* [online]. 2012, **45**(6), 344-352 [cit. 2020-06-09]. DOI: 10.3961/jpmph.2012.45.6.344. ISSN 1975-8375. Dostupné z: <http://jpmph.org/journal/view.php?doi=10.3961/jpmph.2012.45.6.344>
- [20] TUČEK, Milan. Současná zdravotní rizika expozice rtuti a jejím sloučeninám. *České pracovní lékařství* [online]. 2006, (1), 26-37 [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: http://www.tigis.cz/images/stories/CESKE_PRACOVNI_LEKARSTVI/2006/01/09_Tucek_web.pdf
- [21] The Minamata Convention and the phase down of dental amalgam. *World Health Organization* [online]. World Health Organization, 2020 [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: <https://www.who.int/bulletin/volumes/96/6/17-203141/en/>
- [22] PATOČKA, Jiří. *Nutriční toxikologie*. České Budějovice: Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zdravotně sociální fakulta, 2008. ISBN 978-80-7394-055-3.
- [23] KIZLINK, Juraj. *Odpady: sběr, zpracování, zužitkování, zneškodnění, legislativa*. 3., upr. a rozš. vyd., V Akademickém nakl. CERM 1. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014. ISBN 978-80-7204-884-7.
- [24] Coal 2019: Analysis and Forecasts to 2024. *International Energy Agency* [online]. International Energy Agency, 2020 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/coal-2019>

- [25] YUDOVICH, Ya. E. a M.P. KETRIS. Mercury in coal: a review. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2005, **62**(3), 107-134 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1016/j.coal.2004.11.002. ISSN 01665162. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516204001703>
- [26] VEJAHATI, Farshid, Zhenghe XU a Rajender GUPTA. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review. *Fuel* [online]. 2010, **89**(4), 904-911 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.06.013. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236109002890>
- [27] Process Optimization Guidance for Reducing Mercury Emissions from Coal Combustion in Power Plants. In: *United Nations Environment Programme* [online]. Geneva: United Nations Environment Programme, s. 19-20 [cit. 2020-06-13]. Dostupné z: <https://web.unep.org/globalmercurypartnership/process-optimization-guidance-pog-reducing-mercury-emissions-coal-combustion-power-plants>
- [28] OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONIČNÝ a Michal BRANC. "Ekologické aspekty záměny fosilních paliv za biomasu": studie v rámci projektu "Možnosti lokálního vytápění a výroby elektřiny z biomasy" [online]. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2007 [cit. 2020-06-15]. ISBN 978-80-248-1595-4. Dostupné z: <https://docplayer.cz/489683-Ekologicke-aspekty-zameny-fosilnich-paliv-za-biomasu.html>
- [29] RITZ, Michal, Lucie BARTOŇOVÁ a Zdeněk KLIKA. Emise těžkých kovů a polyaromatických uhlovodíků při spalování uhlí v průmyslových a malých topeništích. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Řada hornicko-geologická* [online]. 2003, **49**(1), 69-82 [cit. 2020-06-26]. ISSN <http://hdl.handle.net/10084/31924>. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/31924>
- [30] STACH, Martin, Zdeněk KLIKA a Lucie BARTOŇOVÁ. Distribuce a zachytávání rtuti při spalování pevných paliv. In: *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava: Řada hornicko-geologická* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2005, s. 27-42 [cit. 2020-06-14]. ISSN 0474-8476. Dostupné z: <http://gse.vsb.cz/2005/LI-2005-2-27-42.pdf>
- [31] YANG, Hongqun, Zhenghe XU, Maohong FAN, Alan E. BLAND a Roddie R. JUDKINS. Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, **146**(1-2), 1-11 [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.113. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407006097>
- [32] BERNHARDT, Courtney, Abel RUSS a Eric SCHAEFFER. *Toxic Wastewater from Coal Plants* [online]. Washington: The Environmental Integrity Project, 2016 [cit. 2020-06-15]. Dostupné z: https://www.eenews.net/assets/2016/08/11/document_gw_05.pdf
- [33] CHALKIDIS, Anastasios, Deshetti JAMPAIAH, Patrick G. HARTLEY, Ylias M. SABRI a Suresh K. BHARGAVA. Mercury in natural gas streams: A review of materials and processes for abatement and remediation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2020, **382** [cit. 2020-06-15]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121036. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389419309902>
- [34] MARKOV, John a Jack CORVINI. *Mercury removal from natural gas & liquid streams* [online]. [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <http://adsorptionssolutions.com/gascondconf.pdf>

- [35] AYODELE, T.R., A.S.O. OGUNJUYIGBE a M.A. ALAO. Life cycle assessment of waste-to-energy (WtE) technologies for electricity generation using municipal solid waste in Nigeria. *Applied Energy* [online]. 2017, **201**, 200-218 [cit. 2020-06-18]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.05.097. ISSN 03062619. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261917305998>
- [36] HU, Yuanan, Hefa CHENG a Shu TAO. The growing importance of waste-to-energy (WTE) incineration in China's anthropogenic mercury emissions: Emission inventories and reduction strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, **97**, 119-137 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1016/j.rser.2018.08.026. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032118306117>
- [37] BALÁŠ, Marek, Zdeněk SKÁLA a Martin LISÝ. Spalovny odpadu – odpad jako palivo. *TZB-info* [online]. Praha: Topinfo s.r.o., 2020 [cit. 2020-06-16]. Dostupné z: <https://energetika.tzb-info.cz/nakladani-s-odpady/11897-spalovny-odpadu-odpad-jako-palivo>
- [38] NEUWAHL, Frederik, Gianluca CUSANO, Jorge GÓMEZ BENAVIDES, Simon HOLBROOK a Serge ROUDIER. *Best Available Techniques (BAT): Reference Document for Waste Incineration* [online]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2019 [cit. 2020-06-18]. ISBN 978-92-76-12993-6. Dostupné z: <https://op.europa.eu/cs/publication-detail/-/publication/075477b7-329a-11ea-ba6e-01aa75ed71a1>
- [39] MUKHERJEE, Arun B., Ron ZEVENHOVEN, Jens BRODERSEN, Lars D. HYLANDER a Prosun BHATTACHARYA. Mercury in waste in the European Union: sources, disposal methods and risks. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2004, **42**(2), 155-182 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1016/j.resconrec.2004.02.009. ISSN 09213449. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344904000497>
- [40] LYČKOVÁ, Barbora. Charakteristika čistírenských kalů. In: *Zpracování kalů* [online]. Ostrava, 2008 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <http://hgf10.vsb.cz/546/ZpracovaniKalu/charakter.html>
- [41] DOHÁNYOS, Michal. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. *Biom.cz* [online]. 2006 [cit. 2020-06-24]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu>
- [42] WANG, Xiyue a Yuxiang MAO. Mercury in Municipal Sewage and Sewage Sludge. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2019, **102**(5), 643-649 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1007/s00128-018-02536-3. ISSN 0007-4861. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00128-018-02536-3>
- [43] KOCMAN, David, Simon WILSON, Helen AMOS et al. Toward an Assessment of the Global Inventory of Present-Day Mercury Releases to Freshwater Environments. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2017, **14**(2), 1-16 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.3390/ijerph14020138. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1660-4601/14/2/138>
- [44] QUASCHNING, Volker. *Obnovitelné zdroje energií*. První vydání. Praha: Grada, 2010. Stavitel. ISBN 978-80-247-3250-3.
- [45] JAKUBES, Jaroslav, Helena BELLINGOVÁ a Michal ŠVÁB. *Moderní využití biomasy* [online]. Česká energetická agentura, 2006 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf>

- [46] BAXTER, Larry a Jaap KOPPEJAN. *Biomass-coal Co-combustion: Opportunity for Affordable Renewable Energy* [online]. 2004. [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: task32.ieabioenergy.com/iea-publications/
- [47] DEMİRBAŞ, AYHAN. Toxic Air Emissions from Biomass Combustion. *Energy Sources* [online]. 2003, 25(5), 419-427 [cit. 2020-06-23]. DOI: 10.1080/00908310390142433. ISSN 0090-8312. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00908310390142433>
- [48] Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. In: *Sbírka zákonů*. Praha: Federální statistický úřad, 1985, ročník 1985, částka 1, číslo 5.
- [49] VÍDEN, Ivan. *Chemie ovzduší* [online]. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005 [cit. 2020-06-20]. ISBN 80-708-0571-4. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-571-4/pages-img/001.html
- [50] Úmluva o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2020 [cit. 2020-06-20]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/umluva_o_dalkovem_znecistovani_ovzdusi_hranice
- [51] Protokol o těžkých kovech k Úmluvě o dálkovém znečišťování ovzduší přesahujícím hranice států z roku 1979. In: *Sbírka mezinárodních smluv*. Praha: Tiskárna Ministerstva vnitra, p. o., 2010, ročník 2010, částka 38, číslo 79.
- [52] Minamatská úmluva o rtuti. In: *Sbírka mezinárodních smluv*. Praha: Tiskárna Ministerstva vnitra, p. o., 2017, ročník 2017, částka 29, číslo 53.
- [53] Nařízení Evropského parlamentu a Rady (EU) 2017/852 ze dne 17. května 2017 o rtuti a o zrušení nařízení (ES) č. 1102/2008. In: *Úřední věstník*. 2012, L 137. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/cs/TXT/?uri=CELEX%3A32017R0852>
- [54] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrováné prevenci a omezování znečištění). In: *Úřední věstník*. L 334, 17.12.2010, s. 1—119. ISSN 1725-5074.
- [55] Závěry o nejlepších dostupných technikách. *Ministerstvo průmyslu a obchodu* [online]. Praha: MPO, 2020 [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/ipcc/zavery-o-bat--224367/>
- [56] Prováděcí rozhodnutí Komise (EU) 2017/1442 ze dne 31. července 2017, kterým se stanoví závěry o nejlepších dostupných technikách (BAT) podle směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU pro velká spalovací zařízení. In: *Úřední věstník*. C/2017/5225, 17.8.2017, s. 1—82. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/cs/TXT/?uri=CELEX%3A32017D1442>
- [57] Zákon č. 76/2002 Sb., o integrováné prevenci a o omezování znečištění, o integrováném registru znečišťování a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů. In: *Beck-online*. [právní informační systém]. C. H. Beck. Dostupné také z: <https://www.beck-online.cz/bo/chapterview-document.seam?documentId=onrf6mrqgazf6nzwfuyti&groupIndex=0&rowIndex=0#>
- [58] Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů. In: *Beck-online*. [právní informační systém]. C. H. Beck. Dostupné také z: <https://www.beck-online.cz/bo/chapterview-document.seam?documentId=onrf6mrqgez6mrqgewtcmq&groupIndex=0&rowIndex=0#>

- [59] Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů. In: *Beck-online*. [právní informační systém]. C. H. Beck. Dostupné také z: <https://www.beck-online.cz/bo/chapterview-document.seam?documentId=onrf6mrqgayv6mrvqgwtgmi&groupIndex=0&rowIndex=0#>
- [60] Zákon č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivů na životní prostředí a o změně některých souvisejících zákonů, ve znění pozdějších předpisů. In: *Beck-online* [právní informační systém]. C. H. Beck [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: <https://www.beck-online.cz/bo/chapterview-document.seam?documentId=onrf6mrqgayv6mjqqawtcoa&groupIndex=5&rowIndex=0#>
- [61] Vyhláška č. 415/2012 Sb., o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů. In: *Beck-online*. [právní informační systém]. C. H. Beck. Dostupné také z: <https://www.beck-online.cz/bo/chapterview-document.seam?documentId=onrf6mrqgez6nrbguwtq&groupIndex=0&rowIndex=0#>
- [62] MARCZAK, Marta, Stanisław BUDZYŃ, Jakub SZCZUROWSKI, Krzysztof KOGUT a Piotr BURMISTRZ. Active methods of mercury removal from flue gases. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2019, **26**(9), 8383-8392 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1007/s11356-018-1772-1. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-018-1772-1>
- [63] ANCORA, Maria Pia, Lei ZHANG, Shuxiao WANG, Jeremy J. SCHREIFELS a Jiming HAO. Meeting Minamata: Cost-effective compliance options for atmospheric mercury control in Chinese coal-fired power plants. *Energy Policy* [online]. 2016, **88**, 485-494 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1016/j.enpol.2015.10.048. ISSN 03014215. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301421515301750>
- [64] *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants* [online]. Publications Office of the European Union, 2017 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.2760/949. ISBN 978-92-79-74303-0. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/jrc/en/publications-list>
- [65] MILLER, Bruce G. *Clean Coal Engineering Technology* [online]. 2nd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017 [cit. 2020-06-14]. ISBN 9780128113660. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780128113653/clean-coal-engineering-technology>
- [66] LUTTRELL, Gerald, Jaisen KOHMUENCH a Roe-Hoan YOON. An evaluation of coal preparation technologies for controlling trace element emissions. *Fuel Processing Technology* [online]. 2000, **65-66**, 407-422 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1016/S0378-3820(99)00107-1. ISSN 03783820. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382099001071>
- [67] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení* [online]. Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2013 [cit. 2020-06-13]. Dostupné z: <https://www.mpo.cz/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/referencni-dokumenty-o-nejlepsich-dostupnych-technikach-bref--143226/>
- [68] PUDASAINEE, Deepak, Yong-Chil SEO, Jin-Ho SUNG, Ha-Na JANG a Rajender GUPTA. Mercury co-beneficial capture in air pollution control devices of coal-fired power plants. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2017, **170**, 48-53 [cit.

- 2020-06-12]. DOI: 10.1016/j.coal.2016.08.013. ISSN 01665162. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0166516216304566>
- [69] ZHANG, Lei, Shuxiao WANG, Qingru WU et al. Mercury transformation and speciation in flue gases from anthropogenic emission sources: a critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics* [online]. 2016, **16**(4), 2417-2433 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.5194/acp-16-2417-2016. ISSN 1680-7324. Dostupné z: <https://www.atmos-chem-phys.net/16/2417/2016/>
- [70] ANCORA, Maria, Lei ZHANG, Shuxiao WANG, Jeremy SCHREIFELS a Jiming HAO. Meeting Minamata: Cost-effective compliance options for atmospheric mercury control in Chinese coal-fired power plants. *Energy Policy* [online]. 2016, **88**, 485-494 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1016/j.enpol.2015.10.048. ISSN 03014215. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301421515301750>
- [71] ANCORA, Maria Pia, Lei ZHANG, Shuxiao WANG, Jeremy SCHREIFELS a Jiming HAO. Economic analysis of atmospheric mercury emission control for coal-fired power plants in China. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2015, **33**, 125-134 [cit. 2020-06-20]. DOI: 10.1016/j.jes.2015.02.003. ISSN 10010742. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074215001552>
- [72] RICHTER, Miroslav. *Technologie ochrany životního prostředí*. Vyd. 1. Ústí nad Labem: Fakulta životního prostředí Univerzity J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, 2004. ISBN 80-704-4585-8.
- [73] SENIOR, Constance L. Oxidation of Mercury across Selective Catalytic Reduction Catalysts in Coal-Fired Power Plants. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2012, **56**(1), 23-31 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1080/10473289.2006.10464437. ISSN 1096-2247. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10473289.2006.10464437>
- [74] RICHARDSON, Carl, Tom MACHALEK, Scott MILLER, Chuck DENE a Ramsay CHANG. Effect of NO_x Control Processes on Mercury Speciation in Utility Flue Gas. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2011, **52**(8), 941-947 [cit. 2020-06-13]. DOI: 10.1080/10473289.2002.10470835. ISSN 1096-2247. Dostupné z: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10473289.2002.10470835>
- [75] SERRE, Shannon D., Chun Wai LEE, Paul CHU a Thomas W. HASTINGS. Evaluation of the Impact of Chlorine on Mercury Oxidation in a Pilot-Scale Coal Combustor – The Effect of Coal Blending. In: *United States Environmental Protection Agency* [online]. United States Environmental Protection Agency, 2020 [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=196524
- [76] *Příručka ochrany kvality ovzduší*. Vydání 1. Praha: Sdružení společností IREAS centrum, s.r.o, 2013. ISBN 978-80-86832-77-7.
- [77] ZAPLETAL, František a Miroslav VLASÁK. Cesta ke snížení emisí do ovzduší z velkých spalovacích zařízení (LPC) po implementaci směrnice o průmyslových emisích (IED). *EIA – IPPC – SEA* [online]. 2012, **17**(2), 6-12 [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/F117310440854F21C1257A050043322C/\\$file/EIA_02_2012_final.pdf](https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/F117310440854F21C1257A050043322C/$file/EIA_02_2012_final.pdf)
- [78] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0517-X.

- [79] WU, Hao, Hen CHEN, Qianwen WANG a Hongmin YANG. Characteristics and inhibition of mercury re-emission from desulfurization slurry by Fenton reagent. *Fuel Processing Technology* [online]. 2019, **188**, 89-97 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.02.006. ISSN 03783820. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382018321283>
- [80] GRANITE, Evan J., Henry W. PENNLINE a Richard A. HARGIS. Novel Sorbents for Mercury Removal from Flue Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2000, **39**(4), 1020-1029 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1021/ie990758v. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie990758v>
- [81] STRIVASTAVA, Ravi. *Control of Mercury Emissions from Coal Fired Electric Utility Boilers: An Update* [online]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2010 [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NRMRL&dirEntryId=219113
- [82] MARSH, Harry a Francisco Rodríguez REINOSO. *Activated Carbon* [online]. 1st. Oxford: Elsevier Science, 2006 [cit. 2020-06-14]. ISBN 9780080455969. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/activated-carbon/marsh/978-0-08-044463-5>
- [83] HIDAYU, A.R., N.F. MOHAMAD, S. MATALI a A.S.A.K. SHARIFAH. Overview of mercury removal from flue gas using activated carbon. *2013 IEEE Business Engineering and Industrial Applications Colloquium (BEIAC)* [online]. IEEE, 2013, , 69-72 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1109/BEIAC.2013.6560218. ISBN 978-1-4673-5968-9. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6560218/>
- [84] YANG, Wei, Yangxian LIU, Qian WANG a Jianfeng PAN. Removal of elemental mercury from flue gas using wheat straw chars modified by Mn-Ce mixed oxides with ultrasonic-assisted impregnation. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **326**, 169-181 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.106. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717308586>
- [85] DUAN, Xue-Lei, Chun-Gang YUAN, Tian-Tian JING a Xiao-Dong YUAN. Removal of elemental mercury using large surface area micro-porous corn cob activated carbon by zinc chloride activation. *Fuel* [online]. 2019, **239**, 830-840 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.017. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236118319033>
- [86] SHEN, Boxiong, Zhi LIU, Huan XU a Fumei WANG. Enhancing the absorption of elemental mercury using hydrogen peroxide modified bamboo carbons. *Fuel* [online]. 2019, **235**, 878-885 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.08.082. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236118314522>
- [87] LIU, Ziyang, Wei YANG, Wen XU a Yangxian LIU. Removal of elemental mercury by bio-chars derived from seaweed impregnated with potassium iodine. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, **339**, 468-478 [cit. 2020-06-14]. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.148. ISSN 13858947. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894718301700>
- [88] SHEWCHUK, Stanley R, Ramin AZARGOHAR a Ajay K DALAI. Elemental Mercury Capture Using Activated Carbon: A Review: , and. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* [online]. 2016, **6**(4), 1-12 [cit. 2020-06-19]. DOI: 10.4172/2161-0525.1000379. ISSN 2161-0525. Dostupné z: <https://www.hilarispublisher.com/open->

- access/elemental-mercury-capture-using-activated-carbon-a-review-2161-0525-1000379.pdf
- [89] Vyhláška č. 415/2012 Sb.: o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů. In: *Sbírka zákonů*. ročník 2012, částka 151.
- [90] Limestone-gypsum desulphurisation: lime scrubbing with an end product. In: *Steinmüller Babcock Environment GmbH* [online]. Gummersbach: Steinmüller Babcock Environment GmbH, 2020 [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.steinmueller-babcock.com/en/flue-gas-cleaning/solution/dual-loop-limestone-gypsum-FGD.html>
- [91] KOLLER, Martin a Hosam M. SALEH. Introductory Chapter: Introducing Heavy Metals. *Heavy Metals* [online]. InTech, 2018 [cit. 2020-06-25]. DOI: 10.5772/intechopen.74783. ISBN 978-1-78923-360-5. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/heavy-metals/introductory-chapter-introducing-heavy-metals>
- [92] Activated Carbon Pores. In: *Activated Carbons* [online]. New Delhi: Kan-Carbon Private Limited [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: http://www.activatedcarbonindia.com/activated_carbon.htm
- [93] ČESKO. Zákon č. 76 ze dne 5. února 2002 o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci). In: *Sbírka zákonů*. 2002, částka 34, s. 1658-1860.
- [94] BASU, Prabir. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction* [online]. Third Edition. London: Elsevier, 2018 [cit. 2020-06-26]. DOI: 10.1016/C2016-0-04056-1. ISBN 978-0-12-812992-0. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/biomass-gasification-pyrolysis-and-torrefaction/basu/978-0-12-812992-0>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Popis
<i>Hg</i>	Rtuť
<i>Hg⁰</i>	Elementární rtuť
<i>Hg^p</i>	Partikulární rtuť (částicově vázaná rtuť)
<i>Hg²⁺</i>	Oxidovaná rtuť (anorganická rtuť)
<i>FF</i>	Tkaninový filtr
<i>SCR</i>	Selektivní katalytická redukce
<i>ESP</i>	Elektrostatický odlučovač
<i>APCD</i>	Zařízení pro ochranu ovzduší
<i>WFGD</i>	Mokré odsíření
<i>HI</i>	Vstřikování halogenů
<i>AC</i>	Aktivní uhlík
<i>CBS</i>	Míchání nebo záměna uhlí
<i>PRB</i>	Uhlí z pánve Powder River
<i>BIT</i>	Bituminózní uhlí
<i>BAT</i>	Nejlepší dostupné techniky
<i>BREF</i>	Referenční dokumenty o nejlepších dostupných technikách

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1.1 Antropogenní emise Hg do ovzduší [9].
- Obr. 1.2 Koloběh Hg v životním prostředí [12].
- Obr. 3.1 Transformace Hg v APCD v uhelné elektrárně [70].
- Obr. 3.2 Závislost oxidace Hg (absolutní změna) v SCR na obsahu chloru v uhlí [76].
- Obr. 3.3 Elektrostatický odlučovač [78].
- Obr. 3.4 Absorbér pro mokré odsíření spalín [91].
- Obr. 3.5 Struktura AC [93].

SEZNAM TABULEK

Tab. 2.1 Roční emise Hg do ovzduší ze spalovacích procesů v energetických zařízeních [9].

Tab. 2.2 Zastoupení forem Hg ve spalinách [31].

Tab. 3.1 Úrovně emisí spojené s nejlepšími dostupnými technikami (BAT-AEL) u emisí Hg ze spalování černého a hnědého uhlí do ovzduší [56].

Tab. 4.1 Účinnosti metod v odstranění Hg [71].