



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ**

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI ELIMINACE ČPAVKOVÉHO SKLUZU V  
TECHNOLOGICKÝCH VODÁCH ELEKTRÁREN**

POSSIBILITIES OF ELIMINATION OF RESIDUAL AMMONIA CONTENT FROM TECHNOLOGICAL WATER IN  
POWER PLANTS

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Bc. Jan Hajzler

**VEDOUcí PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0917/2015</b>	Akademický rok: <b>2015/2016</b>
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	<b>Bc. Jan Hajzler</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	<b>Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Možnosti eliminace čpavkového skluzu v technologických vodách elektráren

### Zadání diplomové práce:

V souvislosti s novými emisními limity, které vstoupily v platnost v lednu roku 2015, bylo v některých provozech použito metody nekatalytické selektivní redukce (SNCR) k eliminaci oxidů dusíku (NO<sub>x</sub>). Tato metoda pro snížení obsahu NO<sub>x</sub> ve spalínách je založena na vstřikování čpavkové vody či roztoku močoviny přímo do procesu spalování.

Tento způsob dosahování emisních limitů sebou nese několik ne příliš pozitivních skutečností jako je obsah amonného skluzu v podobě rozpustných solí v pevných reziduích (VEP), ale také poměrně vysoký obsah amonného skluzu v technologických vodách elektráren.

Tato diplomová práce se bude zabývat možnostmi separace, či eliminace amonných podílů z technologických vod energetických procesů kde byla metoda SNCR zavedena.

### Termín odevzdání diplomové práce: 6.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Jan Hajzler  
Student(ka)

-----  
Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce si klade za cíl prozkoumat možnosti eliminace nebo separace amonných podílů z technologických vod elektráren, ve kterých je zavedena sekundární metoda denitrifikace spalin (SCR, SNCR). Potřeba eliminace amonných podílů vznikla po přijetí emisních limitů, které byly od ledna 2015 zpřísněny. Na zařízeních jež by nevyhověly novým limitům, byly instalovány denitrifikační technologie. Teoretická část diplomové práce se zabývá popisem spalovacích procesů, jak fluidním, tak i vysokoteplotním spalováním tuhých paliv, mechanismy vzniku emisí a možnostmi jejich snižování. Na závěr teoretické části je diskutován obsah amoniakálního dusíku ve vodách používaných v elektrárenských a teplárenských provozech k dopravě, nebo z nichž se separují tuhé produkty některých procesů např. odsíření. Dále jsou diskutovány některé možnosti odstraňování amonných solí z technologických vod. Experimentální část se zabývá jednak nalezením vhodné metody stanovení amoniakálního dusíku, ale také možnostmi jeho eliminace převedením na nerozpustnou sloučeninu. V neposlední řadě se práce zabývá hodnocením ekologičnosti navržených řešení. A tím i jejich reálnými možnostmi uplatnění v praxi.

## **ABSTRACT**

This master thesis aims to study the possibilities of eliminating, or separation of ammonium shares from technological water of plants, where is introduced a secondary method of flue gas denitrification (SCR, SNCR). The need for elimination of ammonium shares arose after introduction of emission cap, which have been tightened since January 2015. The denitrification technologies were installed on devices that did not comply with the new limits. The theoretical part of the thesis deals with the description of combustion processes, as a fluid, and high temperature combustion of solid fuels, mechanisms of emissions and their reduction options. At the conclusion of the theoretical part is discussed the contents of the ammoniacal nitrogen in waters used in electricity and heating facilities to transport, or from which are separated by solid products of some processes such as desulphurization. There are also discussed some options for removal of ammonium salts from technological waters. Experimental part deals with finding appropriate method of determination of ammoniacal nitrogen, and the possibilities of its elimination by conversion to insoluble compound. Last but not least, the work deals with the evaluation of the sustainability of the proposed solutions. And as well as the real possibilities of their application in practice.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Čpavkový skluz, spalování tuhých paliv, emise, NO<sub>x</sub>, SCR, SNCR, amoniakální dusík, reverzní osmóza, stanovení dusíku, technologická voda

## **KEYWORDS**

Ammonia slip, burning solid fuels, emission, NO<sub>x</sub>, SCR, SNCR, ammoniacal nitrogen, reverse osmosis, nitrogen determination, technological water

HAJZLER, J. *Možnosti eliminace čpavkového skluzu v technologických vodách elektráren*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 96 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D..

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis

## **Poděkování**

Děkuji tímto vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Opravilovi, Ph.D. za vstřícnost, odborné vedení, čas, cenné rady a připomínky. Dále děkuji všem, kteří mi pomáhali s některými měřeními a celé mé rodině za poskytnutí důležitého zázemí potřebného pro vznik této diplomové práce.

# OBSAH

1. ÚVOD .....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. Uhlí.....	8
2.2. Druhy spalování .....	10
2.2.1. Vysokoteplotní spalování .....	10
2.2.2. Fluidní spalování .....	16
2.3. Emise.....	22
2.3.1. Oxidy dusíku .....	22
2.3.2. Oxidy síry .....	30
2.3.3. Oxidy uhlíku.....	33
2.3.4. Halogeny .....	33
2.3.5. Těkavé organické látky .....	33
2.4. Možnosti snižování emisí NO <sub>x</sub> .....	33
2.4.1. Primární opatření.....	33
2.4.2. Sekundární opatření.....	37
2.5. Dusík ve vodě.....	47
2.5.1. Amoniakální dusík .....	47
2.5.2. Čpavkový skluz .....	48
2.5.3. Technologické možnosti odstraňování .....	48
2.6. Koordinační sloučeniny.....	53
3. CÍLE PRÁCE .....	54
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	55
4.1. Použité chemikálie .....	55
4.2. Použitý materiál.....	56
4.2.1. Sádrovcová voda .....	56
4.3. Použité přístroje.....	57
4.3.1. Spektrometr Hach Lange DR 2800 .....	57
4.3.2. Stolní pH metr inoLab 7310.....	57
4.3.3. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	58
4.3.4. Iontová chromatografie .....	59
4.4. Postupy měření .....	60
4.4.1. Indofenolová metoda.....	60

4.4.2.	Odměrná destilace .....	61
4.4.3.	Stanovení amoniakálního dusíku dle Hanuše.....	63
4.4.4.	.....	63
4.4.5.	Stanovení ekotoxicky .....	64
5.	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	66
5.1.	Indofenolová metoda.....	66
5.1.1.	Výpočet .....	66
5.1.2.	Výsledky.....	67
5.2.	Odměrná destilace .....	69
5.2.1.	Výpočet .....	70
5.2.2.	Výsledky.....	70
5.3.	Stanovení amoniakálního dusíku dle Hanuše.....	71
5.4.	Eliminace amonných složek v technologické vodě.....	72
5.4.1.	.....	72
5.4.2.	.....	74
5.5.	Posouzení ekotoxicky.....	77
6.	ZÁVĚR.....	86
7.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	87
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	95

# 1. ÚVOD

Cílem diplomové práce bylo zkoumat možnosti eliminace nebo separace amonných podílů z technologických vod elektráren. Potřeba eliminace amonných podílů vznikla po přijetí nových emisních limitů v lednu 2015, kdy byly zpřísněny. Pro dodržení limitů vznikla nutnost zavést opatření, které by snížily vypouštění emisí pod nové, přísnější limity. Z tohoto důvodu byly v provozech zavedeny sekundární opatření, mezi které patří metoda selektivní katalytické redukce (SCR) a metoda nekatalytické selektivní redukce (SNCR). V části provozů byla využita metoda SNCR, v části metoda SCR – metody byly voleny zpravidla podle spalovaných paliv, velikosti provozu a schopnosti provozovatele investovat. V obou případech je do procesu spalování nastříkáván roztok močoviny, čpavková voda a v některých případech i kyselina kyanomočová.

Diplomová práce se zabývá fluidním i vysokoteplotním spalováním tuhých paliv, jejich popisem, spalovacími zařízeními, palivy a produkty spalování. Jedná se o produkty přímé, jako jsou tuhé zbytky ze spalování (popílky) a odcházející plyny a produkty nepřímé jako jsou pevné produkty odsíření (energosádrovce) a provozní vody. Dále se práce zabývá mechanismy vzniku oxidů dusíku a oxidů síry, které vznikají při spalování a možnostmi snižování jejich množství. Pro lepší zhodnocení současného stavu vzhledem k životnímu prostředí jsou v rámci této diplomové práce porovnávány a studovány účinnosti jednotlivých eliminačních opatření. V závěru je diskutován obsah amoniakálního dusíku v provozních vodách, vznik čpavkového skluzu a dosavadní používané možnosti pro odstraňování amonných složek z technologických vod.

Celkově diplomová práce přináší ucelený pohled na problematiku sekundárních metod snižování emisí  $\text{NO}_x$  včetně všech aspektů, jež s těmito metodami souvisí. V rámci práce je provedena a laboratorně odzkoušená studie možností převedení vysoce rozpustných amonných složek na nerozpustné a stabilní sloučeniny, jež je možné z provozních vod odstranit například na hydrocyklonách. Navržená a odzkoušená řešení jsou rovněž hodnocena z hlediska vlivu na životní prostředí a u některých vzorků byly provedeny základní orientační testy ekotoxicity na semenech hořčice bílé.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Uhlí

Uhlí se vytvářelo v bažinných ekosystémech jezerních pánví, říčních delt nebo nízko položených území při okrajích pevnin z těl pravěkých rostlin, jako byly plavuně, přesličky a kapradiny. Po odumření pak klesaly pod hladinu bažiny, kde se v anaerobním prostředí nemohly rozložit běžnými biologickými procesy. Prouhelnění uhlí se zvyšuje s rostoucím obsahem uhlíku a jeho obsah lze nejlépe vyjádřit ve vztahu k organické hmotě uhlí v suchém a bezpopelnatém stavu. Do uhelné řady patří následující přírodní hmoty, které jsou řazeny vzestupně dle stupně prouhelnění, jejichž složení uvádí následující Tabulka 1. Hořlavými složkami uhlí jsou uhlík a vodík. Kromě hořlavých složek obsahuje uhlí i nehořlavé složky, mezi které patří například kyslík, vodík či voda. [1,2]

Tabulka 1: Základní chemické složení uhelné řady. [3]

	Obsah jednotlivých prvků [%]			
	C	O	H	N
<b>rašelina</b>	50–60	33–40	4,5–6	0,9–3,5
<b>lignit</b>	< 65	19–33	< 6	< 1
<b>hnědé uhlí</b>	56–69	10–19	< 6	< 1
<b>černé uhlí</b>	69–92	2–10	< 5	< 1
<b>antracit</b>	86–98	< 2	< 3	< 1

Další geologické procesy pak překryly vrstvy biologického původu jinými materiály. Hmota zpočátku podobná rašelině se postupně dostávala do větších hloubek. Díky zvyšujícím se tlakům a teplotám z ní byla vytěšňována voda a jiné látky, zatímco podíl uhlíku se zvyšoval. Nejdokonalejším a konečným produktem zuhelnňování je grafit s téměř stoprocentním obsahem uhlíku. V globálním měřítku je uhlí hned po ropě druhou nejvyužívanější energetickou surovinou na světě. V zásobách uhlí je uloženo asi 90 % fosilní energie, zatímco na kapalná a plynná fosilní paliva připadá zbylých 10 %. Celková světová roční spotřeba se odhaduje na 7,8 miliardy tun. Asi tři čtvrtiny tohoto množství se spotřebovávají jako palivo v elektrárnách, i když různé prameny se v tomto údaji velmi liší. Při současné spotřebě by známé zásoby všech druhů uhlí vydržely přibližně 300 let. V posledních letech je výrazný trend růstu spotřeby uhlí pro energetické účely. Problémem současného využití uhlí v elektrárnách je nízká účinnost přeměny na elektrický proud (40–45 %) a produkce znečištění. [1,3–5]

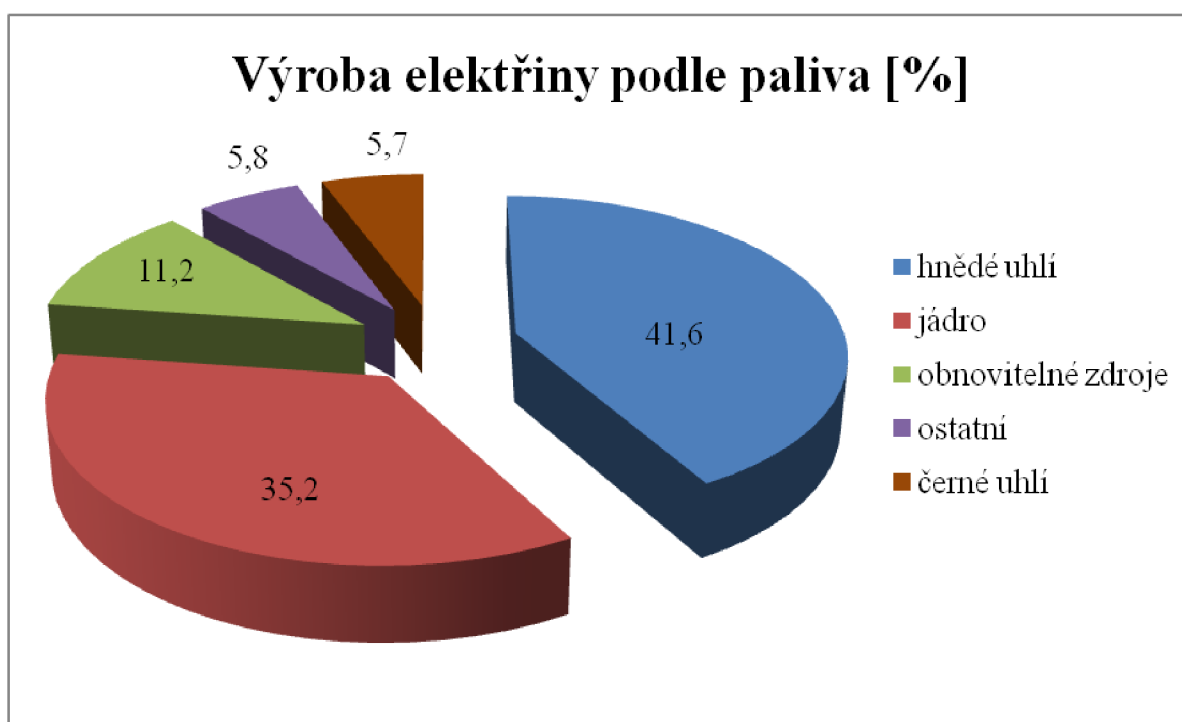


Už od předminulého století je těžba, zpracování a využití uhlí v Čechách a na Moravě významným průmyslovým odvětvím. V 90. letech minulého století došlo k útlumu v těžbě všech druhů zdejšího uhlí, nyní se však k tomuto energetickému zdroji opět obrací pozornost. Zásoby uhlí v České republice se odhadují přibližně na 10 miliard tun. Z toho asi polovina je těžitelných. Struktura zásob a těžba uhlí je uvedena v Tabulka 2. [1,6]

Tabulka 2: Produkce tuhých fosilních paliv v ČR. [6]

	Jednotlivé zastoupení [%]	Produkce tuhých fosilních paliv v letech [tuny]		
		2013	2014	1.–3. čtvrtletí 2015
<b>černé uhlí</b>	37	8 593 792	8 683 451	5 932 250
<b>hnědé uhlí</b>	60	40 386 983	38 176 507	27 392 637
<b>lignit</b>	3	-	-	-

Lignit se od roku 2010 v České republice netěží. Roční produkce uhlí v České republice je přibližně 60 mil. tun. Asi 55 % výroby elektrické energie pokrývají elektrárny spalující uhlí. Přehled paliv využívaných pro výrobu elektrické energie v České republice v roce 2014 dokumentuje Obrázek 1. [1,6]

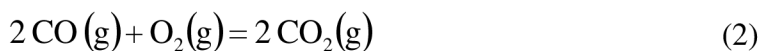


Obrázek 1: Podíl zdrojů pro výrobu elektrické energie v ČR. [6]

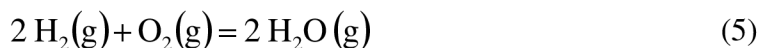
## 2.2. Druhy spalování

Existují dva základní průmyslové způsoby spalování uhlí. Prvním a nejrozšířenějším způsobem je klasické vysokoteplotní spalování, druhou metodou je fluidní spalování. Spalování uhlí je exotermní oxidačně-redukční chemická reakce se vzdušným kyslíkem. Při reakci se uvolňuje reakční teplo a chemická reakce probíhá do vyčerpání paliva či vzdušného kyslíku. Spalování je relativně složitý proces z termodynamického i kinetického hlediska. [5,7]

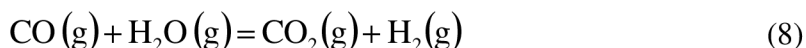
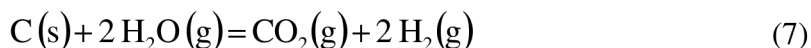
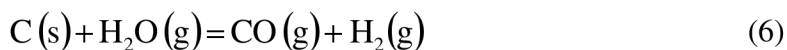
Spalování začíná chemisorpcí kyslíku na povrchu polokoksu, což je tuhý produkt nízkoteplotné karbonizace uhlí. Povrchově vázané oxidy se rozkládají za tvorby CO, který je poté v prostoru obklopujícím uhlík oxidován na CO<sub>2</sub>. Tento oxid odchází v proudu spalin, nebo je redukován na CO, pokud přijde do styku s horkým polokoksem. [2]



Současně dochází k oxidaci vodíku.



Tato oxidace je následována reakcemi uhlíku s vodní parou a tvorbou vodního plynu.

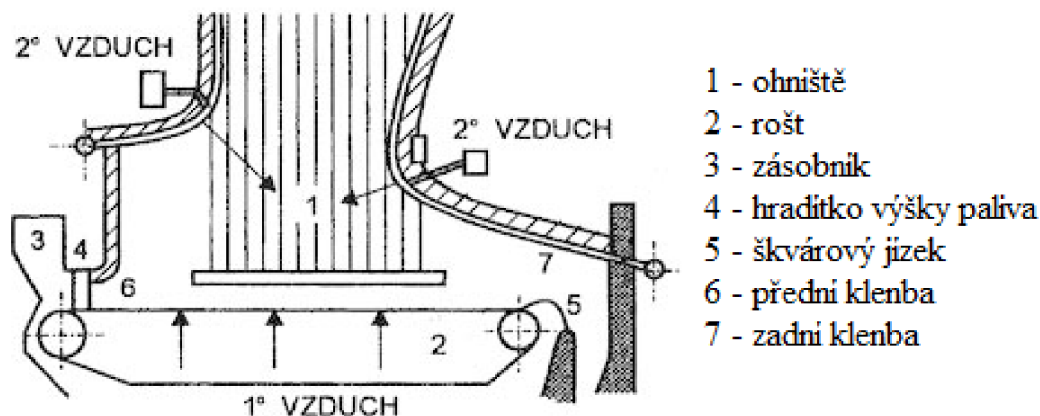


Procesy spalování jsou ovlivněné úpravou uhlí, při které se míchají složky vsázky a upravuje se jejich zrnitost, obsah vody, minerálních látek a pyrolytické síry. Plynnými emisemi se bude zabývat kapitola 3.3. [2]

Při tradičním vysokoteplotním spalování je spalováno nejčastěji hnědé nebo černé uhlí při teplotách v rozmezí 1 200–1 700 °C. Většina tepelných elektráren v České republice pracuje na tomto způsobu spalování. Nevýhodou této technologie spalování tuhých paliv je následné odsiřování spalin. To však s sebou nese nejen vysoké finanční náklady, ale také i náročnost na prostory. Emise z uhelných elektráren také představují největší umělý zdroj oxidu uhličitého. Teplota spalování je závislá také na způsobu odvádění škváry z kotle. V granulačních ohništích je teplota nižší okolo 1 500 °C a struska je shromažďována na dně kotle ve formě granulí, které jsou následně odváděny. Výtavný proces odvádění strusky vyžaduje vyšší teplotu, aby se struska mohla shromažďovat v tekuté formě na dně kotle, odkud je odváděna. [8–11]

### 2.2.1.1. Roštové kotle

Roštové kotle slouží ke spalování kusových paliv v pevné vrstvě. Schéma roštového kotle je vidět na Obrázek 2. Ohniště je ohraničeno roštem, přední a zadní klenbou a stěnami ohniště. Palivo se na rošt dostává ze zásobníku přes hradítko výšky paliva. Škvára odchází přes škvárový jizek do škvárové výsypky. [12]

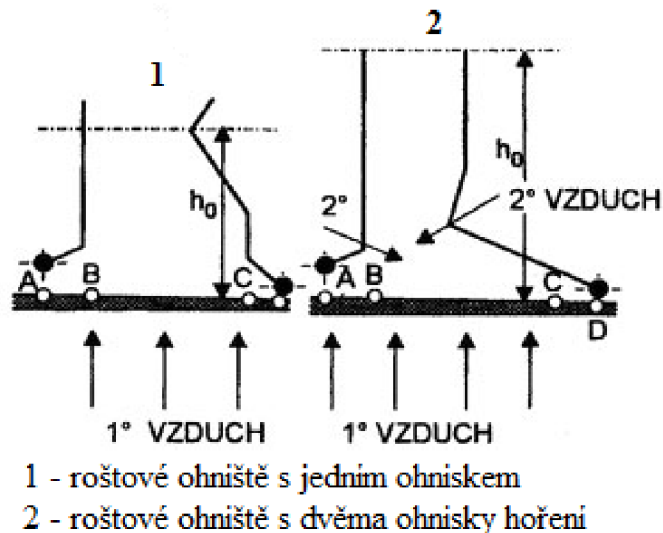


Obrázek 2: Základní část roštového ohniště. [12]

Roštové kotle se vyznačují poměrně velkým množstvím produkované škváry. Škvára dosahuje 60–70 % všech tuhých zbytků. Kusové palivo prochází na roštu několika charakteristickými fázemi, které jsou následující. [12]

- První fází je sušení, kdy se palivo ohřívá na teplotu přibližně 120 °C a z materiálu se vypuzuje jak povrchová, tak hygroskopická voda.
- Druhou fází je odplyňování, ve které dochází k intenzivnímu uvolňování prchavé hořlaviny při teplotách nad 250 °C.
- Třetí charakteristickou fází je hoření prchavé hořlaviny a zápal tuhé hořlaviny kusového materiálu.
- Konečnou etapou je dohořívání tuhé fáze materiálu a postupné chladnutí tuhých zbytků.

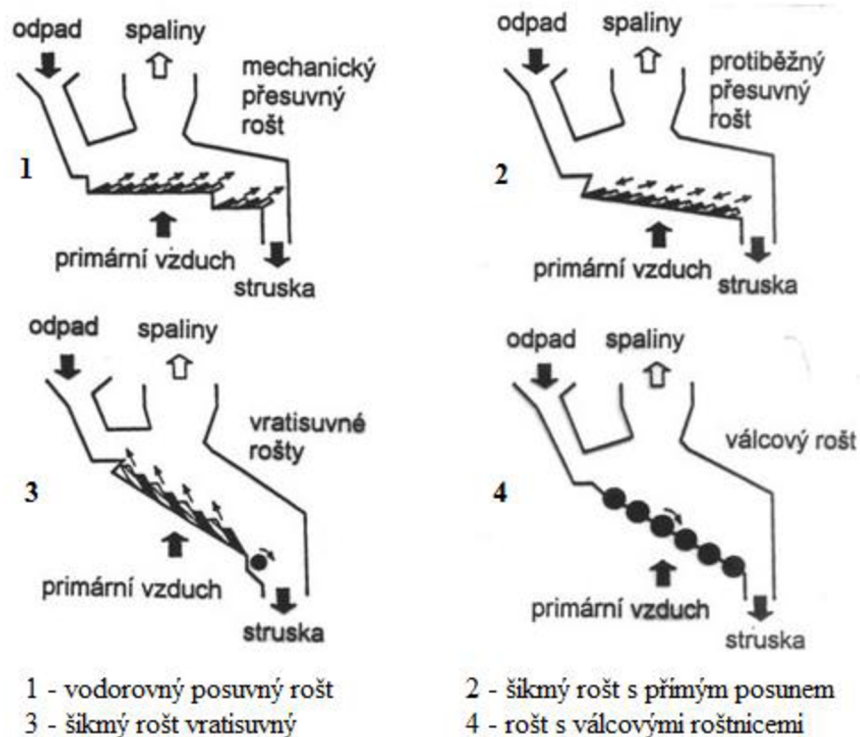
K dokonalému proběhnutí všech uvedených fází je třeba, aby se část uvolněného tepla ze spalování vrátila do reakce a umožnila tak zapálení dalšího kusového paliva. Tato část vrácené energie se nazývá poměrné vzněcovací teplo. Spalování u roštových ohnišť probíhá jednak ve vrstvě na roštu (tuhý uhlík), jednak v prostoru nad vrstvou paliva (uvolněná prchavá hořlavina). Podíl hoření nad vrstvou paliva je tím větší, čím vyšší je obsah prchavé hořlaviny v materiálu. Z tohoto hlediska rozeznáváme dvě základní konstrukční koncepce. Obě varianty jsou znázorněny na Obrázek 3. [12]



Obrázek 3: Tvar ohniště roštového kotle. [12]

Ohniště prvního typu jsou vhodná pro pevná paliva s malým obsahem prchavé hořlaviny. Je to například černé uhlí nebo antracit. Ohniště mají menší výšku  $h_0$  oproti druhému typu. Druhý typ je vhodný pro paliva s větším obsahem prchavé hořlaviny, jako je hnědé uhlí, rašelina či biomasa. Tento konstrukční typ ohniště bývá seškracen, aby při delším plamenu bylo zajištěno promísení prchavé hořlaviny se vzduchem. Tomuto se také dopomáhá přivedením sekundárního, popřípadě terciárního vzduchu nad rošt. Jeho podíl roste s rostoucím obsahem prchavé hořlaviny v palivu. Roštové kotle můžeme podle způsobu přemísťování paliva v roštovém ohništi rozdělit do tří skupin. [12]

- Rošty s nehybnou vrstvou paliva (pevné rošty). Jedná se o nejstarší typ roštů. V současnosti se tento typ zachoval u malých kotlů na lokální vytápění. Rošty se skládají z bezpropadových roštnic se spodním přívodem vzduchu. Palivo je přikládáno na žhavou vrstvu a je zapáleno spodním zápalem. Všechny fáze probíhají téměř současně. Tyto rošty však mají velkou ztrátu mechanickým nedopalem ve škváře, úletu i propadu.
- Rošty s občasným přemísťováním paliva. Rošty tohoto typu jsou tvořeny roštnicemi, kterými lze pohybovat různými mechanismy. Občasným, pravidelným nebo nepravidelným pohybem roštnic dochází k rozrušování spečené vrstvy materiálu, promíchání a posuvu paliva a odvodu popela z ohniště. Existuje několik uspořádání roštů, které lze vidět na Obrázek 4.



Obrázek 4: Typy posuvných roštů. [12]

- Rošty s trvalým přemístováním paliva. Rošty jsou tvořeny nekonečným pásem, jehož horní plocha tvoří rošt. Roštnice jsou upevněny na příčných tyčích, které jsou unášeny dvěma postranními řetězy. Rošt je tepelně namáhán pouze v horní části, v dolní části je chlazen, proto lze použít výhřevnější palivo, aniž by docházelo k opalu roštnic.

Roštové kotle na uhlí se v současné době téměř nevyrábí, je jich však velké množství v provozu jak v průmyslu, tak i v domácím vytápění. Nové roštové kotle se vyrábějí hlavně pro biomasu a spalování průmyslových odpadů. Maximální teploty v ohništích se pohybují u uhlí v rozmezí 1 350–1 450 °C, pro biomasu jsou teploty v intervalu 1 000–1 300°C. [12]

### 2.2.1.2. Práškové kotle

Práškové kotle spalují uhelný prášek v hořácích. Prášek rozemletý na zrna o velikosti pod 1 mm. Uhlí se mele nejčastěji ve ventilátorových, tlukadlových, trubnatých a kladkových mlýnech. Při mletí dochází také k vysušení paliva. Palivo se poté dávkuje ze zásobníků do ohniště pneumaticky nosným médiem. Tím může být vzduch, spaliny nebo jejich kombinace. Médium s uhelným práškem se nazývá primární směs a médium se přehřívá na teplotu okolo 400 °C. Doba spalování u práškových kotlů se pohybuje od 0,5–3 s, zatímco při spalování na roštu bývá doba spalování kusového paliva v řádech desítek minut. Nevýhodami práškových kotlů jsou vysoké finanční pořizovací náklady, obzvláště na mlecí okruhy, a snížení účinnosti z důvodu zvýšené spotřeby. Další nevýhodou je vyšší znečištění spalin popílkem, což má za následek další investice do odprašovacích zařízení. Podle odvodu tuhých zbytků z ohniště lze rozlišit dva typy práškových kotlů. [12]

### **2.2.1.2.1. Granulační ohniště**

V práškových kotlích granulačních jsou suché tuhé zbytky z ohniště odváděny v podobě škváry. Tento způsob je vhodný pro méněhodnotná paliva, kdy spalování probíhá při relativně nízkých teplotách tak, aby nedošlo k překročení teploty tečení popele. Uvolněné teplo se intenzivně odvádí stěnami spalovací komory. Dále se volí nižší teplota předehřátí vzduchu nebo se do spalovací komory vhánějí recirkulované spaliny. Jelikož nedochází k tvorbě takové teploty, částice popele se natavují a tvoří škváru, která padá do spodní části ohniště do výsypky. Odtud je kontinuálně odváděna a stupeň zachycení popele ve škváře dosahuje maximálně 20 %. Zbytek odchází v únosu spalin. Teplota plamene je v rozmezí 1 200–1 500 °C. Tento typ kotle se nachází v největší černouhelné elektrárně v České republice v elektrárně Dětmarovice nebo v elektrárnách v Počeradech, Pruněřově či Tušimicích. [12-15]

### **2.2.1.2.2. Výtavné ohniště**

V práškových kotlích s výtavným ohništěm je záměrně překračována teplota tečení popele. Vyšších teplot se dosahuje několika způsoby. Volí se uhlí s vyšší spalovací teplotou, tj. černé uhlí. Dalším způsobem je nižší chlazení stěn spalovací komory, což znamená, že výtavné prostory kotlů jsou obalené keramickou izolací, aby nedocházelo k intenzivnímu přestupu tepla. Černé uhlí se však obtížněji vzněcuje, proto je potřeba jemnější mletí, což však přináší větší provozní náklady. Dalším způsobem je zvýšení teploty spalovacího vzduchu a smíšení vhodným poměrem s palivem. Vzniklá struska se odvádí z kotle v tekutém stavu. Výtavné kotle jsou jednoprostorové nebo dvouprostorové, kde jsou výtavné a vychlazovací prostory odděleny struskovou mříží či zúžením. Vychlazovací prostor slouží k vychlazení spalin pod teplotu měknutí, aby nedocházelo k nalepování popílku na stěny. Výtavný prostor je určen ke spálení paliva a k odvodu tekuté strusky. Dno tohoto prostoru je buď rovné, nebo s malým sklonem. Pro usnadnění odtoku strusky výtakovým otvorem je do paliva přidáváno tavidlo. Výtavné ohniště má vyšší stupeň zachycení popele v ohništi, a to až 70 % a struska odtéká z ohniště do vody, kde je prudce ochlazená. [12]

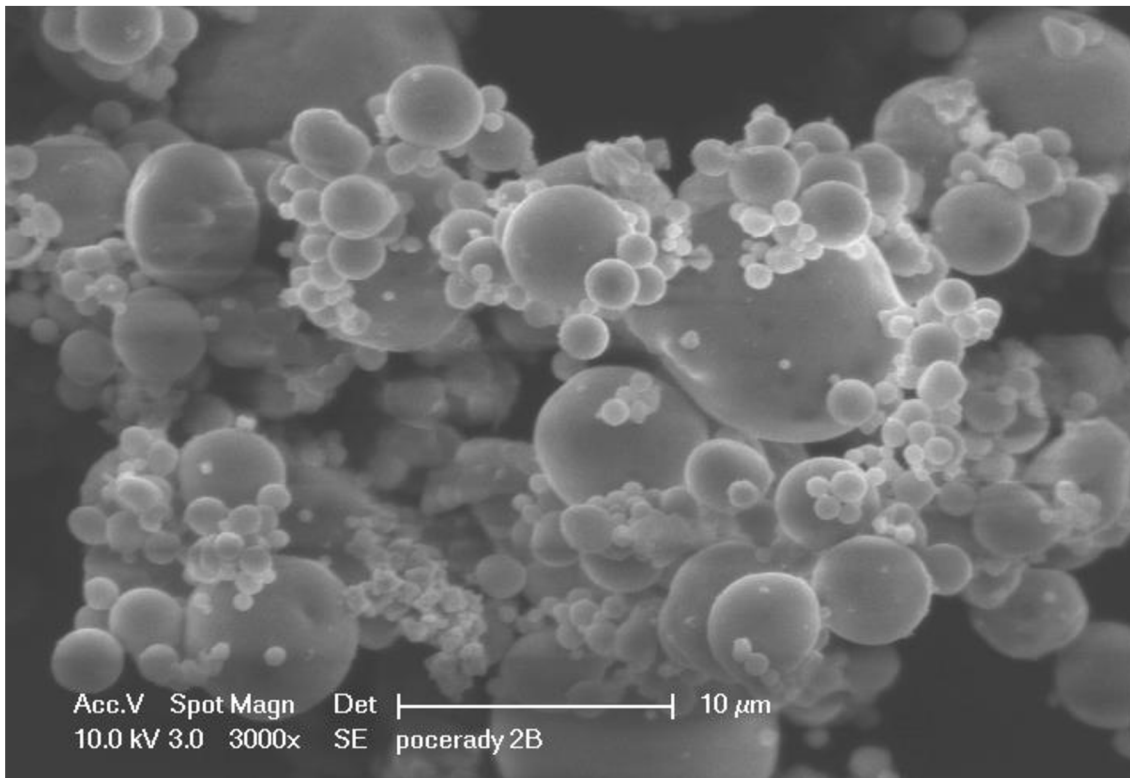
### **2.2.1.3. Vysokoteplotní popílky**

Vysokoteplotní popílky jsou tuhé zbytky spalování uhlí při teplotách 1200–1700 °C. Tyto popílky se vyznačují vysokým obsahem  $\beta$  - křemene a mullitu ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ). Rovněž obsahují sklovitou fázi s obsahem mezi 60 % až 85 %, která významným způsobem ovlivňuje reaktivitu těchto zbytků s CaO nebo cementem. Krystalická fáze je zastoupena asi 10 %. Mullit se účastní reakce jen v omezené míře za hydrotermálních podmínek. V základní sklovité fázi se také nachází křemen a oxidy železnaté. Složení minerální fáze je uvedeno v Tabulka 3. [10]

Tabulka 3: Minerální fáze popílku. [10]

<b>Minerální fáze</b>	<b>Podíly [hm. %]</b>
<b>sklovitá fáze</b>	60–83
<b>mullit</b>	4–25
<b>křemen</b>	4–18
<b>hematit</b>	0,5–2
<b>magnetit</b>	1–7

Vysokoteplotní popílek nemá sám o sobě hydraulické vlastnosti. To znamená, že po rozdělení s vodou netuhne ani netvrdne, tj. nevykazuje pojivové vlastnosti. Pokud je mísen s hydroxidem vápenatým, vytváří produkty obdobné jako při reakci cementu s vodou. Tato reakce se označuje jako pucolanita. V případě dlouhotrvajícího skladování popílků ve vlhkém prostředí může být pucolánový účinek narušen. Běžné popílky se liší hlavně obsahem oxidu vápenatého. Vyšší obsah CaO je u popílků, které vznikly spalováním hnědého uhlí. Dle ČSN EN 197-1 lze rozlišovat popílky křemičité (V) a vápenaté (W). Z nich je možno vyrábět cementy (portlandský popílkový cement CEM II/A–V nebo CEM II/A–W). Křemičité popílky pocházejí převážně z černého uhlí s obsahem aktivního CaO do 5 %. Popílek je tvořen převážně kulatými sklovitými částicemi s pucolánovými vlastnostmi. Vápenaté popílky mají obsah aktivního CaO nad 5 % a vznikají spalováním hnědého uhlí. Vápenatý popílek se v České republice prakticky nevyskytuje. Díky vysokému obsahu SiO<sub>2</sub> mají vysokoteplotní popílky kyselý charakter. Při garanci správného chemického složení popílky významně zlepšují zpracovatelnost betonu, utěsňují výslednou strukturu betonu, přispívají k potlačení karbonatace, a také vedou ke zvýšení dlouhodobé pevnosti betonu. Detailní zobrazení vysokoteplotního popílku z tepelné elektrárny Počerady je vidět na Obrázek 5. Zrna vysokoteplotního popílku jsou složena převážně z kulovitých zrn o velikosti od 0,001–0,01 mm. Hodnoty měrného povrchu se pohybují okolo 300 m<sup>2</sup> · kg<sup>-1</sup>. Kulovitá zrna jsou v závislosti na teplotním režimu spalování dutá (cenosféry) nebo mohou být plněná menšími cenosférami (plenosféry). Částice mohou být i plně sférické. Barva popílků se pohybuje od šedé barvy po černou, dle obsahu břidlice (světlá barva) nebo pyritu (tmavá barva). [8,9,11,16,18,19]



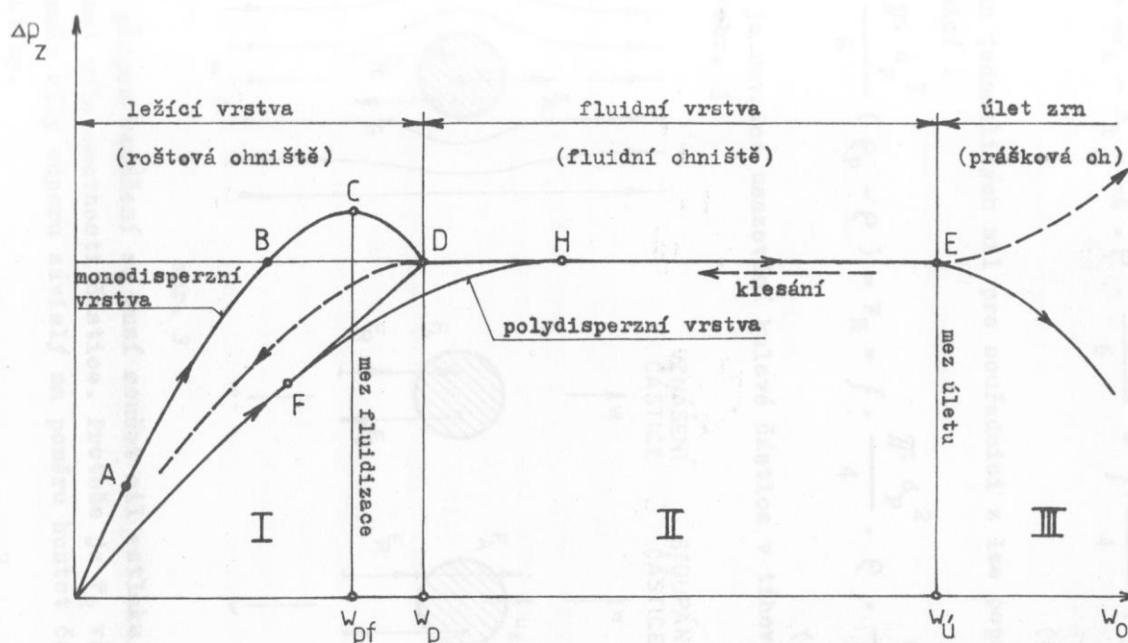
Obrázek 5: Detailní zobrazení vysokoteplotního popílku z elektrárny Počerady metodou rastrovací elektronové mikroskopie (SEM). [17]

Termín fluidní spalování je v užší souvislosti chápán jako hoření hmoty – paliva, kdy je konečným důsledkem přeměna chemické energie paliva na tepelnou energii. Fluidní spalování je moderní a velmi účinný způsob spalování. Technologie byla vyvinuta ve 30. letech minulého století v chemickém průmyslu. Jemně mleté uhlí se v proudu vzduchu a ve vhodně zvoleném spalovacím prostoru chová jako vroucí kapalina. Částice uhlí jsou obaleny vzduchem a proces hoření je tak velmi rychlý a snadno regulovatelný. Spalovací teploty ve fluidním spalování se pohybují v rozsahu 700–900 °C. Relativně nízká teplota spalování představuje problém pro úplné spálení uhelné prachové částice. Proud spalin strhává s vyhořelými částicemi i nevyhořelé částice, které díky nižší teplotě nestihnou zcela vyhořet. Fluidní kotle jsou proto technologicky řešeny tak, aby úlet obsahující nespálené částice byl opětovně, až několikanásobně, znovu zaveden do spalovací komory, kde dohoří. Fluidní technologie umožňují co možná nejefektivněji redukovat vliv spalování uhlí na životní prostředí a posilovat účinnost přeměny na elektrickou energii v uhelných elektrárnách a teplárnách. Vznikajícími emisemi se zabývá kapitola 2.3. Pro fluidní spalování jsou používány všechny druhy uhlí, a dokonce i tuhé odpady nebo kal z těžby uhlí. Existují dva typy ohnišť, a to fluidní ohniště atmosférická a tlaková. Fluidní kotle jsou instalovány v uhelné elektrárně Tušimice. [5,8,13,15,20,21]



### 2.2.2.1. Fluidní vrstva

Protéká-li plyn nehybnou vrstvou částic nasypanou v nádobě s porézním dnem, dochází při vhodné rychlosti plynu k rovnováze aerodynamických sil a tíhy částic. Částice se uvolní a získají tak schopnost pohybu. To je počátek vzniku disperzního systému zvaného fluidní vrstva. Další zvýšení průtoku plynu vede k intenzivnějšímu pohybu částic a k jejich směšování v celém prostoru, který vyplňují. Dosáhne-li rychlost plynu hodnoty, při které aerodynamické síly překonají působení gravitační síly, jsou částice ze svého dosavadního prostoru unášeny. Základní a nejvýznamnější vlastností fluidní vrstvy je značná pohyblivost částic. Přitom celý povrch částic je ve styku s proudící tekutinou, což dává fluidní vrstvě vlastnosti, které jsou srovnatelné s vlastnostmi reálné kapaliny. Při fluidizaci v plynech vzniká nehomogenní fluidní vrstva, vyznačující se tím, že koncentrace částic se v každém místě vrstvy mění s časem, což znamená, že nedokážeme určit přesný pohyb částic. Vzniklý disperzní systém se nachází nad pórovitým dnem tzv. fluidním roštem. Závislost tlaku na rychlosti fluidizace uvádí Obrázek 6. [10,12,22–24]



Obrázek 6: Závislost ztráty tlaku na rychlosti fluidizace. [22]

### 2.2.2.2. Atmosférické kotle

Atmosférické fluidní ohniště se běžně využívají v uhelných elektrárnách s elektrickým výkonem generátoru do 165 MW<sub>e</sub>. V technické praxi se lze setkat místo jednotky Watt (W) zejména s indexy e či t ve tvaru W<sub>e</sub> a W<sub>t</sub>. Toto dělení se používá hlavně u tepelných závodů, kde má smysl rozdělovat celkový výkon na tepelný výkon s jednotkou W<sub>t</sub> a elektrický výkon s jednotkou W<sub>e</sub>. Mezi hlavními výhodami topenišť s fluidním spalováním při atmosférickém tlaku patří vysoká flexibilita při spalování paliv, vysoká tepelná účinnost, vysoký přestup tepla nebo omezené zanášení teplosměnných ploch. [8,22,25]

#### **2.2.2.2.1. Stacionární fluidní vrstva**

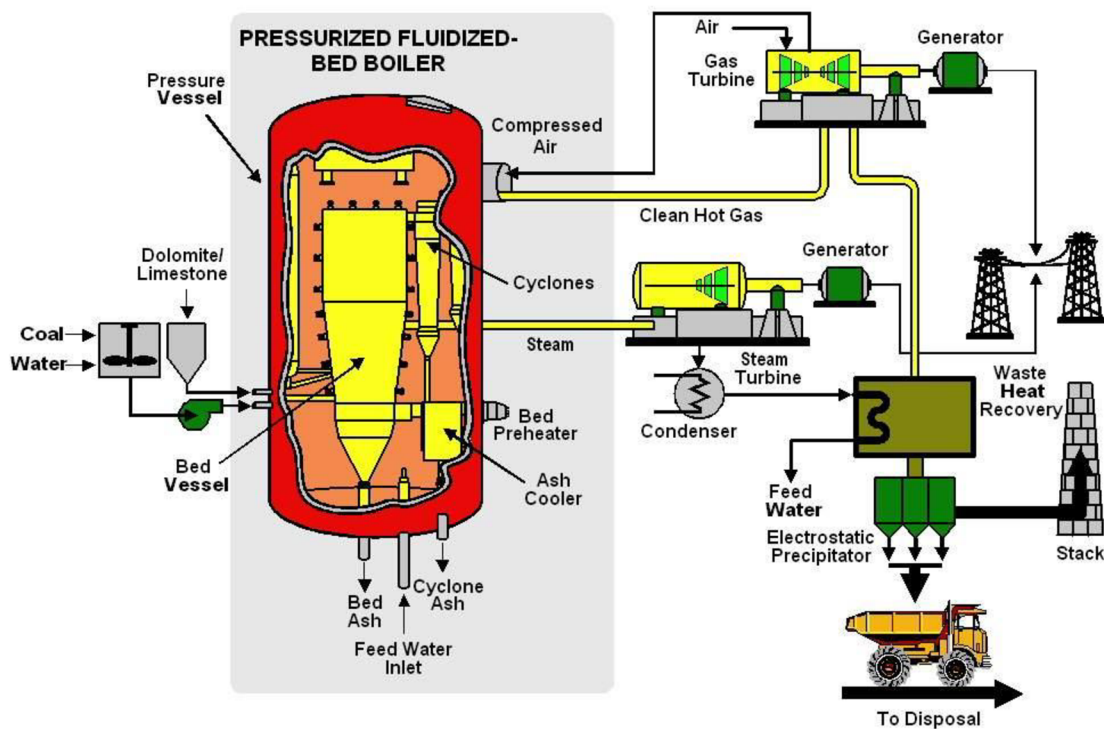
Charakteristickým rysem atmosférických kotlů se stacionární fluidní vrstvou (AFBC z angl. Atmospheric Fluidized Bed Combustion) je stacionární (bublinová) fluidní vrstva se zřetelnou hladinou. Vzduch je přiváděn přes dno spalovací komory a protéká vrstvou částic vysokou 1–1,5 m. Částice jsou plynem udržovány ve vznosu, pouze jemný prach je plynem vynášen nad vrstvu, přes konvekční teplosměnné plochy kotle a je odloučen ve filtru spalin. Palivo s aditivem jsou dávkovány buď do spodní části vrstvy, nebo jsou pohazovány na hladinu vrstvy. Dalším charakteristickým znakem bublinového fluidního spalování jsou ponořené teplosměnné plochy ve vrstvě, které odvádí právě tolik uvolněného tepla ze spalování, aby teplota ve vrstvě byla udržována na optimální hodnotě v rozmezí 700–950 °C. [12,22,26]

#### **2.2.2.2.2. Cirkulující fluidní vrstva**

Principem atmosférických fluidních kotlů s cirkulující fluidní vrstvou (CFBC z angl. Atmospheric Circulating Fluidized Bed Combustion) je cirkulace částic fluidní vrstvy mezi spalovací komorou a cyklonem, ze kterého jsou vráceny zpět do fluidního ohniště. Společným znakem je přístup všech spalin z ohniště přes cyklony. Výhodou je delší pobyt částic ve spalovacím prostoru, který vede k lepšímu vyhoření uhlíku. Uvádí se, že průměrně velká částice paliva cirkuluje 10–15krát než dojde k jejímu vyhoření. Účinnost spalování se pohybuje okolo 99 %. U tohoto typu kotlů není jako u předchozího typu zřetelná hladina fluidní vrstvy. Tyto kotle se instalují pro vyšší výkony než kotle s bublinovou fluidní vrstvou. Nevýhodou je nutnost chránění částí zařízení, ve kterých cirkuluje velké množství tuhých částic např. vyzdívkami. Protože vyzdívky vyžadují nízké trendy tepelného zatížení při nahřívání (asi 50 °C/hod), jsou doby najíždění ze studeného stavu dlouhé. [12,22,26]

#### **2.2.2.3. Tlakové kotle**

Tlakové fluidní kotle (PFBC z angl. Pressurized Fluidized Bed Combustion) pracují při vysokém tlaku. Využití energie obsažené ve stlačených spalinách vyžaduje zařazení plynové turbíny. Vyčištěné spaliny se přivádějí do plynové turbíny, kde expandují. Turbína je na společné hřídeli s kompresorem, který dopravuje stlačený vzduch zpět do fluidního kotle, jak je vidět na Obrázek 7. Velkou nevýhodou tlakových fluidních kotlů je jejich podstatně vyšší hmotnost kvůli tloušťce stěn a tím i podstatně vyšší pořizovací náklady, což je příčinou jejich malého využití. [8,13]



Obrázek 7: Tlakový fluidní kotel. [27]

#### 2.2.2.4. Fluidní popílky

Tuhé zbytky fluidního spalování lze považovat za směs minerálních složek uhlí a složek odsíření vzniklých reakcí sorbentu s oxidem siřičitým, eventuálně s ostatními plyny vznikajícími hořením daného paliva. Složení ložových popelů a létavých popílků z odlučovačů vzniklých z fluidního spalování uhlí se liší od vysokoteplotních popílků v chemickém a především ve fázovém složení, ačkoliv jsou oba typy tuhých zbytků vyráběny současně. Při fluidním spalování se mleté tuhé palivo spaluje společně s vápencem při relativně nízkých teplotách okolo 850 °C, které jsou ideální pro sorpci oxidu siřičitého vzniklým vápnem. Ve vysokoteplotních popílcích je hlavní složkou skelná fáze, mullit a křemen. Ve fluidních tuhých zbytcích je to amorfni reaktivní aluminosilikát, měkce pálené vápno a anhydrit (bezvodý síran vápenatý), kterého je až 20 hm. %. Tyto fáze jsou příčinou hydraulických vlastností této druhotné suroviny. Fluidní popílek o objemové hmotnosti 2 100–3 000 kg·m<sup>-3</sup>, je tvořen jemnými prachovými částicemi. Dominantními minerálními fázemi jsou křemen, kaolinit, illit a siderit. Z hlediska místa odběru lze fluidní popílky rozdělit na ložový a filtrový. [8,18,21,28–30]

##### 2.2.2.4.1. Hrubý ložový popílek

Hrubý ložový popílek je popel, který propadne roštem fluidního lože. Je jednou z druhotných surovin produkovaných fluidním spalováním. Částice mají vyšší hmotnost i velikost o podíl, který při spalování propadá roštem pod fluidním prstencem. Chemické i fázové složení ložového popílku je nositelem vhodných hydraulických vlastností tohoto materiálu. Je to způsobeno zejména vysokým obsahem měkce páleného vápna a anhydritu II. Díky těmto, ale i ostatním složkám ložového popele tento materiál tuhne a tvrdne již při smíchání

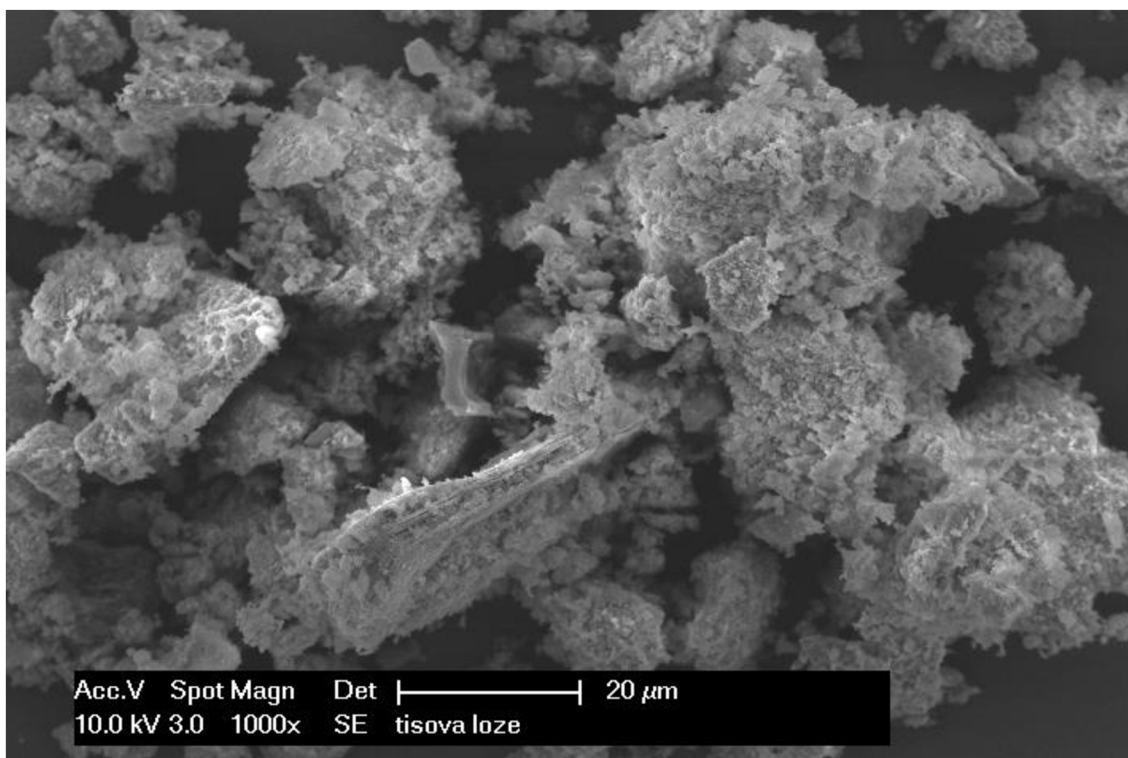
s vodou. O vhodnosti využití popílku rozhoduje chemické složení uvedené v Tabulka 4. [8,20]

Tabulka 4: Základní chemické složení popela z fluidního lože z teplárny Olomouc. [8]

<b>Složka</b>		<b>Obsah [%]</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	oxid křemičitý	33,250
<b>CaO</b>	oxid vápenatý	25,780
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	oxid hlinitý	18,650
<b>SO<sub>3</sub></b>	oxid sírový	10,695
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	oxid železitý	5,835
<b>TiO<sub>2</sub></b>	oxid titaničitý	1,540
<b>MgO</b>	oxid hořečnatý	1,335
<b>K<sub>2</sub>O</b>	oxid draselný	0,980
<b>V. V.</b>	volné CaO	0,840*
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	oxid fosforečný	0,755
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	oxid sodný	< 1,000

\* Obsah volného CaO v hrubém nemletém ložovém popílku, obsah volného CaO v jemně pomletém ložovém popílku je 7,74 %.

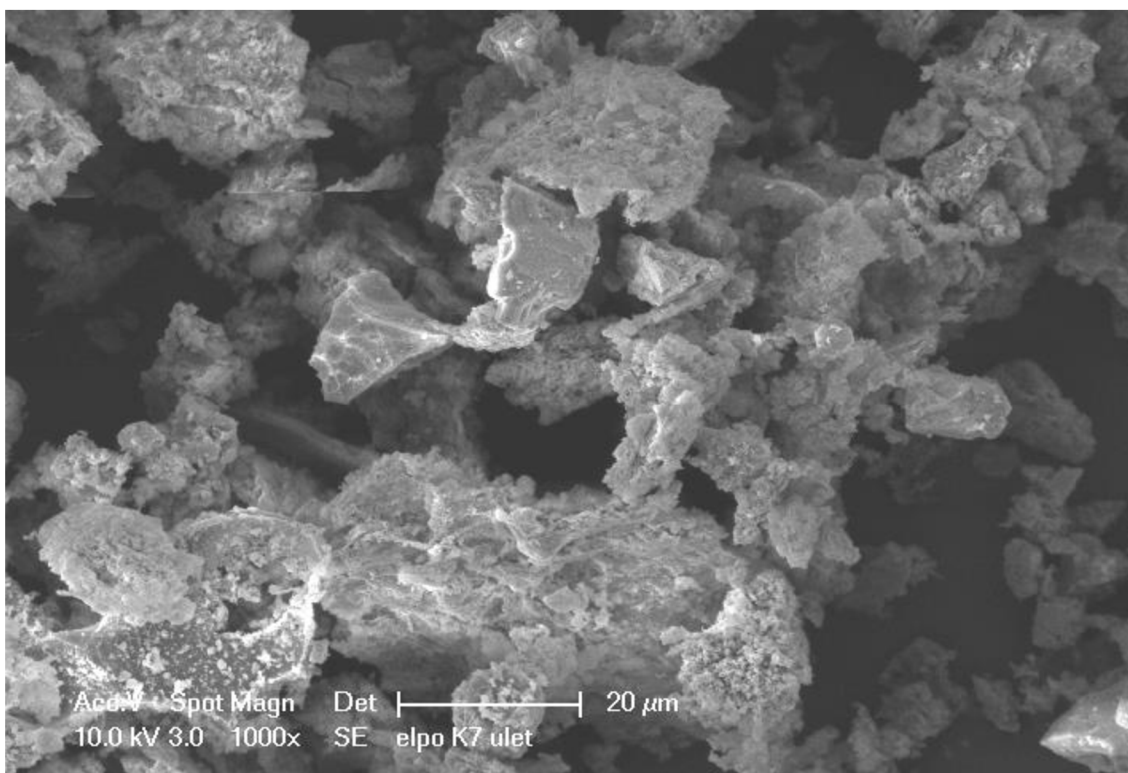
Tento materiál lze využít například při budování základů staveb, podlah průmyslových objektů, v silničním stavitelství a při vyplňování vytěžených prostorů a to s ekologickým i ekonomickým dopadem. Vzhled částic ložového popílku je zobrazen na Obrázek 8. [8,20],



Obrázek 8: Detailní zobrazení fluidního ložového popílku z elektrárny Tisová metodou SEM. [17]

#### 2.2.2.4.2. Fluidní filtrový popílek

Je to popílek, který se zachycuje v elektrostatických odlučovačích. Tento podíl je tvořen malými lehkými částicemi, které jsou při procesu spalování unášeny se spalinami do komínové části, kde jsou odlučovány na elektrostatických odlučovačích. Obsah volného i celkového vápna je výrazně nižší, než u ložového popílku. Ten je s anhydritem II hlavním nositelem hydraulických vlastností. Fluidní filtrový popílek lze pozorovat na Obrázek 9. [8]



Obrázek 9: Detailní zobrazení fluidního filtrového popílku z elektrárny Poříčí K7 metodou SEM. [17]

### 2.3. Emise

Při spalování uhlí, zemního plynu, kapalných paliv, organických odpadních látek a pohonných hmot pro automobily vzniká vedle vodní páry a oxidu uhličitého i jisté množství toxických plynů a velmi malých a tím nebezpečných tuhých částic typu aerosolu, sazí a popílku. Emise mohou vznikat z prvků obsažených přímo v palivu nebo v okysličovadlu, kterým je nejčastěji atmosférický vzduch. Dalšími znečišťujícími látkami mohou být páry těžkých kovů, jakými jsou např. Pb, Hg, Cd, As. Vedle oxidu uhelnatého, oxidu siřičitého, par těžkých kovů a nedokonale spálených organických látek (VOCs z angl. Volatile Organic Compounds) vznikají i velmi nebezpečné oxidy dusíku NO a NO<sub>2</sub>, které jsou souhrnně označovány jako NO<sub>x</sub>. Mezi největší producenty NO<sub>x</sub> patří teplárny, tepelné elektrárny a zvláště pak vznětové a spalovací komory dopravních prostředků, v nichž vzniká více než 50 % emisí NO<sub>x</sub>. Výrobci dopravních prostředků již znají a používají postupy omezující tvorbu NO<sub>x</sub> a podobně tomu je i u stacionárních spalovacích zařízení, ale stále se hledají ekonomicky a technicky přijatelné procesy vedoucí k dosažení stanovených stále přísnějších emisních limitů. [7,31]

Oxidy dusíku vznikají oxidací dusíku v palivech vzdušným kyslíkem při teplotě přes 600 °C. Při vyšších teplotách nad 1 300°C se tvoří oxidy dusíku přímo ze vzduchu. Nejdříve vzniká oxid dusnatý, který následně oxiduje vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý. Rozeznáváme několik druhů oxidu dusíku, dle molekulové hmotnosti je lze seřadit následovně: NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. N<sub>2</sub>O je znám také jako rajský plyn, používaný v anesteziologii. Z uvedených oxidů se nejčastěji v ovzduší vyskytují NO a NO<sub>2</sub>, což je dáno jejich poměrnou

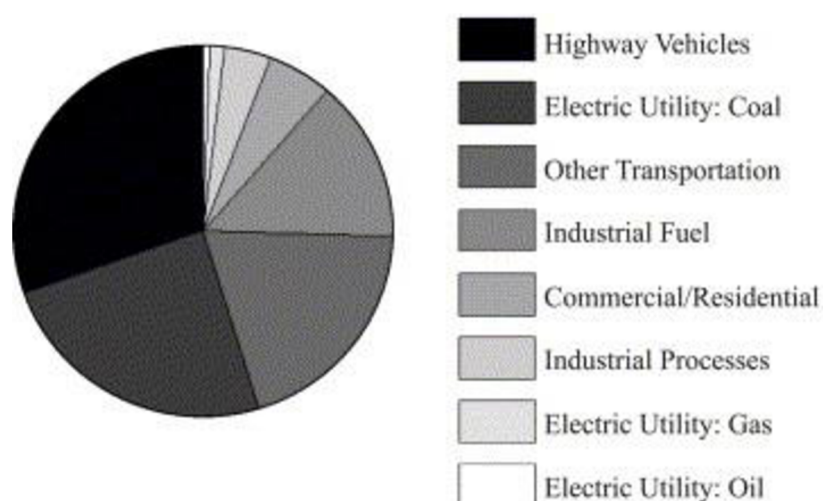
stabilitou a způsobem tvorby. Ostatní oxidy dusíku se vyskytují v přírodě minimálně a jejich dopad v porovnání s nimi je podstatně menší.  $\text{NO}_2$  spolu s  $\text{SO}_x$  se významně podílí na tvorbě kyselých dešťů, což má negativní vliv na životní prostředí.  $\text{NO}_2$  reaguje s hydroxylovými radikály za vzniku kyseliny dusičné. [32,33]



Celkový obsah dusíku v půdě je dán součtem dusíku, který se dostane přímo z atmosféry a dusíku, který je dodáván do půdy průmyslovými hnojivy. V důsledku nadměrné koncentrace v půdě či vodách dochází k eutrofizaci prostředí. Při nízkých koncentracích nemají  $\text{NO}_x$  výrazný vliv na člověka. Při vyšších koncentracích a při dlouhodobém vdechování však mohou způsobovat zdravotní problémy horních cest dýchacích, vznik alergií a prokazuje se i vliv na vzniku nádorových onemocnění. Světová zdravotnická organizace (WHO z angl. World Health Organization) stanovila průměrnou hodinovou koncentraci  $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  jako nejnižší množství, které může způsobit zdravotní potíže.  $\text{NO}_2$  je jeden ze skleníkových plynů. Ty jsou přirozenou součástí zemské atmosféry a udržují teplotu na planetě. Absorbují totiž infračervené záření ze zemského povrchu, které by jinak unikalo do vesmíru. Zvyšující se koncentrace skleníkových plynů vlivem člověka vede ke změně klimatu a k tzv. globálnímu oteplování. [32,34–36]

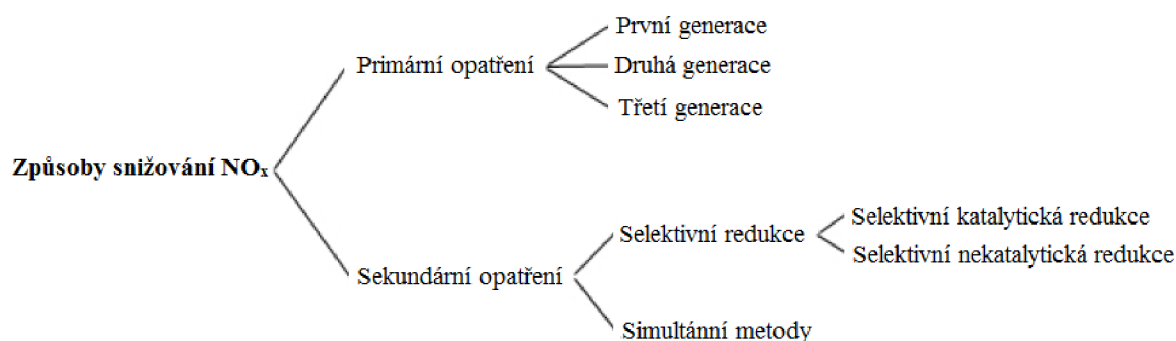
### 2.3.1.1. Tvorba $\text{NO}_x$

$\text{NO}_x$ , který je obsažený ve spalínách je složen z  $\text{NO}$  (90 %) a  $\text{NO}_2$  (5 %). Oba vznikají při spalování. Prvotně vzniká bezbarvý, nepáchnoucí  $\text{NO}$  (90–95 %), který se následně přeměňuje na červenohnědý, štiplavě páchnoucí  $\text{NO}_2$ . Zbylé oxidy dusíku jsou zastoupeny jen v malé míře (5 %) a často vznikají interakcí  $\text{NO}$  s  $\text{NO}_2$ . Většina  $\text{NO}_x$  vzniká z antropogenních zdrojů (95 %). Zastoupení jednotlivých antropogenních zdrojů lze vidět na Obrázek 10. Oxidy dusíku vznikají i během přírodních dějů (5 %) jako například při sopečné činnosti či při bouřkách. Toto množství je však zanedbatelné v porovnání k antropogenním zdrojům. [33,37]



Obrázek 10: Antropogenní zdroje emisí  $\text{NO}_x$ . [37]

Způsobů odstranění NO<sub>x</sub> je několik. Obecně se dělí na dvě velké skupiny, a to na primární a sekundární. Primární opatření potlačují vznik NO<sub>x</sub> a sekundární opatření eliminují již vzniklé NO<sub>x</sub>. Přehledné schéma metod odstraňování oxidů dusíku uvádí Obrázek 11.



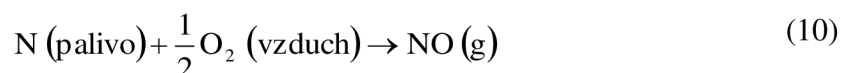
Obrázek 11: Metody snižování emisí NO<sub>x</sub>.

### 2.3.1.1.1. Mechanismy vzniku NO

Vznik NO lze teoreticky rozdělit do tří mechanismů:

#### ➤ Palivový NO

Palivové (nízkoteplotní) NO<sub>x</sub> vznikají při hoření v reakci v palivu vázaného dusíku, nejčastěji ve formě derivátů heterocyklů (pyridin, pyrazin, pyrol) s kyslíkem, dle následující reakce.



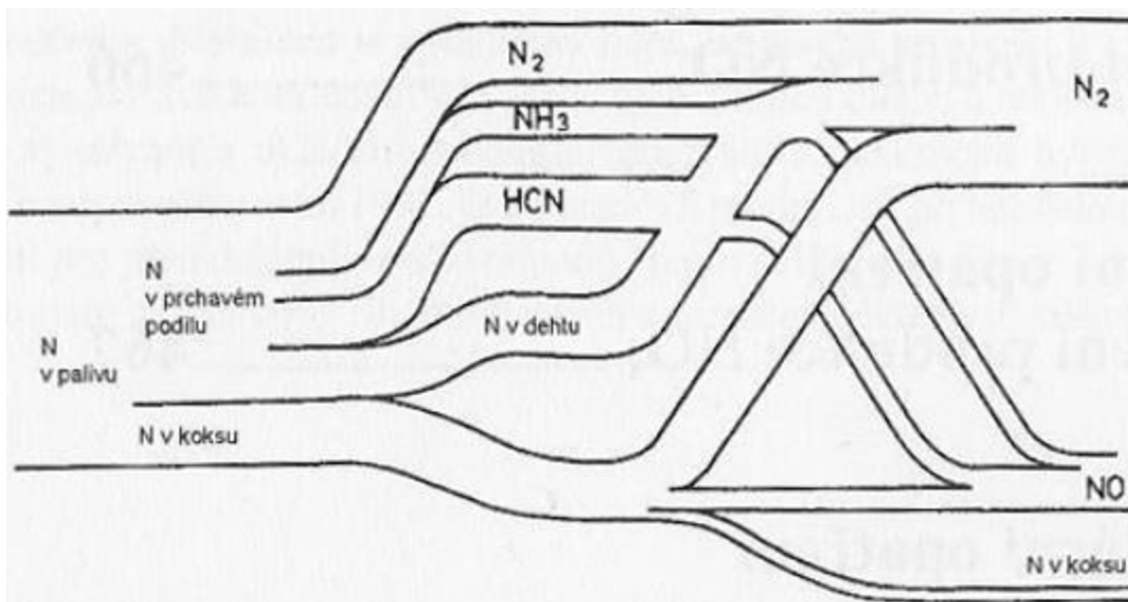
Palivové NO<sub>x</sub> vznikají v největší míře při spalování uhlí, biomasy a komunálního odpadu. Platí zde, že množství palivových NO<sub>x</sub> je přímo úměrné nadbytku kyslíku, kterého je při spalování použito. Obsah dusíku v jednotlivých palivech uvádí Tabulka 5. [7,33,38]



Tabulka 5: Dusík vázaný v různých typech paliva. [38]

Druh paliva	Dusík vázaný v palivu [%]
Rašelina	1,5–2,5
Uhlí	0,5–2
Topný olej	< 1,0
Biomasa	< 0,5
Zemní plyn	<0,1

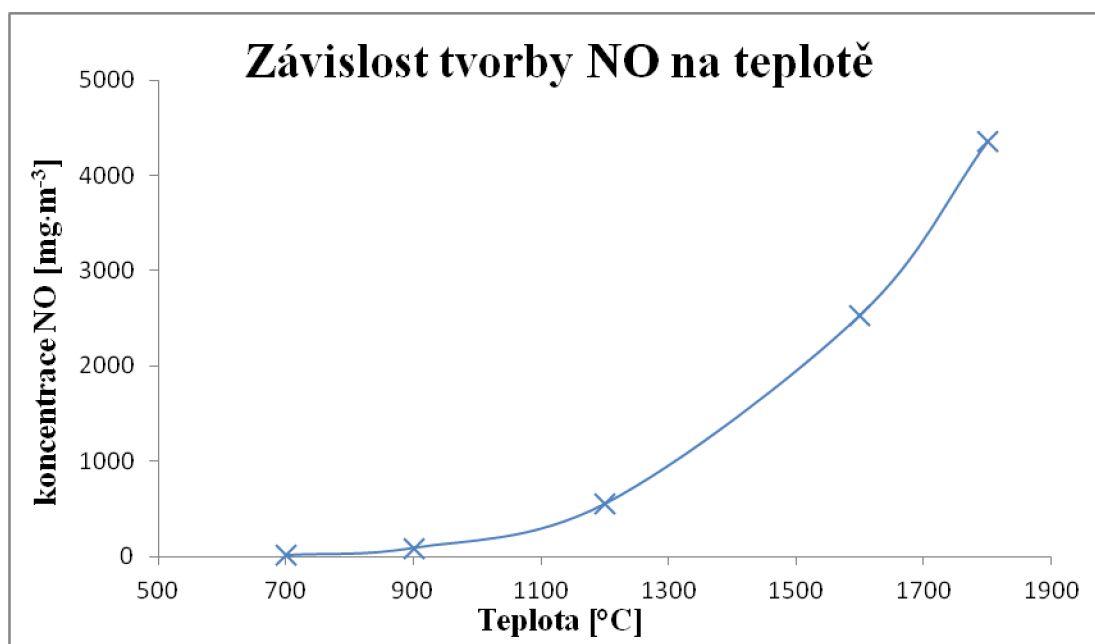
Palivový NO vzniká v oblasti plamene. Podíl emisí  $\text{NO}_x$  je u palivového dusíku 35–80 % z celkových emisí  $\text{NO}_x$ . Mechanismus konverze palivového dusíku na  $\text{NO}_x$  je komplikován interakcemi mezi tuhými, kapalnými a plynnými reagenty a není doposud v plné šíři objasněn. Konverze je znázorněna na Obrázek 12. V první fázi hoření tuhých paliv se dusík uvolňuje s prchavým podílem a dále zůstává v tuhém zbytku – koksu. Při běžném spalování vzniká největší podíl  $\text{NO}_x$  (60–80 %) z dusíku uvolněného z paliva prchavým podílem. Probíhající reakce nejsou přímé, NO je výstupní látkou postupných reakcí dusíku z paliva s uhlovodíkovými radikály  $\text{NH}_2^\bullet$  za vzniku kyanovodíku a následně pomalejší reakcí na  $\text{NH}_3$ . Poté se amoniak oxiduje na výsledný NO, nebo se redukuje za vzniku molekulárního dusíku. To nastává v případě redukční atmosféry a tento proces je označován jako  $\text{NO}_x$  recycling. Ve výsledku je asi pouze 20 % palivového dusíku přeměněno na NO, podstatně větší část uniká ve formě čistého dusíku. Tvorba  $\text{NO}_x$  je v tomto případě ovlivněna přebytkem vzduchu, koncentrací dusíku v prchavém podílu a slabě na teplotě. Emise lze snížit či vyloučit používáním bezdusíkatých paliv. [35,36,39,40]



Obrázek 12: Přeměna palivového dusíku. [39]

➤ Termický (vysokoteplotní) NO

Termické NO<sub>x</sub> vznikají uvnitř reakčních zón chudých na palivo radikálovou reakcí při vysokých spalovacích teplotách okolo 1 300 °C a vyšších oxidací molekul N<sub>2</sub> obsažených ve vzduchu. Tvorba NO<sub>x</sub> je závislá na teplotě, koncentraci dusíku a kyslíku a na reakční době a není závislá na druhu paliva. Množství vznikajícího NO roste exponenciálně s teplotou. Například množství produkovaného termického NO se zdvojnásobí, při každém nárůstu teploty o 90 °C nad 1 930 °C. Teplotní závislost lze pozorovat na Obrázek 13. [7,32,36,40,41]



Obrázek 13: Závislost tvorby NO na teplotě. [42]

Oba plyny dusík a kyslík musí na této teplotě společně setrvat delší dobu, tj. několik vteřin a ke spalování musí být použito přebytku kyslíku. Poté probíhá endotermní reakce. [7]



Jak popisuje rozšířený Zeldovičův mechanismus, značná část molekul kyslíku se při takto vysoké teplotě disociuje na atomy a vznik NO probíhá dle následujících dílčích reakcí. [30]

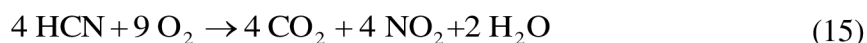


Při přebytku kyslíku převládají reakce (12) a (13), při přebytku paliva převládá reakce (14). Syntéza NO je zahájena reakcí molekulárního dusíku s disociovaným atomárním kyslíkem a tato nejpomalejší reakce (12) s vysokou aktivační energií určuje rychlost celého procesu z důvodu vysoké vazebné energie molekulového dusíku (N≡N). Reakce (13) naopak probíhá velmi rychle, ale je závislá na rychlosti tvorby atomárního dusíku z reakce (12). Tvorba termických NO<sub>x</sub> vzrůstá s druhou mocninou tlaku, což se projevuje především vysokým

obsahem NO<sub>x</sub> ve výfukových plynech vznětových motorů. Emise lze snížit vhodným uspořádáním spalování. [7,31,35,43]

➤ Promptní (okamžitý) NO

Rychlé (promptní) NO<sub>x</sub> vznikají při spalování uhlovodíků na okraji plamene. Meziproduktem reakce dusíku s palivovým uhlovodíkem je opět HCN, který s přebytkem kyslíku reaguje velmi rychle v desítkách milisekund dle následující rovnice.



Tento proces je charakteristický malou závislostí na teplotě, ale velkou závislostí na přebytku vzduchu. Proces vzniku promptního NO popsal Fenimore, jelikož zde neodpovídal Zeldovičův mechanismus vzniku termického NO, z důvodu o řád rychlejší reakce. Mechanismus dle Fenimore je následující.



Emise lze snížit obtížně, v praxi je ale množství NO<sub>x</sub> vznikající tímto dějem velice malé, obvykle do 10 %. Je to díky tomu, že promptní NO vzniká ve větší míře při teplotách nad 2 000 °C v oblastech plamene. [7,27,31,32,35,40]

### 2.3.1.1.2. Vznik NO<sub>2</sub>

Několikanásobně toxickejší NO<sub>2</sub> vzniká při nízkých teplotách oxidací NO volnými radikály kyslíku vzniklými štěpením molekuly kyslíku nebo peroxidovým radikálem. Čím prudší je ochlazení spalin v komíně, tím větší množství NO<sub>2</sub> se zde vytvoří. Reakce je následující.



Dále se pak NO oxiduje v komíně a kouřovodech, pokud teplota spalin klesne pod 65 °C, a je-li k dispozici dostatečný přebytek O<sub>2</sub> a doba prodlení probíhá reakce (20).



Významnou roli v procesu hraje vzdušný ozon. Oxidační reakce NO s O<sub>3</sub> je 10<sup>5</sup>krát rychlejší než s kyslíkem. Dochází k rychlé spotřebě ozónu, který tak zcela chybí ve vypouštěném kouři. Reakce NO na NO<sub>2</sub> není nikdy úplná a je dána množstvím O<sub>3</sub>. V ovzduší se NO<sub>2</sub> tvoří za součinnosti slunečního světla. Tyto procesy probíhají podle rovnic. [32,40,41]



Vznik NO a NO<sub>2</sub> při spalování je shrnut v Tabulka 6.

Tabulka 6: Vnik NO a NO<sub>2</sub> při spalování. [39]

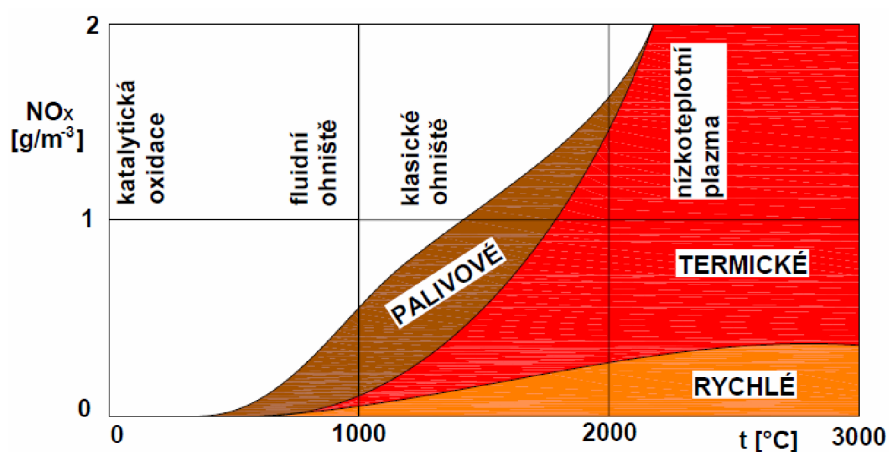
složka		místo vzniku	Reakce	Veličiny ovlivňující reakci
NO	termické	plamen, dohořivací zóna, spaliny	Zeldovič: a) Přebytek O <sub>2</sub> $O + N_2 \leftrightarrow NO + N$ $N + O_2 \leftrightarrow NO + O$ b) přebytek paliva $N + OH \leftrightarrow NO + H$	koncentrace radikálů kyslíku, $t > 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , doba setrvání
	promptní	plamen	Fenimor: $CH + N_2 \rightarrow HCN + N$ $CN + H_2O \rightarrow HCN + OH$ $CN + H_2 \rightarrow HCN + H$	Koncentrace radikálů kyslíku ze spalovacích reakcí, přebytek vzduchu
	palivové	plamen	CN <sup>-</sup> - vazby, částečně neznámý	koncentrace O <sub>2</sub> , doba setrvání
NO <sub>2</sub>		plamen	Fenimor: $NO + HO_2^\bullet \rightarrow NO_2 + OH$	rychlé ochlazení spalin
		kouřovod, komín	Bodenstein: $2 NO + O_2 \rightarrow 2 NO_2$	$t < 65 \text{ }^\circ\text{C}$ , koncentrace O <sub>2</sub> , doba setrvání
		atmosférické	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	koncentrace O <sub>2</sub> , intenzita záření, doba setrvání

### 2.3.1.2. Faktory vzniku $NO_x$

Spalování je proces nestabilní, který neprobíhá kontinuálně. Proto ho lze do značné míry ovlivňovat. Existuje pět základních faktorů, které mají vliv na tvorbu  $NO_x$ . [33]

#### 2.3.1.2.1. Vliv spalovací teploty

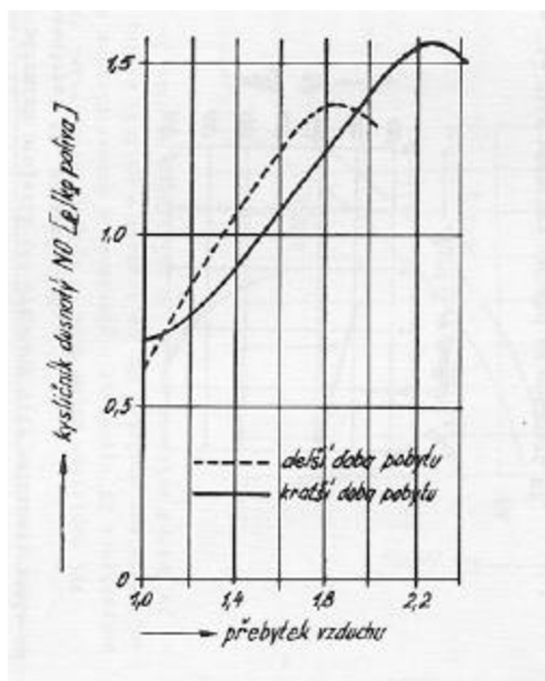
Teplota spalovacího procesu ovlivňuje tvorbu oxidů dusíku v tom smyslu, že při vysokých teplotách převládá masivní tvorba  $NO_x$  termickým mechanismem. Závislost tvorby  $NO_x$  na teplotě udává Obrázek 14. [33]



Obrázek 14: Tvorba  $NO_x$  v závislosti na teplotě [41]

#### 2.3.1.2.2. Vliv reakční doby

Vliv reakční doby na tvorbu  $NO$  je úměrná době pobytu hořlavé směsi v prostoru ohniště. Bylo zjištěno, že obsah  $NO$  vzrůstá s delší dobou pobytu hořlavé směsi v závislosti na přebytku vzduchu, jak ukazuje Obrázek 15. [33]



Obrázek 15: Vliv reakční doby v závislosti na přebytku vzduchu [33]

### 2.3.1.2.3. *Vliv poměru vzduchu a paliva*

Přebytek vzduchu v ohništi má za následek vyšší koncentraci NO<sub>x</sub> ve spalinách. Závislost byla zjištěna při pokusech prováděných na práškovém ohništi a v průmyslových kotlích. [33]

### 2.3.1.2.4. *Vliv složení paliva*

Různé typy paliv mají rozdílný vliv na tvorbu oxidů dusíku. Největší koncentraci při spalování vykazuje uhlí, nejnižší plyn. Velký vliv mají i chemické vazby v palivu. Molekuly paliva mají ve srovnání s molekulami molekulárního dusíku menší vazebnou energii, díky tomu organické dusíkaté látky tvoří oxidy dusíku snadněji než molekulární dusík. Na tvorbu NO<sub>x</sub> může mít i vliv podíl minerálů obsažený v palivu. U minerálů lze předpokládat buď katalytický, nebo inhibiční efekt, které mají za následek zrychlení nebo zpomalení reakce vzniku NO v různých fázích spalovacího procesu. [33]

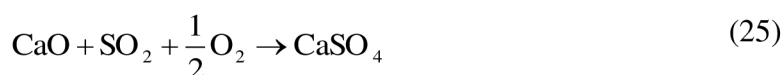
### 2.3.1.2.5. *Vliv konstrukce zařízení*

Obsah NO<sub>x</sub> ve spalinách je ovlivňován jednak výběrem hořáků, jednak konstrukcí kotle, přičemž výběr hořáků se řídí: konstrukcí spalovací komory, podle druhu paliva, vzdušným objemem spalovací komory a konstrukcí hořáku.[33]

Spalování uhlí produkuje proměnné množství oxidů síry v závislosti na kvalitě spalovaného materiálu. Oxidy síry poškozují životní prostředí a zdravý stav populace. Snižují kapacitu plic, může dojít k bolestem hlavy a urychlují korozi budov, soch a snižují viditelnost. Síra ve formě sloučenin tvoří část spalitelnou (organickou) a část nespalitelnou. Nespalitelná část sloučenin síry je obsažena v tuhých zbytcích po spálení hlavně ve formě síranů. Předpokládá se, že 2 % síry odchází s popílkem, 1 % síry je vázáno na strusku a 95 % odchází ve formě SO<sub>2</sub> do ovzduší. [44]

### 2.3.2.1. *Oxid siřičitý*

Oxid siřičitý reaguje s vodou za tvorby kyseliny siřičité. Dostane-li se do atmosféry, reaguje s vodní parou a vrací se zpět na povrch ve formě kyselých dešťů. Z tohoto důvodu je nutnost přítomnosti odsiřovací stanice. U fluidního spalování dochází k odsíření spalin již ve fluidní vrstvě, kdy se do fluidního lože dává mletý vápenec, který se rozkládá na oxid vápenatý a oxid uhličitý. Místo vápence lze použít i dolomit. Vzniklý oxid vápenatý se sulfátuje působením oxidu siřičitého a kyslíku na síran vápenatý. Tyto děje vystihují následující reakce. [8,12,45]



Kalcinace vápencem probíhá obecně při teplotách 800–900 °C, reakce mezi vzniklým CaO a SO<sub>2</sub> probíhá významnější rychlostí mezi 600–1 000 °C. Produktem reakce vedle nezreagovaného CaO je CaSO<sub>4</sub>. CaSO<sub>3</sub> při teplotách nad 600 °C není teplotně stabilní a disproportionuje dle následující reakce.

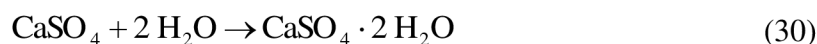


Sulfid vápenatý se dále oxiduje na síran vápenatý. Kalcinace nad 1 050 °C již není vhodné realizovat z důvodu deaktivace vzniklého kalcinátu (přepálení), protože dochází ke změně porézní struktury. Účinnost odsíření závisí především na teplotě a tlaku ve fluidním loži, na přebytku kyslíku, na koncentraci aditiva, na jakosti sorbentu a na délce doby styku reagentů. Účinnost odsíření při spalování v cirkulující fluidní vrstvě je ze všech typů spalování nejvyšší, protože doba reakce se prodlužuje recirkulací částic. U vysokoteplotního spalování paliv je nutné provést následné odsíření spalin. Lze sem zařadit celou škálu metod založených na různých chemických nebo fyzikálně chemických principech. Odsiřovací procesy lze rozdělovat podle způsobu zachycování SO<sub>2</sub> na regenerativní, cyklické (s regenerací aktivní látky) a na neregenerativní, necyklické (bez regenerace aktivní látky). Další možné dělení je podle místa procesu odsiřování a to na odsiřování přímo v kotli a odsiřování za kotlem. Následující dělení je podle fáze, při které se SO<sub>2</sub> zachycuje. Patří sem tyto metody. [8,44,46,47]

### 2.3.2.1.1. Mokrý metody

- Vhodná je mokrá metoda, kdy se odsíření provádí vápenným mlékem a tento postup vede ke vzniku dihydrátu síranu vápenatého – sádrovce (energósádrovce). V České republice je však většina produkovaného energósádrovce ukládána na skládkách a jen malé množství je využíváno. Využívá se jako přísada při výrobě cementu a sádry. [8]

Chemické reakce probíhající při odsiřování mokrou vápencovou metodě.



Kde reakce (27) popisuje rozklad vápence, reakce (28) ukazuje vznik siřičitanu vápenatého reakcí oxidu vápenatého s oxidem siřičitým, reakce (29) znázorňuje oxidaci siřičitanu vápenatého na těžko rozpustný bezvodý síran vápenatý, reakce (30) popisuje hydrataci síranu vápenatého za vzniku energósádrovce a reakce (31) ukazuje celkovou bilanci procesu. Účinnost zachycení oxidu siřičitého je vysoká a dosahuje až 96 %. Mokrý metoda zaujímá asi 80 % zastoupení při odsiřování. Je to z důvodu vysoké účinnosti, nízkých provozních nákladů a vysoké spolehlivosti. Reakce probíhá v absorbéru, což je vertikální nádoba se soustavou sprch, kde se ze sprchovaných spalin do kapiček suspenze absorbuje oxid siřičitý. Kapičky padají a stékají do jímky, která je probublávána vzduchem k zajištění oxidace siřičitanu a následné krystalizace samotného energósádrovce. Spotřeba sorpčního materiálu je asi o 10–20 % vyšší než je stechiometrické vyčíslení rovnice. [8,13,47,48]

- Magnezitová odsiřovací metoda pracuje na absorpci SO<sub>2</sub> v suspenzi oxidu hořečnatého. Vzniklý siřičitan hořečnatý je po oddělení suspenze usušen a tepelně rozkládán na SO<sub>2</sub> a MgO. Metoda je regenerativní. [44]
- Čpavková metoda, kdy při procesu dochází k odsiřování čpavkovou vodou. Konečným produktem jsou soli využitelné jako umělé hnojivo. [44]
- Metoda vypírání mořskou vodou, kde se využívá vlastností mořské vody absorbovat a neutralizovat SO<sub>2</sub> obsažený ve spalinách. Pokud je v blízkosti elektrárny k dispozici velké množství mořské vody, použije se pravděpodobně jako chladící médium v kondenzátorech. Následné zařazení kondenzátorů s mořskou vodou se může použít také pro odsiřování spalin. [46]

#### **2.3.2.1.2. Polosuché metody**

Poznatek, že vlhká částice vápna intenzivněji absorbují SO<sub>2</sub>, vede k uplatnění polosuché metody. Podstatou polosuché odsiřovací metody je rozprášení vodní suspenze sorbentu na kapičky do proudu spalin. Sorbentem je vápenný hydrát v podobě vápenného mléka. Rozprášené kapičky mají velikost 20–400 μm. Tyto kapičky se promíchávají s horkými spalinami, kde dojde k odpaření vlhkosti. Kapky jsou vysoušeny na jemný prach a teplota se na výstupu absorbéru pohybuje okolo 80 °C. Částice a popílek jsou z proudu spalin odlučovány látkovým filtrem nebo elektrostatickým odlučovačem. Spotřeba materiálu je však asi o 50 % vyšší než je stechiometrické vyčíslení. [44,45,48]

#### **2.3.2.1.3. Suché metody**

Suchými metodami odsiřování se zpravidla rozumí takové odsiřování, kdy je do paliva spalovacího zařízení nebo do spalin dávkován suchý odsiřovací sorbent. U suchých metod dochází k adsorpci na pevný povrch sorbentu (fyzikální princip) nebo chemickou reakcí. Při adsorpci se sorbent regeneruje a vrací do procesu. Při absorpci se používá jemně mletý prach dmýchaný do ohniště nebo spalin. Nevýhodami těchto metod jsou poměrně nízké účinnosti i při vysokém přebytku sorpčního materiálu oproti stechiometrii. Jako odsiřovací sorbenty se používají CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> nebo Ca(OH)<sub>2</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub>. [46,48]

#### **2.3.2.2. Oxid sírový**

SO<sub>3</sub> je příčinou nízkoteplotní koroze výhřevných ploch, proto je jeho přítomnost ve spalinách nepříznivá. Vzniká oxidací SO<sub>2</sub> dle rovnice.



SO<sub>3</sub> velmi snadno vytváří kyselinu sírovou dle rovnice.



K oxidaci SO<sub>2</sub> v atmosféře dochází fotochemickými reakcemi. [44,46]



Emise z uhelných elektráren představují největší umělý zdroj oxidu uhličitého a tím výrazně přispívají ke globálnímu oteplování. Oxid uhličitý vzniká v elektrárnách při odsiřování. Dalším zdrojem CO a CO<sub>2</sub> (asi 10 % z celkového množství emisí) je spalování paliva v motorech v aut, kde vznikají nedokonalým spalováním. [49,50]

Ve fluidní vrstvě dochází k redukci halogenů, které reagují s oxidem vápenatým dle reakcí. [8]



Těkavé organické látky (VOCs) se dostávají do atmosféry přírodními i antropogenními pochody. Nespálené uhlovodíky vznikají za nepříznivých podmínek při spalování fosilních paliv a přímé emise z chemických zařízení. Na slunečním světle reagují s NO<sub>x</sub> a vytvářejí látky dráždivé sliznici. Podílejí se na tvorbě smogu a přízemního ozonu. [49,51]

#### **2.4. Možnosti snižování emisí NO<sub>x</sub>**

Volba vhodné techniky pro snižování obsahu NO<sub>x</sub> ve spalinách je závislá na použitém palivu, účelu jeho spalování a na konstrukci spalovacího zařízení. Vždy se jedná o komplex opatření na cestě od přípravy paliva až po výstup spalin do komína. Rozdílné možnosti jsou u starých zařízení, které se úpravami adaptují na nové limity, nebo jsou zařízení realizována dle technologií označovaných jako BAT. Podmínkou je dosažení současných a pokud možno i budoucích emisních hodnot. Avšak instalace techniky ke snižování obsahu NO<sub>x</sub> ve spalinách vyžaduje značné investiční a provozní náklady, včetně poplatků za zbytkové vypuštěné emise. Způsobů odstranění oxidů dusíku existuje několik. Můžeme je rozdělit na dvě velké skupiny. Primární opatření, které vychází z potlačení vzniku NO<sub>x</sub> při spalovacím procesu a sekundární opatření, které spočívá v eliminaci již vzniklých NO<sub>x</sub> ze spalin. Primární a sekundární opatření se zcela liší ve způsobu konstrukce, chodu a nákladech spojených na zřízení. Pokud primární opatření nedosáhnou očekávaného snížení emisí, je přistoupeno ke snižování pomocí sekundárních opatření. [7,32,36]

Podstatou těchto opatření je ovlivňování faktorů podporujících vznik NO<sub>x</sub> v průběhu spalovacího procesu převážně přímo ve spalovací komoře. Přihlédneme-li k charakteru spalování a jeho následných úprav, můžeme konstatovat, že primární opatření jsou relativně jednoduchá a můžeme je různě kombinovat. Aplikace primárních opatření na již stávající zařízení může být neproveditelná z důvodu nadměrného zásahu do architektury zařízení i přes to, že nekladou velké nároky na prostor. Nevýhodou primárních opatření je jejich vyšší pořizovací cena a v některých případech nízká účinnost, která se pohybuje v rozmezí 10–70 %. Dle principů lze rozlišovat tři generace primárních opatření. [31,32,36]

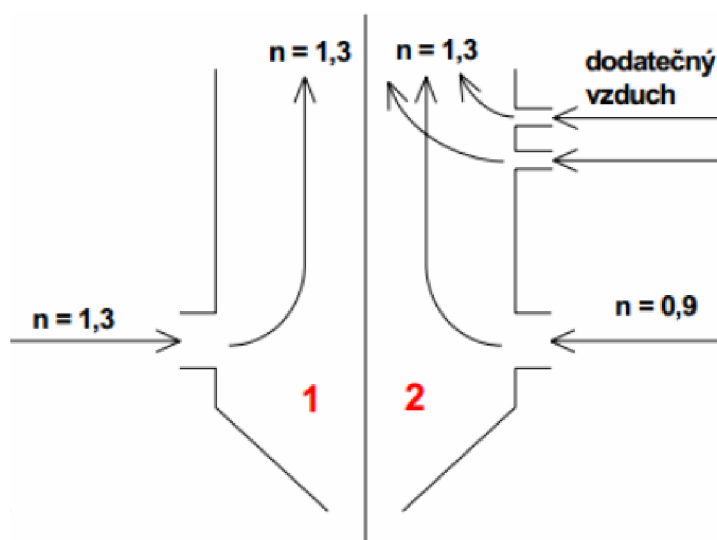
### 2.4.1.1. První generace

První generaci primárních opatření aplikujeme v celém prostoru spalovací komory. [32]

#### 2.4.1.1.1. Vícetupňové spalování

Jedná se o skupinu metod snižování  $\text{NO}_x$ , které mají společného jmenovatele, místo působení, a to v celém prostoru spalovací komory. Metody jsou to konstrukčně jednoduché a využívají se především u tepláren a vytopen a jejich užitím lze dokonce docílit zvýšení účinnosti kotle. Nejvíce rozšířenými z těchto opatření jsou stupňovitý přívod spalovacího vzduchu a stupňovitý přívod paliva. Oba mají za cíl snížení teploty ve spalovacím prostoru a rozfázování celého procesu. [32,36]

- Metoda stupňovitého přívodu vzduchu spočívá v ovlivnění množství a distribuce kyslíku, který vstupuje do hoření a je výrazným faktorem při tvorbě oxidů dusíku. Zakládá se na vytvoření dvou spalovacích zón. V primární zóně probíhá hoření s nedostatkem kyslíku ( $\alpha=0,9$ ). V sekundární zóně je přebytek kyslíku ( $\alpha=1,3$ ), aby došlo k úplnému spálení. V primární zóně tímto mechanismem vznikají podstechiometrické podmínky, což vede ke snížení extrémů teplot a snížení produkce  $\text{NO}_x$ . V sekundární zóně pak palivo dohořívá opět za snížené teploty. Poměr vzduchu proudícího do primární a sekundární zóny je asi 70–30 %. Toto opatření se využívá především ke snížení vzniku palivových  $\text{NO}_x$ , ale částečně i omezuje vznik termického  $\text{NO}$ .

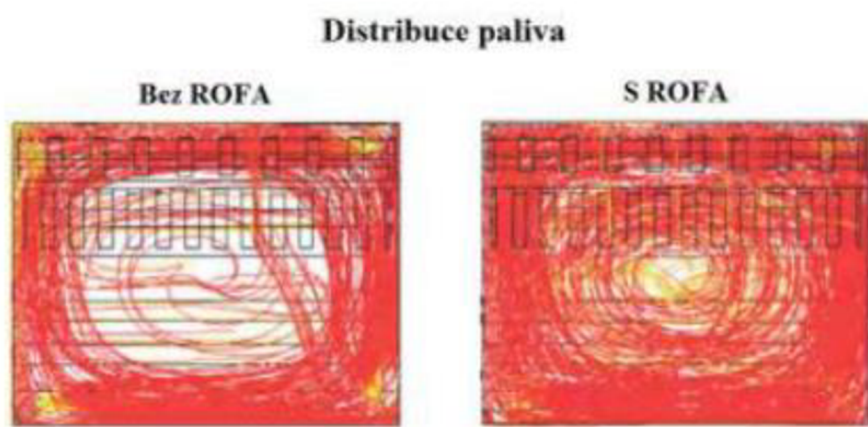


Obrázek 16: Znárodněné metody stupňovitého přívodu vzduchu. [41]

Při spalování v první zóně dojde k rychlejšímu zapálení paliva, tím se zvýší teplota plamene v blízkosti hořáku. Následuje pokles teploty vlivem odvodu tepla do stěn místa spalování. Nákres metody je uveden na Obrázek 16. Díky nedostatku kyslíku v první fázi spalování dojde ke zvýšené tvorbě  $\text{CO}$ . Jeho redukční účinky na produkovaný  $\text{NO}$  jsou dány rovnicí (36).



Tento způsob spalování je podstatou speciálních hořáků na nízký obsah  $\text{NO}_x$ . Nestechiometrické spalování se může zavádět s určitými úpravami i u stávajících systémů. Nevýhodou je nestabilita plamene. Úpravy spočívají v rozdělení funkce původně shodných hořáků. První řadou hořáků přivádíme palivo s podstechiometrickým množstvím vzduchu, druhou řadou palivo s přebytkem vzduchu. Další možností je zavádění podstechiometrického množství vzduchu a paliva větším množstvím hořáků, ostatní hořáky přivádí pouze vzduch potřebný ke spálení. Zavádění vzduchu nad hořák je nejefektivnější možností, která snižuje produkci  $\text{NO}_x$  až o 30 %. Vylepšená verze této metody funguje na principu vhánění spalitelného vzduchu do místa hoření s vysokou rychlostí pomocí asymetrických trysek (ROFA). Dochází tak ke vzniku víru směsi paliva vzduchem a spalin, což má za následek rovnoměrné rozložení paliva, což ukazuje Obrázek 17.[51,52]

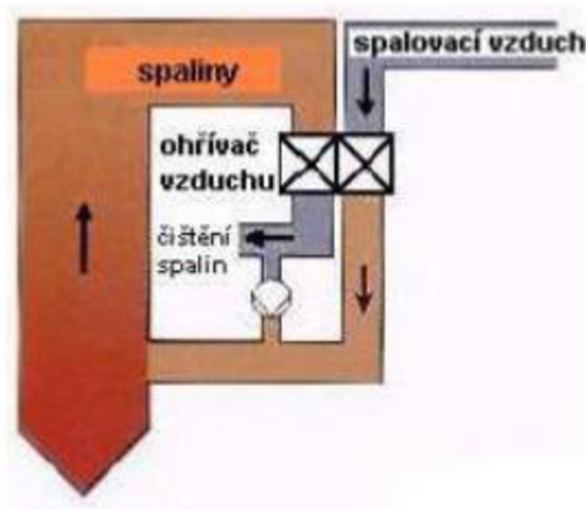


Obrázek 17: Distribuce paliva v zařízení bez systému ROFA a se systémem ROFA. [36]

- Metoda stupňovitého přívodu paliva má podobný princip jako metoda stupňovitého přívodu vzduchu. Do horní části ohniště je přiváděno sekundární palivo, a tím je zajištěna dodatečná tvorba CO. Následně dochází k dalšímu snížení produkce  $\text{NO}_x$  v průběhu hoření. V procesu hoření v druhé zóně může být použito palivo základní nebo je možné použít zemní plyn, případně odpadní plyny s výrazným obsahem CO (vysokopeční plyn).[36]

#### **2.4.1.1.2. Recirkulace spalin**

Princip redukce oxidů dusíku metodou recirkulace spalin je založen na chlazení plamene, stejně jako je tomu u metody vícestupňového spalování. Dochází ke snížení obsahu kyslíku ve spalovací zóně a snížení teplotního maxima plamene. Účinnost této metody převyšuje ostatní obdobná opatření, lze jí však použít pouze v případě vysokoteplotního spalování. Závisí především na druhu a kvalitě paliva. Část spalin je odvedena ze spalovací komory a pomocí ventilátoru je dopraven k sání hořáku nebo rovnou zpět do místa hoření. Množství recirkulovaných spalin by se mělo pohybovat do 30 %, jak je ukázáno na Obrázek 18. Při překročení tohoto množství je již plamen nestabilní. U aplikace této metody na starší kotle musí být brán zřetel na vliv zvýšeného průtoku, změny přestupu tepla a z nich plynoucí možné dopady. V těchto případech by nemělo recirkulovat více než 10 % spalin. [38]



Obrázek 18: Znárodnění vnější recirkulace spalin. [38]

#### 2.4.1.1.3. Metody založené na principu předehřívání vzduchu

Předehřívání spalovatelného vzduchu před vhnáněním do hořáků se dnes stalo již běžnou praxí. Metod založených na tomto principu existuje celá řada a obecně mají za cíl zvýšení efektivnosti a ekonomičnosti provozu při udržení nebo snížení úrovně produkovaných oxidů dusíku. Za povšimnutí stojí metoda spalování s vysoce předehřátým vzduchem (HiTAC z angl. High Temperature Air Combustion). Za použití dvou spojených hořáků u metody HiTAC dokáží regenerátory energie předehřát vstupující vzduch až na teplotu o 100–150 °C nižší, než je teplota v kotli. Tím lze ušetřit až 60 % paliva. Při současných trendech využití metody je možné očekávat posun směrem ke snižování emisí NO<sub>x</sub>. Využit se dá schopnost předehřátého vzduchu podporovat hoření i při nižším obsahu kyslíku, rovnoměrném teplotním toku a zvýšené teplotě spalovacího prostoru. NO se při této metodě tvoří zejména v krátké vzdálenosti od trysky, což poukazuje na výskyt promptního NO. [36,53]

#### 2.4.1.2. Druhá generace

Druhá generace opatření je kombinací dvou či více jednoduchých principů, nejčastěji spojených do nízkoemisních hořáků rozmanité konstrukce. [38]

#### 2.4.1.3. Třetí generace

VARIANTOU k metodě stupňovitého přívodu paliva je tzv. Reburning. Jedná se o nástřik paliva a vzduchu nad zónu hoření, kde je teplota spalin nižší. Na rozdíl od předchozích metod využívá Reburning tři spalovacích zón, tím dosahuje redukce NO<sub>x</sub> o 30–70 % v závislosti na palivu a vlastnostech kotle. Metoda Reburning není vhodná pro stávající zařízení. Vyžaduje totiž velkokapacitní komory k zajištění maximálního spálení uhlíkových sloučenin. Při výstavbě nových spaloven je ovšem tato metoda preferována. [38]

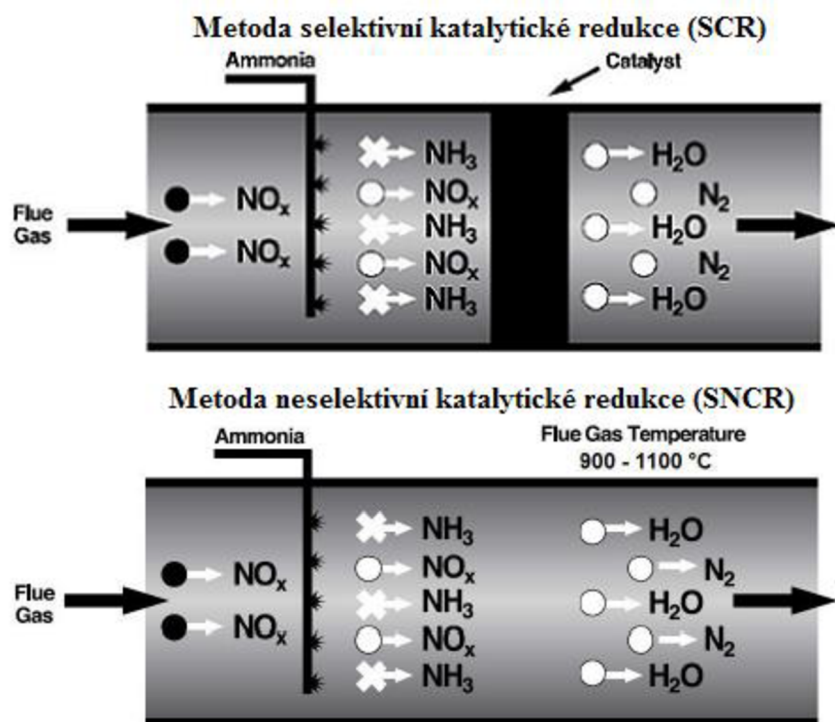
Pro dodržení emisních limitů NO<sub>x</sub> jsou ve výhodě nové a budoucí zdroje, protože jejich návrhy a stavba bude uskutečněna s ohledem na požadovaný emisní limit NO<sub>x</sub>. Oproti tomu staré a stávající zdroje budou mít s dosažením emisního limitu problém. Tyto zařízení budou čekat velké úpravy a rekonstrukce s cílem zavést v maximální možné míře primární opatření. Většina zařízení ovšem nebude schopna ani po zavedení primárních opatření dosáhnout požadovaného limitu a budou se muset aplikovat sekundární metody. [54]

Sekundární opatření spočívají v odstraňování již vzniklého  $\text{NO}_x$  ze spalin. Sekundární opatření jsou především rozšířena v zemích, ve kterých se spalují paliva s vysokou výhřevností. Jejich používání je zde zaváděno ze dvou důvodů. Prvním z nich je fakt, že při spalování těchto paliv se dosahuje vyšších teplot a zákonné emisní limity jsou přísnější. U nás je v největší míře používáno méně kvalitní severočeské hnědé uhlí, které je již samotnou technologií přípravy a spalováním příznivější ke vzniku  $\text{NO}_x$ . Díky tomu je v ČR možné dodržet zákonné emisní limity jen díky primárním opatřením. Sekundární opatření jsou v ČR proto méně rozšířená. Sekundární opatření je možno rozdělit na selektivní redukce a simultánní metody. Výhodami těchto metod je jejich vysoká účinnost (až 90 %), nezávislost systému na konstrukci spalovny a nižší prostorové a provozní náklady. Nevýhodami jsou naopak vysoká počáteční investice a nutnost likvidace odpadních produktů u mokřých vypírek. [32]

#### 2.4.2.1. Selektivní redukce

Metoda selektivní redukce využívá redukčního činidla pro přeměnu oxidů dusíku na molekulární dusík a vodu. Za selektivní je označována z důvodu, že činidla na bázi dusíku reagují především s oxidy dusíku a pouze výjimečně s jinými sloučeninami. Neselektivní redukce prakticky nemají význam, jelikož kyslík je reaktivnější než  $\text{NO}$  a bylo by tedy nejdříve potřeba zredukovat veškerý  $\text{O}_2$  ve spalinách. [8,36,38]

Selektivní redukce se dají rozdělit na selektivní nekatalytickou redukci (SNCR z angl. Selective Non-Catalytic Reduction) a selektivní katalytickou redukci (SCR z angl. Selective Catalytic Reduction). Obrázek 19 znázorňuje rozdíl mezi jednotlivými metodami, které budou podrobně popsány v následujících kapitolách.



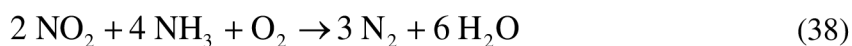
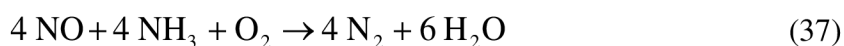
Obrázek 19: Porovnání metody SCR s metodou SNCR. [55]

### 2.4.2.1.1. SNCR

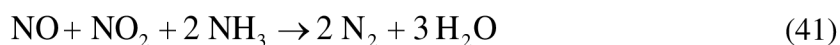
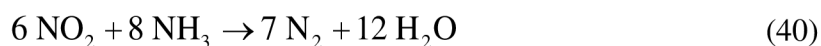
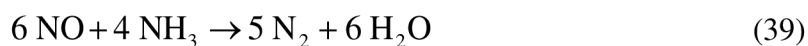
Metoda probíhá bez přítomnosti katalyzátoru a v méně příznivých podmínkách, při vyšších teplotách. Selektivní nekatalytická redukce je často používaná metoda redukce  $\text{NO}_x$  ze spalin. Jako nosič redukčního činidla se nejčastěji využívá stlačený vzduch, pára a voda. Jako nejběžnější redukční činidlo se používají čpavek, močovina a další sloučeniny obsahující iont  $\text{NH}_2^-$ . Vzdušný kyslík vstupuje do procesu jako sloučenina navazující vodík, pak reakce probíhají podle vzorců pro jednotlivá redukční činidla. V současnosti jsou nejběžnější následující typy SNRC. [8,32,36,38,56]

Proces De $\text{NO}_x$ , který jako činidlo používá amoniak nebo častěji vodný roztok hydroxidu amonného.

Se čpavkem za přístupu vzduchu.

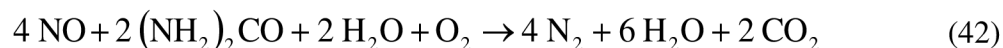


Se čpavkem bez přístupu vzduchu.



Proces  $\text{NO}_x\text{OUT}$ , který jako činidlo využívá močovinu.

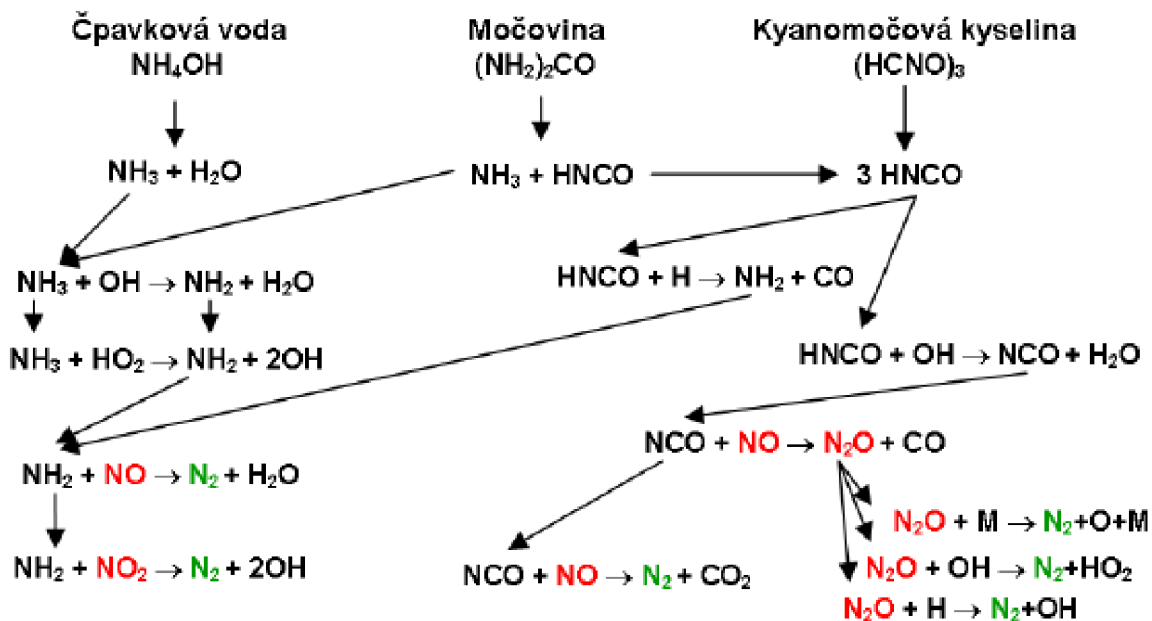
S močovinou za přístupu vzduchu.



S močovinou bez přístupu vzduchu.



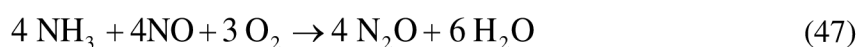
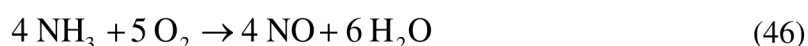
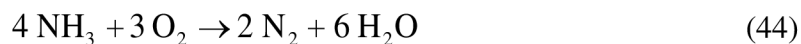
Nakonec relativně nový proces RAPRENO $_x$ , který využívá kyselinu kyanomočovou. Komplexní schéma chemických reakcí je zobrazeno na Obrázek 20. [57]

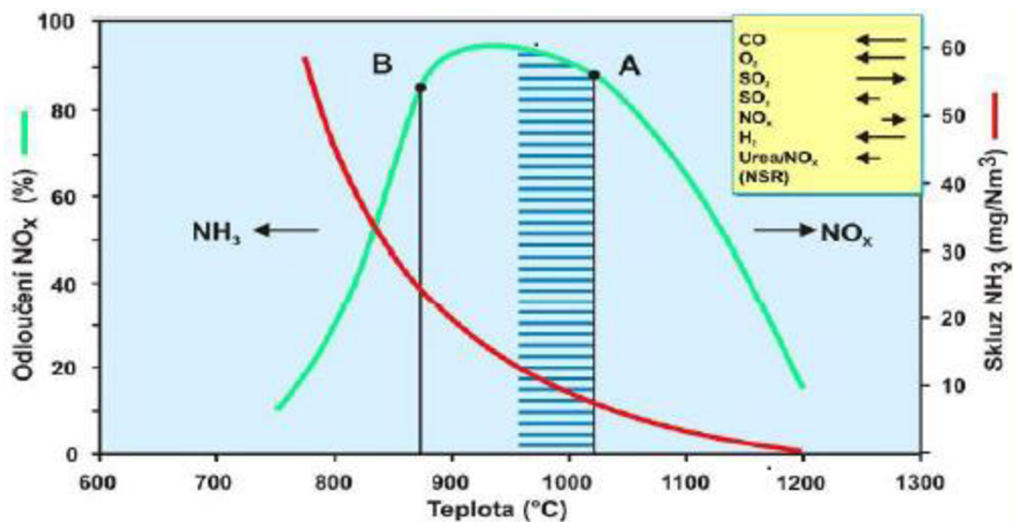


Obrázek 20: Chemický mechanismus SNCR se všemi zdroji radikálu  $\text{NH}_2^-$ . [58]

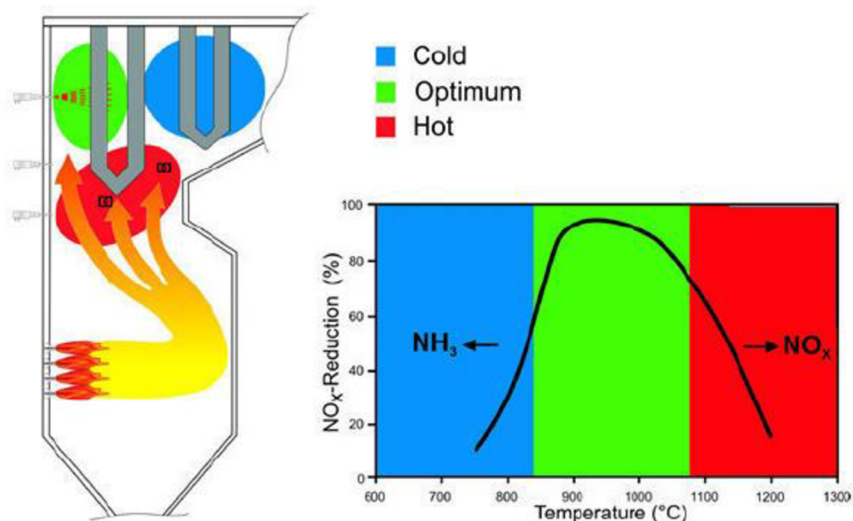
Pro dosažení maximální účinnosti SNCR je nutné vnášet močovinu nebo amoniak v optimálním množství. SNCR snižuje množství  $\text{NO}_x$  obvykle z hodnot  $600\text{--}400 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$  na hodnotu  $200\text{--}150 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$  při skluzu amoniaku menším než  $10 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ . Pokud je třeba touto metodou dosáhnout ještě nižších hodnot obsahu  $\text{NO}_x$  ve spalínách, dosahuje se tím většinou na úkor vyššího skluzu amoniaku. Například na hodnoty  $20 \text{ mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ . Teplotní rozmezí pro SNCR je v rozmezí  $850\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Optimální rozmezí pro konkrétní proces je označováno jako teplotní okno (TO). Při užití amoniaku jako redukčního činidla je TO posunuto k nižším teplotám od  $850\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pokud se použije močovina, je TO v rozmezí  $950\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při nižších teplotách je účinnost redukce  $\text{NO}_x$  malá a ve spalínách tak dochází nezreagovaný amoniak. Ten se označuje jako amoniakový skluz, který je znázorněn červenou křivkou na Obrázek 21. Na Obrázek 22 je zjednodušeně zobrazeno TO a jednotlivé oblasti ve spalovacím prostoru. Únik amoniaku s kouřovými plyny je nežádoucí z emisních i ekonomických důvodů. Pokud se amoniak vstříkne do spalín o vysoké teplotě, dochází k nežádoucí reakci, kdy reaguje s kyslíkem. [8,32,36,38,56]

Mohou se vyskytovat i nežádoucí reakce.





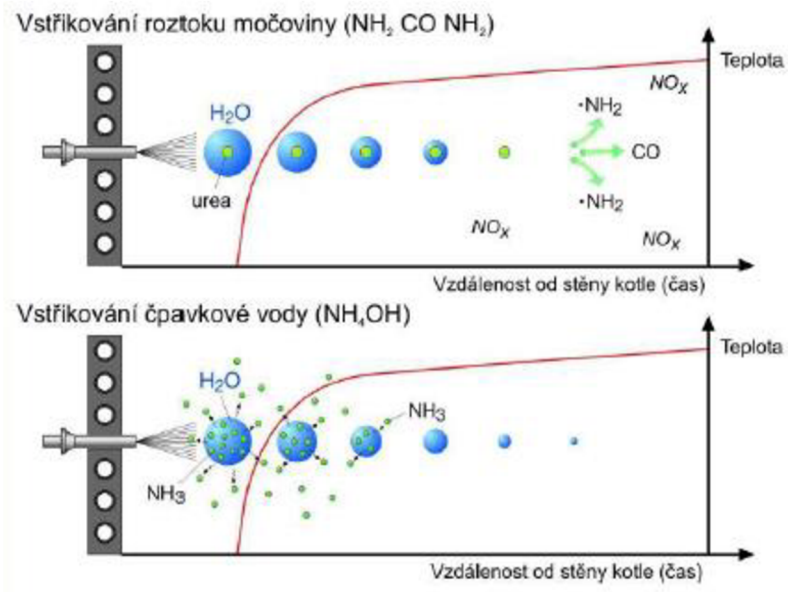
Obrázek 21: Teplotní okno optimální redukce  $\text{NO}_x$ , (na vodorovné ose je teplota ( $^{\circ}\text{C}$ ), na levé svislé ose je vynesena redukce  $\text{NO}_x$  (%) a na pravé svislé ose je čpavkový skluz ( $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$ ). Bod A ukazuje optimální teplotu SNCR s nízkým čpavkovým skluzem a bod B vyznačuje optimální teplotu pro proces SCR-SNCR s vysokým čpavkovým skluzem. [59]



Obrázek 22: TO a znázornění jednotlivých oblastí ve spalovacím prostoru. [55]

Optimální dávkování amoniaku je dáno reakcí (37). Tento stechiometrický molární poměr  $\text{NH}_3/\text{NO}_x = 1$  je platný jen v ideálním promísení amoniaku se spalinami. Toto však v praxi je v podstatě nedosažitelný předpoklad. Z tohoto důvodu se používá přebytek redukčního činidla na molární poměr 1,5–2,5. Z důvodu úspory redukčního činidla je nutno zajistit co nejdokonalejší dávkování. Tento problém se řeší pomocí nástřikových jehel a trysek v různých úrovních výstupu spalin, proto je nutno zajistit spolehlivý monitoring celého spalovacího prostoru. Obrázek 23 ukazuje rozdíl využití čpavkové vody nebo roztoku močoviny. Zatímco u čpavkové vody dochází po odpaření vody k okamžitému uvolnění amoniaku a k reakci s  $\text{NO}_x$  v bezprostředním okolí trysek, v případě močoviny dochází k reakci s oxidy dusíku až po odpaření vodního obalu. K tomuto dochází s jistým časovým zpožděním, což umožňuje hlubší proniknutí močoviny do prostoru kotle. [7,38,59]





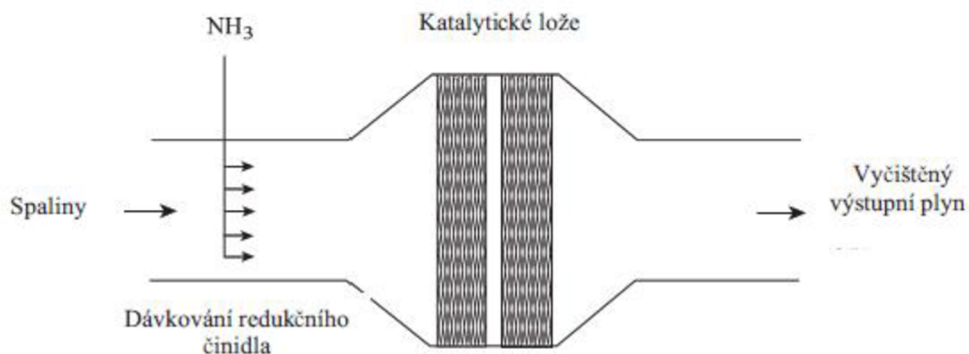
Obrázek 23: Nástřik roztoku močoviny nebo čpavkové vody do prostoru pece. [59]

Účinnost redukce NO<sub>x</sub> při SNCR je v praxi pohybuje okolo 40–75 %. Investiční náklady na SNCR dosahují 20 % nákladů na SCR. [7]

#### 2.4.2.1.2. SCR

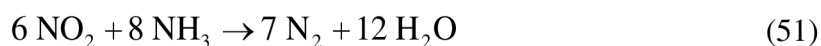
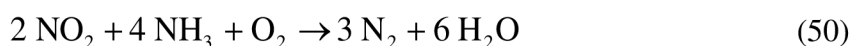
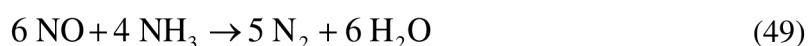
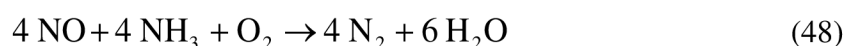
Selektivní katalytická redukce je jedna z možností sekundární metody zneškodňování NO<sub>x</sub> ze spalin. Je úspěšně používána u stacionárních zdrojů NO<sub>x</sub>. Princip SCR spočívá v reakci NO<sub>x</sub> s redukčním činidlem. Opět je využíván plynný amoniak, roztok amoniaku ve vodě nebo vodný roztok močoviny. Za vhodných podmínek se dosahuje účinností 80 až 95 %, proto se používá tam, kde nelze dosáhnout dodržení limitů NO<sub>x</sub> primárními opatřeními nebo metodou SNCR. Tato metoda je vhodná při spalování vysoce výhřevných paliv i při spalování přírodních a odpadních látek chemicky bohatých na dusík. SCR probíhá při výrazně nižších teplotách (170–510 °C). [7,60]

Dle formy použitého katalyzátoru lze metodu rozdělit na technologie, kde je katalyzátor nanesen na látkovém či keramickém filtru (katalytická filtrace bude popsána dále) nebo na technologii využívající pevné katalytické lože, jak ukazuje Obrázek 24. Redukční činidla jsou nastřikována do proudu spalin a po průchodu statickým směšovačem vstupují do průtočného reaktoru s několika vrstvami katalyzátoru. [7,60,61]

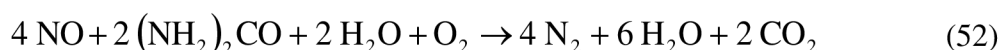


Obrázek 24: Schéma selektivní katalytické redukce. [60]

Katalyzátory obecně přispívají k rychlému průběhu reakce tak, že snižují aktivační energii chemických reakcí, které poté probíhají dostatečně rychle i při výrazně nižších teplotách. Katalyzátor vstupuje do chemické reakce, adsorbuje na svůj povrch příslušné molekuly plynů a váže je na sebe fyzikální i chemickou vazbou, deformuje chemické vazby v molekule reaktantů a vytváří přechodné nestabilní intermediáty, které v průběhu nebo na konci katalytického cyklu uvolňují požadovaný produkt. Katalyzátor se nespotřebovává a jeho funkce je ohrožena pouze katalytickými jedy, které s nimi reagují za tvorby stabilních katalyticky neaktivních sloučenin. Pro plynné reaktanty musí mít pevný katalyzátor co největší vnitřní povrch. Katalytické redukce probíhají velmi rychle v přítomnosti kyslíku a pomaleji bez přítomnosti kyslíku dle následujících rovnic. [7,61]



Pokud je použito jako redukční činidlo močovina, platí obdobné chemické reakce.



S močovinou bez přístupu vzduchu.



Použití močoviny jako redukčního činidla se v poslední době stále zvyšuje. Důvodem jsou žádné nebezpečné vlastnosti močoviny jak při skladování, tak při aplikaci. Nevýhodou může být cena či její dostupnost. Amoniak je naopak hořlavý plyn, který se může skladovat jako 25 % vodný roztok, nebo jako zkapalněný při tlaku 1,7 MPa při 20 °C. Veškerá manipulace s ním probíhá za zvýšené opatrnosti. Existuje i riziko koroze ocelových nádob a potrubí. [7,62]

### 2.4.2.1.3. Katalyzátor

Používané katalyzátory lze dělit podle teplotního rozsahu, ve kterých se používají.

- Aktivní uhlí (100–220 °C)

Tyto katalyzátory obsahují práškové černé nebo hnědé uhlí namíchané s inertními prvky a zpracované do spečených pelet. Z důvodu tepelné nestability vyžadují tyto katalyzátory nízké provozní teploty. [56]

- Drahé kovy (170–290 °C)

Tento druh katalyzátoru byl vyvinut na počátku sedmdesátých let minulého století. Tyto katalyzátory jsou velmi aktivní v selektivní redukci  $\text{NO}_x$ , ale také účinně oxidují  $\text{NH}_3$ . Proto došlo k jejich brzkému nahrazení a nyní se používají především pro nízkoteplotní aplikace a aplikace používající zemní plyn. [63,64]

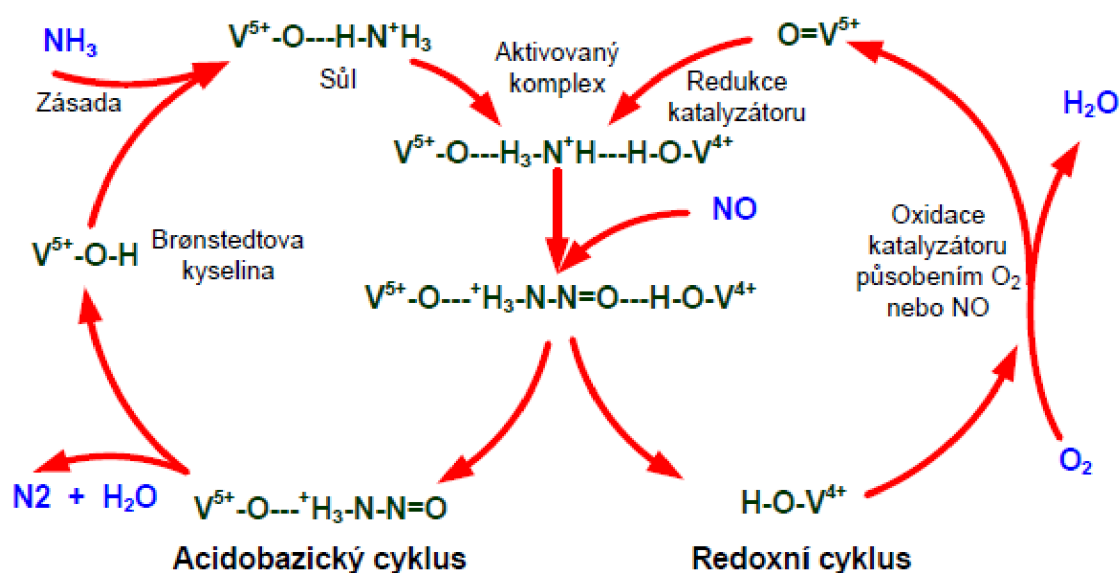
➤  $V_2O_5, TiO_2$  (260–430 °C)

Katalyzátory na bázi  $TiO_2$  jsou nejrozšířenější pro svou vysokou účinnost a odolnost proti působení  $SO_2$ .  $TiO_3$  tvoří 95 % hmoty katalyzátoru a působí nejen jako substrát, ale podílí se i na aktivitě hlavní složky, a to oxidu vanadičného, kterého je asi 2,5 %. Tento oxid urychluje redukci  $NO_x$ , ale také obvykle oxiduje  $SO_2$  na  $SO_3$ , což je velmi nežádoucí.  $SO_3$  reaguje s vlhkostí a vytváří  $H_2SO_4$ , která silně koroduje spalínové cesty. Proto se ještě přidává  $WO_3$ , který tuto oxidaci omezuje pod 1 %. Přítomny jsou i oxidy Mo, Fe, Cr, Co a Mn. Nevýhodou těchto katalyzátorů je jejich vyšší cena a citlivost na otravu katalyzátoru. [7,65]

➤ Zeolity (350–600 °C)

Syntetické zeolity tvoří zvláštní skupinu pro metodu SCR. Jsou to mikroporézní anorganické materiály na bázi tetraedrických stavebních jednotek  $SiO_4$  a  $AlO_4$ , které jsou propojeny přes kyslíkové můstky a vytvářejí spolu prostorové struktury. Důležitým parametrem je molární poměr prvků Si/Al, který musí být v rozmezí 1–10 a více. Tento poměr totiž rozhoduje o velikosti vstupních ok do zeolitu, které se pohybuje v rozmezí 2–12 Å. Rozměry kanálků jsou tak přesně dané. Přítomnost atomů hliníku ve struktuře podporuje vznik center, na která se váže amoniak a do kterých je možno cíleně vnášet kationty alkalických kovů (Na, K) a kovů alkalických zemin (Ca, Mg) a především kationty  $Cu^{2+}$  a  $Co^{2+}$ . Právě tyto kationty aktivují molekuly NO a zlepšují účinnost. [7,66-68]

Mechanismus katalytické redukce NO amoniakem za účasti  $V_2O_5$  zakotveného na  $TiO_2$  je pro ilustraci naznačen na Obrázek 25. Katalyzátory se mohou vyrábět ve formě blokových katalyzátorů, deskových či jako peletizované katalyzátory. [7,65]



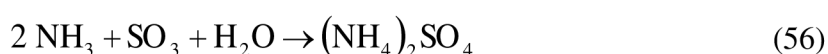
Obrázek 25: Mechanismus katalytické redukce NO amoniakem na katalyzátoru  $V_2O_5/TiO_2$  [65]

Konečná velikost katalyzátorů závisí na požadovaných schopnostech a provozních podmínkách, jako je například objem, složení a teplota spalin. Celý katalyzátor je poté sbalen do formy modulu, který se přímo instaluje do zařízení. [69]

### 2.4.2.1.3.1. Podmínky ovlivňující metodu SCR

#### ➤ Vliv SO<sub>2</sub>

Oxid siřičitý je jednou ze základních složek odpadního plynu při spalování odpadů, která má negativní vliv na aktivitu katalyzátoru. Deaktivace používaného katalyzátoru plynem SO<sub>2</sub> se stává ze dvou příčin. Prvním z nich je chemisorbce SO<sub>2</sub> na aktivní místo a druhým je reagující SO<sub>2</sub> s redukčním činidlem NH<sub>3</sub>. Mechanismus probíhá podle následujících reakcí. Tyto látky nahromaděné na povrchu katalyzátoru blokují aktivní místa a zabraňují tak SCR reakci. [70]



#### ➤ Vliv koncentrace O<sub>2</sub>

Míra SCR NO<sub>x</sub> s amoniakem může být posílena konverzí části NO na NO<sub>2</sub>, jelikož NO<sub>2</sub> je reaktivnější než NO. Konverze je podporována kyslíkem. Přebytek kyslíku a vysoká teplota mají vliv na urychlení oxidace redukčního činidla, a tím se snižuje redukce NO<sub>x</sub>. [70]

#### ➤ Vliv vodní páry

Katalyzátor ovlivňuje i vodní pára, která má negativní účinek na probíhající reakce. Při přidání 3 % vodní páry spolu se 100 ppm SO<sub>2</sub>, dojde ke snížení konverze na 85 %. [71]

#### ➤ Vliv množství redukčního činidla

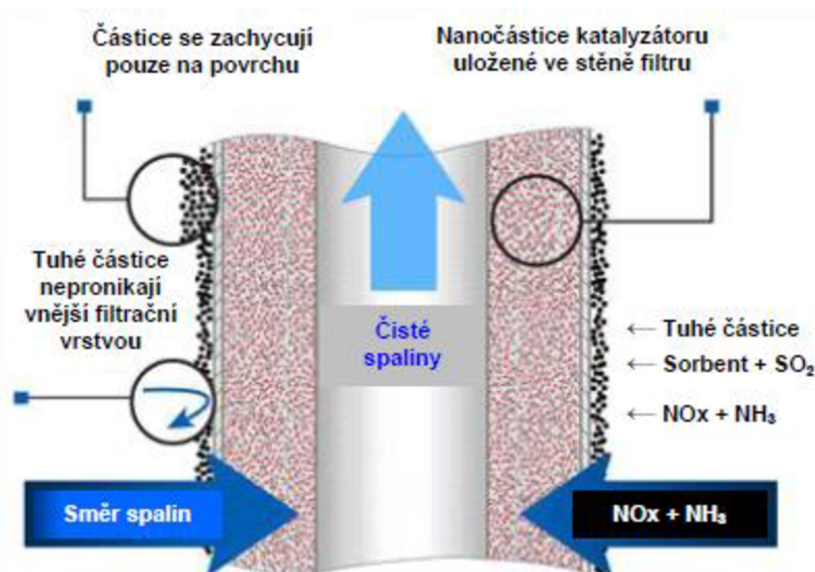
Při SRC se nejčastěji využívá NH<sub>3</sub> nebo močoviny jako redukčního činidla. Obecně platí, že čím je větší molární poměr mezi NH<sub>3</sub>/NO, tím je lepší účinnost redukce NO<sub>x</sub>. To ale odpovídá exponenciálnímu růstu skluzu. Skluz čpavku dosahuje maxima po překročení poměru NH<sub>3</sub>/NO = 1. Poměr by se měl pohybovat v rozmezí 0,8–1. Při vyšším molárním poměru může NH<sub>3</sub> reagovat s látkami přítomnými ve spalínách a tvořit nebezpečné sloučeniny, jako je například síran amonný, který zalepuje aktivní plochy katalyzátoru. [61]

#### ➤ Katalytická filtrace

Je to v podstatě druh SCR, kdy je katalyzátor umístěn do látkových nebo keramických filtrů. Výsledkem je spojení dvou opatření do jednoho systému. Katalyzátor zajišťuje odbourávání NO<sub>x</sub> metodou SCR a dochází i ke katalytické oxidaci VOC spolu s oxidací jedovatých dioxinů a furanů. Filtr zamezuje průchodu tuhých znečišťujících látek, to znamená, že dochází k filtraci spalin od sazí a popílků a k odstraňování rtuťových injektáží práškového aktivního uhlí do spalin s následnou filtrací. Tento druh filtrace by se mohl stát významnou alternativou ke stávajícím sekundárním opatřením. V současné době se používají hlavně dva typy filtrů, kterými jsou látkové a keramické filtry. Princip těchto filtrů je stejný, každý z nich se vyznačuje jinými provozními vlastnostmi. [7]

## ➤ Keramické filtry

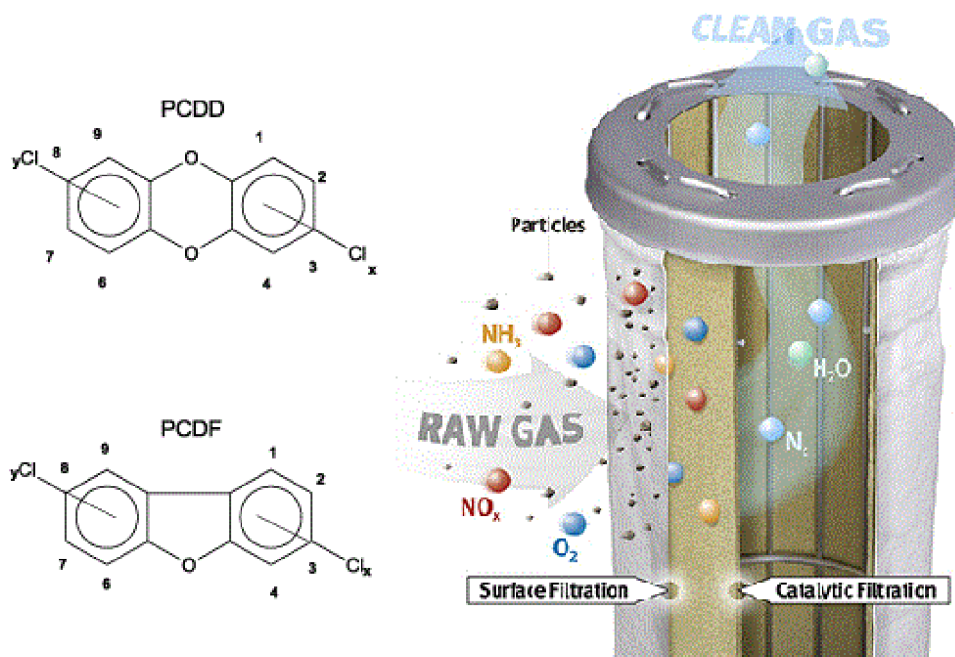
Tyto filtry se často označují jako filtrační svíčky. Filtry se vyrábějí z lehkých porézních materiálů s využitím minerálních vláken ze směsi anorganických a organických pojiv. Organická pojiva se kalcinací tepelně rozloží. Filtrační svíčky jsou samonosné a musí odolávat tlakovým pulzům až do nitra svíčky, při kterém se čistí jejich vnější povrch. Svíčky mají tvar svisle instalované trubice, která na spodní straně je zakončena kulovým dnem a v horní části trubice je rozšířená příruba kupevnění. Řez filtrační svíčkou je znázorněn na Obrázek 26. Hlavní výhodou je tepelná a mechanická odolnost, dlouhodobá stabilní tlaková odolnost, velký vnitřní povrch a filtrační schopnost vnějšího povrchu svíčky, aby nedocházelo k proniknutí práškových sorbentů ke katalyzátoru. Jako sorbenty se využívají  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{NaHCO}_3$ . Pokud by se dostaly ke katalyzátoru, snižovaly by jeho účinnost tvorbou povrchové taveniny na aktivních centrech katalyzátoru. Při nárůstu tlakové ztráty filtračního koláče vytvoří řídicí jednotka filtru krátké pulzy napětí pro elektroventily, které přivedou tlakový vzduch do horní části filtrační svíčky. Impulz tlakového vzduchu využívá Bernoulliho jevu, při kterém je kinetická energie vzduchu v úzkém profilu využita k přisátí vzduchu a k následnému nárůstu tlaku v rozšířené části filtrační svíčky. Díky tomu dojde k uvolnění koláče ze stěny svíčky, který spadne do kónické části filtrační komory a zde je buď přes turniketový uzávěr odváděn k opětovnému nástřiku, nebo je dále zpracován nebo deponován na skládku. Filtrační svíčky jsou vyráběny ve vnějším průměru od 60–150 mm, délka je od 1–3 m a síla stěny je v rozmezí 10–20 mm. [7]



Obrázek 26: Řez katalytickou filtrační svíčkou. [72]

## ➤ Látkové filtry

Filtry s obsahem katalyticky aktivních oxidů lze také využít k filtraci spalin. Obvykle jsou ve tvaru uzavřených rukávů nebo plochých desek navlečených na drátové podpůrné konstrukce. Látkové filtry mohou sloužit například ke katalytické oxidaci PCDD (polychlorované dibenzo-p-dioxiny) a PCDF (polychlorované dibenzofurany) ve spalinách. Struktura těchto látek a látkového filtru jsou zobrazeny na Obrázek 27. [7,73]



Obrázek 27: Struktura PCDD, PCDF a látkový filtr. [73,74]

Mezi základní výhody těchto filtrů patří nízká tlaková ztráta, vyšší filtrační rychlost a účinnost odbourávání popílku i NO<sub>x</sub> 95 %. Nevýhodou je nižší životnost a citlivost na vyšší teploty, kdy už teploty okolo 270 °C mohou vést k poškození látkových filtrů. [36,72,75,76]

### 2.4.2.1.4. Radiační metody

Radiační metoda je obdobou SCR. Funkce katalyzátoru je zde nahrazena urychlenými částicemi. Ozáření spalin urychlenými elektrony má za následek vytvoření radikálů, jejichž kombinací s přidávaným čpavkem a s přítomným kyslíkem vzniká síran amonný a dusičnan amonný. Účinnost metody je až 80 %. [77]

### 2.4.2.2. Simultánní metody

V současné době procházejí vývojem tzv. simultánní metody, s jejichž pomocí je možné odstraňovat ze spalin zároveň oxidy dusíku a síry. Základní typy simultánních metod jsou suché a mokré vypírky. Mokré vypírky jsou v současnosti více využívány a fungují na principu navázání znečišťujících látek na kapalinu a následný odvod a filtraci. Nevýhodou metody je, že přečištěné spaliny mají nízkou teplotu a musí se před vstupem do komína přehřívát, nutné je čištění odpadních vod z tohoto procesu. Přehled simultánních metod je uveden v Tabulka 7. [36]

Tabulka 7: Simultánní metody. [39]

<b>Suché vypírky</b>	Používají se pro odstranění SO <sub>2</sub> a NO <sub>2</sub> pomocí koksu, NO se redukuje čpavkem. Nejznámější metodou je Bergbau-Forschung GmbH
<b>Mokrý vypírky</b>	Oxidační = NO oxiduje na NO <sub>2</sub> , snáze lze absorbovat vhodnou sloučeninou Absorpční metody = vhodnou vypírací tekutinou se odstraní NO ze spalín, následně se redukuje na N K absorpci se používají složitější a drahé sloučeniny

## 2.5. Dusík ve vodě

Dusík se vyskytuje ve vodách v různých oxidačních stupních. Může být v iontové i neiontové formě. Dusíkaté sloučeniny lze dle oxidačního stupně seřadit, jak je vidět v Tabulka 8. [78,79]

Tabulka 8: Oxidační čísla a formy výskytu dusíku ve vodě. [79]

Oxidační stupeň	Forma výskytu
-III	amoniakální dusík (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> ), kyanatany (OCN <sup>-</sup> ), kyanidy (CN <sup>-</sup> )
-I	hydroxylamin (NH <sub>2</sub> OH)
0	elementární dusík (N <sub>2</sub> )
+I	oxid dusný (N <sub>2</sub> O)
+III	dusitanový dusík (N - NO <sub>2</sub> )
+V	dusičnanový dusík (N - NO <sub>3</sub> )

Sloučeniny dusíku mohou být anorganického i organického původu. Anorganický dusík patří mezi významné ukazatele znečištění odpadních vod a celkový anorganicky vázaný dusík je dán součtem jednotlivých forem, jak je vidět v rovnici (57). Organický dusík se vyskytuje ve formě bílkovin, močoviny, aromatických a alifatických aminů apod. [79]

$$N_{\text{anorg}} = N_{\text{amon}} + N_{\text{NO}_2} + N_{\text{NO}_3} \quad (57)$$

Antropogenním zdrojem amoniakálního dusíku anorganického původu jsou dusíkatá hnojiva, která se při nedodržování limitů dostávají infiltrací a splachem ze zemědělských ploch do vod. Značné množství amoniakálního dusíku je obsaženo v průmyslových odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí a z galvanického pokovování, kde se amonné soli přidávají do některých pokovovacích lázní. Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako disociovaný iont NH<sub>4</sub><sup>+</sup>OH<sup>-</sup> (nedisociovaná molekula NH<sub>4</sub>OHneexistuje) a nedisociovaný NH<sub>3</sub> (ve skutečnosti vzniká hydrát NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O). Podíl těchto dvou forem silně závisí na hodnotě pH vody a na teplotě. Podíl forem prakticky nezávisí na iontové síle, tedy na mineralizaci vody. Procentuální zastoupení nedisociované formy je uvedeno v Tabulka 9. [78,79]

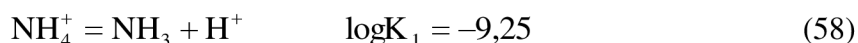
Tabulka 9: Závislost koncentrace nedisociovaného amoniaku na teplotě a hodnotě pH vody v procentech celkového amoniakálního dusíku. [79]

Teplota [°C]	pH = 6,5	pH = 7	pH = 7,5	pH = 8	pH = 8,5	pH = 9
0	0,026 1	0,082 6	0,261	0,82	3,55	7,64
5	0,039 5	0,125	0,394	1,23	3,80	11,1
10	0,058 9	0,186	0,586	1,83	5,65	15,7
15	0,086 5	0,273	0,859	2,67	7,97	21,5
20	0,125	0,396	1,24	3,82	11,2	28,4
25	0,180	0,566	1,77	5,38	15,3	36,3
30	0,254	0,799	2,48	7,46	20,3	44,6

Amoniakální dusík se vyskytuje ve všech druzích vod. V přírodních vodách je koncentrace dusíku v řádech desetin  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , v atmosférických vodách je koncentrace v dešťových srážkách až v řádech jednotek  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Splaškové vody mají koncentrace amoniakálního dusíku v řádech desítek  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . V některých odpadních průmyslových vodách a v odpadních vodách ze zemědělství je tato koncentrace až v řádech  $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ . [78]

Čpavkový skluz je následek neúplné reakce  $\text{NO}_x$  s redukčním činidlem. Čpavkový skluz má za následek několik problémů, mezi které lze zařadit následující. Tvorba  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  nebo jiných amonných solí, které mohou korodovat stěny zařízení. Absorpce amoniaku do popílku může znemožnit jeho další využití a detekci zápachu amoniaku v okolí elektrárny. Čpavkový skluz je kontrolován pečlivým vstříkáváním redukčního činidla do oblasti pece, kde existují vhodné podmínky pro proces SNCR. Pokud činidlo je vstříknuto do prostoru s nízkou teplotou nebo je vstříknuto příliš velké množství, dojde k nezreagování veškerého amoniaku a vzniká tak čpavkový skluz. Z tohoto důvodu je nutné použít vstříkovací systém, který přesně odpovídá konkrétnímu spalovacímu zařízení, jelikož každé zařízení vyžaduje unikátní nastavení vstříkovacího systému. Modernizací systému a optimalizací procesu je možno snížit čpavkový skluz z hodnot 10–15 ppm na úroveň 5 ppm. Díky tomu došlo i k polovičnímu snížení obsahu amoniaku v popílcích, které lze dále využívat. [80]

Pro odstranění amonných iontů z vody lze použít chemické, fyzikální i biochemické postupy. Mezi chemické metody připadá v úvahu iontová výměna nebo chemická oxidace. Mezi druhou skupinu lze zařadit metody, kdy jsou amonné ionty oxidovány autotrofními organismy za přítomnosti ve vodě rozpuštěného kyslíku na dusičnany. Meziproduktem jsou dusitany. Jelikož volný molekulární  $\text{NH}_3$  je těkavý, lze jej odstranit z vody provzdušňováním. Toho se využívá pro odstranění amoniakálního dusíku z odpadních vod při vyšších koncentracích. Musí však být zajištěno alkalické prostředí, aby rovnováha reakce (58) byla posunuta co nejvíce doprava. Provzdušňováním lze odstranit až 98 % amoniakálního dusíku při pH 10 až pH 11. Při pH 8 už klesne účinnost asi jen na 35 %. [79,81]



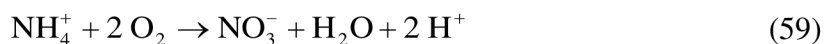


### 2.5.3.1. Chemické postupy

Nevýhoda iontové výměny spočívá v neexistenci selektivního katexu pro amonné ionty. Sorpční kapacita je tak vyčerpána i jinými kationty, než jen amonnými ionty. Z těchto metod je nejvhodnější využití sorpce amonných iontů na přírodní nebo syntetické anorganické materiály na bázi zeolitů - klinoptylolitů. Jejich výhoda spočívá v tom, že pro iontovou výměnu preferují pouze jednovalentní kationty. Z metod chemické oxidace je snadno použitelná metoda chlorace. Kdy se amonné ionty oxidují na elementární dusík nebo oxid dusný. Pro tuto oxidaci je nutno použít velké množství chloru a proto se poté musí provést sorpce z vody. Tato dechlorace se provádí filtrací vody přes granulované aktivní uhlí. Ovšem finanční nároky a vysoké dávky chloru způsobují, že tato metoda již není v dnešní době použitelná. Eliminaci amoniakálního dusíku z vody oxidací lze urychlit vytvořením vrstvičky katalyzátoru na povrchu pískových zrn při vodárenské úpravě filtrací. Používají se zde jako katalyzátory vyšší oxidy manganu. Kation  $\text{NH}_4^+$  se sorbuje na povrchové vrstvě  $\text{MnO}_2$ , takže kromě katalytického působení se současně zvyšuje koncentrace  $\text{NH}_4^+$  na této tuhé fázi, což opět urychluje reakci. Hodnota pH se pohybuje v slabě alkalickém prostředí. Vrstvu  $\text{MnO}_2$  je nutné neustále doplňovat. Děje se tak dostatečnou koncentrací manganu v upravované vodě, nebo se roztok  $\text{KMnO}_4$  dávkuje. Při eliminaci amoniakového dusíku oxidací na dusičnany tak dochází zároveň k odmanganování vody. Touto metodou lze odstranit až 90 % amoniakálního dusíku. [79,81]

### 2.5.3.2. Biochemické postupy

Jedná se o perspektivní metody, kdy počáteční a konečný stav vystihuje následující rovnice (59). Je to z toho důvodu, že amoniakální dusík je ve vodách za oxidických podmínek nestálý a velmi snadno podléhá nitrifikaci. [79]



Protože se jedná o biochemickou reakci, je nutná přítomnost nitrifikačních organismů. Reakce čistě chemicky neprobíhá. Jelikož se část amoniakálního dusíku zabudovává do nově vznikající biomasy nitrifikačních organismů, je stechiometrie reakce zkreslená. Část kyslíku se také spotřebuje na jiné reakce než jen na oxidaci amonných iontů. Biochemické reakce probíhají v několika krocích. Aby došlo k oxidaci, je nutné vodu vždy provzdušnit za účelem nasycení vody kyslíkem, po němž následuje biologický reaktor. Reaktor lze rozdělit na tři následující skupiny. První skupinou jsou běžné filtry s vrstvou filtračního materiálu, který slouží jednak jako nosič nitrifikačních organismů a jednak jako filtrační médium pro separaci hydroxidů železa a manganu. Ty se srážejí, pokud jsou ve vodě kromě amonných i železnaté a manganaté ionty. Druhou skupinou je úprava vody *in-situ*, při které dochází k biochemické reakci přímo ve zvodnělé vrstvě vody. Poslední skupinou jsou provzdušňované filtry, kde je v jednom zařízení provedeno provzdušnění vody a zároveň biologická oxidace amonných iontů. [81]

### 2.5.3.3. Fyzikální postupy

Do fyzikálních metod lze zařadit osmotické jevy. Pro tyto jevy platí, že proudění vody mezi dvěma roztoky, oddělené membránou propustnou pouze pro rozpouštědlo, můžeme vyjádřit jako funkci závislou na rozdílu osmotického a hydrostatického tlaku. [82,83]

$$J_w = A \cdot (\Delta\pi - \Delta P) \quad (60)$$

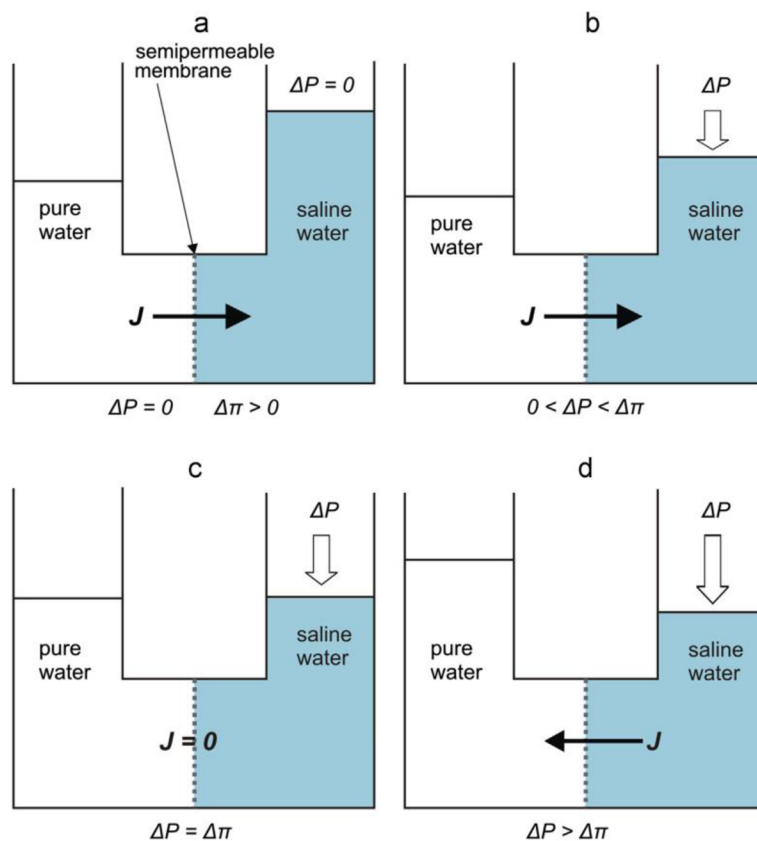
$$\Delta\pi = \pi_D - \pi_F \quad (61)$$

$$\Delta P = P_D - P_F \quad (62)$$

kde  $J_w \left[ \frac{\text{Lm}^{-2}}{\text{h}^2} \right]$  je tok vody,  $A \left[ \frac{\text{Lm}^{-2}}{\text{h}^2 \cdot \text{bar}} \right]$  je koeficient membrány,  $\pi_D$  [bar] je osmotický tlak v čerpaném roztoku a  $\pi_F$  [bar] je osmotický tlak v nasyceném roztoku,  $P_D$  [bar] je hydrostatický tlak v čerpaném roztoku a  $P_F$  [bar] je hydrostatický tlak v nasyceném roztoku.

Reverzní (obrácená) osmóza je založena na využívání jevu zvaného osmóza. Jestliže jsou v přírodních podmínkách dva roztoky s rozdílnou koncentrací látek v nich rozpuštěných (např. voda s vyšším a nižším obsahem soli) odděleny polopropustnou membránou, pak molekuly čisté vody začnou přes tuto membránu přecházet z roztoku méně koncentrovaného do roztoku koncentrovanějšího, dokud se koncentrace roztoků na obou stranách membrány nevyrovná. Na membránu přitom působí tlak přecházejících molekul - tzv. osmotický tlak. [84]

V reverzní osmóze platí podmínka  $\Delta\pi < \Delta P$ , jak je vidět na Obrázek 28. Jako způsob průmyslové úpravy vod se používá od 80. let minulého století. Když na koncentrovanější roztok začneme působit tlakem, začne se průtok vody ze zředěnějšího do koncentrovanějšího zpomalovat a v okamžiku vyrovnání osmotického tlaku s vnějším tlakem se průtok vody zastaví. Působíme-li na koncentrovaný roztok tlakem vyšším než je osmotický tlak, pak voda proudí opačným směrem a z koncentrovaného roztoku prochází čistá voda na druhou stranu membrány, zatímco rozpouštěné látky jsou odváděny do odpadu. Použitý tlak závisí na koncentraci roztoku. Vstupní roztok se tak rozdělí na permeát a koncentrát (retentát). [83]



Obrázek 28: Schematické znázornění čtyř osmotických procesů dle porovnání  $\Delta P$  a  $\Delta \pi$ . [83]

Polopropustná membrána je nejčastěji kompozitního typu. Membrána je složena z aktivní vrstvy o tloušťce v řádech desetin mikrometru na bázi polyamidu. Pod touto vrstvou je podpurná mikroporézní polysulfonová vrstva o tloušťce desítek mikrometrů a pod touto vrstvou se nachází podpurná polyesterová tkanina o průměru stovek mikrometrů. [82]

Existuje řada konfigurací, které se používají při reverzní osmóze. V současnosti se nejčastěji využívá systém cross-flow, při kterém odsolovaná voda proudí podél membrány, rozpuštěné látky jsou unášeny proudem a nevzniká tak zkoncentrování membrány. Dříve používané konfigurace typu hollow fibre (dutá vlákna) se neosvědčily z důvodu častého zanášení. Spirálně vinuté membrány obsahují tzv. „spacery“, které mezi jednotlivými membránami zajišťují dostatečnou turbulenci, aby nedocházelo ke vzniku mrtvých koutů a k usazování nečistot v elementu. [82]

Hlavní výhodou této metody je uspoření značného množství vody. Další výhodou je absence chemikálií, které jsou často na bázi chloru. Z anorganického hlediska lze při reverzní osmóze z permeátu odstranit 90–98 % všech minerálních solí, jako jsou dusičnany, fluoridy, chloridy, sírany a další. Lze se také zbavit 95–98 % těžkých kovů (např. olova, kadmia, chrómu, rtuti, baria). Účinné je i odstranění arzenu, selenu, azbestu. Z organického pohledu reverzní osmóza odstraní mikrobiální život a téměř všechny organické látky. Reverzní osmóza je schopna odstranit částice do rozměru 5 Å, není však schopna odstranit plynné součásti roztoku. Nevýhodou je naopak náročnost na předúpravu vody či citlivost na obsah suspendovaných a koloidních látek, které musí být odstraněny před vstupem na reverzní osmózu. [82,84,85]

Uplatnění má metoda na odsolování mořské vody, která se pod tlakem přivádí k membráně. Zde jsou jiné metody, jako je například ionexová technologie, prakticky nepoužitelné. Proces jako odpařování je v tomto případě neekonomický. Vzhledem k vysokému osmotickému tlaku u mořské vody je nutné použít vyšší tlak, zpravidla 5–8 MPa. Výkon jednotlivých zařízení se pohybuje od  $0,5\text{--}35 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ . [82]

#### **2.5.3.3.1. Permeát**

Reverzní osmóza je schopna zachytit až 95 % rozpustných solí dle typu membrány. Obecně platí, čím větší odstranění solí, tím menší výtěžnost permeátu (konverze). V praxi používané membrány odstraňují 96–98 % solí v různém rozmezí koncentrací. Maximální možná konverze je dána složením vstupní vody tak, aby při zkoncentrování v elementu nedošlo k vypadnutí sraženiny a k postupnému zanesení elementu. Dalším omezením jsou hydraulické poměry. Vnitřní konfiguraci se zajišťují turbulence, které omezují vznik mrtvých koutů spolu s dostatečným průtokem. Proto se elementy řadí do stupňů, kdy koncentrát z prvního stupně slouží jako vstupní roztok pro druhý stupeň, který je tvořen sníženým počtem elementů a koncentrát z druhého stupně je vstupním roztokem pro třetí stupeň s dále sníženým počtem elementů. Pro dosažení konverze 80 %, což je obvyklé maximum, lze uspokojivě použít dvou až třech stupňů. S další vzrůstající konverzí stoupá koncentrace solí v elementu, tudíž se zhoršuje kvalita permeátu. [82]

Průtok permeátu je závislý zejména na pracovním tlaku, teplotě a na koncentraci vstupních solí. Pracovní tlak se reguluje na výstupu koncentráту přestavitelným ventilem nebo fixní clonou. Průtok permeátu se zvyšuje se stoupajícím tlakem, zatímco průtok na čerpadle vstupní vody se obvykle s rostoucím tlakem snižuje podle charakteristiky čerpadla. Se vzrůstající teplotou klesá viskozita a zvyšuje se jednotkový průtok membránou. Průtok na čerpadle je změnou viskozity a hustoty s teplotou ovlivněn nepatrně, takže se zvyšující se teplotou stoupá konverze. Koncentrace solí ve vstupní vodě určuje osmotický tlak. Jelikož hnací silou procesu je rozdíl mezi pracovním a osmotickým tlakem, zvyšuje se při stejném tlaku množství permeátu s klesající koncentrací solí ve vstupní vodě. Díky tomu je průtok permeátu z daného elementu při dvoustupňové reverzní osmóze vyšší z druhého stupně, který může upravovat permeát z prvního stupně při relativně nízkém tlaku. Proces ovlivňuje také hodnota pH. Odstraňování solí se snižuje s klesajícím pH, pokud je záměrem získat maximální kvalitu permeátu, je vhodné upravit pH na co možná nejnižší hodnotu s ohledem na nebezpečí vylučování málo rozpustných solí v modulu. [82]

#### **2.5.3.3.2. Koncentrát**

V závislosti na stupni konverze se v koncentrátu zvyšuje koncentrace solí. Zvýšení koncentrace (koncentrační faktor) je svázán s konverzí  $Y$  dle vztahu (63). [82]

$$C_F = \frac{1}{1-Y} \quad (63)$$

Např. při konverzi 0,8 je koncentrační faktor roven 5. Při pětinasobném zahuštění vstupní vody může docházet k vylučování sraženin, proto je nutné kontrolovat ionty, které mohou působit potíže již při koncentraci menší než  $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při vysoké koncentraci síranů hrozí nebezpečí srážení síranů alkalických zemin Ca, Mg, Ba a Sr, proto může být maximální

konverze omezena. Největším problémem je vylučování  $\text{CaCO}_3$ . Jelikož plyny procházejí membránou bez omezení, je koncentrace  $\text{CO}_2$  v permeátu i koncentrátu stejná. Při stoupající koncentraci  $\text{HCO}_3^-$  dochází ke zvyšování pH, čímž stoupá nebezpečí srážení  $\text{CaCO}_3$ . Proto je nutné držet hodnotu Langelierova saturačního indexu v koncentrátu zápornou okyselováním vstupní vody. [82]

Langelierův saturační index je údaj, určující sklon vody vylučovat nebo rozpouštět  $\text{CaCO}_3$ . Při výpočtu Langelierova indexu se vychází z hodnot m- a p-alkalinity. V případě kladných hodnot indexu má voda tendenci vylučovat  $\text{CaCO}_3$ , tzn. její alkalita je v daných podmínkách příliš vysoká a je vhodné ji upravit. Pokud index nabývá hodnot záporných, má voda tendenci  $\text{CaCO}_3$  naopak rozpouštět. Voda je korozivní. [86]

## 2.6. Koordinační sloučeniny

Koordinační sloučenina (komplex) vzniká, pokud Lewisova báze (ligand) předá Lewisově kyselině (akceptoru) volný elektronový pár. Atom vázaný k akceptoru je označován jako donorový. Vazba mezi akceptorem a ligandem může nabývat dvou krajních vazebných stavů. Prvním z nich je, když donor-akceptorová vazba je považována za jednoduchou vazbu  $\sigma$ . Tyto ligandy jsou schopny tvořit vazby  $\sigma$  se zcela nebo částečně neobsazenými orbitály centrálního atomu, nemají volné orbitály schopné příjmu elektronů od centrálního atomu ani orbitály schopné vytvářet vazby  $\pi$  s neobsazenými orbitály centrálního atomu. Druhým krajním případem je, když donor-akceptorová vazba je považována za násobnou vazbu  $\sigma + \pi$ . Ligandy mají volné orbitály schopné vytvářet vazby  $\pi$  s obsazenými orbitály centrálního atomu. Tyto vazby patří mezi nejpevnější. [87]

V komplexu existuje větší počet donor-akceptorových vazeb, než je hodnota oxidačního čísla. Mimořádně velký sklon k tvorbě koordinačních sloučenin mají tři řady prvků, které následují po kovech alkalických zemin. Jsou to prvky vedlejších skupin s orbitály 3d (Sc až Zn), 4d (Y až Cd) a 5d (La až Hg). Všechny mají povahu kovů a většina z nich vystupuje v několika oxidačních stavech, které se liší o jednotku, zatímco prvky hlavních skupin se liší oxidační stavy o dva stupně. [87]

### 3. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je prozkoumat možnosti eliminace, popřípadě separace amonných podílů z technologických vod elektráren, kde byla zavedena sekundární metoda denitrifikace spalin jako způsob snížení emisí  $\text{NO}_x$ . Práce se bude zabývat nalezením vhodné metody pro stanovení amoniakálního dusíku. Dále si práce klade za cíl prostudování možností převedení rozpustných amonných solí na nerozpustné sloučeniny tak aby bylo možné je oddělit např. filtrací nebo pomocí hydrocyklony. V neposlední řadě se práce bude zabývat hodnocením ekologičnosti navržených řešení. Studie ekotoxicity nových systémů je pro zavedení do ostré praxe nezbytná.

## 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1. Použité chemikálie

Citronan trisodný dihydrát (PENTA s.r.o., p.a.)

Destilovaná voda (FCH VUT v Brně  $0,7\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

Dichlorisokyanuratan sodný (SIGMA-ALDRICH, Co., p.a.)

Ethanol (Lihovar Kolín, min 96 %)

Formaldehyd (PENTA s.r.o., č.)

Hydroxid sodný (Lach:ner s.r.o., p.a.)

Kyselina boritá (Lachema a.s., p.a.)

Kyselina chlorovodíková (PENTA s.r.o., p.a.)

Kyselina octová (PENTA s.r.o., č.)

Kyselina šřavelová dihydrát (Lachema a.s., č.)

Nitrosopentakynoželezitan sodný dihydrát (SIGMA-ALDRICH, Co., p.a.)

Oxid hořečnatý (Lachema a.s., č.)

Popílek (ČEZ a.s. Elektrárna Počerady)

Salicylan sodný (PENTA s.r.o., p.a.)

Síran sodný (Lachema a.s., č.)

Uhličitan sodný (Lachema a.s., č.)

## 4.2. Použitý materiál

Jedná se o vzorek sádrovcové vody po SNCR po separaci energosádrovce z uhelné elektrárny Počerady. Stanovený obsah vybraných látek je uveden v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů..** analýza vybraných látek byla provedena metodou ICP-OES a metodou IC.

Tabulka 10: Analýza zkoumaného vzorku pomocí metod ICP – OES a IC.

Složka [mg·l <sup>-1</sup> ]					
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sírany	16 404,30	Ni	nikl	3,94
Cl <sup>-</sup>	chloridy	7 054,56	Zn	zinek	3,86
NO <sub>3</sub>	dusičnany	5 566,86	Cu	měď	2,35
Na <sup>+</sup>	sodný iont	5 462,80	Co	kobalt	1,78
ρ <sub>N</sub>	amoniakální dusík	2 835,45	Al	hliník	0,25
Mg <sup>2+</sup>	hořečnatý ion	1 701,30	Cr	chrom	0,21
K <sup>+</sup>	draselný ion	920,90	Cd	kadmium	0,11
Ca <sup>2+</sup>	vápenatý ion	696,23	As	arzen	0,03
F <sup>-</sup>	fluoridy	80,57	NO <sub>2</sub>	dusitany	-*
Fe	železo	8,36	Pb	olovo	-*

\* Tyto složky byly pod limitem detekce.



### 4.3. Použité přístroje

Spektrometr Hach Lange DR 2800 na Obrázek 29 je přenosný, vodotěsný a vhodný pro rutinní a systematické analýzy vody, ať už se jedná o odpadní, pitnou či průmyslovou vodu. Spektrometr používá wolframovou lampu s rozsahem vlnové délky 340–900 nm. Během jednoho měření se kyveta 10krát proměří, a proto tak odpadá zkreslení v důsledku přítomnosti nečistot na povrchu kyvety. [88]



Obrázek 29: Spektrometr Hach Lange DR 2800. [89]

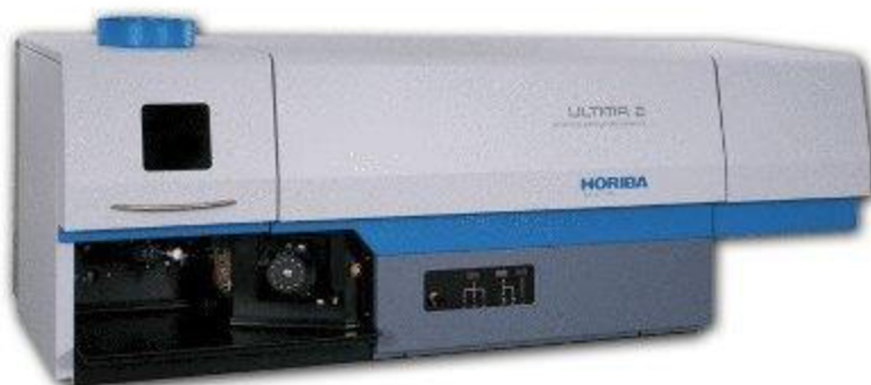
Stolní pH metr inoLab 7310 na Obrázek 30 je určen pro měření pH, vodivosti nebo rozpuštěného kyslíku. Při měření pH lze zvolit rozlišení 0,01 až 0,001 pH. LCD displej současně zobrazuje hodnotu pH a teploty. Kalibrace je automatická až na tři pufové roztoky. Během měření se neustále monitoruje kalibrační rozsah a upozorňuje uživatele, zda se rozsah měření nachází mezi kalibračními body a zobrazuje odchylky měření, čímž je zaručena přesnost měření. [90]



Obrázek 30: Stolní pH metr inoLab 7310. [90]

ICP-OES je analytická metoda stanovující obsah jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje stanovit téměř všechny prvky periodické tabulky, které je možno převést do roztoku. Metoda je kvalitativní i kvantitativní. Výboj ICP vzniká za atmosférického tlaku v proudu plynu, nejčastěji argonu, v soustavě trubic, které jsou umístěny v indukční cívce. Do cívky je dodávána energie, díky které vzniká výboj. Ve středovém (analytickém) kanálu plazmové hlavice pro generování výboje dochází, díky teplotám okolo 10 000 K k vypařování vzorku, atomizaci, ionizaci a excitaci volných atomů a iontů. Tyto excitované stavy jsou nestabilní a vybuzené elektrony se vrací na své původní energetické hladiny, přičemž emitují světlo o přesné vlnové délce, která je určena rozdílem energetických stavů obou hladin. Emitované světlo prochází monochromátorem na fotodetektory, které převedou intenzitu emitovaného světla na elektrický signál. Ten je poté zesílen a zpracován. Výsledkem je emisní čárové spektrum, ve kterém lze podle vlnové délky emitovaného světla určit, která částice světlo emitovala, a byla tak přítomna v analyzovaném vzorku. [91]

V této práci byla metoda ICP-OES provedena na přístroji ULTIMA 2 od společnosti HORIBA Scientific, který je vidět na Obrázek 31.



*Obrázek 31: ULTIMA 2 ICP-OES spektrometr [92].*

IC je speciální případ iontové výměnné chromatografie (z. angl. Ion Exchange Chromatography – IEC), která se používá pro dělení složitějších směsí kationtů a aniontů. Podstatou IC je připojení tzv. potlačovací komory mezi analytickou kolonou a vodivostním detektorem. Vodivost elektrolytu v mobilní fázi je často tak vysoká, že je někdy těžké až nemožné detekovat separované ionty. V potlačovací koloně dojde k záměně silně disociované vodivé mobilní fáze na málo disociovanou a tím pádem málo vodivou fázi. [93]

V případě IC kationtů, zejména alkalických kovů, se jako mobilní fáze používá HCl. Za analytickou kolonou se silným měničem kationtů následuje potlačovací kolona se silným měničem aniontů, která převede HCl na H<sub>2</sub>O a NaCl na NaOH. Značná vodivost OH<sup>-</sup> umožní detekci velmi nízkých koncentrací alkalických kovů v prostředí nepatrně vodivé vody. [93,94]

Při separaci aniontů v IC je jako mobilní fáze vhodný roztok obsahující Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a NaHCO<sub>3</sub>. Za analytickou kolonou s měničem aniontů je potlačovací kolona s měničem kationtů. Zde se Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a NaHCO<sub>3</sub> přemění na H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a ostatní anionty na příslušné kyseliny. H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jako slabá kyselina neruší detekci ostatních kyselin vodivostním detektorem [93,94]

V této práci byla metoda IC provedena na přístroji 850 Professional IC od společnosti Metrohm, který lze vidět na Obrázek 32.



Obrázek 32: 850 Profesional IC.[95]

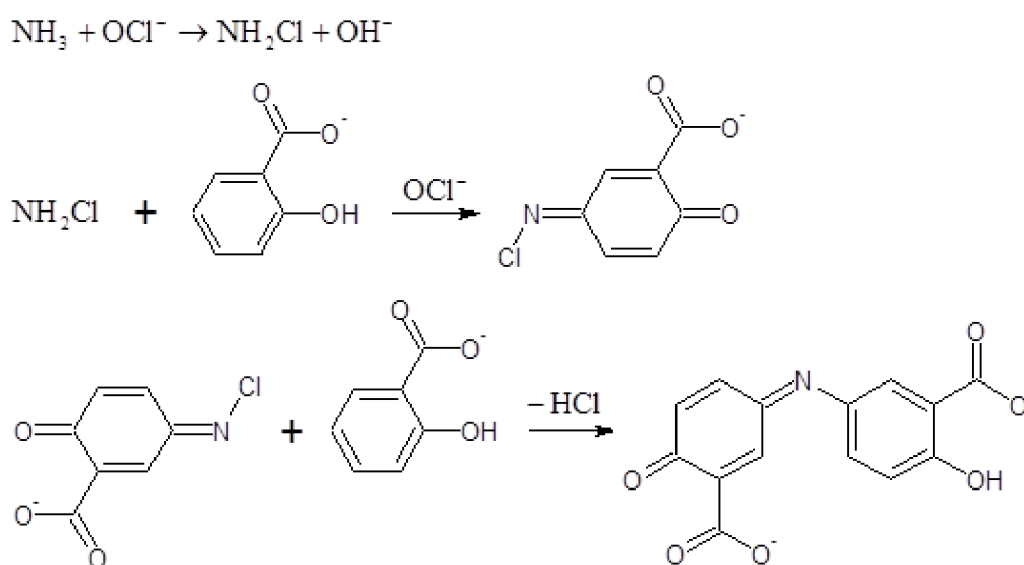
#### 4.4. Postupy měření

Pro stanovení amoniakálního dusíku ve zkoumaném vzorku bylo použito několik různých metod. Cílem bylo zjištění vlivu jednotlivých metod měření na výsledek měření a možnost zaměnitelnosti jednotlivých metod.

Spektrometrické metody nahrazují dříve používané stanovení pomocí Nesslerovy metody stanovení amoniakálního dusíku. Je to z toho důvodu, že při Nesslerově metodě je využívána rtuťnatá sloučenina a docházelo tak ke vzniku toxických odpadů při stanovení. Proto již tato metoda není uváděna mezi doporučovanými metodami. Spektrometrické metody využívají vzniku modře zbarvených produktů indofenolového typu. Modifikace této metody s fenolem a chlornanem se v praxi neujala, neboť metodika byla velmi pracná a jednotlivá činidla nebyla příliš stabilní a výsledky proto nespolehlivé. [78]

Současná metoda, která je popsána normou ČSN 7150-1 uvádí novou modifikaci, která odstranila hlavní příčiny nespolehlivosti výsledků, tj. přechod k mnohem stabilnějším a snadno dostupným látkám. Fenol je nahrazen salicylanem a místo chlornanu sodného je používán dichlorokyanuratan, z kterého se chlornanové ionty tvoří *in situ*. [78]

Tuto metodu lze využít k analýze pitných vod a většiny surových a odpadních vod. Podstatou zkoušky je reakce amonných iontů se salicylanem a chlornanovými ionty v přítomnosti katalyzátoru nitrosopentakvanoželezitanu sodného (nitroprussidu sodného). Chlornanové ionty se tvoří alkalickou hydrolyzou dichlorisokyanuratanu sodného. Při pH 12,6 reaguje vznikající chloramin v přítomnosti nitroprussidu sodného se salicylanem sodným za vzniku intenzivně modré sloučeniny typu indofenolové modři, která se stanovuje spektrometricky při vlnové délce 655 nm. Rušivému vlivu kationtů, především vápníku a hořčíku, je zabráněno přidávkem citronanu sodného, který uvedené složky maskuje. Reakce probíhají dle schématu na Obrázek 33. [78,96]

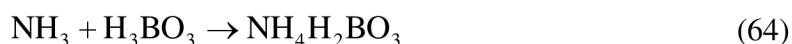


Obrázek 33: Schéma reakcí probíhajících v alkalickém prostředí. [78]

#### 4.4.1.1. Postup stanovení

Nejdříve bylo provedeno kontrolní stanovení (blank), které bylo složeno z 20 ml destilované vody, do které byly přidány 2 ml vybarvovacího činidla a 2 ml roztoku dichlorisokyanuratanu sodného. Poté byl objem doplněn po rysku vodou a odměrná baňka byla ponechána stát na tmavém místě po dobu 60 minut. Každý zředěný vzorek byl připraven do dvou odměrných baněk a z každé odměrné baňky byl vzorek dvakrát proměřen v kyvetě. Následně byla stanovena absorbance. Ze zásobního roztoku standardu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  byla připravena sada 8 roztoků, ze kterých byla vytvořena kalibrační řada pipetováním 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15 a 20 ml standardního roztoku do odměrné baňky. [96]

Vedle spektrometrických metod se pro stanovení amoniakálního dusíku používá i klasické neutralizační odměrné stanovení, které je unifikováno v normě ČSN 75 7449. Tato metoda vyžaduje předběžnou separaci amoniakálního dusíku z analyzovaného vzorku. Nejprve je nutno upravit pH vzorku vody do alkalické oblasti, aby se převedl celkový amoniakální dusík ve vzorku na dusík amoniakový. Poté se k separaci používá destilace, při které je plynný amoniak, těkající s vodní párou jímán do roztoku kyseliny borité, jako dihydrogenboritan amonný. Amonný dusík je poté v kyselině borité stanoven titračně odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové na Taschirův směsný indikátor. Rušivé látky ve vodě jsou odděleny od amoniaku destilací. Při stanovení probíhají následující reakce (64) a (65). [78,97]



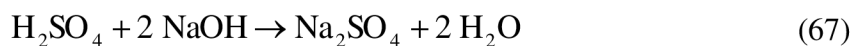
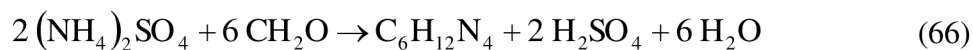
#### 4.4.2.1. Postup stanovení

Nejprve byl odebrán zvolený zkoušený objem vzorku. Poté bylo přidáno několik kapek indikátorového roztoku bromthymolové modři. Roztokem hydroxidu sodného bylo upraveno pH v mezích od 6,0, kdy byl indikátor zbarven žlutě, do 7,7, kdy je indikátor zbarven do modra. Zkoušený objem byl převeden do destilační baňky. Byl přidán oxid hořečnatý a objem v destilační baňce byl doplněn na 350 ml. Do předlohy destilační aparatury bylo odměřeno 50 ml roztoku kyseliny borité s indikátory. Proběhla kontrola, aby vyústění chladiče bylo ponořeno do roztoku. Destilační baňka byla zahřívána a po predestilování asi 150 ml bylo vyústění chladiče umístěno nad roztok kyseliny borité. Poté bylo predestilováno ještě 50 ml a poté byla destilace ukončena. Destilát byl potenciometricky titrován roztokem kyseliny chlorovodíkové. Byl proveden i slepý pokus, kdy se zkoušený vzorek v destilační baňce nahradil vodou bez amonných iontů. Aparatura pro metodu odměrné destilace je zobrazena na Obrázek 34. [97]



*Obrázek 34: Aparatura pro metodu odměrné destilace.*

Metoda vychází z upraveného postupu specifikovaného normou ČSN 72 1076: Stanovení výměnné kapacity a výměnných kationtů jílových zemin. Tato metoda není unifikována a využívá následující reakce. [98]



#### ***4.4.3.1. Postup stanovení***

Bylo odebráno zvolené množství vzorku. Následně bylo do zkoušeného objemu přidáno nadstechiometrické množství formaldehydu, k proběhnutí reakce a vzniku  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Roztok byl poté potenciometricky titrován hydroxidem sodným. [98]

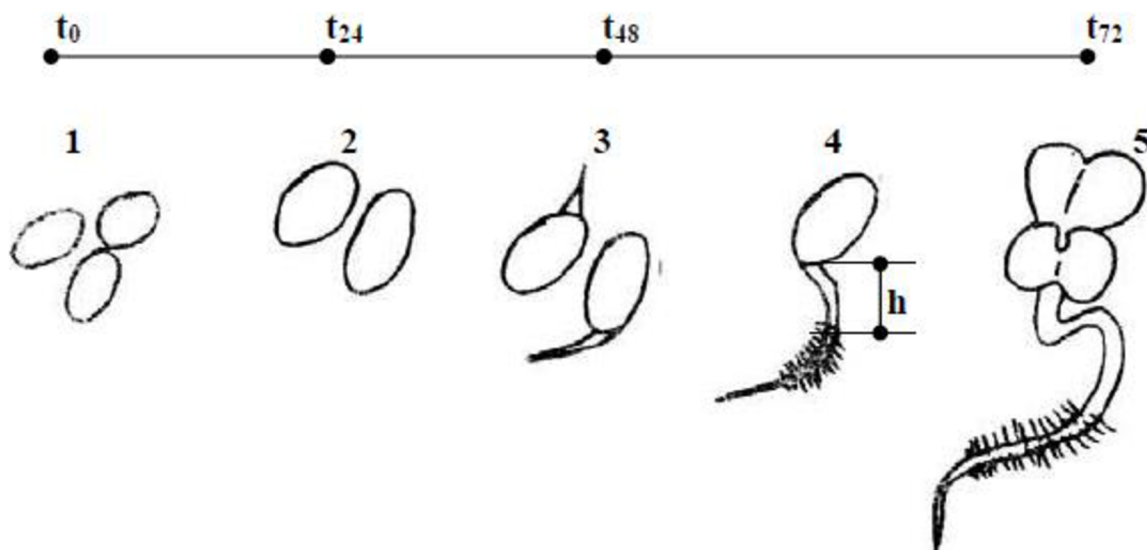
#### ***4.4.4.1. Postup stanovení se sádrovcovou vodou***

Ekotoxická je vlastnost odpadu, představující akutní či pozdní nebezpečí pro jednu nebo více složek životního prostředí. Stanovení toxicity je prováděno podle metodického pokynu vydané ministerstvem životního prostředí. Předmětem metodického pokynu je postup stanovení a hodnocení ekotoxicky odpadů jako ukazatele tříd vyluhovatelnosti a ekotoxicity jako nebezpečné vlastnosti H14 Ekotoxická. Stanovení ekotoxicity je prováděno jednotnými metodami na předepsaných organismech. [100]

- *Poecilia reticulata* (Živorodka duhová) nebo *Brachydanio rerio* (Dánio pruhované) doba působení 96 hod,
- *Daphnia magna* (Hrotnatka velká) doba působení 48 hod,
- *Raphidocellis subcapitata* (*Selenastrum capricornutum*) nebo *Scenedesmus subspicatus* doba působení 72 hod,
- *Sinapis alba* (Hořčice bílá – semeno) doba působení 72 hod.

Výsledky zkoušek jsou využitelné jak pro zařazení odpadu do tříd vychovatelnosti, tak pro hodnocení vlastnosti H14 Ekotoxická. [100]

Při zkoušce v této práci se využívá citlivosti klíčivých semen Hořčice bílé v počátečních stádiích vývoje rostliny na jedovaté látky. Počáteční stádia lze pozorovat na Obrázek 35. [101]



Obrázek 35: Průběh testu na semenech hořčice bílé: (1) semena v čase  $t_0$ , tj. v den nasazení, (2) semena nabobtnalá roztokem v čase  $t_{24}$ , (3) a (4) semena v čase  $t_{48}$ , (h) představuje hypokotyl, tj. zduřelá spodní část stonku oddělující stonek od kořene, (5) semena v čase  $t_{72}$ . [101]



#### ***4.4.5.1. Postup stanovení***

Pro stanovení ekotoxicity byla vybrána semena Hořčice bílé. Nejprve byl smíchán analyzovaný vzorek s určeným množstvím 10 % roztoku hexanitrokobaltitanu sodného. Vzniklá suspenze byla odfiltrována a filtrát byl použit k testu ekotoxicity. Dále byl připraven kontrolní roztok, který obsahoval destilovanou vodu, která byla obohacena solemi zásobních roztoků z důvodu vyloučení možného negativního vlivu nízkého osmotického tlaku destilované vody na testovací organismy. Test byl proveden s neředěným filtrátem a poté byl připraven široký rozsah koncentrací výluhu. Do každého roztoku byly přidány soli zásobních roztoků. Do Petriho misky byl vložen filtrační papír, který byl nasycen připraveným roztokem. Poté bylo na filtrační papír uloženo 60 semen Hořčice bílé ve dvou Petriho miskách, které byly zabaleny do alobalu a vloženy na temné místo po dobu 72 hodin. Nakonec byla změřena délka všech kořenů semen testovaných ve výluhu i nasazených v kontrole. [100]

## 5. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1. Indofenolová metoda

Tuto metodu lze využít k analýze většiny surových i odpadních vod a k analýze pitné vody. V případě neředění vzorku je možno stanovit amoniakální dusík v koncentraci  $\rho_N \leq 1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Jelikož analyzovaný vzorek obsahoval koncentraci amoniakálního dusíku v řádech tisíců  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , musel být nejdříve zředěn. Vzorek byl ředěn 4 000krát až 20 000krát. Z naměřených hodnot absorbancí byla odečtena absorbance blanku.

Hodnota absorbance  $A_r$  vyvolaná amonnými ionty je dána rovnicí (73). [96]

$$A_r = A_s - A_b, \quad (73)$$

kde  $A_s$  je hodnota absorbance zkoušeného roztoku a  $A_b$  je hodnota absorbance slepého stanovení.

Koncentrace amoniakálního dusíku  $\rho_N$  [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ] je dána rovnicí (74). [96]

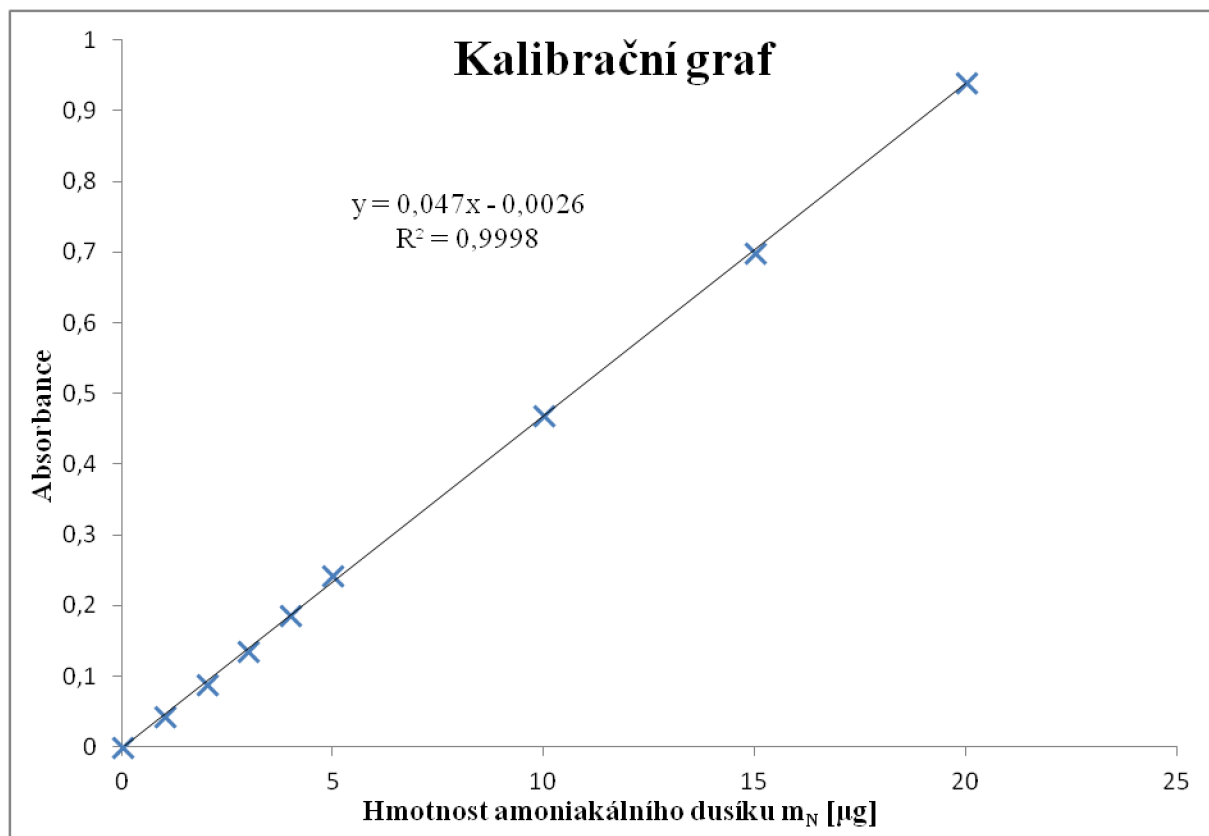
$$\rho_N = \frac{m_N}{V}, \quad (74)$$

kde  $m_N$  je hmotnost amoniakálního dusíku [mg], zjištěná z hodnoty  $A_r$  a z kalibračního grafu a  $V$  je zkoušený objem vzorku [ml].

Tabulka 11 uvádí naměřené hodnoty absorpance kalibrační řady a Obrázek 36 zobrazuje kalibrační křivku. [96]

Tabulka 11: Objem standardního roztoku amoniakálního dusíku pro řadu kalibračních roztoků.

Objem standardního roztoku [ml]	Destilovaná voda [ml]	Vybarvovací činidlo [ml]	Dichloriso- kyanuratan sodný [ml]	Naměřená absorpance	Výsledná absorpance
0	20	2	2	0,023	0
1	19	2	2	0,066	0,043
2	18	2	2	0,113	0,090
3	17	2	2	0,159	0,136
4	16	2	2	0,210	0,187
5	15	2	2	0,257	0,234
10	10	2	2	0,493	0,470
15	5	2	2	0,722	0,699
20	0	2	2	0,963	0,940



Obrázek 36: Kalibrační graf.

Naměřené hodnoty absorpance analyzovaného vzorku a vypočtené hodnoty koncentrace amoniakálního dusíku jsou uvedeny v Tabulka 12. [78]

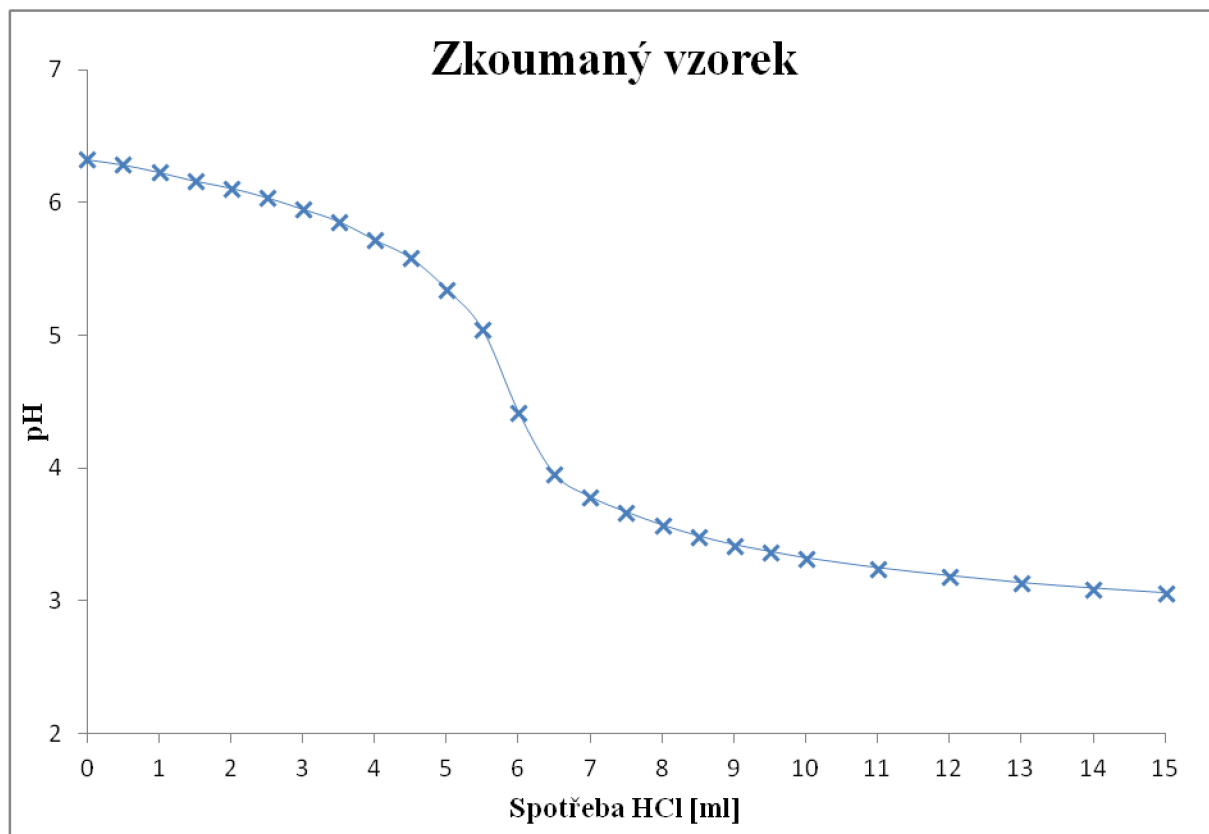
Tabulka 12: Naměřené hodnoty absorpance a vypočtené koncentrace amoniakálního dusíku

Zředění	Naměření absorpance		Výsledná absorpance		Ø absorpance	$\rho_N$ [mg·l <sup>-1</sup> ]
4 000	0,718	0,718	0,696	0,696	0,695	2 371,6
	0,716	0,717	0,694	0,695		
5 000	0,574	0,575	0,552	0,553	0,554	2 361,3
	0,576	0,577	0,554	0,555		
10 000	0,297	0,296	0,275	0,274	0,275	2 348,1
	0,297	0,296	0,275	0,274		
20 000	0,157	0,158	0,135	0,136	0,136	2 330,2
	0,158	0,157	0,136	0,135		

Koncentrace amoniakálního dusíku touto metodou byla stanovena na  $2\,352,8 \pm 13,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Tato hodnota se liší od stanovení pomocí ICP-OES přibližně o 15 %. Tato odchylka je způsobena vysokými koncentracemi iontů, které mají vliv na stanovení amoniakálního dusíku. Tyto ionty mohou způsobovat pozitivní i negativní chybu. Závažné rušivé vlivy jsou zaznamenány v přítomnosti anilinu, aminoethanolu a lze je očekávat všeobecně u primárních aminů. Tyto látky by se však v tomto případě neměly podílet na chybě stanovení. Lze spíše očekávat vliv hořčíku, který je obsažen ve vzorku v tak vysoké koncentraci, že je překročena kompletační kapacita citronanu. Dalším důvodem je přílišné zředování vzorků. Z tabulky lze zpozorovat, že čím vyšší zředění je použito, tím menší jsou naměřené koncentrace amoniakálního dusíku, a tím více se odchyľují od hodnoty naměřené metodou ICP-OES. Metoda vyžaduje větší množství chemikálií pro přípravu jednotlivých komponent. Jelikož se jedná o spektrometrickou metodu, je nutné dodržet časový interval, kdy se vzorek musí ponechat 60 minut na tmavém místě, před vlastním měřením v kyvetě. Instrumentálně tato metoda náročná není, je používán pouze klasický spektrometr s vhodným rozsahem vlnových délek. [78]

## 5.2. Odměrná destilace

Metoda odměrné destilace je vhodná pro stanovení amoniakálního dusíku ve vodách, kde je koncentrace v rozmezí  $1 - 25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při nižších koncentracích je vhodně použít spektrometrické stanovení amoniakálního dusíku. Jelikož zkoumaný vzorek obsahoval amoniakální dusík v koncentracích v řádech tisíců  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , musel být vzorek zředěn 40krát. Toto poměrně nízké zředění významně eliminuje možnou chybu způsobenou při ředění. Na Obrázek 37 je vidět potenciometrická titrace destilátu odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové. [78]



Obrázek 37: Potenciometrická titrace analyzovaného vzorku metodou odměrné destilace

Koncentrace amoniakálního dusíku  $\rho_N$  [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ] se vypočte podle rovnice. [97]

$$\rho_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \cdot c \cdot 14,0067 \cdot 1000, \quad (75)$$

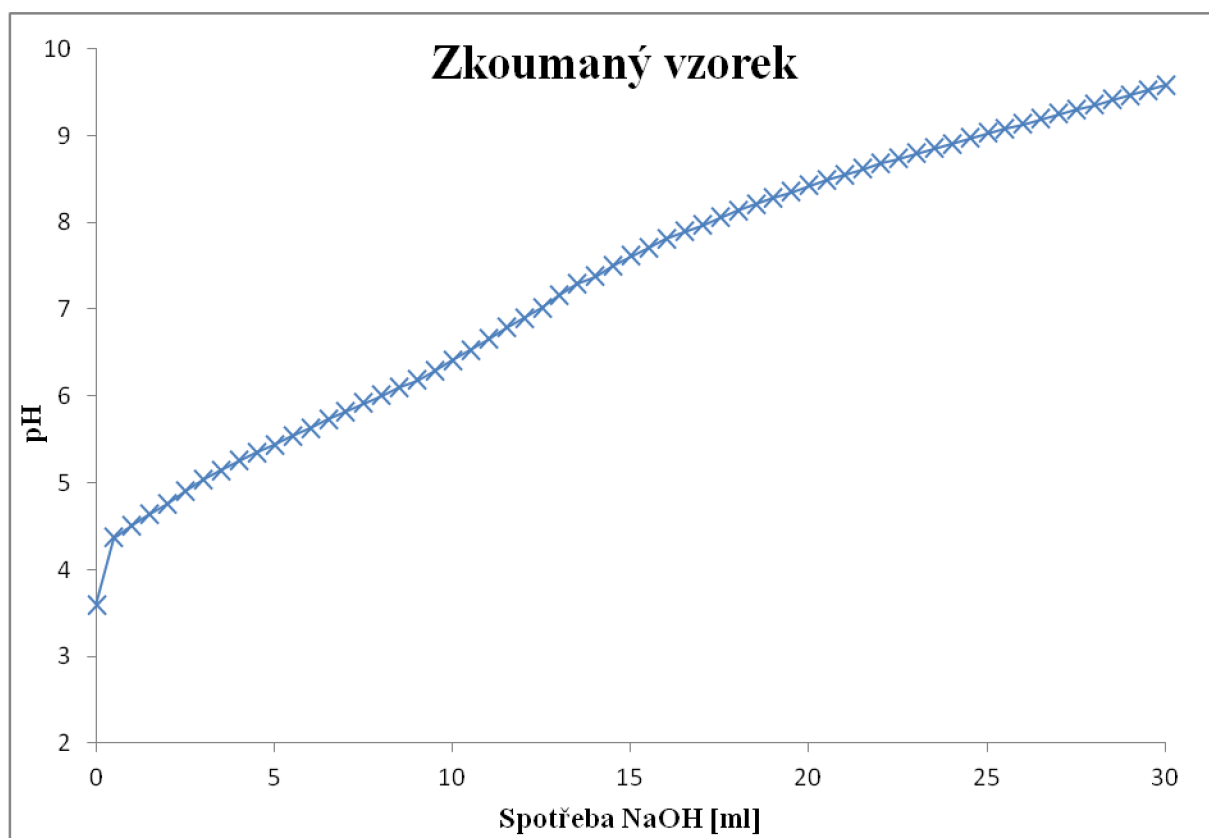
kde  $V_0$  je zkoušený objem vzorku [ml],  $V_1$  je spotřeba odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové k titraci zkoušeného objemu vzorku [ml],  $V_2$  je spotřeba odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové na slepý pokus [ml],  $c$  je přesná koncentrace odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové užitého k titraci [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] a 14,0067 je atomová hmotnost dusíku [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ].

Hodnota koncentrace amoniakálního dusíku touto metodou byla stanovena na  $2801,7 \pm 24,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Tato koncentrace se odchyluje od hodnoty koncentrace stanovené pomocí ICP – OES o necelé 2 %. U této metody prakticky nedošlo k žádné chybě v důsledku rušivých chyb. [78]

Ze tří vybraných a testovaných metod není tato metoda nejnáročnější na chemikálie ani na čas. Pomocí metody odměrné destilace byly získány nejrelevantnější výsledky, kdy hodnota koncentrace amoniakálního dusíku nebyla ovlivněna a prakticky se shodovala s výsledky koncentrace amoniakálního dusíku zjištěné metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Proto pro obdobné stanovení vzorků, kde je předpokládán i vysoký obsah ostatních kationtů a aniontů, je doporučeno využít metodu odměrné destilace, kdy tato metoda eliminuje pomocí destilace jejich vliv na výslednou hodnotu koncentrace amoniakálního dusíku.

### 5.3. Stanovení amoniakálního dusíku dle Hanuše

Pomocí této metody nebyly získány žádné relevantní výsledky. Obrázek 38 zobrazuje potenciometrickou titraci vzorku hydroxidem sodným, po předchozím přidání formaldehydu. V této titrované oblasti nelze zpozorovat bod ekvivalence, tudíž nelze určit spotřebu NaOH. Důvodem tohoto jevu je pravděpodobně vysoká koncentrace dalších ovlivňujících iontů, přítomných ve vzorku. Tento předpoklad je vyvozen z faktu, že tato metoda byla ověřena, když byl připraven roztok pouze ze síranu amonného o stejné koncentraci amoniakálního dusíku, jako je analyzovaný vzorek. Koncentrace amoniakálního dusíku určeného z bodu ekvivalence odpovídal koncentraci amoniakálního dusíku, naváženého při přípravě známého roztoku síranu amonného.



Obrázek 38: Graf potenciometrické titrace při stanovení podle Hanuše

Tato metoda je časově nenáročná a je použito pouze základních chemických látek. Instrumentálně je metoda také nenáročná, kdy je zapotřebí klasický pH metr. Jelikož dochází k ovlivnění jinými ionty přítomných ve zkoumaném vzorku, je tato metoda nepoužitelná pro stanovení koncentrace amoniakálního dusíku v analyzovaném vzorku.

#### 5.4. Eliminace amonných složek v technologické vodě







Tento experiment měl za cíl otestovat možnosti eliminace čpavkového skluzu v produkovaných tuhých zbytcích po spalování uhlí v provozech, kde byla instalována sekundární metoda pro denitrifikaci spalin SNCR. Pro experimenty byl zvolen aglomerát (směs popílku a vody – doprava na složiště) a stabilizát (směs popílku vápna a energosádrovce

Tabulka 15: Složení jednotlivých směsí.

<b>Směs</b>	<b>CaO [g]</b>	<b>Energosádrovec [g]</b>	<b>Popílek [g]</b>	<b>H<sub>2</sub>O [g]</b>	
A (stabilizát)	3	5	70	22	
B (aglomerát)	0	0	78	22	
C (aglomerát)	0	0	78	22	

Tabulka 16: Výsledky analýzy vybraných látek metodou ICP-OES, IC .

Analyzované látky		Směs A [mg·l <sup>-1</sup> ]	Směs B [mg·l <sup>-1</sup> ]	Směs C [mg·l <sup>-1</sup> ]
As	arsen			
Cd	kadmium			
Cr	chrom			
Cu	měď			
Ni	nikl			
Pb*	olovo			
Zn	zinek			
Ca	vápník			
Na**	sodík			
Co	kobalt			
F <sup>-</sup>	fluoridy			
Cl <sup>-</sup>	chloridy			
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> *	dusitany			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> *	dusičnany			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	sírany			
ρ <sub>N</sub>	amoniakální dusík			

\* Obsah Pb a některých dusičnanů a dusitanů nebylo možné stanovit, protože jejich obsah ve vzorku byl pod limitem detekce.

\*\* Obsah Na nebylo možné stanovit z důvodu interference.

## 5.5. Posouzení ekotoxicky

Ekotoxicita byla posuzována (základní test) růstovým testem na semenech hořčice bílé. Základním sledovaným parametrem pro hodnocení testu je průměrná délka kořene. Hodnota stanovená v neředěném vodném roztoku či testovaných koncentrací vodného roztoku se porovnává s kontrolou a vypočítává se procento inhibice (zkrácení) či stimulace (prodloužení kořene). Dále se také uvádí počet nevyklíčených semen. Do aritmetického průměru se tato semena započítávají jako semena s nulovou délkou kořene. Inhibice růstu kořene se vypočte dle rovnice (76). [100,101]

$$I_i = \frac{\overline{L}_C - \overline{L}_V}{\overline{L}_C} \cdot 100 \quad (76)$$

kde  $I_i$  je inhibice růstu kořene v dané koncentraci [%], je-li  $I_i < 0$ , jedná se o stimulaci růstu.  $\overline{L}_C$  je průměrná délka kořene v kontrole [cm] a  $\overline{L}_V$  je průměrná délka kořene v testované koncentraci [cm]. [101]

*Obrázek 41: Test ekotoxity*

*Obrázek 42: Test ekotoxicity*

*Obrázek 43: Test ekotoxicity*



*Obrázek 44: Test ekotoxicity*

*Obrázek 45: Test ekotoxicity*

*Obrázek 46: Test ekotoxicity*

*Obrázek 47: Test ekotoxity*

Tabulka 17: Naměřené délky kořene a vypočtené hodnoty inhibice růstu kořene.

Vzorek	Délka kořene [cm]	Inhibice růstu kořene [%]	Koncentrace testované látky [mol·l <sup>-1</sup> ]

Obrázek 48: Graf závislosti úhynu semen na koncentraci v roztoku.

## 6. ZÁVĚR

V této diplomové práci byla zkoumána možnost eliminace či separace amonných podílů z technologických vod elektráren a produkovaných popílků z provozů, kde byla zavedena sekundární denitrifikace spalin (SCR, SNCR). V teoretické části jsou popsány procesy spalování tuhých paliv, a to jak vysokoteplotní tak fluidní spalování. Dále se práce zabývá popisem mechanismů vzniku  $\text{NO}_x$  a možnostmi jejich snižování. V neposlední řadě je diskutován obsah amoniakálního dusíku v technologických vodách používaných v elektrárnách nebo teplárnách a obsah čpavkového skluzu v popílcích. Teoretická část tak přináší ucelený pohled na aktuální problematiku a je tak výchozím bodem pro navržení nových postupů, které by v budoucnu mohly najít uplatnění.

Jedním z cílů diplomové práce bylo najít nejvhodnější metodu pro stanovení amoniakálního dusíku ve vzorek sádrovcové vody po SNCR po separaci energosádrovce. Byly zkoušeny a porovnány tři metody stanovení amoniakálního dusíku. Metoda je sice časově náročnější, avšak díky ní lze získat kvalitní a reprodukovatelné výsledky. U této metody nedochází k ovlivňování výsledku, ať už pozitivní či negativní chybou v důsledku vysoké přítomnosti dalších iontů obsažených ve vzorku. Z tohoto důvodu jsou zbylé metody vysoce zkresleny a není doporučeno je používat při obdobných chemických analýzách.

Dalším cílem práce bylo vypracování studie možnosti převedení rozpustných amonných iontů na nerozpustné a stabilní sloučeniny, které by bylo možné následně z technologických vod odseparovat. Z teoretické rešerše vyplývá, že by pro eliminaci čpavkového skluzu dala využít např. reverzní osmóza. V práci však byla zvolena a testována ve vodě rozpustná. V diplomové práci bylo dokázáno, že tato sloučenina má schopnost z analyzovaného vzorku vody po separaci sádrovce z odsíření navázat amonné ionty a zabudovat je do své struktury.

Tato navržená a laboratorně odzkoušená varianta eliminace amonných iontů byla také hodnocena z hlediska vlivu na životní prostředí, především ve vztahu k vnášeným možným polutantům. U vzorku byly provedeny základní orientační testy ekotoxicity na semenech Hořčice bílé. Z testu ekotoxicity byla vypočtena hodnota  $72\text{hIC}_{50} = 29,465 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , což odpovídá zředění původního filtrátu asi 85krát. Naměřený obsah polutantu (Tabulka 16) je okolo  $35 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , což je hodnota velice blízká  $\text{IC}_{50}$ . Tuto hodnotu by bylo možné ještě až řádově snížit, neboť stechiometrie to povoluje.

## 7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] OKD, a.s. *Těžíme uhlí: Jak uhlí vzniklo* [online]. Karviná, 2012 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/jak-uhli-vzniklo>
- [2] ROUBÍČEK, Václav. *Uhlí: zdroje, procesy, užití*. Ostrava: Montanex, 2002, 173 s. Odborné publikace. ISBN 80-722-5063-9.
- [3] JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2008, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné z: [http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyuziti\\_uhli.html#literatura](http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyuziti_uhli.html#literatura)
- [4] U. S. Energy Information Administration. *International Energy Statistics* [online]. Washington, DC: Eia.gov, 2012 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IeDIndex3.cfm?tid=1&eyid=2012&syid=2012&reverseAxes=0&cid=&cid=r1&cid=r2&cid=r3&cid=r4&cid=r5&cid=r6&cid=r7&cid=ww&pid=1&aid=24&updateB=UPDATE>
- [5] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0204-X.
- [6] MINISTERSTVO PRŮMYSLU A OBCHODU. *Energetika a suroviny, Statistiky: Primární energetické zdroje* [online]. Praha: MPO.cz, 2015 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.mpo.cz/cz/energetika-a-suroviny/statistiky-energetika/#category123>
- [7] SIROVÝ, M. *Snižování oxidů dusíku z proudu spalin na speciálních filtračních materiálech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 68 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Filip Jedlička
- [8] OPRAVIL, T. *Příprava kompozitů netradičního složení na bázi tuhých zbytků fluidního spalování uhlí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. 93 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Jiří Brandštetr, DrSc.
- [9] HAVLICA, J, J BRANDSTETR a I ODLER. Possibilities of Utilizing Solid Residues from Pressured Fluidized Bed Coal Combustion (PSBC) for the Production of Blended Cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 1998, **28**(2), 299-307 [cit. 2016-02-21]. DOI: 10.1016/S0008-8846(97)00258-5. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884697002585>
- [10] KALINA, M. *Kompozitní materiály na bázi tuhých zbytků fluidního spalování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2012. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D..
- [11] LEDEREROVÁ, Jaroslava, Michaela SUCHARDOVÁ, Pavel LEBER a Miroslav SVOBODA. Časopis stavebnictví. *Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot* [online]. Brno: EXPO DATA spol. s r.o., 2008 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: [http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot\\_N753](http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnich-materialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753)
- [12] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. TZB-info.cz: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov. *Kotle – 2. část* [online]. Praha: Topinfo s.r.o., 2012 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: [http://vytapeni.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast#english\\_synopsis](http://vytapeni.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle-2-cast#english_synopsis)

- [13] SKUPINA ČEZ: *společnost ČEZ* [online]. Praha 4: ds, 2016 [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/>
- [14] VÍTKOVICE MACHINERY GROUP [online]. Vítkovice: vítkovice.cz [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.vitkovice.cz/klasicka-energetika>
- [15] *Energyweb.cz: VYSOKOTLAKÝ GRANULAČNÍ PARNÍ KOTEL* [online]. Česká republika, 2002 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: [http://www.energyweb.cz/web/index.php?display\\_page=2&subitem=2&sl\\_mode=hrc h&slownik\\_page=vysokgranul\\_kotel.html](http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=2&sl_mode=hrc h&slownik_page=vysokgranul_kotel.html)
- [16] ŠOUKAL, František. *Speciální technologie maltovin: Prezentace do předmětu: Speciální technologie maltovin*. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Brno, 2015.
- [17] Centrum materiálového výzkumu na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně
- [18] KNĚZEK, Josef. *Ekologické a ekonomické zpracování průmyslových odpadních materiálů*. 1. vyd. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, 2012, 261 s. ISBN 978-80-87397-05-3.
- [19] ROVNANÍKOVÁ, Pavla a Pavel ROVNANÍK. *Stavební chemie: Modul 2 – Anorganická chemie a chemie anorganických stavebních materiálů*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005, 48 s. ISBN 80-720-4409-5.
- [20] CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi. *Tuhé zbytky fluidního spalování uhlí jako efektivní pojivo: Jiří Brandštetr* [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011 [cit. 2016-02-22]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/tuhe-zbytky-fluidniho-spalovani-uhli-jako-efektivni-pojivo>
- [21] MIKULÍKOVÁ, R. *Možnosti chemické aktivace tuhých zbytků fluidního spalování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2002. 82 s. Vedoucí diplomové práce prof. Ing. Jiří Brandštetr, DrSc.
- [22] HUDEČEK, Mirko a Jaroslav CHLÁDEK. *Přehled principů fluidního spalování a základních vlastností fluidní vrstvy provozované za atmosférického tlaku*. Brno, leden 1991. Kandidátská práce. První brněnská strojírna, a.s.
- [23] HAVLICA, Jaromír. *Tok tekutiny vrstvou nehybných částic-Filtrace, Fluidizace: Prezentace do předmětu Chemické inženýrství I*. Brno. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013.
- [24] VORÁČ, P. *Návrh a optimalizace fluidního roštu z hlediska funkčnosti a ekonomiky výroby*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010, 67 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Richard Nekvasil, Ph.D.
- [25] KRBEK, Jaroslav a Bohumil POLESNÝ. *Kogenerační jednotky - zřízení a provoz*. 1. vyd. Praha: GAS, 2007, 201 s. GAS. ISBN 978-80-7328-151-9.
- [26] Thermal Energy Equipment: Boilers & Thermic Fluid Heaters. In: *United Nations Environment Programme* [online]. 2006 [cit. 2016-02-21]. Dostupné z: <http://www.energyefficiencyasia.org/>
- [27] *Angelfire.com: Renewable Energy & Distributed Generation* [online]. India: Nazish Qureshi [cit. 2016-02-21]. Dostupné z: <http://www.angelfire.com/hero/nqureshi/pfbcsan.html>



- [28] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2000. Učebnice (VUTIUM). ISBN 80-214-1647-5.
- [29] AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2010, **36**(3), 327-363 [cit. 2016-02-07]. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.003. ISSN 03601285. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0360128509000604>
- [30] *Popílek a jeho použití do betonu*. Výzkumný ústav maltovin Praha, spol. s.r.o, Svaz výrobců cementu. Dostupné z: [http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek\\_a\\_jeho\\_pouziti\\_do\\_betonu.pdf](http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf)
- [31] BĚLOHRADSKÝ, P. *Metody pro určování charakteristických parametrů procesů spalování na bázi experimentů a modelování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 143 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
- [32] BOŠKA, M. *Vznik a snižování emisí NOx*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 39 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Chlápek.
- [33] RYBÍN, Miroslav. *Spalování paliv a hořlavých odpadů v ohništích průmyslových kotlů*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1978, 414 s.
- [34] *Oxidy dusíku* [online]. Praha: Vítejte na zemi, multimediální ročenka životního prostředí, 2008 [cit. 2016-02-18]. Dostupné z: <http://vitejtenazemi.cenia.cz/vzduch/index.php?article=130>
- [35] *Oxidy dusíku (NOx/NO2)* [online]. Praha: Integrovaný registr znečišťování, Ministerstvo životního prostředí ČR, 2002 [cit. 2016-02-18]. Dostupné z: [http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy\\_dusiku.pdf](http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf)
- [36] RŮŽIČKA, P. *Současné trendy snižování NOx v souvislosti s připravovanou legislativou*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 56 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. David Jecha, Ph.D..
- [37] GÓMEZ-GARCÍA, M.A., V. PITCHON a A. KIENNEMANN. Pollution by nitrogen oxides: an approach to NOx abatement by using sorbing catalytic materials. *Environment International* [online]. 2005, **31**(3), 445-467 [cit. 2016-02-07]. DOI: 10.1016/j.envint.2004.09.006. ISSN 01604120. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412004001503>
- [38] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC): Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení. In: *Informační portál Ministerstva průmyslu a obchodu* [online]. 2010 [cit. 2016-02-11]. Dostupné z: <http://www.ippc.cz/index.php?m=docs&a=getActiveFile&ffid=357>
- [39] IBLER, Zdeněk. *Technický průvodce energetika*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2002, 615 s. ISBN 80-730-0026-1.

- [40] NYKODÝM, J. *Vliv provozních parametrů spalování a konstrukčních parametrů nízkoemisního hořáku na charakteristické parametry spalovacích procesů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 87s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Belohradský, Ph.D.
- [41] Tvorba škodlivin při spalování. In: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava: Výzkumné energetické centrum* [online]. Ostrava, 2011 [cit. 2016-02-11]. Dostupné z: <http://vec.vsb.cz/userfiles/pdf/studijni-materialy/tvorba.pdf>
- [42] *Emise oxidů dusíku u spalovacích procesů a možnosti jejich snižování: [sborník*. Vyd. 1. Brno: Dům techniky ČSVTS, 1990, 50 s. ISBN 80-020-0117-6.
- [43] Stavba kotlů. *České vysoké učení technické v Praze: Fakulta strojní, Ústav energetiky* [online]. Praha, 2015 [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://energetika.cvut.cz/files/StK%20pr4%5b1%5d.pdf>
- [44] SKÁLA, Zdeněk. *Ekologie v energetice*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, 1994, 141 s. ISBN 80-214-0477-9.
- [45] ANTHONY, E.J. a D.L. GRANATSTEIN. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2001, **27**(2), 215-236 [cit. 2016-02-18]. DOI: 10.1016/S0360-1285(00)00021-6. ISSN 03601285. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128500000216>
- [46] MIKLÍK, T. *Odsíření spalín fluidního kotle*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 80 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
- [47] *Odsiřování: Ochrana ovzduší* [online]. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, 2011 [cit. 2016-02-18]. Dostupné z: <http://users.fs.cvut.cz/~vybirpav/Ochrana%20ovzdusi/Odsirovani.pdf>
- [48] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. V Brně: Vutium, 2011, 546 s. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [49] *Emise výfukových plynů*: Ing. Jan Sajdl, Ph.D. [online]. Mladá Boleslav: Autolexikon.net, 2016 [cit. 2016-02-18]. Dostupné z: <http://www.autolexikon.net/cs/articles/emise-vyfukovych-plynu/>
- [50] ŠIMKOVÁ, J. *Příprava lehkých kompozitů na bázi alkalicky aktivovaných popílků z vysokoteplotního spalování uhlí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. 34 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jaromír Havlica. CSc.
- [51] VÍDEN, Ivan. *Chemie ovzduší*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 98 s. ISBN 80-708-0571-4.
- [52] GRYCMANOVÁ, Markéta. *Výzkum možnosti aplikace technologie SNCR pro denitrifikaci kotle K4 v Elektrárně Opatovice: Research of possibility for the application of SNCR technology for denitrification in the power boiler K4 Opatovice*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2011, 37 s. ISBN 978-80-248-2437-6
- [53] TSUJI, Hiroshi., a kol. *High temperature air combustion: from energy conservation to pollution reduction* [online]. 1. vyd. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003, 401 p. [cit. 2016-02-11]. ISBN 08-493-1036-9. Dostupné z:

- [http://search.proquest.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/docview/200127551?rfr\\_id=info%3Axi%2Fsid%3Aprim0](http://search.proquest.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/docview/200127551?rfr_id=info%3Axi%2Fsid%3Aprim0)
- [54] POŘÍZEK, V. *Metody pro potlačení tvorby emisí oxidů dusíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 60 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Bělohradský, Ph.D.
- [55] NÁROVEC, J. *Modern denitrification methods of coal fired boilers*. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, 2015. 78 pages. Supervisor doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
- [56] LEE, S, K PARK, J PARK a B KIM. Characteristics of reducing NO using urea and alkaline additives. *Combustion and Flame* [online]. 2005, **141**(3), 200-203 [cit. 2016-02-18]. DOI: 10.1016/j.combustflame.2005.01.004. ISSN 00102180. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0010218005000179>
- [57] *Energetika a životní prostředí ..: moderní energetické technologie a obnovitelné zdroje = Power Engineering and Environment : modern energy technologies and renewable energy resources : sborník přednášek mezinárodní vědecké konference .. pořádané ve dnech .. v areálu VŠB-TU Ostrava*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, [199-]-, s. 8-13. ISBN 978-80-248-2286-0.
- [58] BLEJCHAŘ, T., D. DOLNÍČKOVÁ, Petra DANČOVÁ a Petr NOVONTÝ. Numerical Simulation of SNCR Technology with Simplified Chemical Kinetics Model. *EPJ Web of Conferences* [online]. 2013, **45**, 01015- [cit. 2016-02-21]. DOI: 10.1051/epjconf/20134501015. ISSN 2100-014x. Dostupné z: <http://www.epj-conferences.org/10.1051/epjconf/20134501015>
- [59] MEHLDAU & STEINFATH: Umwelttechnik GmbH. *FOR A CLEAN ENVIROMENT - TECHNOLOGIES FOR NO<sub>x</sub>-REDUCTION: Flue-gas denitrification (SNCR)* [online]. Essen (Spolková republika Německo, 2011 [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://www.ms-umwelt.de/english/denox.php>
- [60] RADOJEVIC, Miroslav. Reduction of nitrogen oxides in flue gases. *Environmental Pollution* [online]. 1998, **102**(1), 685-689 [cit. 2016-02-07]. DOI: 10.1016/S0269-7491(98)80099-7. ISSN 02697491. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749198800997>
- [61] JANÍK, P. *Redukce NO<sub>x</sub> obsažených ve spalínách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 55 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Filip Jedlička.
- [62] *Bezpečnostní list: Oxid dusný* [online]. Praha: THE LINDE GROUP, Linde, 2015 [cit. 2016-02-18]. Dostupné z: [http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/BL8330/\\$file/BL8330.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/BL8330/$file/BL8330.pdf)
- [63] FORZATTI, Pio. Present status and perspectives in de-NO<sub>x</sub> SCR catalysis. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2001, **222**(1-2), 221-236 [cit. 2016-02-15]. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00832-8. ISSN 0926860x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X01008328>

- [64] CHENG, Xingxing a Xiaotao T. BI. A review of recent advances in selective catalytic NO<sub>x</sub> reduction reactor technologies. *Particuology* [online]. 2014, **16**, 1-18 [cit. 2016-02-15]. DOI: 10.1016/j.partic.2014.01.006. ISSN 16742001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1674200114000558>
- [65] *Haldor Topsoe: Catalytic multi-pollutant abatement of gas turbine exhaust* [online]. Dánsko [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://www.topsoe.com/>
- [66] ČAPEK, L., S. BOTKOVÁ, P. PRIECEL, R. BULÁNEK, P. ČIČMANEC, P. KUTÁLEK a M. HÁJEK. Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích: Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra fyzikální chemie. *CHEMAGAZÍN* [online]. 2011, **2011**(4), 4 [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: [http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin\\_2010/file/CHEMAGAZIN\\_XXI\\_4\\_c11.pdf](http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XXI_4_c11.pdf)
- [67] ZEOONE: Aplikace pro průmysl. *ZEOPOL s.r.o.: World of zeolites* [online]. Břeclav [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://www.zeolity.cz/zeoone/zeolity/pro-prumysl>
- [68] LI, Gonghu. *FT-IR studies of zeolite materials: characterization and environmental applications* [online]. Iowa, 2005 [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://ir.uiowa.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1281&context=etd>. PhD (Doctor of Philosophy) thesis. University of Iowa. Vedoucí práce Prof. Vicki H. Grassian.
- [69] SUTHAPONG, Weerasak. Practical Solutions to Air Pollution Control Challenges. In: *APEC: EGCFE* [online]. Vietnam: NALCO, 2008 [cit. 2016-02-11]. Dostupné z: [http://www.egcfe.ewg.apec.org/publications/proceedings/CleanerCoal/HaLong\\_2008/Day%201%20Session%20B%20-%20Weerasak%20Suthapong%20Practical%20Solutions.pdf](http://www.egcfe.ewg.apec.org/publications/proceedings/CleanerCoal/HaLong_2008/Day%201%20Session%20B%20-%20Weerasak%20Suthapong%20Practical%20Solutions.pdf)
- [70] PARK, Young-Ok, Keon-Wang LEE a Young-Woo RHEE. Removal characteristics of nitrogen oxide of high temperature catalytic filters for simultaneous removal of fine particulate and NO<sub>x</sub>. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2009, **15**(1), 36-39 [cit. 2016-02-07]. DOI: 10.1016/j.jiec.2008.07.009. ISSN 1226086x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X09000057>
- [71] XU, Wenqing, Yunbo YU, Changbin ZHANG a Hong HE. Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> over a Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Catalysis Communications* [online]. 2008, **9**(6), 1453-1457 [cit. 2016-02-07]. DOI: 10.1016/j.catcom.2007.12.012. ISSN 15667367. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736707005389>
- [72] *Tri-Mer CORPORATION: Technology leader. Multi-pollutant control* [online]. USA: Tri-Mer Corporation [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: <http://www.tri-mer.com/>
- [73] PEREIRA, Márcia de Souza. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Química Nova* [online]. 2004, **27**(6), - [cit. 2016-02-16]. DOI: 10.1590/S0100-40422004000600018. ISSN 0100-4042. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422004000600018&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000600018&lng=en&nrm=iso&tlng=en)

- [74] W. L. Gore & Associates, Inc.: *Creative Technologies Worldwide* [online]. USA, California: FORTUNE Magazine, 2016 [cit. 2016-02-16]. Dostupné z: [http://www.gore.com/en\\_xx/products/filtration/baghouse/nox/nox-nh3-filter-bags.html](http://www.gore.com/en_xx/products/filtration/baghouse/nox/nox-nh3-filter-bags.html)
- [75] HANÁK L., JEDLIČKA F., DVOŘÁK R., JECHA J., STEHLÍK P. : Reduction of NO<sub>x</sub> at New Mobile Experiment Unit Using Catalytic Filtration [online]. [cit. 2016-02-07]. Dostupné z: <http://www.aidic.it/pres11/webpapers/170Hanak.pdf>
- [76] DVOŘÁK R., SMEJKAL Q., HANÁK L., JEDLIČKA F., STEHLÍK P. :Efficiency Increase of Secondary DeNO<sub>x</sub> System for Cleaning of Flue Gas Produced in Combustion Processes [online]. [cit. 2013-04-22]. Dostupné z: <http://www.aidic.it/pres11/webpapers/154Dvorak.pdf>
- [77] Ochrana ovzduší: Pomocné texty ke studiu předmětu. In: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava* [online]. Ostrava, 1999 [cit. 2016-02-11]. Dostupné z: [http://homel.vsb.cz/~lih90/\\_soubory/oo/10-01.pdf](http://homel.vsb.cz/~lih90/_soubory/oo/10-01.pdf)
- [78] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007. ISBN 80-708-0520-X.
- [79] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [80] Institute of Clean Air Companies. *WHITE PAPER: SELECTIVE NON-CATALYTIC REDUCTION (SNCR) FOR CONTROLLING NO<sub>x</sub> EMISSIONS* [online]. Arlington, USA: SNCR COMMITTEE,INSTITUTE OF CLEAN AIR COMPANIES, INC., 2008 [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: [https://c.ymcdn.com/sites/icac.site-ym.com/resource/resmgr/Standards\\_WhitePapers/SNCR\\_Whitepaper\\_Final.pdf](https://c.ymcdn.com/sites/icac.site-ym.com/resource/resmgr/Standards_WhitePapers/SNCR_Whitepaper_Final.pdf)
- [81] STRNADOVÁ, Nina a Václav JANDA. *Technologie vody I. 2.*, přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-708-0348-7.
- [82] HÜBNER, Pavel. *Úprava vody pro průmyslové účely*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-708-0624-9.
- [83] HELFER, Fernanda, Charles LEMCKERT a Yuri G. ANISSIMOV. Osmotic power with Pressure Retarded Osmosis: Theory, performance and trends – A review. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, **453**, 337-358 [cit. 2016-03-23]. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.053. ISSN 03767388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673881300865X>
- [84] Aquawell. *Reverzní osmóza: technologie* [online]. Hořovice: Aquawell s.r.o., 2016 [cit. 2016-03-23]. Dostupné z: <http://www.cistickyvody.cz/stranka-reverzni-osmoza-technologie-8>
- [85] TZB-nfo.cz: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov. *Reverzní osmózy EuroClean* [online]. Praha: EuroClean, s.r.o., 2015 [cit. 2016-03-23]. Dostupné z: <http://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/13552-reverzni-osmozy-euroclean>
- [86] *Koifarm: Základní chemie vody* [online]. ČR, 2011 [cit. 2016-03-23]. Dostupné z: <http://koi-farm.blog.cz/1103/zakladni-chemie-vody>
- [87] MUCK. *Základy strukturní anorganické chemie*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1326-1.

- [88] Ekotechnika: Měřicí technika pro ekologii. In: *Hach Lange: Spektrofotometr DR 2800 pro analýzu vody* [online]. Praha, 2005 [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: [http://www.ekotechnika.com/files/DR2800\\_CZ\\_Eko.pdf](http://www.ekotechnika.com/files/DR2800_CZ_Eko.pdf)
- [89] *Keison Products: Hach Lange DR2800 Laboratory Analysis Spectrophotometer* [online]. USA, 2016 [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: [http://www.keison.co.uk/hachlange\\_dr2800spectrophotometer.shtml](http://www.keison.co.uk/hachlange_dr2800spectrophotometer.shtml)
- [90] *VERKON, společnost pro vaši laboratoř: pH metr stolní inoLab® 7310* [online]. Stará Boleslav, 2016 [cit. 2016-03-16]. Dostupné z: <http://www.verkon.cz/ph-metr-stolni-inolabu-7110-7310-wtw>
- [91] SOMMER, Lumír, Viktor KANICKÝ, Vítězslav OTRUBA a Jiří TOMAN. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. Praha: Academia, 1992. Pokroky chemie. ISBN 80-200-0215-4.
- [92] *Labcompare: ULTIMA 2 ICP OES Spectrometer from HORIBA Scientific* [online]. USA, © 2009 -2016 [cit. 2016-05-10]. Dostupné z: <http://www.labcompare.com/26-Inductively-Coupled-Plasma-Spectrometer-ICP-AES-ICP-OES/567-ULTIMA-2-ICP-OES-Spectrometer/>
- [93] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [94] VOLKA, Karel. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0227-8.
- [95] *850 Professional IC: AnCat – MCS – 2.850.3030*. Švýcarsko: METROHM, 2009. ISSN 8.850.8052EN. Dostupné také z: <http://www.ecs.umass.edu/eve/facilities/equipment/MetrohmIC/Metrohm%20850%20IC%20Manual.pdf>
- [96] ČSN ISO 7150-1. *JAKOST VOD STANOVENÍ AMONNÝCH IONTŮ: Manuální spektrometrická metoda*. První vydání. Praha: ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, 06. 1994.
- [97] ČSN ISO 75 7449. *JAKOST VOD STANOVENÍ AMONNÝCH IONTŮ: Odměrná metoda po destilaci*. První vydání. Praha: ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, 06. 1994.
- [98] PTÁČEK, Petr. *Praktikum z preparativních a testovacích metod II.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod keramických materiálů a surovin používaných v jejich výrobě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4435-5.
- [99] BŘEZINA, František. *Cvičení z preparativní anorganické chemie*. 4. přeprac. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 1992. ISBN 80-7067-173-4.
- [100] ČESKÁ REPUBLIKA. *Metodický pokyn odboru odpadů ke stanovení ekotoxicity odpadů*. In: . Praha: Zpravodaj MŽP, 2007. Dostupné také z: [http://www.ceskestavebnictvi.cz/pdf/14/Dokumenty\\_%C4%8CR/ekologie%20a%20hygiena/MP\\_ekotoxicita\\_odpad.pdf](http://www.ceskestavebnictvi.cz/pdf/14/Dokumenty_%C4%8CR/ekologie%20a%20hygiena/MP_ekotoxicita_odpad.pdf)
- [101] ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ, Jana. *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0521-8.

## 8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

$\alpha$	součinitel přebytku vzduchu
$^{\circ}\text{C}$	stupeň Celsia
Å	Ångström
A	koeficient membrány
AFBC	Atmosférické kotle se stacionární fluidní vrstvou
BAT	Nejlépe ověřené technologie (Best Available Technology)
$C_F$	koncentrační faktor
CEM II/A–V	Portlandský popílkový cement s obsahem křemičitého popílku 6 – 20 %
CEM II/A–W	Portlandský popílkový cement s obsahem vápenatého popílku 6 – 20 %
CFBC	Atmosférické fluidní kotle s cirkulující fluidní vrstvou
hod	hodina
$h_0$	výška
HiTAC	metoda spalování s vysoce přehřátým vzduchem
IC	iontová chromatografie (Ion chromatography)
IC50	koncentrace vodného výluhu, která způsobí 50% inhibici růstu kořene
ICP-OES	emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
$J_w$	tok vody
kg	kilogram
l	litr
MPa	megapascal
$\text{NO}_x$	souhrnné označení oxidů dusíku
m	metr
$\text{m}^2$	metr čtverečný
$\text{m}^3$	metr krychlový
$\text{Nm}^3$	normovaný krychlový metr
$\mu$	mikro
$\pi$	osmotický tlak
P	hydrostatický tlak
PCDD	polychlorované dibenzo-p-dioxiny

pPCDF	polychlorované dibenzofurany
PFBC	tlakové fluidní kotle
ppm	částice na jeden milion
ROFA	vhánění vzduchu do místa hoření pomocí asymetrických trysek
s	sekunda
S	Siemens
SCR	selektivní katalytická redukce
SEM	Rastrovací elektronový mikroskop
SNCR	selektivní nekatalytická redukce
t	teplota
TO	teplotní okénko
VOC	těkavé organické látky
W	Watt
$W_e$	elektrický výkon
$W_t$	tepelný výkon
WHO	Světová zdravotnická organizace
Y	konverze
z angl..	z anglického