

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroekologie a rostlinné produkce



**Česká zemědělská
univerzita v Praze**

**Parametrizace přeměny SO₂ a NO₂ na aerosolové částice
při vypouštění spalin do chladících věží elektráren**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Veronika Truksová

Obor studia: Udržitelný rozvoj biosféry

Vedoucí práce: doc. RNDr. Petr Pišoft, Ph.D.

© 2020 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Parametrizace přeměny SO_2 a NO_2 na aerosolové částice při vypouštění spalin do chladících věží elektráren" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 21. 07. 2020

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu práce doc. RNDr. Petr Pišoft, Ph.D. a Mgr. Ondřeji Vlčkovi z Český hydrometeorologický ústav za cenné rady a za jejich trpělivost. Dále děkuji své rodině a MUDr. Ivě Chmelové, mé vedoucí na oddělení hygieny obecné a komunální za podporu v době studia.

Parametrizace přeměny SO₂ a NO₂ na aerosolové částice při vypouštění spalin do chladících věží elektráren

Souhrn

Tato diplomová práce studuje mechanismy přeměny SO₂ a NO₂ v saturovaném prostředí při vypouštění spalin z chladících věží elektráren a jejich dostupné parametrizace. V první části přibližuje základní chemismus oxidů siřičitého a dusičitého a aerosolových částic. Dále je stručně zmíněna technologie chladících věží. Ve druhé části se snaží postihnout rozsah dostupných metod sledování včetně parametrizací přeměny SO₂ a NO₂ v kouřových vlečkách, včetně představení referenčního modelu SYMOS'97. V závěrečné části je navržena úprava referenční metodiky SYMOS'97 v návaznosti na dostupné parametrizace k zanesení tohoto mechanismu do rozptylových studií.

Klíčová slova:

Aerosolové částice, oxidace v nasyceném prostředí, parametrizace, chladící věže

Parameterization of conversion of SO₂ and NO₂ to aerosol particles in the saturated environment of cooling towers plumes

Summary

This diploma thesis is studied the mechanisms of conversion of SO₂ and NO₂ in a saturated environment during the discharging of flue gases from the cooling towers of power plants. In the first part is presented the basic chemistry of SO₂, NO₂ and aerosol particles. The technology of cooling towers is also mentioned. In the second part, is introduced available monitoring methods, models, and parameterization of conversion of SO₂ and NO₂ in plumes. There is introduced the Czech reference model SYMOS'97. The final part proposes the modification of the reference methodology SYMOS'97 in connection with the available parameterization for insertion of this mechanism into the dispersion studies.

Keywords:

Aerosol particles, oxidation in saturated environment, parameterization, cooling towers

Obsah

1 Úvod.....	1
2 Obecná charakterizace SO ₂ v atmosféře	3
3 Obecná charakterizace NO _x v atmosféře.....	4
4 Obecná charakterizace aerosolových částic v atmosféře	5
4.1 Sekundární aerosoly	5
5 Chladicí věže	7
6 Chemismus NO ₂ a SO ₂ v saturovaném prostředí kouřových vleček chladících věží	8
6.1 Základní reakce SO ₂	10
6.2 Základní reakce NO ₂	13
6.3 Interakce SO ₂ a NO ₂ v atmosféře	15
6.4 Základní teorie nukleace	15
7 SYMOS'97	17
7.1 Vývoj modelu SYMOS'97	17
7.2 Vstupní údaje modelu SYMOS'97 pro rozptyl exhalací z chladících věží tepelných elektráren	18
7.3 Stávající metodika v modelu SYMOS'97 pro rozptyl exhalací z chladících věží tepelných elektráren - bodových zdrojů	20
8 Dostupné metody modelování přeměny prekurzorů na sekundární aerosolové částice v kouřových vlečkách a dostupné parametrizace	29
9 Nově navržená parametrizace chemických přeměn SO ₂ a NO ₂ v saturovaném prostředí kouřových vleček chladících věží pro model SYMOS'97.....	59
10 Závěr.....	62
11 Seznam použité literatury	63

1 Úvod

Tématem diplomové práce je nalezení vhodné parametrizace přeměny oxidu siřičitého (dále jen „SO₂“) a oxidu dusičitého (dále jen „NO₂“) na aerosolové částice při vypouštění spalin do chladících věží elektráren v prostředí silně nasyceného vodou a její zpracování do metodiky modelu SYMOS'97.

Ve vodní párou saturovaném prostředí dochází k rychlé tvorbě sekundárních aerosolových částic, které vznikají při fyzikálně-chemických procesech. Sekundární tvorba aerosolů tvoří nezanedbatelnou část v celkové imisní zátěži prostředí. Vzhledem k tomu, že tato sekundární přeměna nebývá plně zahrnuta do rozptylových studií, vznikají v praxi mezi modelem a následným terénním měřením neshody. Tyto neshody vznikají nejen díky zobečnění situace při modelování, jak je u modelů typické, ale také díky probíhajícím přeměnám prekurzorů na aerosolové částice.

Vzhledem k tomu, že významná část prekurzorů pro sekundární vznik suspendovaných částic vzniká při veřejné a průmyslové energetice je tato diplomová práce zaměřena právě na vznik suspendovaných částic při vypouštění spalin do chladících věží elektráren a to především z prekurzorů NO₂ a SO₂.

V průmyslových oblastech stále dochází k překračování imisních limitů pro suspendované částice PM₁₀, případně PM_{2,5}, které se na území České republiky dlouhodobě sledují. Tyto suspendované částice mají nezanedbatelný vliv jak na lidské zdraví tak na další složky životního prostředí.

Jedním z cílů Státní politiky životního prostředí 2012 - 2020 je snížení úrovně znečištění ovzduší, nejen částicemi PM₁₀ a PM_{2,5}, ale i benzo(a)pyrenu a troposférického ozonu.

Vzhledem k výše uvedenému je důležité posouzení imisních příspěvků co nejpřesněji a užívat takovou metodu při zpracování rozptylových studií, která bude zahrnovat jak primární emise PM částic, tak jejich sekundární vznik z prekurzorů při chemicko-fyzikálních procesech při vypouštění spalin a jejich transportu.

Cílem práce je provést literární rešerši dostupných parametrizací popisujících přeměnu NO₂ a SO₂ a vědeckých článků zabývajících se přeměnou prekurzorů na aerosolové částice. Výsledkem parametrizací reakcí jsou matematické vztahy popisující vliv procesů na prognostickém proměnném modelu a jejich interakce s dalšími proměnnými. Stanoveným cílem je najít jednoduchou parametrizaci pro míru přeměny SO₂ a NO₂ na sekundární aerosolové částice v saturovaném prostředí při znalosti teploty vypouštěných spalin, teploty okolního vzduchu, vlhkosti s nízkou mírou nejistoty. Z těchto dostupných parametrizací bude

vybrána vhodná parametrizace pro zpracování do metodiky SYMOS'97 a bude navržena úprava této metodiky.

2 Obecná charakterizace SO₂ v atmosféře

Oxidy síry v atmosféře patří mezi dlouhodobě sledované látky, především kvůli jejich výrazným účinkům jak na ovzduší, tak na hydrosféru, pedosféru, litosféru a na lidské zdraví. V atmosféře bez znečištění je obsah sloučenin síry pouze ve stopových množstvích. Sloučeniny síry zásadní vliv na atmosférickou chemii a na klima jako celek. Zde uvažovaný SO₂ se do atmosféry dostává při antropogenní činnosti a je nejznámější atmosférickou škodlivinou. Především díky ekologickým katastrofám v minulosti, které jsou spojovány s tímto polutantem. Propadem SO₂ je oxidace na oxid sírový, SO₃, který prakticky okamžitě reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku kapalného aerosolu kyseliny sírové (Ackermann 1998; Braniš et al. 2009). Podle Ackermanna je 30% celkového SO₂ v atmosféře přeměněno na sulfátový aerosol, který je odstraněn z atmosféry mokrou a suchou depozicí.

Převážně se SO₂ vyskytuje ve spodních vrstvách atmosféry. Je to bezbarvý plyn, v koncentracích mezi 1 000 - 3 000 µg/m³ je čichově a chuťově rozpoznatelný. Při koncentraci kolem 10 000 µg/m³ je charakteristický pronikavým nepříjemným pachem. (Ackermann, 1998)

Spalování fosilních paliv představuje nejvýznamnější zdroj atmosférického SO₂. Při vypouštění spalin je SO₂ transportován do střední a vyšší úrovně troposféry. (Ackermann 1998; Braniš et al. 2009).

Na území ČR jsou závazné imisní limity pro SO₂ stanoveny v příloze č. 1 zákona č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů pro ochranu zdraví lidí a povolený počet překročení za kalendářní rok a imisní limity vyhlášené pro ochranu ekosystémů. Pro ochranu zdraví lidí je stanoven pro SO₂ hodinový imisní limit na 350 µg/m³ s 24 možnými překročeními a 24 hodinový imisní limit na 125 µg/m³ se 3 možnými překročeními. Imisní limit pro ochranu ekosystémů je stanoven na kalendářní rok a zimní období (2. října – 31. března) pro SO₂ 20 µg/m³.(zákon č. 201/2012Sb., ve znění pozdějších předpisů)

Dále jsou stanoveny v legislativě Evropské unie EU limit values – mezní hodnoty, doporučené hodnoty od Světové zdravotnické organizace WHO a dále například U.S.EPA standardy.

3 Obecná charakterizace NO_x v atmosféře

Molekula dusíku obsažená v atmosféře je velmi stabilní. V atmosféře celá řada sloučenin obsahující dusík se širokým rozpětím oxidačních čísel. Tato diplomová práce je zaměřena na oxid dusičitý NO₂, který je vedle oxidu dusnatého NO převážně antropogenního původu. V praxi jsou obvykle tyto dvě sloučeniny posuzovány společně a souhrnně se označují jako oxidy dusíku NO_x (Braniš et al. 2009). NO a NO₂ patří společně s SO₂ k významným polutantům nižších vrstev atmosféry. NO_x vznikají při spalování za vysokých teplot a jsou vypouštěny společně se spalinami do ovzduší (Janssen 1990). Dalším případem NO_x významným pro životní prostředí je oxid dusný N₂O, který patří mezi skleníkové plyny. Dominantním oxidem dusíku v okamžiku vypouštění z antropogenních zdrojů převažuje NO, který je bez chuti a zápachu. NO_x patří mezi důležité molekuly v atmosférické chemii. Propadem je oxidace v atmosféře za vzniku dusičnanů, které se podílejí na okyselování srážek a životního prostředí (Ackermann 1998; Braniš et al. 2009). NO je přeměňován v atmosféře za přítomnosti ozonu na nebezpečnější NO₂. NO₂ je červenohnědý plyn se štiplavým zápachem, který je silným oxidantem. (Ackermann 1998)

Přibližně 10% všech emisí NO_x pochází z antropogenních zdrojů. Zbytek je produkován přírodními procesy – anaerobní biologické procesy v půdě a vodě, blesky, vulkanická aktivita a fotochemický rozklad dusíkatých sloučenin ve vyšších vrstvách atmosféry. Přibližně 50% antropogenních emisí NO_x pochází z elektráren a tepláren spalující fosilní paliva. (Ackermann 1998)

Emise NO_x se tvoří v závislosti na teplotě spalování, obsahu dusíku v palivu a přebytku spalovacího vzduchu. Při spalování paliv se podíl NO₂ v emisích NO_x pohybuje obvykle v intervalu do 5 %. (Grafická ročenka Českého hydrometeorologického ústavu 2017).

V příloze č. 1 zákona č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů jsou pro NO_x stanoveny imisní limity pro ochranu zdraví lidí a povolený počet překročení za kalendářní rok a imisní limity vyhlášené pro ochranu ekosystémů. Pro ochranu zdraví lidí je stanoven pro NO₂ hodinový imisní limit na 200 µg/m³ s 18 možnými překročeními a roční imisní limit na 40 µg/m³ bez možného překročení. Roční imisní limit pro ochranu ekosystémů je stanoven pro NO_x 30 µg·m⁻³. (zákon č. 201/2012Sb., ve znění pozdějších předpisů)

4 Obecná charakterizace aerosolových částic v atmosféře

Aerosolové částice jsou komplexní směsí organických a anorganických látek, které jsou charakterizovány fyzikálními vlastnostmi ovlivňující transport, depozici, chemické složení a vliv na zdraví (Ackermann 1998). Vstupují do atmosféry v důsledku lidské činnosti nebo přírodních procesů. (Sullivan & Prather, 2005). Chování aerosolových částic v atmosféře je komplikované a závisí především na velikosti části aerosolu, která ovlivňuje zejména jejich schopnost vázat chemické látky. Aerosolové částice jsou schopné absorbovat a rozptylovat sluneční záření (označuje se jako přímí efekt) a dále interagují s molekulami H₂O pro vznik mraků (nepřímí efekt) (Ruzer et al. 2013; Borm & Donaldson, 2007).

Je zavedena a používána různá klasifikace aerosolových částic, podle velikosti, původu zdroje apod. V atmosféře se vyskytuje široká škála velikostí od nanometrů do stovek mikrometrů (Ackermann 1998; Ruzer et al. 2013).

Aerosolové částice jsou děleny podle původu zdroje na antropogenní a přírodní. Aerosolů přírodního původu je celá řada, za nejvýznamnější jsou považovány mořský aerosol, větrem unášené pyly, prach a aerosoly vznikající při vulkanické činnosti a geotermálních činnostech. Aerosoly přírodního původu ve srovnání s antropogenně vznikajícími jsou hrubé. Téměř všechny aerosolové částice vznikající antropogenní činností jsou jemné o velikosti <1 μm (Kavouras et al., 1998). Vznik sekundárního aerosolu se obecně označuje jako konverze plynu na částice (gas-to-particle conversion) (Williams et al. 2002). Vznikají především při procesu hoření - při spalování fosilních paliv při průmyslové činnosti, při lokálním vytápění a vaření, z činnosti dieslových spalovacích motorů a při dalších průmyslových procesech. Dalšími významnými zdroji pevných částic antropogenního původu je doprava, činnosti související s výrovou cementu, hornictví, mletí mouky atd. Další možností rozdělení zdrojů pevných částic jsou zdroje stacionární a liniové. Mezi nejvýznamnější liniový zdroj patří doprava a největším stacionárním zdrojem emisí aerosolů jsou tepelné elektrárny spalující uhlí, dále metalurgický průmysl a výroba cementu (Ackermann 1998).

4.1 Sekundární aerosoly

Kromě primárních aerosolových částic vznikají in-situ díky prekurzorům sekundární aerosolové částice během vypouštění spalin, transportu a depozice. (Querol 1998). Až dosud je předpokládáno za nejvyšší nejistoty v modelech kvality ovzduší vznikají díky vzniku sekundárních aerosolových částic (Schrödner et al., 2014). Jejich tvorba je podmíněná oxidací

organických par (oxid siřičitý, oxidy dusíku, těkavé látky, terpeny), která vede ke snížení tenze par výchozích látek, neboli prekurzorů (Sullivan a Prather, 2005, Kavouras et al., 1998). Vznik sekundárního aerosolu je označován jako konverze plynu na částice (gas-to-particle conversion) (Williams et al., 2002). Následně začne docházet k jejich nukleaci nebo kondenzaci oxidovaných par na existujících částicích (Sullivan & Prather, 2005). Takto vzniklé malé částice mohou růst koagulací a další kondenzací par na větší částice. Ke zvýšení tvorby sekundárních aerosolů mohou dále přispívat fyzikální procesy, jako je míšení a proudění vzdušných mas, sluneční záření apod. (Williams et al., 2002).

Nukleace je děj zodpovědný za růst částic a je prvním krokem fázového přechodu, kdy vzniká stabilní zárodek nové fáze. Tvorba nových sekundárních aerosolů je pozorována jak v blízkosti zdrojů, tak v odlehlých pozad'ových oblastech. Lze hovořit o homogenní nukleaci nebo heterogenní nukleaci. V prvním případě dochází k nukleaci náhodným shlukováním molekul kondenzující složky za nepřítomnosti cizích povrchů. V druhém případě vzniká stabilní zárodek nové fáze kondenzací na materiálu odlišném od kondenzující složky (Lazaridis & Melas, 1998).

Dalším procesem je kondenzace, při které se na povrchu částice zachytává za jednotku času více molekul páry, než jej opouští. Tento proces vede taktéž k růstu částic. Jakmile částice dosáhnou velikosti okolo 60 nm, je kondenzace difúzně omezena, a zpomaluje se. Během koagulace se aerosolové částice spojují ve větší částice vzájemnými srážkami. Zda koagulace probíhá závisí na množství částic v ovzduší. K růstu částic do velikosti 0,1 μm v pozad'ové troposférické atmosféře jsou potřeba dny až týdny. V případě znečištěných oblastí jsou to dny (Raes et al, 2000).

Dalším procesem zodpovědným za růst částic jsou chemické reakce v nesrážkových oblacích (aktivace v nesrážkových oblacích). Tento děj probíhá ve velmi krátkém čase, a tudíž je problematické jej sledovat. Částice se chovají jako kondenzační jádra, z nichž se tvoří oblačné kapky. Při vysoké koncentraci částic v atmosféře vzniká mnoho malých kapek, což vede v důsledku ke klimatickým a hydrologickým problémům (Raes et al, 2000).

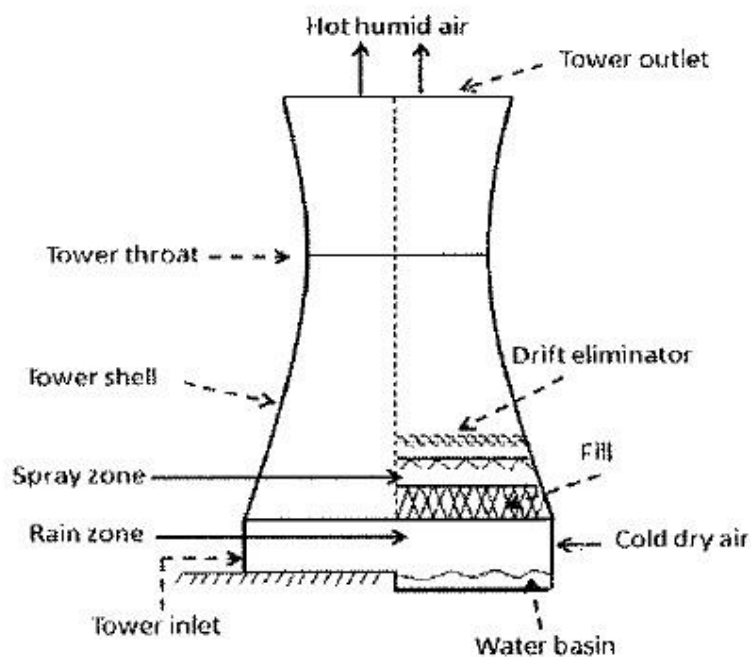
Sírany jsou obvykle koncentrovány do jemných aerosolových částic a dusičnany lze nalézt jak v jemných, tak v hrubých aerosolových částicích (Seinfeld & Pandis 2006).

5 Chladicí věže

V posledních letech začíná docházet ke sledování viditelných vleček chladicích věží a zjišťování jejich dopadu na životní prostředí. V minulosti byly viditelné vlečky ze spalovacích procesů chápány jako nevyhnutelný důsledek průmyslových aktivit a znamení prosperujícího zpracovatelského průmyslu. Kouřové vlečky byly viditelné a zbarveny do nejrůznějších barev z různých důvodů. Tyto efekty byly spojeny se samotným procesem spalování, například s nadměrným množstvím určitých látek. Zabarvení a viditelnost kouřových veček byla řešena nejčastěji modifikací spalovacího procesu a zavedením technologie regulace emisí. V současné době je nejčastější příčinou viditelnosti kouřových vleček a současně důvodem, proč komíny přitahují pozornost veřejnosti, přítomnost kondenzované vodní páry (Tyagi et. al, 2012).

Funkcí chladicích věží je rozptylování odpadního tepla do okolního vzduchu pomocí odpařování. Vzduch procházející chladicí věží se dostává do kontaktu s horkou vodou, které odebírá teplo. Současně dochází ke zvýšení vlhkosti vzduchu (saturace), který odchází z chladicí věže. Po odchodu tohoto saturovaného vzduchu z chladicí věže dochází k dalšímu místění s chladnějším okolím vzduchem a dochází ke tvorbě aerosolu kapalných částic vzniklý kondenzací přesycených vodních par (tzn. mlha) (Alakian et. al 2008; Tyagi et. al, 2012; Qureshi et. al 2006).

Na následujícím obrázku č.1 je jednoduše popsáno schéma chladicí věže.



Obrázek č. 1 Schéma chladicí věže.

Zdroj: Chahine et. al 2015

6 Chemismus NO₂ a SO₂ v saturovaném prostředí kouřových vleček chladících věží

Koncentrace, distribuce velikosti a chemická kompozice aerosolových částí hraje stěžejní roli při problémech kvality ovzduší. Velikost aerosolových částic například silně ovlivňuje odstranění aerosolů suchou a mokrou depozicí a dále rozptyl světla. Chemická kompozice aerosolů ovlivňuje hygroskopické chování aerosolových částic. Obsah vody v aerosolech přímo ovlivňuje velikost částice a s tím spojené jevy, jde o depozici polutantů a jejich rozptyl. Z těchto důvodů je velmi důležité správně předpovídat distribuci, koncentraci a chemickou kompozici sekundárně vznikajících aerosolových částic. (Seigneur 1989; Seinfeld & Pandis 2006)

Chemické složení saturovaného prostředí obecně závisí na několika konkurenčních fyzikálních a chemických procesech, které probíhají ve vícefázovém systému:

- Vymývání jader
- Rozpouštění plynných polutantů v kapkách
- Chemické reakce uvnitř kapek
- Zachytávání aerosolových částic kapkami (Facchini et al., 2001).

Pro interpretaci koncentrací iontů je třeba znát mikrofyzikální charakteristiky vícefázového atmosférického systému (MAS), minimálně obsah vody ve vzduchu. Existuje zjevná negativní korelace mezi obsahem vody ve vzduchu a koncentracemi měřených aniontů. Chemické látky současně nejsou homogenně distribuovány v různě velikých a kapkách. Naopak bylo zjištěno, že určité prvky se přednostně vyskytují v rozdílně velikých kapkách.

Rovnováha látky A mezi plynnou a kapalnou fází může být vyjádřena následovně



Tato rovnováha mezi plynnou a rozpuštěnou látkou A je charakterizována Henryovou konstantou H_A

$$[A(aq)] = H_A \cdot p_A \quad (6.2)$$

kde p_A je parciální tlak látky v plynné fázi (atm) a $[A(aq)]$ je rovnovážná koncentrace látky A ve vodní fázi (mol.l^{-1}). Konstanta H_A se se zvyšující se teplotou snižuje, to znamená, že plynné látky se lépe rozpouštějí při nižších teplotách. Tabulka č.1 uvádí Henryovu konstantu pro některé atmosférické plyny při 298 K.

Tabulka č.1: Henryova konstanta pro některé atmosférické plyny

Látka	H při 298 K (M atm ⁻¹)
O ₂	1,3 x 10 ⁻³
NO	1,9 x 10 ⁻³
C ₂ H ₄	4,8 x 10 ⁻³
NO ₂	1,0 x 10 ⁻²
O ₃	1,13 x 10 ⁻²
N ₂ O	2,5 x 10 ⁻²
CO ₂	3,4 x 10 ⁻²
H ₂ S	0,12
SO ₂	1,23
CH ₃ O ₂	6
OH	25
NH ₃	62
CH ₃ OH	220
CH ₃ C(O)OOH	473
HCl	727
HO ₂	2,0 x 10 ³
HCOOH	3,6 x 10 ³
HCHO*	2,5
HCOH (diol)	6,3 x 10 ³
CH ₃ COOH	8,8 x 10 ³
H ₂ O ₂	7,45 x 10 ⁴
HNO ₃	2,1 x 10 ⁵
NO ₃	2,1 x 10 ⁵

*Hodnota je 6,3 x 10³, pokud je zahrnuta diolová formace.

Látky, které mají hodnotu Henryovu konstanty nižší než 400 M.atm⁻¹, se rozpouštějí v oblačné vodě méně než 1% své hmoty. Látky s H mezi 1000 a 10 000 M.atm⁻¹ jsou středně rozpustné. Ty, jejichž Henryova konstanta je vyšší než 10⁴, jsou v saturovaném prostředí atmosférického vzduchu velmi rozpustné.

Faktory ovlivňující oxidaci SO₂ a NO₂ v kouřových vlečkách je chemické složení pozadového vzduchu, změny intenzity světelné energie v průběhu dne a noci a vliv

meteorologických parametrů jako je vlhkost, rychlost větru a stabilita atmosféry (Luhana et al. 2007).

6.1 Základní reakce SO₂

Odstraňování SO₂ z atmosféry probíhá ve třech hlavních procesech (Brewer et al., 1986; Seigneur et al. 1982; Seinfeld a Pandis 2006; Luhana et al. 2007):

1. homogenní reakce v plynné fázi včetně fotochemické oxidace (jednofázový proces)
2. heterogenní reakce na povrchu suchých aerosolových částic (proces ve dvou fázích)
3. heterogenní reakce ve vodní fázi mokřých aerosolových částic nebo v kapkách obsahujících rozpuštěné nebo nerozpuštěné látky (procesy ve dvou nebo třech fázích).

Množství studií dokazuje, že absorpce a oxidace ve vodní fázi je dominantním procesem v odstraňování SO₂ z atmosféry (Middleton et al., 1980; Möller, 1980). Oxid siřičitý může být převeden na sulfát reakcí v plynné, aerosolové a vodné fázi (Seinfeld & Pandis 2006).

Když je plynný SO₂ absorbován ve vodném prostředí, dochází k následujícím rovnovážným reakcím:



(g) index pro plynnou fázi.

Rovnice (6.1.1) popisuje fázovou rovnováhu mezi koncentracemi SO₂ v plynné a vodné fázi podle Henryho zákona. Rovnice (6.1.2) a (6.1.3) popisují disociační rovnováhu, která vzniká mezi rozpuštěnými sloučeninami síry (IV) a závisí na teplotě a pH roztoku. Tyto rovnice popisují reversibilní fyzikální a chemické procesy, které zahrnují pouze sloučeniny S (IV), tzn. že oxidační stav těchto sloučenin se nemění.

SO₂ je reversibilně absorbována vodní suspenzí. Sloučeniny S(IV) ve vodní fázi mohou být ireversibilně oxidovány na S(VI). Spotřeba S(VI) reakcemi vyvolává ustanovení nové rovnováhy podle rovnice (6.1.1) – (6.1.3). Tím je odstraňován SO₂ z atmosféry oxidací S(IV) na S(VI) ve vodní fázi.

Vodný roztok v systému atmosférického aerosolu má normálně pH < 7. Výše zmíněnými procesy je tvořena především kyselina sírová, a tak pokud není přítomen dostatek kationtů, které by neutralizovaly aktivitu H⁺ iontů, produkovaných disociací H₂SO₄ a absorpčními rovnováhami danými rovnicemi (6.1.1) až (6.1.3), vodní fáze může být vysoce acidifikována. Tímto způsobem je chemické odstraňování SO₂ z ovzduší procesy ve vodné fázi zodpovědné

za tvorbu kyselá mlhy nebo kyselého deště v atmosféře. Protože je kyselina sírová velmi hygroskopická dochází v přítomnosti H₂O k rychlé kondenzaci. (Seigneur et al. 1982; Seinfeld & Pandis 2006).

Již od osmdesátých let minulého století se věnuje mnoho úsilí ve studiu několika kompetitivních oxidačních mechanismů ve vodní fázi, které mohou být důležité pro produkci kyseliny sírové v atmosféře (Seinfeld & Pandis, 2006). Tyto studie předpokládají, že v atmosférickém aerosolu je S(IV) oxidován především:

1. ozonem
2. peroxidem vodíku a organickými peroxidy
3. molekulárním kyslíkem za přítomnosti katalyticky aktivních komplexů kovů
4. OH radikály
5. oxidy dusíku.

Ačkoliv ozón reaguje v plynné fázi s SO₂ velmi pomalu, reakce ve vodní fázi je rychlá



Rychlost reakce (6.1.4) je dána následujícím vzorcem:

$$R_0 = -\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = (k_0[\text{SO}_2 \times \text{H}_2\text{O}] + k_1[\text{HSO}_3^-] + k_2[\text{SO}_3^{2-}])[\text{O}_3] \quad (6.1.5)$$

$k_0 = 2,4 \pm 1,1 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_1 = 3,7 \pm 0,7 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 1,5 \pm 0,6 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Doporučená aktivační energie je 46,0 kJ mol⁻¹ pro k_1 a 43,9 kJ mol⁻¹ pro k_2 .

Nejefektivnějším oxidačním činidlem v atmosféře je však peroxid vodíku, který je dobře rozpustný ve vodě, a proto se v mlze a oblacích vyskytuje v koncentracích o 6 řádů vyšších než rozpuštěný ozón. Oxidace S(IV) na S(VI) H₂O₂ probíhá následovně



Reakce s organickými peroxidy probíhá obdobným mechanismem, např. s metylperoxidem:



Katalytický proces je podmíněn především přítomností komplexů Fe (III), Mn (II) a Cu (II), rozpuštěných ve vodní fázi. Celkovou katalyzovanou reakci lze sumarizovat následovně:



$\text{SO}_2(\text{aq})$ představuje rozpuštěné sloučeniny S(IV): SO_2 , H_2O , HSO_3^- a SO_3^{2-} , Me^{n+} symbolizuje příslušný komplex kovového iontu.

Katalyzované procesy mají pravděpodobně menší důležitost v těchto reakcích než oxidace H_2O_2 a O_3 (Penkett 1986).

Výsledky experimentů dokazují, že:

1. SO_2 z atmosféry vypadává ne pouze působením kapek mlhy nebo oblak obsahujících silné oxidanty jako H_2O_2 nebo O_3 , ale také díky mokřým aerosolům.

2. katalytická oxidace $\text{SO}_2(\text{aq})$ je nejúčinnější v kapkách mlhy o poloměru 2 – 20 μm .

Reakce s OH radikály zahajuje řetězec reakcí, které ve svém důsledku opět vedou k oxidaci S(IV) na S(VI):



Co se týká konverze SO_2 na H_2SO_4 v atmosférické vodě, ukázalo se, že pokud je pH vody > 5 , hlavním oxidantem je O_3 . Pokud je pH nižší, dominantním oxidačním činidlem je H_2O_2 . Při pH 3 způsobuje oxidaci z 99% H_2O_2 (Zuo, Hoigne, 1993).

Reakce v kouřových vlečkách zahrnující oxidaci SO_2 lze charakterizovat hlavními třemi body:

1. hlavní dráha plynné fáze je poháněna hydroxylovým radikálem (OH^\cdot), probíhá ve dne;
2. hlavní oxidace kapalně fáze s O_3 , v případě neutrálního pH, a peroxid vodíku (H_2O_2), když je kapalina kyselější, probíhá ve dne a v noci;
3. rychlost oxidace v kapalně fázi je typicky rychlejší než rychlost v plynné fázi (Luhana et al. 2007).

Reakční rychlost přeměny SO₂ na částice je následujícím vzorcem (6.1.15) (Möller, 1980)

$$\begin{aligned} -(d[\text{SO}_2]/dt)_{\text{particle}} &= k_{\text{het}}[\text{SO}_2] \\ &\approx 0,1\varphi[\text{SO}_2] \end{aligned} \quad (6.1.15)$$

Z čehož vyplívá $\varphi = 10^{-5}$ až 10^{-3} :

$$-(d[\text{SO}_2]/dt)_{\text{particle}} \approx (0,1 - 10) \times 10^{-5}[\text{SO}_2] \quad (6.1.16)$$

6.2 Základní reakce NO₂

Nezákladnější reakcí v atmosféře, při které vzniká NO₂ je oxidace NO ozonem O₃. A lze ji popsat rovnicí (6.2.1).



kde je rychlostní konstanta reakce $k_1 = \frac{4,5 \times 10^{-7}}{T^2} \exp\left(\frac{-1450}{T}\right) \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$ a T je teplota [K].

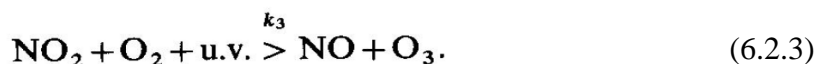
Dále NO₂ vzniká reakcí třetího řádu z NO a O₂ ze vzduchu a O₂ obsaženého v kouřových plynech



kde $k_2 = \frac{4,5 \times 10^{-7}}{T^2} \exp\left(\frac{1780}{T}\right) \text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$.

Rychlostní konstanta reakce NO s O₂ je tak malá, že příspěvek této reakce k tvorbě NO₂ je tak malý, že je nutná vysoká koncentrace NO v systému.

Fotodisociace NO₂ vstřebáváním UV záření za denního světla vede ke tvorbě NO a O₃, dle následující rovnice (18) (Janssen et al. 1990).



Hodnota k_3 se zvyšuje v závislosti na solární radiaci od 0 (v noci) do $0,55 \text{ min}^{-1}$. Ve dne reakce (6.2.1) a (6.2.3) vede k rovnováze, kterou lze popsat následující reakcí

$$\psi = \frac{k_1[\text{NO}][\text{O}_3]}{k_3[\text{NO}_2]} = 1 \quad (6.2.4)$$

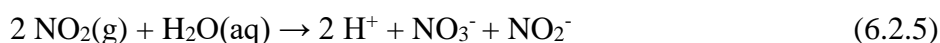
Tato rovnováha trvá po určitou vzdálenost od zdroje imisí s NO.

Reakce probíhající v kouřových vlečkách zahrnující NO_x lze charakterizovat následujícími body

1. Oxidace dusíkatých sloučenin v kapalných fázích kouřových vleček - není významná.
2. Oxidace v plynné fázi s O₃ a další fotochemické reakce - jsou důležitější.
3. Zvýšená produkce O₃ při reakcích s NO₂ vyžaduje přítomnost těkavé organické sloučeniny.
4. Oxidace NO₂ v plynné fázi je rychlejší než oxidace SO₂.

Studii zabývajících se transformací NO₂ ve vodní fázi není mnoho, zvláště studií zabývajících se procesy v saturovaném prostředí, resp. v oblacích.

Lee a Schwarz (1981) popsali vstup NO₂ do kapalné vody a hodnotili rychlost těchto procesů:

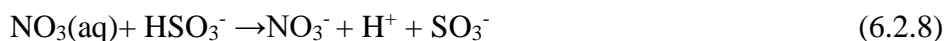


Rychlost této reakce je příliš nízká na to, aby zajistila účinné vymývání NO₂ z atmosféry oblačnou vodou a způsobila acidifikaci mlhy a oblaků.

Reaktivnější jsou pravděpodobně radikály NO₃ a N₂O₅. Jejich význam stoupá především v noci, ve dne jsou díky rychlé fotolýze NO₃ jejich interakce s vodní fází zanedbatelné. Oba tyto radikály jsou velmi dobře ve vodě rozpustné. N₂O₅ reaguje s vodou rychle za vzniku nitrátů, zatímco NO₃ je konvertován na nitráty reakcí s chloridovým aniontem.



V prostředí s nízkou koncentrací chloridů reaguje NO₃ s HSO₃⁻ a podílí se tak na vzniku sulfátů

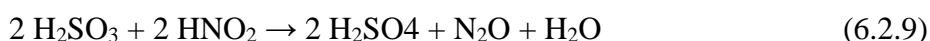


HNO₃ a nitráty vznikají v atmosféře především oxidací NO₂. Nejdůležitější chemickou cestou zahrnutou ve vzniku HNO₃ je oxidace plynného NO₂ radikálem OH probíhající ve dne a oxidace plynného NO₂ radikálem NO₃ za vzniku N₂O₅, který následně reaguje s kapalným aerosolem za vzniku HNO₃. Druhá chemická cesta probíhá především v noční době. V denní době je NO₃ rychle fotolyzován na NO₂ a O (Seinfeld & Pandis, 1998).

6.3 Interakce SO₂ a NO₂ v atmosféře

Interakce NO_x a SO₂ v saturovaném prostředí jsou potenciálně důležité, protože obě látky se produkují při spalovacích procesech a oxidace SO₂ oxidem dusičitým je termodynamicky výhodná (Gertler, A.W. et al., 1984. Seinfeld & Pandis 2006).

Martin a Damschen (1981) na základě svých experimentů předpokládají následující reakci:



Nash (1970,1979) studoval reaktivitu NO₂ ve vodných roztocích a zjistil, že počáteční reakce zahrnuje přenos náboje:



Jeho studie dokazují, že absorpce NO₂ zvyšuje oxidační číslo siřičitanů.

6.4 Základní teorie nukleace

Přestože v posledních letech došlo k vzniku nových teorií vzniku, klasická nukleační teorie je jedinou použitelnou metodou, která je aplikovatelná v atmosférických modelech. Všechny sofistikovanější modely se spoléhají na tyto realistické interakce mezi nukleujícími molekulami. Pro některé atmosférické molekuly jsou tyto cesty přeměn popsány nekompletně, oproti např. argonu a částečně H₂O. Je důležité, aby modely využívající klasickou teorii byly vytvořeny pomocí konzistentních teorií s podrobnou termodynamikou. (Seinfeld & Pandis 2006; Ervens 2015)

Nukleace je tvorba rozhodujících stabilních klastrů/shluků. Kritický shluk lze identifikovat tak, že je nalezeno maximální množství volné energie s ohledem na počet molekul vody a kyseliny. Složení těchto klastrů lze vyjádřit následující rovnicí (6.4.1)

$$v_w(x^*) \ln \frac{\rho_a^{\text{volné}}}{\rho_{a,s}^{\text{volné}}(x^*)} = v_a(x^*) \ln \frac{\rho_w^{\text{volné}}}{\rho_{w,s}^{\text{volné}}(x^*)} \quad (6.4.1)$$

Kde v_a a v_w jsou parciální molární objemy kyseliny a vody závislé na složení. $\rho_a^{\text{volné}}$ je koncentrace volných molekul látky i v nukleační páře a $\rho_{a,s}^{\text{volné}}(x^*)$ je koncentrace látky i v saturované páře nad roztokem s molární frakcí kyseliny sírové x .

H₂SO₄ má tendenci v nasyceném prostředí tvořit hydráty. Tyto malé molekuly vody a kyseliny mají záporný náboj, stabilizují aerosol a dochází tím ke zpomalení nukleace. (Seinfeld & Pandis 2006; Vehkamäki 2002; Vehkamäki 2003)

Obvykle je v nukleačních experimentech měřena celková koncentrace molekul kyseliny sírové (tato hodnota obsahuje také molekuly sulfidů vázaných v hydrátech), ale do nukleace vstupují jen volné molekuly H_2SO_4 . Koncentrace i -hydrátů $\rho(1, i)$ je dána rovnicí (6.4.2).

$$\rho(1, i) = K_1 \times K_1 \dots K_i \left(\frac{\rho_w^{volné}}{\rho_0} \right)^i \rho_a^{volné} \quad (6.4.2)$$

Kde K_i je rovnovážná konstanta pro následné přidání molekul vody k molekule kyseliny. Rovnovážné konstanty jsou vypočteny při referenční koncentraci par $\rho_0 = \frac{\rho_0}{(kT)}$, kde je referenční tlak ρ_0 stanoven na 1atm, teplota T a k je Boltzmannova konstanta. Poměr celkové koncentrace kyseliny k celkové koncentraci volných kyselých molekul v plynné fázi je

$$\frac{\rho_a^{celk}}{\rho_a^{volné}} = 1 + K_1 \frac{\rho_w^{volné}}{\rho_0} + \dots + K_1 \times K_2 \dots K_i \left(\frac{\rho_w^{volné}}{\rho_0} \right)^i + \dots + K_1 \times K_2 \dots K_N \left(\frac{\rho_w^{volné}}{\rho_0} \right)^N \quad (6.4.3)$$

Kde N je počet molekul vody v největším síranu vzatým v úvahu a ρ_a^{celk} je celková koncentrace molekul kyseliny sírové v plynné fázi, včetně molekul vázaných v síranech. Je stanoven předpoklad, že koncentrace hydrátů s více než jednou molekulou kyseliny je zanedbatelná a že koncentrace vodní páry není významně ovlivněna tvorbou hydrátu tzn. ($\rho_a^{volné} = \rho_a^{celk}$).

Poloměr kritického klastru je dán Kelvinovou rovnicí (6.4.4)

$$r^* = \frac{2\sigma(x^*)v_i(x^*)}{kT \ln(\rho_i^{volné} / \rho_{i,s}^{volné}(x^*))} \quad (6.4.4)$$

kde ρ je povrchové napětí roztoku. Rovnice (7.2.1) zajišťuje že hodnota r^* je nezávislá na výběru části $i = a, w$. Práce vzniku (W^*) pro daný klustr je

$$W^* = \frac{3}{4} \pi r^* \sigma(x^*) \quad (6.4.5)$$

a obecný výraz pro míru nukleace J je dán rovnicí (6.4.6)

$$J = Z \times \rho(1,2) \times \exp \left[\frac{-(W^* - W(1,2))}{kT} \right] \quad (6.4.6)$$

kde $\rho(1,2)$ a $W(1,2)$ je koncentrace a energie pro vznik dihydrátu kyseliny sírové (jedna molekula H_2SO_4 a dvě molekuly H_2O). Výsledkem posledních dvou rovnic je rovnovážná koncentrace rozhodujících jader.

7 SYMOS'97

Jedná se o systém modelování stacionárních zdrojů - gaussovský model rozptylu kouřové vlečky. Předpokládá se konstantní proudění a intenzita zdroje znečištění v čase. Metodika obsahuje návody pro praktický postup při modelových výpočtech imisních koncentrací znečišťujících látek. Tato metodika je aplikovatelná jak pro bodové, liniové i plošné zdroje. Součástí metodiky je stručný popis vstupních údajů, základní rovnice výpočtu, přehled vztahů použitých pro stanovení potřebných parametrů, postup výpočtu hlavních charakteristik, znečištění ovzduší a speciální aplikace a to výpočet extrémního znečištění ovzduší při inverzích a bezvětří a rozptyl exhalací z chladících věží tepelných elektráren.

Základem každé metodiky je matematický model, který je zatížen určitou chybou, která je dána zjednodušením a nemožností popsat kompletně všechny děje v atmosféře, které ovlivňují rozptyl. Model bere v potaz vliv zvlněného terénu, který umožňuje objektivní rozhodování mezi horním a dolním odhadem koncentrací. Příspěvek zdrojů k přízemním koncentracím polutantů je snížen v případě, že referenční bod leží hluboko pod úrovní paty komína, ve větších nadmořských výškách nad úrovní nízkých zdrojů a v závětří kopců. Výpočet efektivní výšky zdroje dovoluje počítat koncentrace od zdrojů v celém rozsahu teplot exhalací, v malých vzdálenostech a rovněž v případě, že jednotlivé komíny jsou tak blízko u sebe, že se vlečky vzájemně ovlivňují. Dále je zohledněna do výpočtu suchá i mokrá depozice a transformace znečišťujících látek.

Výsledkem vypracovaného modelu je síť referenčních bodů (do 100 km od zdroje) s maximálními krátkodobými koncentracemi znečišťujících látek, průměrnými ročními koncentracemi znečišťujících látek a doby trvání koncentrací převyšující imisní limity. Je možné upravovat rozteč referenčních bodů. Další možnost je vytvoření izolinií (hraniční čáry pro definované meze koncentrace.

Model je v České republice využíván jako jeden z referenčních modelů pro hodnocení kvality ovzduší. Je využíván například pro vypracovávání rozptylových studií, které jsou bezpodmínečným podkladem pro hodnocení kvality ovzduší a je součástí řízení EIA dle zákona č. 100/2001 S., o posuzování vlivů na životní prostředí, ve znění pozdějších předpisů a mimo jiné i pro tvorbu krizových scénářů. (Bubník1998)

7.1 Vývoj modelu SYMOS'97

Poprvé byla metodika zveřejněna v roce 1998 ve Věstníku Ministerstva životního prostředí 1998/3, jako výsledek projektů Státního programu péče o životní prostředí MŽP ČR

(projekty ev.č. GA/3224/93 a 49/6.2/1/95). V roce 1999 byla metodika naprogramována, včetně grafického rozhraní, jako model SYMOS'97. V roce 2002 byla provedena úprava metodiky vyplývající ze změn legislativy (Věstník MŽP 2003/4) a to pro možnost hodnotit průměrné 1, 8 a 24 hodinové koncentrace a znečištění NO₂.

Poslední aktualizace metodiky byla provedena v roce 2013 a byla vydána Ministerstvem životního prostředí jako příloha Metodického pokynu pro vypracování rozptylových studií podle § 32 odst. 1 písm. e) zákona č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší.

7.2 Vstupní údaje modelu SYMOS'97 pro rozptyl exhalací z chladících věží tepelných elektráren

Dle metodické příručky jsou vstupní údaje rozděleny do čtyř kategorií a liší se dle typu zdroje a podmínek v atmosféře modelovaných výpočtem.

U chladících věží tepelných elektráren je vstupními údaji následující:

- 1) Počet chladících věží N
- 2) Jejich poloha (souřadnice x_z , y_z [m] ve zvolené souřadné síti
- 3) Nadmořskou výšku terénu z_z [m] v místě chladících věží
- 4) Výška chladící věže H [m]
- 5) Doby v roce, po které jsou chladící věže v činnosti [hod z rok]
- 6) Objemový tok spalin V_s [m³·s⁻¹] vypouštěných do každé chladící věže. V_s se udává při teplotě t_s tedy nepřepočtený na normální podmínky
- 7) Teplota t_s [°C] spalin vypouštěných do chladící věže
- 8) Množství znečišťující látky M [g·s⁻¹] odcházející každou chladící věží. Pokud hodnoty M neuvede zadavatel, určí se stejným způsobem jako v případě komínů bodových zdrojů
- 9) Průměr chladící věže D_v [m] v koruně
- 10) Při výpočtu znečištění ovzduší prachovými částicemi podíl PM₁₀ resp. PM_{2,5} v emisích tuhých znečišťujících látek
- 11) Závislost teploty t_{ch} [°C] vlhkého vzduchu odpouštějícího chladící věž (bez zavedení spalin do věže) na vnější teplotě t_e a relativní vlhkosti r

Klimatickými údaji pro výpočty znečištění ovzduší do chladících věží je třeba mít k dispozici větrnou růžici rozdělenou podle tříd stability atmosféry a rychlosti větru jako u běžných výpočtů znečištění a dále následující údaje:

- 1) Matice hodnot g_{rt} pro každou třídu stability ovzduší

Hodnoty g_{rt} představují představují relativní četnosti výskytu situace s teplotou t v dané třídě teploty a s relativní vlhkostí r v dané třídě relativní vlhkosti a to pro danou třídu stability ovzduší. Třídy teploty a relativní vlhkosti jsou stanoveny v následující tabulce č.2

teplota vzduchu t_e [°C]		relativní vlhkost vzduchu r [%]							
interval	třídní teplota	interval	< 50	50 - 70	70 - 80	80 - 85	85 - 90	90 - 95	95-100
		třídní vlhkost	40	60	75	83	88	93	98
< -10	-12		g_{rt}						
-10 - -5	-7								
-5 - 0	-2								
0 - 5	3								
5 - 10	8								
10 - 15	13								
15 - 20	18								
20 - 25	23								
25 - 30	28								
> 30	33								

Tabulka č. 2 Matice hodnot g_{rt}

Zdroj: SYMOS'97 – Metodická příručka, aktualizace 2013

Pro hodnoty g_{rt} v tabulce č. 2 bude pro každou třídu stability platit následující vzorec (7.2.1)

$$\sum_r \sum_t g_{rt} = 1 \quad (7.2.1)$$

Vzhledem k tomu, že stabilní klasifikace rozeznává 5 tříd stability ovzduší, je třeba mít k dispozici 5 matic hodnot g_{rt} . Hodnoty g_{rt} se získají statistickým zpracováním pozorování z meteorologické stanice, která je pro sledované místo reprezentativní.

2) Matice hodnot f_{rt}

Hodnoty f_{rt} vyjadřují průměrné relativní množství zkondenzované vodní páry ve vzduchu při dané kombinaci teploty a vlhkosti vzduchu. Při výpočtu se průměrné hodnoty dají nahradit následujícím poměrem

$$f_{rt} = \frac{D_{m,rt}}{D_{rt}} \quad (7.2.2)$$

$D_{m,rt}$ je trvání situací s výskytem mlhy při teplotě t a relativní vlhkosti r za dané období

D_{rt} je celková doba trvání situací s teplotou t a relativní vlhkostí r

Pro hodnoty f_{rt} se volí stejné třídy teploty t_e a relativní vlhkosti r jako pro hodnoty g_{rt} dle tabulky č. 1. Vyčíslení matice f_{rt} se provede stejně jako u g_{rt} statistickým zpracováním meteorologických pozorování.

7.3 Stávající metodika v modelu SYMOS'97 pro rozptyl exhalací z chladících věží tepelných elektráren - bodových zdrojů

Metoda výpočtu rozptylu z chladících věží elektráren byla prvně zveřejněna ve Věstníku Ministerstva životního prostředí č. 3b/98 a dále v Metodické příručce Českého hydrometeorologického ústavu, SYMOS'97 Systém modelování stacionárních zdrojů v aktualizovaném znění z února 2014. V následující části je popsána metoda z výše citované metodické příručky z roku 2014.

Metoda předpokládá, že spaliny z elektrárny nejsou vypouštěné komínem, ale jsou zavedené do chladících věží a spolu s vlhkým vzduchem z věže unikají do ovzduší.

Pro výpočet převýšení exhalační vlečky z chladících věží platí:

a) pro stabilní teplotní zvrstvení (tj. pro I., II. a III. třídu stability):

$$\Delta h = \frac{1,6 \cdot F^{1/3} \cdot x_L^{2/3}}{v_H} \quad \text{pro } x_L < x'_h$$

$$\Delta h = 2,9 \cdot \left(\frac{F}{u_H \cdot s_g} \right)^{1/3} \quad \text{pro } x_L \geq x'_h$$
(7.3.1)

kde

$$x'_h = \frac{2,4 \cdot u_H}{\sqrt{s_g}} \quad (7.3.2)$$

$$s_g = \frac{g}{T_e} \cdot (\gamma_d - \gamma) \quad (7.3.3)$$

V těchto rovnicích značí:

$F[m^4 \cdot s^{-3}]$ - počáteční vztlakový tok vzduchu opouštějícího chladící věž

$x_L[m]$ - vzdálenost referenčního bodu od chladící věže ve směru větru

$u_H[m \cdot s^{-1}]$ - rychlost větru ve výšce H

$H[m]$ - výška chladící věže

$T_e[K]$ - teplota vzduchu v okolí chladící věže

$g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ - tíhové zrychlení

$\gamma_d = 0,01 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$ - adiabatický vertikální teplotní gradient

γ [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$] - aktuální vertikální teplotní gradient v atmosféře, pro jednotlivé třídy stability předpokládáme podle tabulky č.3.

Tabulka č. 3

třída stability	γ [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$]
I	-0,020
II	-0,011
III	0,000

b) pro normální a konvektivní podmínky v atmosféře (IV. a V. třída stability):

$$\Delta h = \frac{1,6 \cdot F^{1/3} \cdot (3 \cdot x_L)^{2/3}}{u_H} \quad \text{pro } x_L < x_h'' \quad (7.3.4)$$

$$\Delta h = \frac{5,56 \cdot F^{3/5} \cdot H^{2/5}}{u_H} \quad \text{pro } x_L \geq x_h''$$

kde

$$x_h'' = 2,16 \cdot F^{2/5} \cdot H^{3/5} \quad (7.3.5)$$

Počáteční vztlakový tok vzduchu opouštějícího chladicí věž F vypočítáme podle rovnice:

$$F = \frac{w \cdot g \cdot D_v^2}{5} \cdot \left[1 - \frac{T_e}{T_{ch}} + (q_{ch} - q_e) \cdot \left(0,61 + \frac{f_{rt} \cdot L_v}{c_p \cdot T_{ch}} \right) \right] \quad (7.3.6)$$

kde w - [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] výstupní rychlost vzduchu z chladicí věže
 D_v - [m] průměr chladicí věže v koruně
 T_e - [K] teplota okolního vzduchu, ($T_e = t_e + 273,15$)
 T_{ch} - [K] teplota vzduchu vystupujícího z chladicí věž ($T_{ch} = t_{ch} + 273,15$)
 q_e - [-] směšovací poměr v okolním vzduchu
 q_{ch} - [-] směšovací poměr ve vzduchu z chladicí věže
 $L_v = 2,5 \cdot 10^6 \cdot \text{kg}^{-1}$ latentní teplo výparu vody
 $c_p = 1004 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ měrné teplo při stálém tlaku
 f_{rt} - [-] korekční faktor na kondenzaci vodní páry

Směšovací poměr v okolním vzduchu q_e vypočteme:

$$q_e = \frac{r}{100} \cdot \frac{0,622}{p_0} \cdot E_T(T_e) \quad (7.3.7)$$

kde r [%] - relativní vlhkost vzduchu
 $p_0 = 101325 \text{ Pa}$ - normální tlak vzduchu na zemi

$E_T(T_e)$ - tlak nasycených vodních par při teplotě T_e . Tento tlak při teplotě T vypočteme podle Clausius-Clapeyronovy rovnice:

$$E_T(T) = E_r \cdot \exp \left[-\frac{L_v}{R_v} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \right] \quad (7.3.8)$$

kde $E_r = 611 \text{ Pa}$ - je tlak nasycených par při teplotě 0°C
 $T_r = 273 \text{ K}$ - normální teplota vzduchu
 $R_v = 461 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ - plynová konstanta pro vodní páru

Směšovací poměr q_{ch} ve vzduchu opouštějícím chladicí věž vypočítáme za předpokladu 100% relativní vlhkost podle

$$q_{ch} = \frac{0,622}{p_0} \cdot E_T(T_{ch}) \quad (7.3.9)$$

Pro výstupní rychlost w platí:

$$w = \frac{4 \cdot V_{ch}}{\pi \cdot D^2} \quad (7.3.10)$$

kde $V_{ch} [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ je objem vzduchu opouštějícího chladicí věž (včetně zavedených spalin). Tento objem se skládá z objemu zavedených spalin $V_s [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ a objemu vzduchu $V_{ch}' [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$, který prochází věží bez zavedených spalin, tj.

$$V_{ch} = V_s + V_{ch}' \quad (7.3.11)$$

Hodnota V_s i závislost V_{ch}' na vnější teplotě t_e a relativní vlhkosti r mají být obsažené ve vstupních údajích. Pokud závislost V_{ch}' na teplotě t_e a vlhkosti r počítáme pouze z několika změřených hodnot, předpokládáme o ní, že je lineární vzhledem k t_e a D , kde D je sytostní doplněk ve vzduchu:

$$D = \frac{100 - r}{100} \cdot \frac{E_T(T_e)}{R_v T_e} \quad (7.3.12)$$

protože podstatné je, kolik vlhkosti je vzduch ještě schopen pojmout.

Podobně teplota vzduchu T_{ch} odcházejícího z chladicí věže (včetně zavedených spalin) se dá vyjádřit pomocí teploty spalin $T_s [K]$ a teploty $T_{ch}' [K]$ vzduchu, který odchází z věže, pokud spaliny do ní nejsou zavedené:

$$T_{ch} = \frac{M_s \cdot T_s + M'_{ch} \cdot T'_{ch}}{M_s + M'_{ch}} \quad (7.3.13)$$

kde M_s je hmotnost spalin

$$M_s = \frac{p_0 \cdot V_s}{R_s \cdot T_s} \quad (7.3.14)$$

$$R_s = R_d(1 + 0,61 \cdot s_m) \quad (7.3.15)$$

$$s_m = \frac{0,622 \cdot W}{100 - 0,378 \cdot W'} \quad (4.3.16)$$

kde W je obsah vodní páry ve skutečných spalinách (vzdušnině) v %, M'_{ch} - hmotnost vzduchu, který prochází chladicí věží bez zavedených spalin:

$$M'_{ch} = \frac{p_0 \cdot V'_{ch}}{R'_{ch} \cdot T'_{ch}} \quad (7.3.17)$$

$$R'_{ch} = R_d(1 + 0,61 \cdot s_0(T'_{ch})) \quad (7.3.18)$$

Ve vzorci $R_d = 287 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ je plynová konstanta pro suchý vzduch a $s_1(T'_{ch})$ značí měrnou vlhkost nasycených vodních par, která závisí na teplotě T'_{ch} :

$$s_1(T'_{ch}) = \frac{0,622 \cdot E_T(T'_{ch})}{p_0 - 0,378 \cdot E_T(T'_{ch})} \quad (7.3.19)$$

Teplota T'_{ch} bude podobně jako objem V'_{ch} záviset na vnější teplotě t_e a relativní vlhkosti r . Pokud tato závislost nebude známá a bude nutné ji počítat z několika změřených hodnot, budeme ji považovat rovněž za lineární vzhledem k t_e a D , kde D je sytostní doplněk.

Závislosti $V'_{ch} = V'_{ch}(t_e, D)$ a $T'_{ch} = T'_{ch}(t_e, D)$ jsou vnitřními parametry dané chladicí věže, obecně jsou pro každou věž jiné a měly by být obsahem vstupních údajů.

Bezrozměrný parametr f_{rt} vyjadřuje průměrné relativní množství zkondenzované vodní páry při dané kombinaci teploty t_e a relativní vlhkosti r okolního vzduchu. V praxi se dá nahradit poměrem

$$f_{rt} = \frac{D_{m,rt}}{D_{rt}} \quad (7.3.20)$$

kde $D_{m,rt}$ je trvání situací s výskytem mlhy při relativní vlhkosti r a teplotě t_e
 D_{rt} je celková doba trvání situací s relativní vlhkostí r a teplotou t_e

Matice hodnot f_{rt} pro různé třídy t_e a r musí být obsahem klimatických vstupních údajů pro dané místo zdroje.

Popsaným způsobem se tedy pro danou třídu t_e a r a danou třídu stability ovzduší vypočte veličina F a z ní převýšení Δh . Jestliže stojí více chladících věží vedle sebe, provede se dále korekce Δh na možné vzájemné ovlivnění vleček (jejich efektivních výšek). Získáme tak převýšení vlečky Δh_{jrt} při třídě stability j , třídě okolní teploty t a třídě relativní vlhkosti r . Efektivní výška vlečky se pak vypočte:

$$h_{jrt} = H + \Delta h'_{jrt} \quad (7.3.21)$$

Protože tímto způsobem získáme velké množství hodnot efektivní výšky (při 10 třídách t_e , 7 třídách r a 5 třídách stability je to 350), což je pro další výpočty zcela nepraktické, zprůměrujeme hodnoty efektivních výšek pro každou třídu stability ovzduší pomocí váženého průměru. Vahou zde bude četnost výskytu dané kombinace třídy teploty t_e a třídy vlhkosti r v dané třídě stability j . Matice těchto relativních četností g_{rt} musí být pro každou třídu stability obsahem klimatických vstupních údajů. Pro efektivní výšku h_j vlečky při třídě stability j pak bude platit

$$h_j = \sum_r \sum_t h_{jrt} \cdot g_{jrt} \quad (7.3.22)$$

S takto získanými hodnotami efektivní výšky pro danou třídu stability (a danou rychlost větru) pak již počítáme stejně jako při výpočtu znečištění z bodových zdrojů.

U tepelných elektráren často nastává stav, kdy jeden nebo více bloků (a tedy jedna nebo více chladících věží) není v provozu. Proto je vhodné přepočítat dobu překročení T_R zvolených koncentrací c_R na základě jednotlivých provozních režimů. Tento postup však lze provést pouze pro jediný zdroj a nikoliv pro více chladících věží současně. Protože však výpočty znečištění ovzduší od elektráren se obvykle provádějí pro větší území (nikoliv na velmi krátké vzdálenosti), dopustíme se pouze zanedbatelné chyby, pokud chladící věže elektrárny nahradíme věží jednou umístěnou v geometrickém středu nahrazovaných věží. Všechny ostatní vstupní údaje přitom zůstanou stejné, až na emisi znečišťujících látek, která bude součtem emisí z jednotlivých věží, které budou v jednotlivých provozních režimech v provozu. Stejně tak při

výpočtu převýšení vlečky při chladných exhalacích počítáme se skutečným počtem provozovaných chladicích věží při daném provozním režimu.

Obecná základní rovnice pro výpočet koncentrace plynné znečišťující látky exhalované ze stacionárního zdroje ve zvlněném terénu za předpokladu Gaussova rozložení koncentrace ve vlečce má tvar:

$$c = \frac{10^6 \cdot M_z}{2 \cdot \pi \cdot (\sigma_y + \sigma_{y0}) \cdot (\sigma_z + \sigma_{z0}) \cdot u_{hl} + V_s} \cdot \exp\left(\frac{-y_L^2}{2(\sigma_y + \sigma_{y0})}\right) \cdot \exp\left(-k_u \cdot \frac{x_L}{u_{hl}}\right) \cdot K_h \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z - h_1)^2}{2(\sigma_z + \sigma_{z0})^2}\right) + (1 - \vartheta) \cdot \exp\left(-\frac{(z'' + h_1)^2}{2(\sigma_z + \sigma_{z0})^2}\right) + \vartheta \cdot \exp\left(-\frac{(z''' - h_1)^2}{2(\sigma_z + \sigma_{z0})^2}\right) \right] \quad (7.3.23)$$

kde M_z je emise znečišťující látky.

- rovna hmotnostnímu toku znečišťující látky za časovou jednotku [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$]. Značíme jej M .

σ_{y0} , σ_{z0} jsou počáteční rozptylové parametry (pro $x = 0$), které souvisí s rozměry elementů zdroje. Pro bodové zdroje jsou rovny nule.

Rovnice pro výpočet koncentrace plynné znečišťující látky exhalované ze stacionárního zdroje ve zvlněném terénu za předpokladu Gaussova rozložení koncentrace ve vlečce pro bodový zdroj má tvar:

$$c = \frac{10^6 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot u_{hl} + V_s} \cdot \exp\left(\frac{-y_L^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot \exp\left(-k_u \cdot \frac{x_L}{u_{hl}}\right) \cdot K_h \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z - h_1)^2}{2\sigma_y^2}\right) + (1 - \vartheta) \cdot \exp\left(-\frac{(z'' + h_1)^2}{2\sigma_y^2}\right) + \vartheta \cdot \exp\left(-\frac{(z''' - h_1)^2}{2\sigma_y^2}\right) \right] \quad (7.3.24)$$

Základní rovnice pro výpočet přízemní koncentrace plynné znečišťující látky exhalované z bodového stacionárního zdroje má tvar:

$$c = \frac{10^6 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot u_{hl} + V_s} \cdot \exp\left(\frac{-y_L^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot \exp\left(-k_u \cdot \frac{x_L}{u_{hl}}\right) \cdot K_h \cdot \left[(1 - \vartheta) \cdot \exp\left(-\frac{(z - h_1)^2}{2\sigma_z^2}\right) + (1 - \vartheta) \cdot \exp\left(-\frac{(|z| - h_1)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right] \quad (7.3.25)$$

Obecné rovnice pro výpočet koncentrace prachových částic (PM₁₀) exhalovaných z bodového stacionárního zdroje ve zvlněném terénu za předpokladu Gaussova rozložení koncentrace ve vlečce z bodového zdroje má tvar:

$$c = \frac{10^6 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot u_{hl} + V_s} \cdot \exp\left(\frac{-y_L^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot K_h \cdot \sum_{i=1}^{r_c} \frac{\alpha_{pi}}{100} \left[\exp\left(-\frac{(z' - (h_1 - h_{gi}))^2}{2\sigma_z^2}\right) + (1 - \vartheta) \cdot \exp\left(-\frac{(z'' + h_1 + h_{gi})^2}{2\sigma_y^2}\right) + \vartheta \cdot \exp\left(-\frac{(z''' + h_1 + h_{gi})^2}{2\sigma_y^2}\right) \right] \quad (7.3.26)$$

Základní rovnice pro výpočet přízemní koncentrace prachu exhalovaného z bodového stacionárního zdroje má tvar:

$$c = \frac{10^6 \cdot M}{2 \cdot \pi \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot u_{hl} + V_s} \cdot \exp\left(\frac{-y_L^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot K_h \cdot \sum_{i=1}^{r_c} \frac{\alpha_{pi}}{100} \left[\exp\left(-\frac{(z - (h_1 - h_{gi}))^2}{2\sigma_z^2}\right) + \vartheta \cdot \exp\left(-\frac{(z - (h_1 - h_{gi}))^2}{2\sigma_z^2}\right) + (1 - \vartheta) \cdot \exp\left(-\frac{(|z| + h_1 + h_{gi})^2}{2\sigma_y^2}\right) \right] \quad (7.3.27)$$

Rozptylové parametry pro bodové zdroje σ_y , σ_z popisují rychlost rozšiřování vlečky od zdroje v závislosti na vzdálenosti x_L od zdroje ve směru větru. A platí:

$$\begin{aligned}\sigma_y &= a_y \cdot x_L^{b_y} \\ \sigma_z &= a_z \cdot x_L^{b_z}\end{aligned}\tag{7.3.28}$$

kde koeficienty a_y , b_y , a_z , b_z závisí na třídě stability atmosféry podle tabulek č. 4a, 4b

Tabulka č. 4a Hodnoty konstant pro výpočet rozptylových parametrů pro hodinové hodnoty imisních koncentrací

třída stability	a_y	b_y	a_z	b_z
I	0,1197	0,8844	0,6273	0,5076
II	0,1373	0,8930	0,5721	0,5797
III	0,1608	0,8986	0,4849	0,6563
IV	0,1934	0,9018	0,3628	0,7549
V	0,3329	0,8831	0,1999	0,9729

Zdroj: SYMOS'97 – Metodická příručka, aktualizace 2013

Tabulka č. 4b Hodnoty konstant pro výpočet rozptylových parametrů pro hodinové hodnoty imisních koncentrací

třída stability	a_y	b_y	a_z	b_z
I	0,1814	0,8844	0,9508	0,5076
II	0,2081	0,8930	0,8671	0,5797
III	0,2438	0,8986	0,7349	0,6563
IV	0,2932	0,9018	0,5498	0,7549
V	0,5046	0,8831	0,3030	0,9729

Zdroj: SYMOS'97 – Metodická příručka, aktualizace 2013

Znečišťující látky v atmosféře se podrobují různým procesům, jejichž přičiněním jsou z atmosféry odstraňovány. V aktuálním modelu je možné počítat jen s prvním přiblížením k reálnému stavu a uvažovat jen roční průměrné hodnoty výše zmíněných rychlostí jednotlivých procesů odstraňování příměsí z atmosféry. Podle průměrné délky setrvání znečišťujících látek v ovzduší rozdělujeme jednotlivé látky do tří kategorií. V tabulce č. 5 jsou uvedeny koeficienty odstraňování pro jednotlivé kategorie znečišťujících látek.

třída	příklad vybraných znečišťujících látek	průměrná doba setrvání v ovzduší	koefficient odstraňování k_u [s^{-1}]
I	sirovodík chlorovodík peroxid vodíku dimetyl sulfid	20 hodin	$1,39 \cdot 10^{-5}$
II	oxid siřičitý oxid dusnatý oxid dusičitý amoniak sirouhlík formaldehyd PM ₁₀ , PM _{2,5}	6 dní	$1,93 \cdot 10^{-6}$
III	oxid dusný oxid uhelnatý oxid uhličitý metan vyšší uhlovodíky metyl chlorid karbonyl sulfid	2 roky	$1,59 \cdot 10^{-8}$

Tabulka č. 5 Hodnoty zahrnuté v metodice SYMOS'97 koeficientu odstraňování k_u

Zdroj: SYMOS'97 – Metodická příručka, aktualizace 2013

8 Dostupné metody modelování přeměny prekurzorů na sekundární aerosolové částice v kouřových vlečkách a dostupné parametrizace

Tato část je přehledem dostupné literatury, která shrnuje informace o faktorech, které mohou ovlivnit stupeň přeměny a to může mít za následek zvýšenou oxidaci NO_x a SO₂ v kouřových vlečkách. Mnoho dat uváděných v následujících člancích jsou vyjádřeny jako zlomková míra konverze nebo procenta za hodinu. Tento údaj není obvyklým způsobem vyjádření rychlosti chemické reakce, která je normálně počítána jako počet molekul reaktantu, který reagoval za sekundu. Nicméně frakční míry konverze lze vypočítat z koncentrací chemických látek v kouřové vlečce.

V tabulce č. 6 jsou shrnuty v současné době používané a dostupné regionální modely zkoumající tvorbu sulfátů v saturovaném prostředí včetně charakteristik.

Zkratka modelu	S(IV) oxidanty	Předpoklad rozdělení plynu, pH	Predikce vlastností cloudu	Rozložené (horizontální, vertikální)	Zpracování
Regionální modely					
MC3	H ₂ O ₂ , O ₃	Termodynamická rovnováha, stejné pH ve všech kategoriích kapek	γ distribuce dešťových a oblačných kapek, unimodální, lognormální, dvoufázová distribuce aerosolu, parametrizovaná aktivace aerosolu	3km horizontálně, 50 m vertikálně, vnořená mřížka 27, 9, 3 km	online
CMAQ	H ₂ O ₂ , O ₃	Termodynamická rovnováha, variabilní pH	síran součástí akumulčního procesu, modální přístup k aerosolu, parametrizovaná aktivace aerosolu	36 × 36 km, 34 vertikálních vrstev	online i offline
Eta-CMAQ	H ₂ O ₂ , O ₃ , CH ₃ OOH, peroxy-kyseliny, Fe ³⁺ , Mn ²⁺	Termodynamická rovnováha, Parametrizován vznik sulfátu	Nd empiricky přizpůsobeno logaritmickému rozdělení, střední velikost kapky založena na Nd a LWC (obsah tekuté vody); nově vznikající sulfáty přičteny k	36 × 36 km, vertikální rozložení je do 16 km	offline
CHIMERE	H ₂ O ₂ , O ₃ , Fe ³⁺ , Mn ²⁺ , NO ₂	Termodynamická rovnováha, pH zaležené na rovnováze náboje	množství LWC, sekční distribuce aerosolu, poloměr dešťové kapky 2mm	0,5° × 0,5°; osm vertikálních vrstev do 700 hPa	offline
REM-Calgrid	H ₂ O ₂ , O ₃	Termodynamická rovnováha, pH = 5	množství LWC, množství aerosolu popsáno log-normálním rozdělením	0,25° zem. šířka × 0,5° zem. délka, pět vertikálních vrstev, vnořená oblast s horizontálním rozlišením 4km	offline
LOTUS-EUROS	H ₂ O ₂ , O ₃	Termodynamická rovnováha, pH závisí na iontové rovnováze v oblaku, pH = 5 v	jemný a hrubý aerosol; LWC = 0,3 g m ⁻³ nebo 0,15 g m ⁻³ , bez	0,50° délka × 0,25° šířka, 3 vertikální vrstvy do 3500m; 7	offline

			explicitní aktivace aerosolu	vertikálních vrstev do 5000m	
EMEP	$H_2O_2, O_3, Fe^{3+}, Mn^{2+}, (k_{TMI} = 3.3 * 10^{-10} s^{-1})$	Termodynamická rovnováha, pH závisí na iontové rovnováze, parametrizovaná produkce sulfátu	LWC = 0,6 g m ⁻³ ; 5 kategorií aerosolu	50 × 50 km; 20 vertikálních vrstev, jednosměrná mřížka o 5km	offline
NAME	H_2O_2, O_3	Termodynamická rovnováha, pH závisí na iontové rovnováze	LWC na základě cloudové frakce; množství aerosolu	0.11° × 0.11°; 33 – 50 vertikálních vrstev nad 20 km	offline
MESO NH	Podrobně $H_2O_2, O_3, \leq C2$	Kinetický přenos, diagnosticky zpočtené pH	momentová schémata; efektivní poloměr založen na LWC a N_d	několik stovek metrů až desítky kilometrů, v závislosti na rozsahu případové studie	online
MATCH	Předpokládá kompletní přeměnu SO_2 na sulfát	Termodynamická rovnováha	množství LWC a schéma aerosolů	0,5 – 50 km. 30 vertikálních vrstev	offline
GLOMAP MetUM	Předpokládá kompletní přeměnu SO_2 na sulfát	Termodynamická rovnováha (GLOMAP-bin) nebo kinetický přenos (GLOMAP-mode); konstantní pH = 4 nebo 5, závisí na množství SO_2	množství LWC, 2 stupňové aerosolové schéma, nově vznikající množství sulfátů	1,5 km	offline
WRF-Chem	H_2O_2, O_3	Termodynamická rovnováha	dílčí nebo modální aerosolový přístup; hmotnost přidaná k LWC; parametrizovaná aktivace aerosolu	12 km mřížka, 4 a 1,3km vnesené mřížky	v závislosti vezi a aplikaci - online i offline
COSMOMUSCAT	Detailní popis chemismu vodní fáze	Kinetické vychytávání, pH závisí na iontové rovnováze	konstantní koncentrace počtu kapek; bez explicitní aktivace aerosolem	2d simulace s 1km mřížkou; 50 vertikálních vrstev, vnitřní mřížka se 136 body	online
AURAMS	$H_2O_2, O_3, ROOH$	Kinetické vychytávání $SO_2, H_2O_2, ROOH, HNO_3, NH_3$; termodynamická rovnováha pro O_3 a CO_2 , pH závisí na zbývajícím náboji	empiricky vypočtené N_d , dílčí vznik aerosolů	42 × 42 km; 28 vertikálních vrstev do 25 km a 14 vrstev do prvních 2 km	offline
STEM	H_2O_2, O_3	Termodynamická rovnováha	dílčí vznik aerosolů	50 × 50 km, 21 vertikálních vrstev	v závislosti vezi a aplikaci - online i offline

Tabulka č. 6 Přehled používaných regionálních modelů, které zkoumají tvorbu sulfátů v saturovaném prostředí

Zdroj: Ervens 2015

8.1 Dittenhoefer & de Pena (1980)

Dittenhoefer a de Pena (1980) na základě prováděných letových měření koncentrací a velikostních distribucí čistého sulfátu a dalších smíšených částic v kouřové vlečce uhelné elektrárny Keystone, Pennsylvania odvodili míru konverze SO_2 a izolovali mechanismy přeměny plynu na částice (gas-to-particle conversion mechanisms). Identifikovali plynnou a kapalnou fázi zahrnující SO_2 a byla posouzena její významnost pro tvorbu atmosférického

sulfátu. Dále zjistili vztah mezi koncentrací sulfátových aerosolových částic a tokem sluneční energie. Maximální velikost částic síranu v kouřové vlečce byla dosažena při velmi vysoké relativní vlhkosti během fúze s oblaky a mlhovými vrstvami. Funkční vztah mezi rychlostí přeměny SO₂ a časem setrvání v prostředí kouřové vlečky stanovil hlavní mechanismy oxidace SO₂. Byl pro to stanoven vztah (8.1.1)

$$\frac{d(\text{SO}_4^-/S_T)}{dt} = at^b \quad (8.1.1)$$

Levá část rovnice reprezentuje míru konverze SO₂ [%/h]. t je v rovnici čas setrvání v kouřové vlečce, a a b jsou konstanty. Výsledky této analýzy jsou vyjádřeny v následující Tabulce č.7

Tabulka č.7: Vztah mezi mírou konverze SO₂ a času setrvání dle vztahu č. (8.1.1)

č. letu	konstanta a	konstanta b
12	11,6	- 0,532
13	14,0	- 0,777
14	34,9	- 1,61
20	1,43 x 10 ⁻⁶	4,28
23	5,70 x 10 ⁻³	2,30
24	8,10 x 10 ⁻⁸	5,64

Zdroj: Dittenhoefer , de Pena (1980)

Na základě těchto výsledků je možné provedená letová měření rozdělit do dvou kategorií. Bylo zjištěno, že dochází ke snižování míry konverze SO₂ se dobou setrvání v kouřové vlečce a měření kde naopak dochází ke zvýšení míry konverze SO₂ s dobou setrvání. Tyto rozdíly byly dány rozdílnými meteorologickými parametry a parametry kvality ovzduší. Rozdíly jsou přehledně uvedeny v Tabulce č.8.

Tabulka č.8: Průměrné meteorologické parametry a parametry kvality ovzduší

Kategorie	Relativní vlhkost	(cos z) (1-A)	Teplotní gradient °C/km	Zředování kouřové vlečky	Směr větru	Pozadová koncentrace N/cc
Snižující se míra konverze	73	0,333	1,2	0,51	WNW, NW, NE	3280

Zvyšující se míra konverze	88	0,455	7,0	1,07	W, SW	5850
----------------------------	----	-------	-----	------	-------	------

Zdroj: Dittenhoefer , de Pena (1980)

Byla zjištěna průměrná míra konverze plynů na aerosolové částice zhruba 1%/h během prvních 1 až 2 hodin transportu zplodin při 13 letových měření prováděnými za rozdílných meteorologických podmínek, rozdílných relativních vlhkostí a slunečního záření. Maximální rychlost 6%/h byla pozorována v okamžiku, kdy se horní část kouřové vlečky spojila s určitou vrstvou mraků, během které částice sulfátu dosáhly své maximální velikosti.

Zřetelná změna rychlosti přeměny se vyskytla při relativní vlhkosti přibližně 65%. Byl stanoven předpoklad, že v ten moment začne docházet ke zkapalňování sulfátových částic v aerosolu. Dále bylo zjištěno, že samotná fotochemie nemá podstatný vliv na transformaci síry v aerosolu. A při vysoké intenzitě slunečního záření a při rychlém zředování zplodin dochází k produkci vysokých koncentrací jemných aerosolových částic.

Míry konverze byly nejvyšší a ještě se zvýšily s délkou kouřové vlečky v podmínkách vysoké relativní vlhkosti, intenzit slunečního záření a intenzivního atmosférického míchání pro kouřové vlečky s vysokou pozadovou koncentrací Aitkenových jader. Tyto jádra zahrnují atmosférické částice o velikosti přibližně v rozmezí 0,01 až 0.1 μm . Je pravděpodobné, že homogenní oxidace jak plynné fáze, tak vodní fáze, zahrnuje i vedlejší produkty fotochemického cyklu NO_x - O_3 -uhlovodík-sluneční světlo. A ty přispívají k transformaci síry při delší době setrvání kouřové vlečky.

Bylo zjištěno, že zvýšení vzdušné vlhkosti významně zvyšuje konverze SO_2 bez ohledu na denní dobu. Přepočítací poměry a relativní význam oxidace vodné a plynné fáze SO_2 zjištěné v této studii by měly být reprezentativní pro typickou elektrárnu na spalování uhlí, která se nachází v severovýchodních Spojených státech v počátečních 1-2 hodinách. (Dittenhoefer & de Pena 1980)

8.2 Möller (1980)

V roce 1980 Möller prezentoval komplexní kinetický model atmosférické oxidace zpracovaný na základě experimentálních a teoretických dat z tohočasu dostupné literatury. Ve svém článku prezentoval mechanismy fotochemické oxidace, oxidace radikály, oxidace v kapalně fázi a přeměnu plynu na částice. Jsou zde uvedeny taktéž konstanty střední reakční rychlosti 10^{-7}s^{-1} pro fotochemickou oxidaci SO_2 , $1,2 \times 10^{-6}\text{s}^{-1}$ pro reakci s radikály a $10^{-5} - 10^{-6}\text{s}^{-1}$ pro reakci s radikály.

4 s^{-1} pro oxidaci SO_2 v nasycené fázi při pH v rozsahu 4-5. Oxidace SO atmosférickými částicemi je silně omezena v důsledku rychlé saturace. Möller taktéž potvrzuje, že reakce SO_2 v kapalně fázi je nejdůležitější atmosférickou reakcí při tvorbě síranů ze SO_2 . (Möller 1980)

8.3 Seigneur (1982)

Seigneur (1982) prezentoval model dynamiky sulfátových aerosolů v kouřových vlečkách. Popisující advektivní transport, turbulentní difuzi, chemii plynové fáze a dynamiku aerosolů v kouřových vlečkách. Prezentovaný model zahrnuje Reactive Plume Model (Lagrangianův model), Carbon-Bond Mechanism (chemismus plyné fáze zahrnující 73 reakcí mezi 36 chemickými sloučeninami). Popsali dynamické chování aerosolové populace, které zahrnuje popis fyzikálně-chemických procesů koagulace, kondenzace, vypařování a nukleace. K tomuto popisu použili obecnou dynamickou rovnici (GDE, General Dynamic Equation).

V modelu byly použity rovnice uvedeny V tabulce č. 9 Průřezové koeficienty a tabulce č. 10 Průřezové interakce

Koagulační koeficienty		
$2 < l \leq m;$ $1 \leq t < l - 1$	${}^a\bar{\beta}_{i,l-1}$ $= \int_{x_{i-1}}^{x_i} \int_{f(u_{i-1}-v)}^{x_{l-1}} \frac{(u+v)\beta(u,v)}{uv(x_i-x_{i-1})(x_{l-1}-x_{l-2})} dy dx$	(5.3.1)
$2 \leq l \leq m;$ $i = l - 1;$	${}^a\bar{\beta}_{i,l-1}$ $= \frac{1}{2} \int_{x_{i-2}}^{f(v_{l-1}-v_{l-2})} \int_{f(v_{l-1}-v)}^{x_{l-1}} \frac{(u+v)\beta(u,v)}{uv(x_i-x_{i-1})(x_{l-1}-x_{l-2})} dy dx$ $+ \frac{1}{2} \int_{f(v_{l-1}-v_{l-2})}^{x_{i-1}} \int_{x_{i-2}}^{x_{l-1}} \frac{(u+v)\beta(u,v)}{uv(x_i-x_{i-1})(x_{l-1}-x_{l-2})} dy dx$	
$2 \leq l \leq m;$ $1 \leq i < l;$	${}^b\bar{\beta}_{i,l}$ $= \int_{x_{i-1}}^{x_i} \int_{f(v_1-v)}^{x_i} \frac{\beta(u,v)}{uv(x_i-x_{i-1})(x_{l-1}-x_{l-1})} dy dx$ $- \int_{x_{l-1}}^{x_i} \int_{x_{l-1}}^{f(v_1-v)} \frac{\beta(u,v)}{uv(x_i-x_{i-1})(x_l-x_{l-1})} dy dx$	(5.3.2)
$1 \leq l \leq m;$ $i = l;$	${}^b\bar{\beta}_{i,l} = {}^a\bar{\beta}_{i,l}$	
$1 \leq l < m;$ $l < i;$	${}^b\bar{\beta}_{i,l} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \int_{f x_{i-1}}^{x_i} \frac{\beta(u,v)}{v(x_i-x_{i-1})(x_{l-1}-x_{l-1})} dy dx$	
Kondenzační koeficienty		
Omezený difuzí $1 \leq l < m;$	${}^a\bar{\phi}_l = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\phi(x)}{v(x_i-x_{i-1})} dx$	(5.3.3)

	${}^b\bar{\phi}_l = \frac{\phi(x_l) * (v_l + v')}{3 \ln(10)v_l^2 (x_i - x_{i-1})}$	
Reakce aerosolové fáze $1 \leq l \leq m;$	${}^a\bar{\psi}_l = v'Kk_a[SO_2]$ ${}^b\bar{\psi}_l = \frac{v'Kk_a[SO_2](v_l + v')}{3 \ln(10)v_l (x_i - x_{i-1})}$	(5.3.4)
Koeficienty vzniku a depozice		
Vznik nových částic $l = 1;$	$\bar{J}_1 = \gamma Rv'$	(5.3.5)
Primární emise $1 \leq l \leq m;$	$\bar{S}_1 = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{S(x)}{x_i - x_{i-1}} dx$	(5.3.6)
Depozice $1 \leq l \leq m;$	$\bar{L}_1 = \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{L(x)}{x_i - x_{i-1}} dx$	(5.3.7)

Tabulka č. 9 Průřezové koeficienty

[Zdroj: Seigneur 1982

Interakce koagulace			
$l = 1, \dots, m$ $i = 1$	${}^c k_{i,l} = 1/2 {}^b\bar{\beta}_{l,i}$	$(\mu m^{-3} cm^3 min^{-1})$	(5.3.8)
$l = 1, \dots, m$ $i = 1, \dots, l - 1$	${}^c k_{i,l} = {}^b\bar{\beta}_{l,i}$	$(\mu m^{-3} cm^3 min^{-1})$	(5.3.9)
$l = 2, \dots, m$ $i = 1, \dots, l - 1$	${}^c a_{i,l} = 1 - \frac{{}^b\bar{\beta}_{l,i}}{{}^c k_{i,l}}$		(5.3.10)
$l = 2, \dots, m - 1$ $i = 1, \dots, l$	${}^c b_{i,l} = 1 - \frac{{}^a\bar{\beta}_{l,i}}{{}^c k_{i,l}}$		(5.3.11)
Interakce kondenzace omezené difuzí			
$l = 1, \dots, m$	${}^d k_{i,l} = \frac{1}{[SA]} [(1 + \delta) {}^a\bar{\phi}_l + {}^b\bar{\phi}_l]$	$(ppm^{-1} min^{-1})$	(5.3.12)
$l = 1, \dots, m$	${}^d a_t = \frac{(2 + \delta) {}^a\bar{\phi}_l}{(1 + \delta) {}^a\bar{\phi}_l + {}^b\bar{\phi}_l}$		(5.3.13)
$l = 1, \dots, m - 1$	${}^d b_t = \frac{{}^b\bar{\phi}_l}{(1 + \delta) {}^a\bar{\phi}_l + {}^b\bar{\phi}_l}$		(5.3.14)
$l = 1, \dots, m$	${}^d c_t = \frac{\delta {}^a\bar{\phi}_l}{(1 + \delta) {}^a\bar{\phi}_l + {}^b\bar{\phi}_l}$		(5.3.15)
$l = 1, \dots, m$	${}^d d_t = \frac{{}^a\bar{\phi}_l + {}^b\bar{\phi}_l}{(1 + \delta) {}^a\bar{\phi}_l + {}^b\bar{\phi}_l}$		(5.3.16)
Omezené kondenzační interakce			

$l = 1, \dots, m$	$^a k_l = \frac{1}{[SO_2]} [(1 + \delta)^a \bar{\psi}_l + ^b \bar{\psi}_l]$	$(ppm^{-1} min^{-1})$	(5.3.17)
$l = 1, \dots, m$	$^r a_t = \frac{(2 + \delta)^a \bar{\psi}_l}{(1 + \delta)^a \bar{\psi}_l + ^b \bar{\psi}_l}$		(5.3.18)
$l = 1, \dots, m - 1$	$^a b_t = \frac{^b \bar{\psi}_l}{(1 + \delta)^a \bar{\psi}_l + ^b \bar{\psi}_l}$		(5.3.19)
$l = 1, \dots, m$	$^a c_t = \frac{\delta^a \bar{\psi}_l}{(1 + \delta)^a \bar{\psi}_l + ^b \bar{\psi}_l}$		(5.3.20)
$l = 1, \dots, m$	$^a d_t = \frac{^a \bar{\psi}_l + ^b \bar{\psi}_l}{(1 + \delta)^a \bar{\psi}_l + ^b \bar{\psi}_l}$		(5.3.21)
Interakce tvorby nových částic			
$l = 1$	$^n k_l = k_{i0} \gamma$	$(ppm^{-1} min^{-1})$	(5.3.22)
	$^n a_l = \frac{\varepsilon}{\delta}$		(5.3.23)

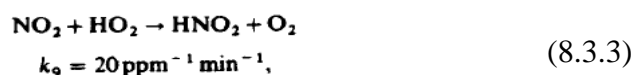
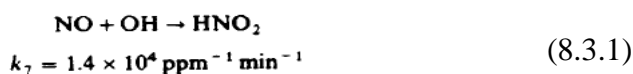
Tabulka č. 10 Průřezové interakce

Zdroj: Seigneur 1982

Model je složen z následujících částí –

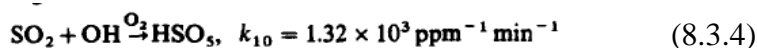
- model popisující advektivní transport, turbulentní difuzi, exhalace, depozici plynných sloučenin a aerosolů;
- model plynné fáze (modelovaný mechanismem uhlíkových vazeb); výše charakterizovaný aerosolový model (Lagrangianův model předpokládající gaussovo rozložení koncentrace ve vlečce).

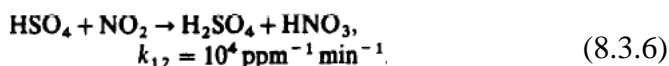
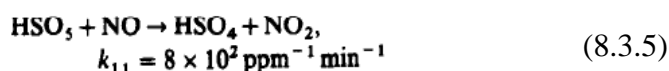
V modelu je uvažováno s mechanismem popisující chemismus HNO_2 dle následujících reakcí (8.3.1) – (8.3.3).



kde je k_{NO_2} míra fotolýzy NO_2 .

Dále je charakterizována vznik H_2SO_2 následujícími reakcemi (8.3.4) – (8.3.6).



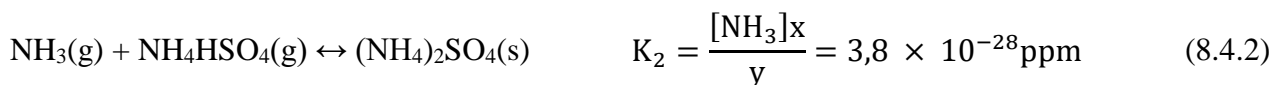
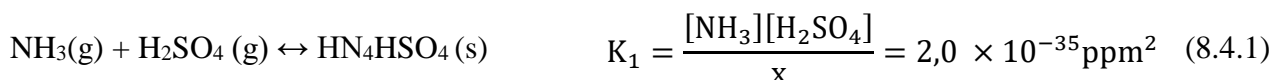


Následně dochází k nukleaci s vodní párou, s amoniakem nebo kondenzaci s již existujícími aerosoly. (Seigneur 1982)

8.4 Seigneur, Saxena & Belle Hudischewskyj (1982)

Matematický model popisující chování plynných a aerosolových částic a vznik sekundárních aerosolů v kouřových vlečkách prezentovali Seigneur, Saxena a Belle Hudischewskyj (1982). Procesy reprezentované tímto modelem zahrnují advekci, turbulentní difúzi, povrchovou depozici, chemické děje plynných látek (gas-phase chemistry), koagulaci a sedimentaci aerosolů, konverzi plynů na aerosol pro dusičnany a sulfáty. Model byl verifikován měřeními získanými ve třech elektrárnách v různém prostředí. Jako důležitý komponent tohoto aerosolového modelu je identifikován mechanismus přeměny plynu na částice (gas-to-particle conversion proces). Ten určuje nejen kinetiku formování aerosolových částic, ale i jejich chemické složení.

Jako první krok při posuzování formace sulfátového aerosolu byl v modelu posouzen mechanismus vzniku H_2SO_4 a NH_3 v rovnovážném stavu se suchým aerosolem, pro který byly identifikovány vztahy:



V rovnicích (8.4.1) a (8.4.2) symboly (g) a (s) identifikují fázi plynnou a pevnou a K_1 a K_2 jsou rovnovážné konstanty. Chemické složení aerosolu je charakterizováno molovými frakcemi x a y pro NH_4HSO_4 a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Pro uzavřený chemický systém je možno vypočítat složení aerosolu, pokud jsou známy počáteční koncentrace H_2SO_4 a NH_3 v plynné fázi. Hromadná konverze vede k následujícímu vztahu:

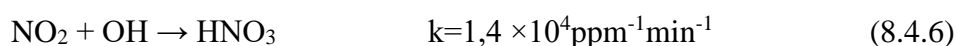
$$x + y = 1 \quad (8.4.3)$$

$$[\text{NH}_3]^0 = [\text{NH}_3] + (2x+y)M \quad (8.4.4)$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]^0 = [\text{H}_2\text{SO}_4] + (x+y)M \quad (8.4.5)$$

M je celková koncentrace sulfátového a bisulfátového aerosolu. Tento systém rovnic může být řešením pro dosažení rovnovážného složení aerosolu pro různé koncentrace plynné fáze. Byla provedena řada simulací s iniciační koncentrací H_2SO_4 5×10^{-6} ppm a NH_3 v rozmezí od 10^{-1} ppm až po 10^{-6} ppm. Výsledky modelace ukazují, že molární zlomek y pro NH_2SO_4 je vždy menší než 0,01. Pro tento model byl stanoven předpoklad, že H_2SO_4 kondenzuje s NH_3 za vzniku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, který je v pevném skupenství při relativní vlhkosti pod 80%.

Pro formaci nitrátových aerosolů je zvažována chemická cesta probíhající v denní době, zahrnující taktéž fotolýzu, jedná se tedy o oxidaci NO_2 radikálem OH za vzniku HNO_3 .



Hlavní procesem vedoucím k tvorbě anorganických dusičnanových aerosolů během dne je reakce NH_3 s HNO_3 při relativní vlhkosti pod 62%, pokud je výsledný produkt reakce NH_4NO_3 v pevném skupenství.



V tomto matematickém modelu byl zvolen následující rovnovážný parametr:

$$K_3 = [\text{NH}_3][\text{HNO}_3] = 70,68 - \frac{24090}{T} - 6,04 \ln \frac{T}{298} \quad (8.4.8)$$

kde je T teplota uvedena v kelvinech a K_3 v ppm^2 . Tato rovnováha tvoří proces přeměny plynů na částice dusičnanového aerosolu. Na rozdíl od přeměny H_2SO_4 na aerosolový sulfát, která může být považována za nevratný děj z důvodu nízkého tlaku par H_2SO_4 , je tvorba dusičnanu amonného reverzibilní proces; dusičnan amonný se rozloží na své prekurzory, jestliže jejich koncentrační produkt je nižší než hodnota saturace daná rovnicí (8.4.8).

Seigneur et al. vytvořili langrangeovský model popisující tvorbu síranových a nitrátových aerosolů a jejich distribuci v kouřových vlečkách při vlhkosti pod 62%. Z výsledků simulací pro tři různá prostředí je patrné, že jsou dobře reprodukovatelné primární charakteristické děje za různých podmínek. (Seigneur, Saxena & Belle Hudischewskyj 1982)

8.5 Belle Hudischewskyj & Seigneur (1989)

Formulací a hodnocením se zabývali dále Belle Hudischewskyj a Seigneur (1989) v rámci matematického modelu, který odhaduje koncentrace znečištění plynou fází SO_2 a NO_x a aerosolovou fází (sulfáty, nitrát, PM_{10}) v kouřových vlečkách při transportu, disperzi a suché depozici v atmosféře. Tento model byl validován daty získanými z měření ve třech elektrárnách

Navajo, Arizona; Mohave, Nevada a Labadie, Missouri a hutích San Manuel, Arizona. Matematická rovnice, která řídí vývoj aerosolové populace, byla vyjádřena jako aerosolová hmotnost takto:

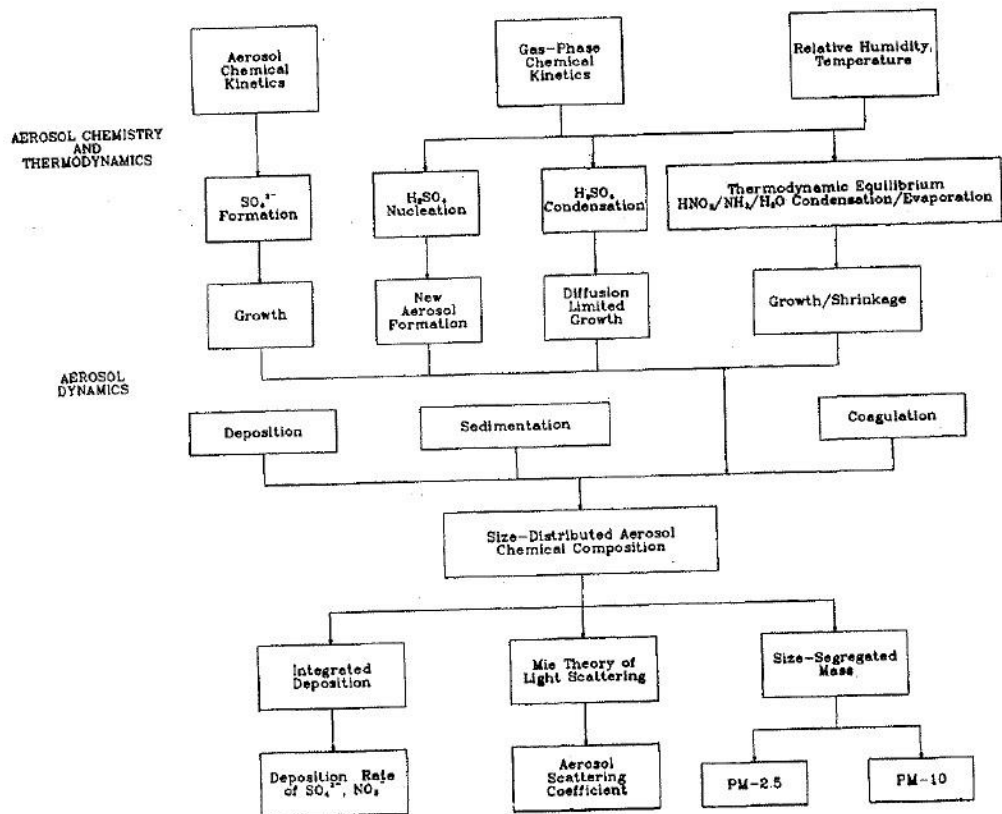
$$\begin{aligned} \frac{\partial m_{ij}}{\partial t} = & \underbrace{-\nabla(m_{ij}\mathbf{v})}_{(1)} + \underbrace{\nabla K \nabla m_{ij}}_{(2)} + \underbrace{\frac{\partial m_{ij}}{\partial t}}_{(3)} \Big|_{\text{growth/shrinkage}} \\ & + \underbrace{\frac{\partial m_{ij}}{\partial t}}_{(4)} \Big|_{\text{coagulation}} - \underbrace{\frac{\partial m_{ij}}{\partial t}}_{(5)} \Big|_{\text{removal}} + \underbrace{\frac{\partial m_{ij}}{\partial t}}_{(6)} \Big|_{\text{emission}} \end{aligned} \quad (8.5.1)$$

kde m_{ij} je hmotnost látek j o velikosti i . \mathbf{v} je vektor větru a K je tenzor koeficientu difuzního víření (the eddy diffusion coefficient tensor).

Advekce a vířivá difuze (výrazy 1 a 2), emise (výraz 6) a odstraňování (výraz 5) jsou upraveny transportním modelem. Odstranění zahrnuje jak suchou depozici, tak sedimentaci. Rychlost depozice je funkcí velikosti aerosolů, atmosférické stability (reprezentována rychlostí tření) a využívání půdy (reprezentována nerovností povrchu). Výrazy č. 3 a 4 pro růst/zmenšování aerosolových částic a koagulace jsou upravovány díky dynamické části aerosolu. Dynamika aerosolu je složen z primárních aerosolů a sekundárních sulfátových, dusičnanových, amonných a vodných aerosolů. Sulfátové aerosoly vyplývají z difuzně limitované kondenzace H_2SO_4 a reakce SO_2 .

Porovnání mezi výsledky modelového hodnocení a naměřenými hodnotami distribucí velikosti aerosolu, koncentracemi sulfátových aerosolů a rozptylovými koeficienty je poměrně uspokojivé. U modelu byla zjištěna tendence podhodnocovat koncentrace sulfátových aerosolů a rozptylové koeficienty.

Dále prezentovali popisné schéma fyzikálních a chemických procesů relevantních pro aerosolový model, obrázek č. 4 (Belle Hudischewskyj & Seigneur 1989)



Obrázek č. 4 Schéma fyzikálních a chemických procesů

Zdroj: Belle Hudischewskyj & Seigneur 1989

8.6 Janssen (1990)

Janssen (1990) mimo popisu základních chemických reakcí NO_x (6.2.1) – (6.2.3) probíhající v kouřových vlečkách odvodil reakční čas T_c .

Pro reakci NO s O_3 (6.2.1)

$$T_c(5) \approx 1/(k_1 \times (\text{O}_3)) \quad (8.6.1)$$

Pro reakci NO_2 s UV zářením

$$T_c(7) \approx 1/k_3 \quad (8.6.2)$$

Reakce (8.6.1) probíhá v rozmezí 1 hod. – 30 s. Rychlost reakce (8.6.2) je 3-6 minut při normálních atmosférických podmínkách za denního světla.

Mimo rychlostí reakcí stanovil Janssen dále časový rozsah disperzního procesu T_P . T_P lze odvodit z tempa růstu kouřové vlečky (rovnice (6.2.7)), kterou odvodili z růstu šířky kouřové vlečky σ .

$$\begin{aligned}
 [\text{NO}_x] = Q \frac{\exp(-1/2 (y/\sigma_y)^2)}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} & \\
 \cdot \left[\exp\left(-1/2 \frac{(H-z)^2}{\sigma_z^2}\right) \right. & \quad (8.6.3) \\
 \left. + \exp\left(-1/2 \frac{(H+z)^2}{\sigma_z^2}\right) \right] &
 \end{aligned}$$

- kde Q – objem NO_x emisí [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]
 u – rychlost větru [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
 y – souřadnice v horizontální rovině ke směru větru [m]
 z – souřadnice ve vertikální rovině [m]
 σ_y a σ_z – parametry rozptylu [m]
 H – efektivní výška komínu [m].

Rychlost zředování kouřové vlečky je úměrná rychlosti, při které se zvětšuje plocha průřezu ob kolmého ke směru větru. (Janssen 1990)

8.7 Lazaridis, Isukapalli & Georgopoulos (2000)

Lazaridis, Isukapalli a Georgopoulos (2000) prezentovali modelovací platformu fotochemických procesů plynné a aerosolové fáze. Model byl prvně aplikován ve studiích zahrnující emise z bodových zdrojů a vznik sulfátových částic v kouřových vlečkách. Tento model ukazuje, že homogenní nukleace je účinným procesem formování sekundárních aerosolových částic v kouřových vlečkách. Model byl porovnán s terénními měřeními v kouřových vlečkách elektráren s uspokojivými predikcemi plynných částic a celkové mase síranů. Model je primárně určen ke studiu sekundární tvorby organických látek v důsledku variace emisních kategorií, jako je automobilový provoz a produkce nafty. (Lazaridis, Isukapalli & Georgopoulos 2000)

8.8 Nunnermacker et al. (2000)

Na základě dat z měření malé a velké elektrárny z plošiny Ministerstva energetiky (Department of Energy) byla Nunnermackerem et al. (2000) sestavena a provedena kinetická analýza chemického vývoje kouřových vleček elektráren. Z analýzy bylo patrné, že v kouřových vlečkách probíhají fotochemické reakce. Analýza byla zaměřena na efektivnost O_3 a životnost sloučenin NO_x . (Nunnermacker et al. 2000)

8.9 Brock et al. (2002)

Brock et al. (2002) prezentovali výsledky letových měření prováděných National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) v kouřových vlečkách po větru od elektráren spalujících uhlí na východě Spojených států. Prezentovali analýzu mechanismu růstu částic SO₂, NO_x a objemová koncentrace částic. Data byly shrnuty v následujícím obrázku č. 5.

Fluxes of NO_y, SO₂, and Particle Volume in the Plumes of Power Plants and Urban Areas During SOS '99^a

Date	Source	Plume Age, hours	NO _y 10 ²⁵ molecules s ⁻¹	NO _x 10 ²⁵ molecules s ⁻¹	SO ₂ 10 ²⁵ molecules s ⁻¹	V < 0.1 μm cm ³ s ⁻¹	0.1 ≤ V < 1.2 μm cm ³ s ⁻¹
3 July	Johnsonville	emitted	NA ^b	1.1	4.3	NP ^c	NP
		2.4	0.42 ± 0.10	0.26 ± 0.07	2.3 ± 0.5	-3 ± 4	240 ± 100
	Gallatin	9.1	0.14 ± 0.04	0.002 ± 0.003	0.64 ± 0.15	10 ± 7	470 ± 190
		emitted	NA	0.49	2.3	NP	NP
	Nashville (city)	1.8	0.38 ± 0.09	0.16 ± 0.04	2.0 ± 0.5	19 ± 10	130 ± 56
		4.7	0.07 ± 0.03	UC ^d	UC	9 ± 7	300 ± 120
		~1.5	NE ^e	NE	NE	-2 ± 4	-6 ± 7
		~2.5	NE	NE	NE	4 ± 5	2 ± 6
		4	NE	NE	NE	4 ± 5	2 ± 6
		7	NE	NE	NE	10 ± 7	80 ± 37
4 July	Johnsonville	emitted	NA	1.1	4.4	NP	NP
		1.9	1.3 ± 0.3	0.90 ± 0.21	5.9 ± 1.4	28 ± 14	350 ± 130
		3.3	0.96 ± 0.22	0.45 ± 0.13	4.5 ± 1.0	21 ± 11	590 ± 220
		4.0	0.92 ± 0.21	0.37 ± 0.11	6.4 ± 1.5	23 ± 12	1400 ± 300
		4.9	0.98 ± 0.23	0.34 ± 0.10	6.2 ± 1.4	14 ± 8	1700 ± 400
7 July	Thomas Hill	emitted	NA	1.3	0.59	NP	NP
		2.0	1.2 ± 0.3	UC	0.56 ± 0.13	3 ± 2	-1 ± 5
		3.0	1.3 ± 0.3	UC	0.38 ± 0.09	3 ± 2	-4 ± 7
		4.0	1.2 ± 0.3	UC	0.43 ± 0.10	4 ± 4	2 ± 6
		5.5	0.75 ± 0.17	UC	0.35 ± 0.08	8 ± 5	3 ± 6
		6.5	0.56 ± 0.13	UC	0.32 ± 0.07	31 ± 14	4 ± 7
		10	0.33 ± 0.10	UC	0.12 ± 0.03	19 ± 9	-3 ± 6
12 July	Johnsonville	emitted	NA	0.58	2.5	NP	NP
		0.7	0.56 ± 0.13	0.51 ± 0.14	2.4 ± 0.6	7 ± 6	8 ± 8
		2.0	0.56 ± 0.13	0.36 ± 0.08	2.7 ± 0.6	4 ± 5	33 ± 18
		2.8	0.52 ± 0.12	0.11 ± 0.03	2.4 ± 0.6	5 ± 5	40 ± 21
		3.5	0.56 ± 0.13	0.06 ± 0.02	2.3 ± 0.5	5 ± 5	80 ± 37
		4.1	0.49 ± 0.11	0.04 ± 0.02	2.6 ± 0.6	8 ± 6	160 ± 68
		4.9	0.50 ± 0.12	0.04 ± 0.03	2.5 ± 0.6	8 ± 6	130 ± 56
		5.7	0.57 ± 0.14	0.02 ± 0.04	2.1 ± 0.5	11 ± 7	210 ± 81
		6.5	0.57 ± 0.14	0.04 ± 0.04	1.9 ± 0.4	7 ± 6	210 ± 87
		7.5	UC	UC	1.3 ± 0.3	6 ± 5	210 ± 81
	Cumberland	emitted	NA	4.7	0.51	NP	NP
		1.3	4.9 ± 1.1	4.8 ± 1.2	0.59 ± 0.13	10 ± 7	4 ± 6
		2.0	4.0 ± 0.9	3.5 ± 0.9	0.51 ± 0.12	8 ± 6	-14 ± 11
		2.8	2.7 ± 0.6	2.3 ± 0.6	0.32 ± 0.07	8 ± 6	-24 ± 15
		3.8	2.8 ± 0.6	2.3 ± 0.6	0.41 ± 0.09	5 ± 5	4.7 ± 7
17 July	Johnsonville	emitted	NA	1.0	4.5	NP	NP
		1.1	1.1 ± 0.3	0.89 ± 0.25	5.7 ± 1.8	15 ± 9	17 ± 12
		2.8	1.0 ± 0.2	0.39 ± 0.11	5.6 ± 1.7	52 ± 24	150 ± 67
		4.7	0.36 ± 0.08	0.12 ± 0.04	3.6 ± 1.1	60 ± 28	200 ± 90
		emitted	NA	1.8	4.0	NP	NP
19 July	Bowen	emitted	NA	1.8	4.0	NP	NP
		4	0.92 ± 0.2	0.67 ± 0.19	2.9 ± 0.7	-0.1 ± 3	7 ± 8
		13	UC	UC	2.0 ± 0.5	11 ± 8	95 ± 40
Atlanta (city)	UC	NE	NE	NE	UC	2 ± 3	

^a Fluxes from Atlanta were estimated using correlation with SO₂ and CO (see text). Stated uncertainties include instrumental precision and accuracy and estimated plume integration and wind velocity errors.

^b NA indicates not applicable; all NO_y emissions are in the form of NO_x.

^c NP indicates no emissions information on submicron particle fraction.

^d UC indicates unable to calculate.

^e NE indicates no daily emissions data from urban sources.

Zdroj: Brock et al. 2002

Změnu průměru částic popsali jako funkci času (8.9.1)

$$\frac{dD_p}{dt} = \frac{N_g(D_p, t_2) - N_g(D_p, t_1)}{(t_2 - t_1)n(D_p)} \quad (8.9.1)$$

kde N_g je počet částic v cm^3 vzduchu s průměrem $> D_p$ nad hodnoty pozadí mimo oblak a $\overline{n(D_p)}$ je průměrný nárůst koncentrace oproti průměru požadových hodnot v časech t_1 a t_2 . Kumulativní rozdělení velikosti po větru $N_g(D_p, t_2)$ je odhadnuto na základě pozorování, je korigováno pro ředění oblaků.

Rychlost růstu částic je popsána semiempirickým vztahem (8.9.2)

$$\frac{dD_p}{dt} \propto D_p^{-1} \frac{1.51 + 28Kn}{1.51 + Kn(1.08 - 6.04\beta) + 8.32\beta Kn^2} \quad (8.9.2)$$

kde $Kn = 2\lambda D_p$ a $\beta = D^*/(c\lambda)$, D^* je difuzivita par hydratované kyseliny sírové ve vzduchu $0.077 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ a c je tepelná rychlost.

8.10 Ulevičius et al. (2002)

V tomto materiálu je popsán vliv faktorů na formaci a hygroskopický růst aerosolů. Naměřené hodnoty byly porovnány s predikcí vycházející z přesné teoretické rovnice, která připisuje vztah mezi velikostí průměru částic a relativní vlhkostí. Porovnání výsledků ukázalo, že existuje poměrně špatná shoda mezi předpokládanými a změřenými rozdělení velikosti částic. (Ulevičius et al. 2002)

8.11 Vehkamäki et al. (2002)

Vehkamäki, Kulmala, Napari, Lehtinen, Timmreck, Noppel a Laaksonen prezentovali v roce 2002 vylepšené parametrizované rovnice nukleačních reakcí kyseliny sírové a vody, kritických poloměrů klastrů a homogenních rychlostí nukleace při troposférických a stratosférických podmínkách. Tyto parametrizace jsou založeny na klasickém nukleačním modelu. Současně bylo provedeno porovnání parametrizované rychlosti nukleace s experimentálním měřením. Jejich parametrizace je validní pro teploty mezi 23.14 K a 305.15K ($-43^\circ\text{C} - 32^\circ\text{C}$), relativní vlhkost 0.01 – 100% a koncentrace kyseliny sírové mezi 10^{-7} a $10^{10} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, a tyto parametrizace mohou být extrapolovány až na teplotu 190K. Jejich parametrizace je omezena pro případy, kdy jsou rychlosti nukleace mezi 10^{-7} a $10^{10} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ a klastr obsahující alespoň čtyři molekuly.

Prahová hodnota koncentrace ($1/\text{cm}^3$) kyseliny sírové (celkem) vytváří rychlost nukleace $J = 1/(\text{cm}^3\text{s})$ závisí na teplotě a relativní vlhkosti, podle následující rovnice:

$$\begin{aligned}
 N_a^{J=1} [1/\text{cm}^3] = \exp \left[-279.243 + 117.344 \frac{RH}{100} + \frac{22700.9}{T} \right. \\
 - \frac{1088.64}{T} \frac{RH}{100} + 1,14436T \\
 - 0,0302331 \frac{RH}{100} T - 0.00130254T^2 \\
 - 6.38697 \log \left(\frac{RD}{100} \right) + 854.98 \log \left(\frac{RD}{100} \right) T \\
 \left. - 0.00879662T \log \left(\frac{RH}{100} \right) \right] \quad (8.9.1)
 \end{aligned}$$

Poměr teoretické hodnoty k parametrizované hodnotě prahových koncentrací se pohybuje mezi 0,93 a 1,13. (Vehkamäki, Kulmala, Napari, Lehtinen, Timmreck, Noppel & Laaksonen 2002)

8.12 Vehkamäki et al. (2003)

V této práci se Vehkamäki, Kulmala a Lehtinen prezentovali svůj model a parametrizaci predikce rychlosti přeměny vodních par a par kyseliny sírové při teplotě mezi 300,15 a 400,15 K. K vytvoření modelu použili verzi termodynamicky konzistentního binárního homogenního nukleačního modelu. Vyvinutý model byl použit k zohlednění míry nukleace za různých podmínek.. Sledovali termodynamická vstupní data, jako je tlak par, chemická aktivita, povrchové napětí a hustota). Rychlosti parametrizace byly parametrizovány k jejich následnému použití pro aerosolových dynamických modelech, modelování výfukových plynů a dalších modelech. Parametrizace zkracuje výpočetní čas alespoň 500krát. (Vehkamäki et al. 2003)

Molární zlomek kyseliny sírové v kritickém klastru je dán vztahem (8.12.1)

$$\begin{aligned}
 x^* = 0.847012 - 0.0029656 T - 0.00662266 \ln(N_a) + \\
 0.0000587835 T \ln(N_a) + 0.0592653 \ln \left(\frac{RH}{100} \right) - \\
 0.000363192 T \ln \left(\frac{RH}{100} \right) + 0.0230074 \ln \left(\frac{RH}{100} \right)^2 - \quad (8.12.1)
 \end{aligned}$$

$$0.0000851374 T \ln\left(\frac{RH}{100}\right)^2 + 0.00217417 \ln\left(\frac{RH}{100}\right)^3 -$$

$$7.923,10^{-6} T \ln\left(\frac{RH}{100}\right)^3$$

kde N_a je celková koncentrace plynné fáze kyseliny sírové v $1/\text{cm}^3$. T je teplota v K a RH je relativní vlhkost v %.

Rychlost nukleace je dána exponenciálním polynomem třetího řádu $\ln\left(\frac{RH}{100}\right)$ a $\ln(N_a)$

$$J[1/(\text{cm}^3\text{s})] = \exp \left[a(T, x^*) + b(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right) + \right.$$

$$c(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right)^2 + d(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right)^3 +$$

$$e(T, x^*) \ln(N_a) + f(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right) \ln(N_a) + \quad (8.12.2)$$

$$g(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right)^2 2\ln(N_a) + h(T, x^*) \ln(N_a)^2 +$$

$$\left. i(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right) \ln(N_a)^2 + j(T, x^*) \ln(N_a)^3 \right]$$

kde koeficienty $a(T, x^*) \dots i(T, x^*)$ jsou funkce teplot a molárního zlomku rozhodujícího klastru x^* vypočtené pomocí rovnice (8.12.1).

$$a(T, x^*) = -0.00156975 - 0.134245 T + 0.100507 T^2$$

$$- 0.000460103 T^3 + \frac{0.187416}{x^{*2}}$$

$$+ \frac{0.0104122}{x^*}$$

$$b(T, x^*) = 0.00195077 + 0.168038 T - 0.0225755 T^2$$

$$+ 0.0000827149 T^3 + \frac{0.002502}{x^{*2}}$$

$$+ \frac{0.0155215}{x^*} \quad (8.12.3)$$

$$c(T, x^*) = 0.000154084 - 0.0280301 T$$

$$+ 0.00154587 T^2 - 4.52701 * 10^{-6} T^3$$

$$+ \frac{0.091532}{x^{*2}} + \frac{0.0711652}{x^*}$$

$$d(T, x^*) = -0.0050926 - 0.00796846 T$$

$$+ 0.0000446828 T^2 - 8.79425 * 10^{-8} T^3$$

$$+ \frac{0.13399}{x^{*2}} + \frac{0.831112}{x^*}$$

$$e(T, x^*) = -0.0227223 - 1.56512 T + 0.00380717 T^2 \\ + 0.0000164109 T^3 + \frac{1.29499}{x^{*2}} \\ + \frac{0.0474821}{x^*}$$

$$f(T, x^*) = 0.00310646 + 0.304518 T - 0.000564012 T^2 \\ - 2.03267 * 10^{-6} T^3 - \frac{0.351584}{x^{*2}} \\ + \frac{0.103749}{x^*}$$

$$g(T, x^*) = 0.077543 - 0.00196315 T \\ + 0.0000130412 T^2 + 6.62369 * 10^{-8} T^3 \\ + \frac{0.011347}{x^{*2}} + \frac{0.0972804}{x^*}$$

$$h(T, x^*) = -0.153143 + 0.0575392 T - 0.000306511 T^2 \\ - 2.96097 * 10^{-8} T^3 + \frac{0.0982514}{x^{*2}} \\ + \frac{0,336286}{x^*}$$

$$i(T, x^*) = -0.552173 - 0.00207043 T \\ + 0.0000144032 T^2 + 8.83 * 10^{-9} T^3 \\ + \frac{0.011983}{x^{*2}} - \frac{0,0700025}{x^*}$$

$$j(T, x^*) = 0.126544 + 0.00136029 T - 5.90598 \\ * 10^{-6} T^2 - 4.1715 * 10^{-9} T^3 \\ + \frac{0.00170807}{x^{*2}} - \frac{0.0064323}{x^*}$$

Celkový počet molekul v kritickém klastru N je dán vztahem (8.12.3)

$$[N^*_{tot} = \exp \left[A(T, x^*) + B(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) + \right. \\ \left. C(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right)^2 + D(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right)^3 + \right. \\ \left. E(T, x^*) \ln(N_a) + F(T, x^*) \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \ln(N_a) + \right] \quad (8.12.2)$$

$$G(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right)^2 2\ln(N_a) + H(T, x^*)\ln(N_a)^2 + \\ I(T, x^*) \ln\left(\frac{RH}{100}\right)\ln(N_a)^2 + J(T, x^*)\ln(N_a)^3 \Big]$$

kde koeficienty $A(T, x^*) \dots I(T, x^*)$ jsou funkce teplot a molárního zlomku rozhodujícího klastru/critical cluster x^* vypočtené pomocí rovnice (8.12.1).

$$\begin{aligned} A(T, x^*) &= 7.51024 * 10^{-6} + 0.000502054 T \\ &\quad + 0.0000368602 T^2 - 1.08256 * 10^{-6} T^3 \\ &\quad - \frac{0.000270282}{x^*} \\ B(T, x^*) &= -4.30048 * 10^{-6} - 0.000730133 T \\ &\quad + 0.000252062 T^2 + -1.01648 * 10^{-6} T^3 \\ &\quad - \frac{0.00114283}{x^*} \\ C(T, x^*) &= -4.42156 * 10^{-6} - 0.0023486 T + 3.0065 \\ &\quad * 10^{-7} T^2 + 2.44797 * 10^{-8} T^3 \\ &\quad - \frac{0.00250226}{x^*} \\ D(T, x^*) &= -0.000167057 + 0.000207504 T - 1.13013 \\ &\quad * 10^{-6} T^2 + 1.80268 * 10^{-9} T^3 - \frac{0.0168245}{x^*} \\ E(T, x^*) &= 0.0000985954 + 0.00451285 T \\ &\quad - 0.0000512557 T^2 + 4.60749 * 10^{-8} T^3 \\ &\quad - \frac{0.00214318}{x^*} \\ F(T, x^*) &= 0.0000636528 - 0.00288529 T + 6.51706 \\ &\quad * 10^{-6} T^2 + 2.32601 * 10^{-8} T^3 - \frac{0.0110319}{x^*} \\ G(T, x^*) &= 0.000449239 + 0.0000689416 T - 3.50302 \\ &\quad * 10^{-7} T^2 + 1.07451 * 10^{-10} T^3 \\ &\quad + \frac{0.00169646}{x^*} \\ H(T, x^*) &= 0.000831844 - 5.35108 * 10^{-6} T + 1.66432 \\ &\quad * 10^{-6} T^2 - 3.05108 * 10^{-9} T^3 \\ &\quad - \frac{0.000306251}{x^*} \end{aligned} \tag{8.12.4}$$

$$\begin{aligned}
I(T, x^*) &= 0.00355374 + 0.0000306009 T - 2.11004 \\
&\quad * 10^{-7} T^2 - 2.11436 * 10^{-11} T^3 \\
&\quad + \frac{0.00074989}{x^*} \\
J(T, x^*) &= -0.00143534 + 7.856 * 10^{-6} T - 3.45128 \\
&\quad * 10^{-8} T^2 + 5.21547 * 10^{-11} T^3 \\
&\quad - \frac{0.000021423}{x^*}
\end{aligned}$$

Poloměr na klastru r^* v nanometrech je dán jako funkce molární frakce a celkového počtu molekul v klastru

$$\begin{aligned}
r^* &= \exp[-1.6525507 + 0.45852848x^* \\
&\quad + 0.33483673 \ln(N^*_{tot})]
\end{aligned} \tag{8.12.5}$$

při porovnání výsledků modelu a měření je zřejmé, že parametrizace rychlosti nukleace je nejméně přesná pro nukleační rychlost nižší než $1/\text{cm}^3\text{s}$. Při zaměření na oblast výsledků, kde parametrizace nukleační rychlosti je mezi $1/\text{cm}^3\text{s}$ a $10^{14}/\text{cm}^3\text{s}$ reprodukcí výsledků ($0.1 < J_{theor}/J_{para} < 10$)

Prahové koncentrace ($1/\text{cm}^3$) kyseliny sírové celkem, které jsou produkovány rychlostí nukleace $J = 1/(\text{cm}^3\text{s})$ a $J = 10^6/(\text{cm}^3\text{s})$ závisí na teplotě a relativní vlhkosti podle následujících rovnic (8.12.6) a (8.12.7). Rychlost nukleace $J = 10^6/(\text{cm}^3\text{s})$ byla zvolena především kvůli rychlému chlazení výfukových plynů, kdy je koncentrace kyseliny sírové a rychlost nukleace výrazně vyšší.

$$\begin{aligned}
N_a^{J=1} [1/\text{cm}^3] &= \exp \left[-2.51369 + 0.105916 RH - \frac{2782.56}{T} \right. \\
&\quad - \frac{9.37597 RH}{T} + 0.142594 T \\
&\quad - 0.000280101 RH T - 0.0000941073 T^2 \\
&\quad - 10.7831 \ln \left(\frac{RH}{100} \right) + \frac{1530.91 \ln \left(\frac{RH}{100} \right)}{T} \\
&\quad \left. + 0.0159638 T \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right]
\end{aligned} \tag{8.12.6}$$

$$\begin{aligned}
N_a^{J=10^6} [1/cm^3] &= \exp \left[-232.7828 + 0.0922094 RH \right. \\
&+ \frac{1973.4}{T} - \frac{6.92952 RH}{T} + 0.213356 T \\
&- 0.000246469 RH T - 0.000154046 T^2 \\
&- 10.5619 \ln \left(\frac{RH}{100} \right) + \frac{1579.88 \ln \left(\frac{RH}{100} \right)}{T} \\
&\left. + 0.0150701 T \ln \left(\frac{RH}{100} \right) \right] \quad (8.12.7)
\end{aligned}$$

Při uplatnění jejich nové parametrizace, bylo zjištěno, že při vysokých teplotách (320 – 350K) vychází vyšší rychlost nukleace. Toto není v souladu s fyzikálními vlastnostmi, rychlost nukleace se podle parametrizace zvyšuje v závislosti na teplotě při konstantní relativní vlhkost a koncentrace kyseliny sírové. Důvodem tohoto chování je použití polynomů v parametrizacích a je zásadní aby parametrizace byly používány pouze pro jejich dokumentovaný rozsah funkčnosti. (Vehkamäki et al. 2003)

8.13 Mitrakos, Hiniš & Housiadas (2007)

Mittrakos, Hiniš a Housiadas (2007) do své práce integrovali aritmetickou dynamiku tekutin (CFD) jako potřebnou součást modelování aerosolové dynamiky. Použití dílčích rozdělení velikostí je žádoucí, protože nabízí obecnou a flexibilní charakteristiku při popisu vývoje aerosolu. Navrhli metodiku, která umožňuje implementaci průřezové metody v CFD výpočtech. Tato rozvinutá metodika je validována na základě dostupných analytických řešení obecné dynamické rovnice. Vhodnost metodiky je vyhodnocena reprodukcí číselně náročného případu nukleační kondenzace v experimentálním aerosolovém reaktoru. Metoda je bez numerické difúze a je solidní.

Časová a prostorová změna částicové fáze je popsána v obecné dynamické rovnici formulované následovně:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho n_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho(u + c_{th})n_m - \nabla \cdot (\rho D_p \nabla n_m)) \\
= \frac{\partial \rho n_m}{\partial t} \Big|_{\text{nucl}} + \frac{\partial \rho n_m}{\partial t} \Big|_{\text{growth}} + \frac{\partial \rho n_m}{\partial t} \Big|_{\text{coag}} \quad (8.13.1)
\end{aligned}$$

Ve výše uvedené rovnici n_m je funkce rozložení velikostí vyjádřená na jednotku hmotnosti plynu, ρ je hustota plynu a D_p je koeficient difúze částic daný Stokes-Einsteinovou rovnicí.

V případech kdy jsou v prostředí pouze malé částice, lze zanedbat setrvačnost a rychlost částic u , se může rovnat rychlosti plynu. Výrazy na pravé straně rovnice (8.12.1) popisují homogenní nukleaci, kondenzační růst a koagulaci. Rychlost c_{th} odpovídá transportní rychlosti částic v důsledku vnějších sil. V tomto případě je termoforéza zvažována jako jediný mechanismus. Termoforetická rychlost c_{th} se počítá pomocí místních hodnot (faktor závislý na poloze) teploty a teplotního gradientu.

Rovnice (8.13.1) byla dále spojena s rovnicí kondenzovatelných par, při zanedbání tepelné difúze, je formulována jako:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho n C_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u C_m) - \nabla \cdot (\rho D_V \nabla C_m) \\ = \frac{\partial \rho C_m}{\partial t} \Big|_{\text{nucl}} + \frac{\partial \rho C_m}{\partial t} \Big|_{\text{growth}} \end{aligned} \quad (8.13.2)$$

kde C_m je hmotnostní frakce páry a D_V je koeficient binární difúze páry. První a druhý výraz na pravé straně rovnice (8.13.2) představují vyčerpání kondenzovatelných par v důsledku homogenní nukleace a kondenzačního růstu.

V analýze byly přijaty dvě teorie předpovědi tvorby částic homogenní nukleací: teorie klasické nukleace a modifikovaná nukleační teorie. Podle teorie klasické nukleace je míra nukleace:

$$J_{\text{classical}} = \frac{C_m^2 \rho^2}{\rho_p m_m} \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m_m}} \exp\left(-\frac{\pi \sigma d_{\text{crit}}^2}{3 k_B T}\right) \quad (8.13.3)$$

$$d_{\text{crit}} = \frac{4\sigma v_m}{k_B T \ln S} \quad (8.13.4)$$

kde d_{crit} je průměr prekurzoru, σ povrchové napětí, v_m molekulární objem, m_m molekulová hmotnost, ρ_p hustota částic a k_B Boltzmanova konstanta. Symboly S a T označují saturační poměr nasycení a teplotu.

Podle modifikované nukleační teorie (v této práci označována jako J_{Girshick}) je klasifikační stupeň $J_{\text{classical}}$ je vynásoben korekčním faktorem odvozeným z distribuce klastrů s rovnoměrnou soběstačností. A je formulován rovnicí (8.13.5):

$$J_{\text{Girshick}} = \frac{1}{S} \exp\left(\frac{\sqrt[3]{36\pi v_m^2 \sigma}}{k_B T}\right) J_{\text{classical}} \quad (8.13.5)$$

Částice, které jsou tvořeny homogenní nukleací, rostou kondenzační deponií stávající páry na jejich povrchu. Rychlost změny průměru částic v důsledku kondenzačního růstu je dána modifikovanou Masonovou rovnicí, která se týká jak přenosu hmoty, tak i přenosu:

$$\frac{dd_p}{dt} = \frac{4}{\rho_p d_p} \left(\frac{S - S_a}{f_{\text{mass}}/F_{\text{FS}}^{\text{mass}} + f_{\text{heat}}/F_{\text{FS}}^{\text{heat}}} \right) \quad (8.13.6)$$

kde

$$f_{\text{mass}} = \frac{R_v T}{D_v p_{\text{sat}}(T)}, \quad f_{\text{heat}} = \left(\frac{L}{R_v T} - 1 \right) \frac{L}{T \kappa_g} \quad (8.13.7)$$

V rovnici (8.13.6) $F_{\text{FS}}^{\text{mass}}$ a $F_{\text{FS}}^{\text{heat}}$ jsou Fuchs-Sutugin korekční faktory pro přenos hmoty a tepla, v tomto pořadí:

$$F_{\text{FS}}^{\text{mass}} = \frac{1 + \text{Kn}_v}{1 + 1,71 \text{Kn}_v + 1,333 \text{Kn}_v^2}, \quad F_{\text{FS}}^{\text{heat}} = \frac{1 + \text{Kn}_g}{1 + 1,71 \text{Kn}_g + 1,333 \text{Kn}_g^2} \quad (8.13.8)$$

kde Knudsenovo číslo Kn_v (Kn_g) je definováno jako poměr střední volné dráhy páry (plynu) k poloměru kapiček. Výraz $S_a = \exp(4\sigma/d_p R_v \rho_p T)$ v rovnici (8.12.6) představuje Kelvinův jev. V rovnicích (8.13.7), L je latentní teplo kondenzace jednotlivých druhů par, R_v je plynová konstanta, κ_g je tepelná vodivost nosného plynu a $p_{\text{sat}}(T)$ je rovnovážný tlak par nad plochým povrchem.

Výpočet koagulace byl proveden na základě modifikované Smoluchowského rovnice (rovnice teorie difúze) vhodné pro průřezovou reprezentaci distribuce velikosti částic. Podle této formulace může být změna číselné koncentrace i -té sekce aproximována takto:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_{j=1}^i \sum_{k=1}^{i-1} f_{i,j,k} K(d_j, d_k) \frac{v_k}{v_i} N_j N_k - v_i N_i \sum_{j=1}^{N_B} (1 - f_{i,j,i}) K(d_i, d_j) N_j \quad (8.13.9)$$

První výraz na pravé straně rovnice (8.13.9) odpovídá vzhledu částic v i -té velikosti úseku kvůli kolizím menších částic a druhý výraz představuje vyprázdnění částic v i -té velikostní části kvůli kolizím se všemi ostatními částicemi. Koeficienty i, j, k, f vycházejí ze sekční reprezentace velikostní distribuce a představují frakce nových částic tvořených kolizemi průměrů d_j a d_k , které jsou rozděleny do velikostní sekce i . Tyto koeficienty jsou:

$$f_{i,j,k} = \begin{cases} \left(\frac{v_{k+1} - v_i - v_j}{v_{k+1} - v_k} \right) \frac{v_k}{v_i + v_j} & v_k \leq v_i + v_j < v_{k+1}; \quad k < N_B \\ 1 - f_{i,j,k-1} & v_{k-1} < v_i + v_j < v_k; \quad k > 1 \\ 1 & v_i + v_j \geq v_k; \quad k = N_B \\ 0 & \text{all other cases} \end{cases} \quad (8.13.10)$$

kde v je objem částic. Koagulační jádro K se vypočítá jako:

$$K = K_B + K_{LS} \quad (8.13.11)$$

s ohledem na jádra spojená s Brownian koagulací (K_B) a laminárním stříhem koagulace (K_{LS}). Brownianské jádro je určeno standardním Fuchsem interpolační vzorec (Fuchs 1964):

$$K_B(d_j, d_k) = 2\pi(d_j + d_k)(D_{p,j} + D_{p,k}) \left[\frac{d_j + d_k}{d_j + d_k + 2(g_j^2 + g_k^2)} + \frac{8(D_{p,j} + D_{p,k})}{(d_j + d_k)(c_j^{-2} + c_k^{-2})^{1/2}} \right]^{-1} \quad (8.13.12)$$

Laminární smyková jádra souvisí s gradientem rychlosti ve směru běžném k průtoku následujícím:

$$K_{LS}(d_j, d_k) = \frac{1}{6} \frac{\partial u}{\partial y} (d_j + d_k)^3 \quad (8.13.13)$$

V rovnici (8.12.13) je $\bar{c}_i = (8k_B T / \pi m_i)^{1/2}$ je střední rychlost částic a g je tzv. Fuchsova délka (Fuch's length)

$$g_i = \frac{1}{3d_i l_i} [(d_i + l_i)^3 - (d_i^2 + l_i^2)^{3/2}] \quad (8.13.14)$$

kde $l_i = 8D_{p,i} / (\pi \bar{c}_i)$ je hlavní volná dráha aerosolových částic. (Mitrakos, Hinis & Housiadas 2007)

8.14 Luhanaet al. (2007)

V roce 2007 byla publikována vědecká zpráva studie zpracovávané Environment Agency UK, Luhanaet al. (2007), v rámci které došlo k identifikaci parametrů ovlivňující míru oxidace NO_x a SO_2 . Součástí vědecké zprávy je literární rešerše prací popisující hlavní cesty oxidace NO_x a SO_2 na základě, kterých byly identifikovány parametry a procesy ovlivňující míru oxidace v kouřových vlečkách a v pozadřové atmosféře a dále byla popsána chemická struktura kouřových vleček. Cílem této zprávy je přezkoumat a zhodnotit literaturu a popsat podmínky, při kterých se mohou vyskytnout neobvyklé oxidační rychlosti plynů SO_2 a NO_x v oblacích velkých průmyslových zdrojů, jako jsou elektrárny.

Pro přehlednost jsou závěry uvedeny v následující tabulce č. 11

1.	Oxidace SO_2 plynné fáze primárně probíhá reakcí s radikálem OH . Proto za slunečných dnů dochází ke zvýšení oxidace SO_2 v plynné fázi.
2.	Oxidace SO_2 v kapalně fázi je rychlejší než oxidace v plynné fázi. Zvýšené množství H_2O podmiňuje zvýšení rychlosti oxidace SO_2 . Rychlost heterogenní oxidace SO_2 také závisí na koncentraci oxidantů (H_2O_2 , O_3). Reakce s H_2O_2 probíhá nejlépe kolem neutrálního pH a může být rychle zastavena při zvýšení

	kyselosti. Z tohoto důvodu je pro oxidaci SO ₂ současně důležitá přítomnost látek neutralizujících kyselost prostředí, např. NH ₃ .
3.	Podmínky, které vedou ke zvýšené oxidaci SO ₂ v reakcích v kapalně fázi zahrnují přítomnost vysokého obsahu vody v atmosféře a oxidačních činidel, jako je H ₂ O ₂ a O ₃ . To platí zejména pro H ₂ O ₂ a za přítomnosti NH ₃ . Proto je v atmosféře heterogenní oxidace SO ₂ významnější při zvýšené oblačnosti a při nižších teplotách .
4.	Oxidace NO _x radikálem OH ⁻ v plynné fázi je 10x rychlejší než SO ₂ . Proto je ve slunečných dnech oxidace NO _x významně vyšší než oxidace SO ₂
5.	V přítomnosti dalších polutantů (např PAN), které při rozkladu produkují významné množství radikálů, dochází ke zvýšené oxidaci SO ₂ a NO ₂
6.	Kouřové vlečky vykazují změny v závislosti na vzdálenosti od zdroje. Jde především o chemické složení a schopnost oxidace.
7.	Podmínky, při nichž může docházet k vysokému míšení okolního vzduchu a kouřové vlečky a tím ke zvýšení koncentrace oxidantů, mohou vést k neobvyklé oxidaci NO _x a SO ₂ . Mezi takové podmínky patří turbulentní míchání při vysokých rychlostech větru.
8.	Všechny podmínky vedoucí ke zvyšování koncentrace oxidantů podmiňují zvýšení vlastní oxidace NO _x a SO ₂

Tabulka č. 11

Zdroj Luhanaet al. 2007

8.15 Alakian, Marion & Briottet (2008)

Alakian, Marion a Briottet (2008) použili pro dálkové sledování kouřových vleček semianalytický model APOM (aerosol plume optical model) o ve spektrálním rozmezí 0,4,2.5 μm. Tento model je určen pro aerosolové kouřové vlečky vznikající z jediné silné emisní události (vysoké optické hloubky), jako jsou požáry nebo průmyslové nehody. (Alakian, Marion & Briottet 2008)

8.16 Vuillekoski et al. (2010)

Byl studován vznik nových částic v aerosolovém dynamickém modelu. Byly parametrizovány vzorce semi-empirické nukleace na základě koncepcí aktivace nebo kinetické

kolize dvou již existujících klastů při velikosti 1,5 nm. Tyto mechanismy mají lineární nebo kvadratickou závislost na koncentraci kyseliny sírové nebo těkavých organických plynů a nebo obou. Všechny parametrizované vzorce ukazovali dobrou shodu s reálným měřením. Bylo však zjištěno, že pokud jsou přítomny nízké těkavé organické páry s koncentracemi převyšujícími koncentraci kyseliny sírové, mají hlavní roli při utváření časového chování zjevné rychlosti tvorby, což způsobuje chybu v analýze exponentů. Nakonec studie citlivosti ukázala, že analyzované exponenty rostly ještě dále. Použité rovnice pro rychlost formování jsou:

$$J_{1,5} = A \times [H_2SO_4] \quad (8.16.1)$$

$$J_{1,5} = K \times [H_2SO_4]^2 \quad (8.16.2)$$

$$J_{1,5} = A \times [org_0] \quad (8.16.3)$$

$$J_{1,5} = K_{org} \times [org_0]^2 \quad (8.16.4)$$

$$J_{1,5} = K_{het} \times [H_2SO_4] \times [org_0] \quad (8.16.5)$$

$$J_{1,5} = A_{sum} \times ([H_2SO_4] + [org_0]) \quad (8.16.6)$$

$$J_{1,5} = A_{sum} \times ([H_2SO_4] + [org_0])^2 \quad (8.16.7)$$

$$J_{1,5} = K_{SA+het} \times [H_2SO_4] \times ([H_2SO_4] + [org_0]) \quad (8.16.8)$$

$$J_{1,5} = K_{org+het} \times [org_0] \times ([H_2SO_4] + [org_0]) \quad (8.16.9)$$

kde $J_{1,5}$ reprezentuje míru formace nových částic o průměru 1,5 nm v souladu s navrženým průměrem klastrů., A je aktivační koeficient rovnic prvního řádu a K je kinetický koeficient rovnic druhého řádu, $[H_2SO_4]$ a $[org_0]$ jsou koncentrace. Z těchto devíti mechanismů první dvě, rovnice 8.16.1 a 8.16.2 reprezentují aktivaci klastrů kyselinou sírovou a kinetiku kolize (kinetic collision) dvou klastrů obsahujících molekulu kyseliny sírové. (Vuillekoski et al. 2010)

8.17 Luria et al. (2011)

Luria et al. (2011) popisují míru konverze SO_2 na SO_4^{2-} na základě praveného měření kouřové vlečky elektrárny Cumberland, Tennessee.

8.18 Stevens, Pierce, Brock et. al (2011)

Nukleací a růstem sulfátového aerosolu se dále věnovali Stevens, Pierce, Brock et. al 2011. Zkoumali osud sulfátových aerosolů v kouřových vlečkách uhelných elektráren, oxidaci

SO₂ a kondenzaci H₂SO₄ na nově vznikající a již existující částice. A vytvořili model zahrnující následující modely - Two Moment Aerosol Sectional (TOMAS), System for Atmospheric Modelling (SAM) a Large-Eddy Simulation/Cloud-Resolving Model (LES/CRM). Tento model byl porovnán s výsledky letových měření ve dvou rozdílných elektrárnách. Mimo jiné byla zjištěna výrazná modifikace jak meteorologickými, tak i aerosolovými podmínkami na pozadí. Tvorba nových částic a rychlost růstu jsou také silnou funkcí množství slunečního záření a NO_x, protože oba faktory ovlivňují koncentrace OH⁻. Výsledky této studie zdůrazňují nutné zlepšení schémat vytváření částic jak v regionálních tak v globálních aerosolových modelech. (Stevens, Pierce, Brock et. al 2011)

8.19 Guo et al. (2013)

Tvorbu, nukleaci a dopady sekundárních aerosolů SO₄⁻², NO₃⁻ a NH₄⁺ vznikající plyných prekurzorů SO₂, NO_x a NH₃ popsal Guo et al. (2013) při čtyřletém pozorování PM_{2,5} a TSP suspendovaných částic (total suspended particulates) v severní Číně. Tyto děje pozorovali jak v terénu tak byla provedena simulace WRF/Chem model spojený s inventářem antropogenních emisí. Tyto děje byly pozorovány v mlhavém počasí. (Guo et al. 2013)

8.20 Kim, Kim & Song (2017)

Vývoji reaktivního modelu kouřových vleček (RPM) pro posouzení fotochemie v kouřových vlečkách elektráren a jejich aplikací se zabývali Kim, Kim a Song (2017). Tento model byl vyvinut pro komplexní hodnocení fotochemie kouřových vleček tepelných elektráren s 255 fotochemickými reakcemi. V tomto modelu lze simulovat turbulentní disperzi kouřové vlečky a změny složení kouřové vlečky díky fotochemickým reakcím. Data získaná simulacemi byla porovnána s daty získanými v rámci projektu TexAQS II 2000. Na základě porovnání výsledků bylo zjištěno že RPM model s relativní přesností modeluje koncentrace primárních i sekundárních sloučenin přítomných v kouřových vlečkách – NO₂, SO₂, O₃ a H₂SO₄. Provedená statistická analýza ukazuje dobrou korelaci (korelační koeficient R = 0,61 – 0,95). Fotochemické reakce jsou složeny ze čtyř typů reakcí; fotochemické reakce prvního řádu, bimolekulární a tříčlenné tepelné reakce a heterogenní reakce. Modifikované koeficienty reakční rychlosti jsou shrnuty na obrázku č. 6.

Reactions	Rate constant k (cm ³ molecule ⁻¹ sec ⁻¹)	
	Original values ²⁵	Modified values ²⁶
NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	$2.2 \times 10^{-12} e^{-1430/T}$	$3.0 \times 10^{-12} e^{-1500/T}$
NO + NO ₃ → 2NO ₂	$8.0 \times 10^{-12} e^{250/T}$	$1.5 \times 10^{-11} e^{170/T}$
NO ₂ + NO ₃ → NO + NO ₂ + O ₂	$2.5 \times 10^{-14} e^{-1230/T}$	$4.5 \times 10^{-14} e^{-1260/T}$
HNO ₃ + OH → NO ₃ + H ₂ O	$9.4 \times 10^{-15} e^{778/T}$	$2.4 \times 10^{-14} e^{460/T}$
O ₃ + OH → HO ₂ + O ₂	$1.6 \times 10^{-12} e^{-1000/T}$	$1.7 \times 10^{-12} e^{-940/T}$
NO + HO ₂ → NO ₂ + OH	$3.7 \times 10^{-12} e^{240/T}$	$3.3 \times 10^{-12} e^{270/T}$
O ₃ + HO ₂ → OH + 2O ₂	$1.4 \times 10^{-14} e^{-600/T}$	$1.0 \times 10^{-14} e^{-490/T}$
H ₂ O ₂ + OH → HO ₂ + H ₂ O	$3.1 \times 10^{-12} e^{-187/T}$	1.8×10^{-12}
NO ₂ + H ₂ O → HONO + OH	4.0×10^{-24}	1.7×10^{-13}
HNO ₄ + OH → NO ₂ + H ₂ O + O ₂	4.0×10^{-12}	$1.3 \times 10^{-12} e^{380/T}$
HCHO + OH → HO ₂ + CO + H ₂ O	1.0×10^{-11}	$5.5 \times 10^{-12} e^{125/T}$
NO ₃ + HCHO → HNO ₃ + HO ₂ + CO	3.2×10^{-16}	5.1×10^{-16}
MCO ₃ + NO → MO ₂ + NO ₂ + CO ₂	$4.2 \times 10^{-12} e^{180/T}$	$8.1 \times 10^{-12} e^{270/T}$
CH ₄ + OH → MO ₂ + H ₂ O	$2.4 \times 10^{-12} e^{-1710/T}$	$2.5 \times 10^{-12} e^{-1775/T}$
C ₂ H ₆ + OH → ETO ₂ + H ₂ O	$1.7 \times 10^{-11} e^{-1232/T}$	$7.7 \times 10^{-12} e^{-1020/T}$
C ₃ H ₈ + OH → R ₃ O ₂	$1.2 \times 10^{-11} e^{-679/T}$	$8.7 \times 10^{-12} e^{-615/T}$

Obrázek č.6 Modifikované koeficienty reakční rychlosti

Zdroj: Kim et. al 2017

Heterogenní dělení kondenzovatelných sloučenin, jako je H₂SO₄, N₂O₅, NO₃ a HNO₃ je důležitým mikrofyzikálním a chemickým procesem. Vzhledem k této heterogenitě kondenzace na atmosférické částice byl zaveden vzorec (8.20.1):

$$k_{mt,i} = \left(\frac{\hat{d}_p}{2D_i} + \frac{4}{\gamma_i \bar{v}_i} \right) \quad (8.20.1)$$

kde $k_{mt,i}$, je koeficient přenosu hmotnosti sloučeniny i [s⁻¹]

\hat{d}_p (=V/A) účinný aerodynamický průměr částic [cm] a je vypočten poměrem hustotou objemu aerosolu V [cm³cm⁻³] na aerosolovou povrchovou hustotu A [cm²cm⁻³].

D_i označuje koeficient difuzivity sloučeniny i (cm²s⁻¹)

γ_i pravděpodobnost reakce

\bar{v}_i střední kvadratická rychlost sloučeniny i (cm s⁻¹).

Na pravé straně rovnice se 2. výraz se vztahuje k dělení kondenzovatelných druhů na jemné částice (pro $d_p \leq 2\mu\text{m}$) a 1. výraz vztahuje na dělení sloučenin na hrubé částice ($d_p > 2\mu\text{m}$).

Okamžitý propad NO_x je charakterizován rovnicí (8.20.2) a následně je stanovena doba setrvání NO_x rovnicí (8.20.3)

$$L_{\text{NO}_x}^i = k_1[\text{OH}][\text{NO}_2] + k_{\text{mt,NO}_3}[\text{NO}_3] + 2k_{\text{mt,N}_2\text{O}_5}[\text{N}_2\text{O}_5] \quad (8.20.2)$$

$$\tau_{\text{NO}_x}^i = \frac{[\text{NO}] + [\text{NO}_2]}{L_{\text{NO}_x}^i} \quad (8.20.3)$$

kde k_1 - koeficient tepelné reakce [s^{-1}]

$k_{\text{mt,NO}_3}$ a $k_{\text{mt,N}_2\text{O}_5}$ koeficienty přenosu hmoty [s^{-1}]

$\tau_{\text{NO}_x}^i$ okamžitá doba setrvání NO_x [s]

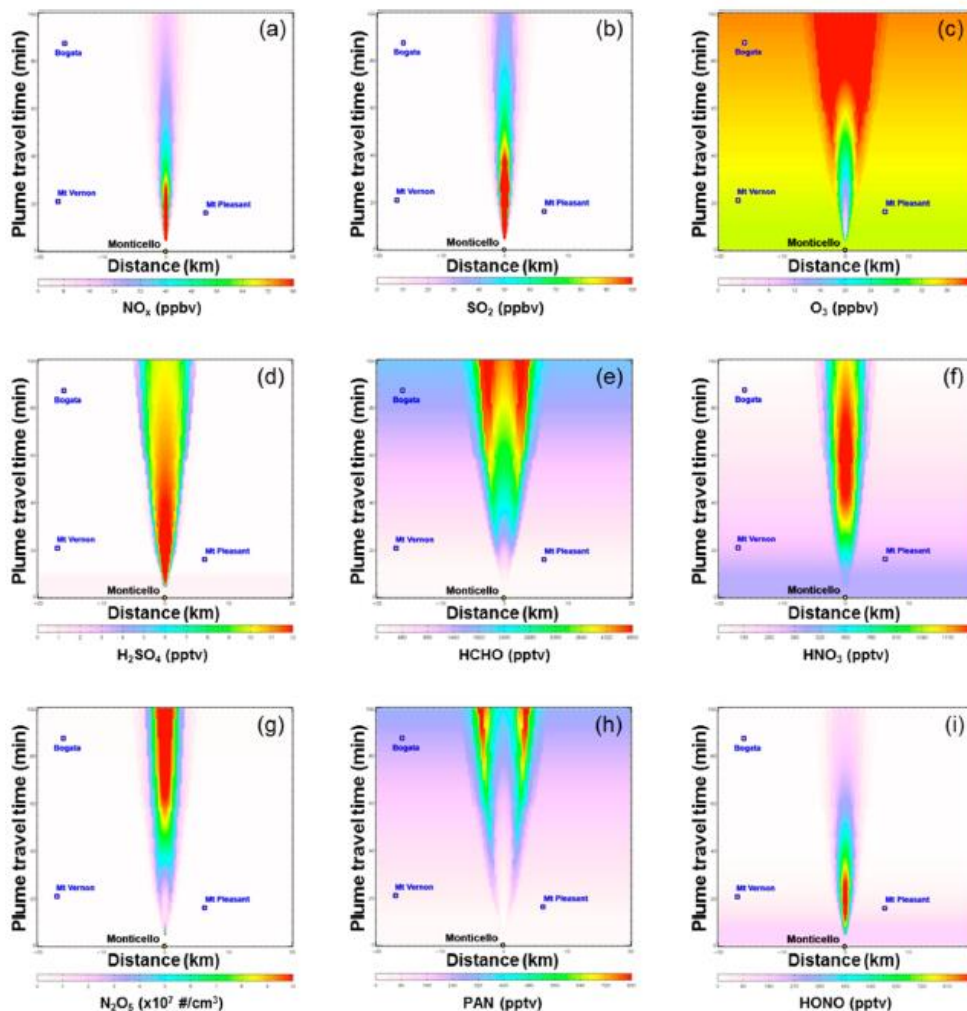


Figure 5. An example of comprehensive environmental impact assessment for Monticello plume using reactive plume model developed in this study. Surface concentrations of the following species are reported: (a) NO_x ; (b) SO_2 ; (c) O_3 ; (d) H_2SO_4 ; (e) HCHO ; (f) HNO_3 ; (g) N_2O_5 ; (h) PAN ; and (i) HONO . The calculations were made using "real emission rates" of pollutants from Monticello power-plant.

Obrázek č.7 ukázkové grafy

Zdroj: Kim et. al 2017

Na obrázku č. 7 lze vidět prostorové rozdělení a koncentrace vybraných primárních a sekundárních znečišťujících látek po směru větru od elektrárny Monticello. (Kim et. al 2017)

8.21 Merikanto J., Napari I., Vehkamäki H., Anttila T., Kulmala M. (2007)

Merikanto et. al (2007) se věnovali tvorbě parametrizace rovnic trojice $H_2SO_4-NH_3-H_2O$ míry nukleace, rozhodující velikosti klusterů a jejich složení. Tato parametrizace je zvláště vhodná pro modelování atmosféry ve velkém měřítku. (Merikanto et. al 2007)

8.22 Tabazadeh A., Toon O.B., Clegg S.L., Hamill P. (1997)

Tabazadeh et. al (1997) použili výsledky termodynamického modelu H_2SO_4 v kapalném stavu pro odvození parametrizace pro změny aerosolu obsahujícího H_2SO_4 v závislosti na teplotě a relativní vlhkosti.

Formulace je validní pro relativní vlhkost vyšší než 1% a teplotu 185 K – 260 K. Pro modelování složení aerosolů použili rovnice (8.22.1) a (8.22.2)

$$m_s(a_w, T) = y_1(a_w) + \frac{(T - 190)[y_2(a_w) - y_1(a_w)]}{70} \quad (8.22.1)$$

$$wt_s = \frac{9800m_s}{98m_s - 1000} \quad (8.22.2)$$

kde je m_s – molární koncentrace H_2SO_4

a_w – aktivita vody

funkce y je dána tabulkou č. 10 (Tabazadeh et. al 1997)

$y = Aa_w^B + Ca_w + D$				
	A	B	C	D
$0.01 < a_w < 0.05$				
y_1	1.2372089320e+1	-1.6125516114e-1	-3.0490657554e+1	-2.1133114241e+0
y_2	1.3455394705e+1	-1.9213122550e-1	-3.4285174607e+1	-1.7620073078e+0
$0.05 < a_w < 0.85$				
y_1	1.1820654354e+1	-2.0786404244e-1	-4.8073063730e+0	-5.1727540348e+0
y_2	1.2891938068e+1	2.3233847708e-1	-6.4261237757e+0	-4.9005471319e+0
$a_w > 0.85$				
y_1	-1.8006541028e+2	-3.8601102592e-1	-9.3317846778e+1	2.7388132245e+2
y_2	-1.7695814097e+2	3.6257048154e-1	-9.0469744201e+1	2.6745509988e+2

Read 1.2372089320e+1 as 1.2372089320 x 10¹. The minimum water activity of 0.01 (corresponding to 30 mol kg⁻¹ H₂SO₄ at ~ 260 K) is set by the limit of validity of the Clegg and Brimblecombe sulfuric acid model.

Tabulka č. 11

Zdroj: Tabazadeh et. al 1997

8.23 Laaksonen et al. 2000

Laaksonen, Pirjola, Kulmala, Wohlfrom, Arnold a Raes (2000) se zabývali potenciálem mraků v horních vrstvách troposféry k vytváření kondenzačních jader (CCN) z oxidu siřičitého. Jde o třístupňový proces zahrnující konverzi SO_2 na plynnou kyselinu sírovou (GSA), homogenní nukleaci/kondenzaci s vodní párou a vývoj aerosolových částic díky vzájemné koagulaci a kondenzaci. Výsledky modelu byly porovnány s faktickým měřením koncentrací SO_2 a H_2SO_4 . Model reprodukuje poměrně dobře měřený poměr GSA- SO_2 . Dále model předpokládá, že účinná tvorba CCN z SO_2 může ve skutečnosti nastat za určitých podmínek. Tyto podmínky jsou zkoumány s využitím faktoru F_{CCN} , definovaného jako poměr prekursoru a jeho propadem na plynnou kyselinu sírovou. Konkrétně je možné vypočítat prahovou hodnotu F_{CCN} pro efektivní tvorbu CCN. (Laaksonen et al. 2000)

8.24 Gibson et al. 2013

Gibson, Kundu a Satish (2013) použili pro modelování a hodnocení disperze $\text{PM}_{2,5}$, NO_x a SO_4 model AERMOD. Data byla porovnána s daty z vládního monitorovacího systému National Air Pollution Surveillance (NAPS) a bylo provedeno na ročních, měsíčních a hodinových výsledcích za použití řady statistických metod, které zahrnoval R_2 , frakční tendence, normalizovanou průměrnou čtvercovou chybu. (Gibson et al. 2013)

8.25 Nieminen et al. 2011

Nieminen, Paasonen, Manninen, Kellegrí, Kerminen a Kulmala (2011) prezentovali novou jednoduchou parametrizaci pro iontově indukovanou nukleaci, rychlost tvorby atmosférických částic. Vytvořená parametrizace je semi-empirická.

9 Nově navržená parametrizace chemických přeměn SO₂ a NO₂ v saturovaném prostředí kouřových vleček chladících věží pro model SYMOS'97

Modely znečišťování ovzduší hrají ve vědecké činnosti důležitou roli z důvodu jejich schopnosti posoudit relativní význam příslušných chemických a rozptylových procesů na celkový stav životního prostředí. Modely znečištění ovzduší jsou jediný způsob, který kvantifikuje deterministický vztah mezi emisemi a imisemi, případně koncentracemi polutantů a vlastní depozicí, včetně důsledků minulých i budoucích emisních scénářů a stanovení účinnosti strategií snižování emisí. To dělá modely znečištění ovzduší nepostradatelné v oblasti regulace, výzkumu a forenzního řízení ochrany životního prostředí (Daly, Zannetti 2007).

Kondenzace SO₂ a NO₂ probíhá jak v plynné fázi, tak v aerosolové fázi. Možné reakce probíhající při oxidaci jsou uvedeny v kapitolách č. 6.1, 6.2 a 8.

Zákon růstu odpovídající reakcím aerosolové fáze je dán vztahem

$$\psi = \frac{\pi d_p^3}{6} v' k_a K [SO_2] \quad (9.1)$$

kde k_a je konstanta prvního řádu oxidace [min^{-1}]

K je rovnovážná konstanta pro SO₂ a NO₂. Kdy se K vypočte podle rovnice (9.2)

$$K = \prod_{i=1}^k n_i^{v_i} \left(\frac{p}{p^0 \sum_{i=1}^k n_i} \right)^{\Delta v} \quad (9.2)$$

kde v_i je stechiometrický koeficient i -té složky, Δv představuje $\sum_{i=1}^k v_i$ a látková množství jednotlivých komponent v rovnováze n_i vyjadřujeme zpravidla pomocí počátečního složení n_{i0} a rozsahu reakce ξ , přičemž platí $n_i = n_{i0} + v_i \cdot \xi$.

Současně probíhající kondenzace vodní páry pro udržení termodynamické rovnováhy při vytváření nového sulfátu se bere v úvahu přes výraz v' .

Průřezová rovnice pro růst aerosolu reakcí aerosolové fáze je

$$\frac{dQ_l}{dt} = {}^a\psi_l Q_l + {}^b\psi_{l-1} Q_{l-1} - {}^b\psi_l Q_l \quad (9.3)$$

$$l = 1, \dots, m$$

Jsou odvozovány stejným způsobem jako rovnice pro difuzně ovlivněnou kondenzaci. Koeficienty ${}^a\psi_l$ a ${}^b\psi_l$ jsou uvedeny vypočteny ${}^a\psi_l = v' K k_a [SO_2/NO_2]$ a ${}^b\psi_l = \frac{v' K k_a [SO_2/NO_2] (v_l + v')}{3 \ln(10) v_l (x_l - x_{l-1})}$. Protože $v' \ll v_l$, a tento zákon o růstu je úměrný objemu částic, průřezové koeficienty reakční fáze jsou téměř konstantní pro všechny $l = 1, \dots, m$. Tyto

koeficienty závisí na relativní vlhkosti přes v' . Konverze oxidu siřičitého z plynné fáze do aerosolové fáze se vypočte podle hmotnostní bilance.

V teorii rovnováhy monomeru je míra konverze nových aerosolových částic stanovena z dynamiky koagulace monomerů, klusterů a aerosolů. Tento princip interpretuje přeměny plynu na částice (gas-to-particle conversion) a predikuje míru této přeměny. Teorie předpokládá, že aktivační energie potřebná k nukleaci je zanedbatelná a zde se předpokládá téměř ustálený stav ultralehkých aerosolů.

Předpovídaná míra přeměny plynu na částice je spojena s bezrozměrným parametrem Ld , který závisí na celkové ploše povrchu stávajících aerosolů a rychlosti tvorby aerosolových částic.

$$Ld = \frac{1}{16\sqrt{3}\pi} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/6} \frac{k_b T^{1/2} A^2}{v'^{7/6} \rho^{1/2} R} \quad (9.4)$$

- kde k_b - Boltzmannova konstanta
 T - teplota
 v' - objem monomeru
 ρ - hustota aerosolu
 A - specifický (měrný) povrch aerosolu
 R - rychlost tvorby aerosolu

Tento vztah bere v úvahu význam a současně závisí na relativní vlhkosti vzduchu.

Vzhledem k tomu, že je známá míra přeměny plynu na částice udávána parametrem Ld , je možné na jeho základě stanovit rychlost tvorby nových částic J_1 . Frakce γ monomerů podílejících se na tvorbě nové částice jsou vypočteny z výsledků teorie rovnovážného stavu monomerních rovnic. Funkce týkající se bezrozměrný parametr Ld byl přizpůsobena pro ustálený stav. Parametr Ld je počítán pro každý krok a pro každé místo, tj. plume cell a pozadí, z hodnot celkového aerosolového povrchu a rychlosti produkce částic podle rovnice (9.4). Pak se hodnota γ vypočítá z hodnoty Ld . Rychlost tvorby nových částic \bar{J}_1 je dána rovnicí (9.5).

$$\bar{J}_1 = \gamma R v' \quad (9.5)$$

kde R je rychlost produkce monomerů a v' je objem monomeru.

Rychlost konverze plynů na částic je vypočtena z průřezových rovnic pro kondenzaci s omezenou difuzí a tvorbu nových částic.

Kinetická rovnice pro plynný H_2SO_4 je následující:

$$\frac{d[SA]}{dt} = R - \sum_{i=1}^m \frac{2\pi D d_p}{(1 + KnLn)} [SA] \frac{Q_1}{\pi d_p^3/6} - \gamma R \quad (9.6)$$

první výraz na pravé straně vyjadřuje míru produkce H₂SO₄ v plynné fázi a druhý výraz vyjadřuje míru kondenzace H₂SO₄ na již existující aerosoly a poslední výraz vyjadřuje rychlost odstraňování H₂SO₄ v důsledku nové tvorby částic. Stálá aproximace vede k následujícím vztahům vyjádření koncentrace H₂SO₄ v plynné fázi.

$$[SA] = \frac{(1 - \gamma)R}{\sum_{i=1}^m 12DQ_1[(1 + knLn)d_p^2]} \quad (9.7)$$

10 Závěr

Tato diplomová práce byla zaměřena na studium chování a přeměny SO_2 a NO_2 v saturovaném prostředí při vypouštění spalin z chladících věží elektráren. Prvním cílem bylo vytvořit literární rešerši dostupných a již ověřených modelů přeměny SO_2 a NO_2 v saturovaném prostředí a jejich parametrizací. K tomu byly využity portály <https://www.researchgate.net/> a <https://www.academia.edu/>. Všechny zpracované modely jsou vytvářeny do delší časové horizonty hodin až dní. Vzhledem k tomu, že se jedná o poměrně neprobádané téma v České republice byly dostupné materiály pouze v anglickém jazyce. Proto jsem se velmi často uchýlovala k pomoci Anglicko/českého Technického slovníku. Většina dostupných již pracovaných parametrizací je zaměřena na přeměnu SO_2 a NO_2 v kouřových vlečkách tepelných elektráren, nebo ve výfukových plynech automobilové dopravy a jsou zpracovány především pro přeměny prekurzorů v řádů hodin a dní ve větším měřítku desítek kilometrů.

Druhým cílem byl návrh rozšíření referenční metody používané v České republice SYMOS'97 a navázat ji na část metodiky pro výpočet rozptylu exhalací z chladících věží tepelných elektráren a položit základní kámen pro rozšíření tohoto výpočtu ještě o model přeměny prekurzorů na sekundární aerosolové částice s časovým průběhem v řádu desítek minut a jednotek hodin.

Sekundární vznik suspendovaných částí v atmosféře není zapracován do většiny v běžné praxi používaných modelovacích programů a výpočtů používaných při hodnocení zdrojů. Díky této skutečnosti je možno předpokládat rozdíl ve modelových hodnotách a hodnotách z reálného měření. Vzhledem k tomu, že reálná měření jsou časově i finančně náročná je racionálním postupem pracovat na počítačovém modelu ve kterém by bylo možno upravovat model v závislosti na lokálních meteorologických podmínkách, parametřích zdroje, reliéfu okolního terénu a dalších vstupních datech. A jeho nejistota oproti reálným hodnotám bude co nejmenší.

Úprava metodiky je navržena tak, aby navazovala na stávající část metodiky SYMOS'97 pro rozptyl exhalací z chladících věží tepelných elektráren.

Navržení metodiky výpočtu je pouze prvním krokem, který je třeba doplnit o reálná měření z různých zdrojů a za rozdílných meteorologických podmínek a je třeba ověřit výsledky metodiky se statisticky významným počtem reálných měření provedených přímo v kouřových vlečkách chladících věží.

11 Seznam použité literatury

- Ackermann R.O., Aggarwal S., Dixon J.R., Fitzgerald A.D., Hanrahan D.C., Hughes G.A., Kunte A., Lovei M., Lvovsky K., Somani A.H. Pollution prevention and abatement handbook 1998: toward cleaner production. 1. vyd. Washington, D.C. THE WORLD BANK GROUP. 1999. 457s. ISBN 0-8213-3638-X.
- Bednář, Jan a Zikmunda, Otakar. Fyzika mezní vrstvy atmosféry: Vysokošk. příručka pro stud. matematicko-fyz. a přírodověd. fakult. 1. vyd. Praha: Academia, 1985. 245 s.
- Belle Hudischewskij A., Seigneur C. Mathematical modeling of the chemistry and physics of aerosols in plumes. Environmental Science Technol, 1989, 23(4), 413-421 . ISSN 0013936X
- Braniš, Martin a kol. Atmosféra a klima: aktuální otázky ochrany ovzduší. Vyd. 1. V Praze: Karolinum, 2009. 351 s. ISBN 978-80-246-1598-1.
- Brock Ch.A., Washenfelder R.A., Trainer M., Ryerson T.B., Wilson J.Ch., Reeves M., Huey L.G., Holloway J.S., Parrish D.D., Hübler G. Fehsenfeld C. Particle growth in the plumes of coal-fired power plants. Journal of Geophysical Research, Vol. 107, No. D12. DOI: 10.1029/2001JD001062.
- Bubník, J. et al. SYMOS '97: systém modelování stacionárních zdrojů : metodická příručka pro výpočet znečištění ovzduší z bodových, plošných a liniových zdrojů. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 1998. ISBN isbn80-85813-55-6.
- Calvert J.G. SO₂. NO and NO₂ oxidation mechanisms: Atmospheric considerations. Acid precipitation series – Volume 3, 1983
- Cariolle D., Caro D., Paoli R., Hauglustaine D.A., Cuénot B., Cozic A., Paugam R. Parameterization of plume chemistry into large-scale atmospheric models: Application to aircraft NOx emissions. Journal of Geophysical Research Atmospheres 114(D19). 2009. DOI: 10.1029/2009JD011873
- Daly, A. and P. Zannetti. 2007. Air Pollution Modeling – An Overview. Chapter 2 of AMBIENT AIR POLLUTION. 2007.
- Dittenhoefer A. C., De Pena Rosa G., 1980: Sulfate aerosol production and growth in coal-operated power plant plumes. Journal of Geophysical Research: Oceans, Volume 85, Issue C8, pages 4499-4506, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/JC085iC08p04499/abstract>.
- Baláková L. et al., Grafická ročenka Českého hydrometeorologického ústavu, Zdroj: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/17groc/gr17cz/Obsah_CZ.html, 2017
- Brewer, R.L., Gordon, R.J., Shepard, L.S. Chemistry of mist and fog from the Los Angeles urban area. Atmos. Environ. 17, 1983, 11, 2267 – 2270 DOI: 10.1016/0004-6981(83)90224-X.
- Eatough D.J., Caka F.M., Farber R.J., The Conversion of SO₂ to Sulfate in the Atmosphere, Israel Journal of Chemistry, 1994, 34, 3-4, DOI: 10.1002/ijch.199400034.
- Ervend, Barbara. Modeling the Processing of Aerosol and Trace Gases in Clouds and Fogs. Chemical Reviews. 2015, 115(10), 4157-4198.
- Evropská agentura pro životní prostředí. 2017. <http://www.eea.europa.eu/cs>
- Fanaki F. H. and Lesins G. Photographic Measurement of Smoke Plume Heights from Industrial Stacks. Journal of the SMPTE, vol. 84, no. 2, 77-81, Feb. 1975. DOI: 10.5594/J13407.
- Friedlander S.K. Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics, Second Edition, Chapter 10: Gas-to-Particle Conversion. 2000. Oxford University Press. ISBN 0-19-512999-7.

- Gibson M.D., Kundu S., Satish M. Dispersion model evaluation of PM_{2.5}, NO_x and SO₂ from point and major line sources in Nova Scotia, Canada using AERMOD Gaussian plume air dispersion model. *Atmospheric Pollution Research* 4. 157-167. 2013, DOI: 10.5094/APR.2013.016.
- Guo X., Jia X., Fu D., Guo X. Secondary aerosols formation and nucleation in foggy weather events. *AIP Conference Proceedings* 1527, 421 (2013). DOI: 10.1063/1.4803293
- Chahine A., Matharan P., Wendum D., Musson-Genon L., Bresson R., Carissimo. Modelling atmospheric effects on performance and plume dispersal from natural draft wet cooling towers. *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*. 136 (2015) 151-164. DOI: 10.1016/j.jweia.2014.11.007.
- Integrovaný registr znečišťování, 2017. <https://www.irz.cz/>.
- Janssen L.H.J.M., Nieuwstadt F.T.M., Donze M. Time scales of physical and chemical processes in chemically reactive plumes. *Atmospheric Environment* vol. 24A, No. 11, 2861-2874, 1990, DOI: 10.1016/0960-1686(90)90174-L.
- Kavouras, I.G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E. G. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395 (6703), 683-686 (1998). DOI: 10.1038/27179
- Kim Y.H., Kim H.S., Song C.H. Development of a Reactive Plume Model for the Consideration of Power-Plant Plume Photochemistry and Its Applications. *Environmental Science and Technology*. 2017, 51, 1477-1487, DOI: 10.1021/acs.est.6b03919
- Kuhn, M., Builtjes P.J.H., Poppe D., et al. Intercomparison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. *Atmospheric Environment*. 1998, 32(4), 693-709. DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00329-4. ISSN 13522310.
- Laaksonen A., Pirjola L., Kulmala M., Wohlfrom K.-H., Arnold F., Raes F. Upper tropospheric SO₂ conversion into sulfuric acid aerosols and cloud condensation nuclei. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 105, No. D1, 1459-1469, 2000.
- Lazaridis M., Isukapalli S.S., Georgopoulos P.G. Modelling of aerosol processes in plumes. *Tellus* (2001), 53B, 83-93, ISSN 0280-6509.
- Lazaridis, M. and D. Melas: New sulfate particle formation during summer pollution episodes using a 3-D aerosol model. *Journal of Aerosol Science*. 29(8), 913-927 (1998), DOI: 10.1016/S0021-8502(97)10038-6
- Lee J. Evaluation of impacts of cooling tower design properties on the near-field environment. *Nuclear Engineering and Design* 326 (2018). 65-78. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2017.09.026.
- Lonsdale, C. R., Stevens R. G., Brook C. A., Makar P. A., Knipping E. M., Pierce J. R.: The effect of coal-fired power-plant SO₂ and NO_x control technologies on aerosol nucleation in the source plumes. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 12, 11519-11531 DOI: 10.5194/acp-12-11519-2012.
- Luria M., Imhoff R.E., Valente R.J., Parkhurst W.J., Tanner R-L (2001) Rates of Conversion of Sulfur Dioxide to Sulfate in a Scrubbed Power Plant Plume, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51:10 (2011), 1408-1413, DOI: 10.1080/10473289.2001.10464368
- Merikanto J., Napari I., Vechkamäki H., Anttila T., Kulmala M. Correction to "New parameterization of sulfuric acid-ammonia-water ternary nucleation rates at tropospheric conditions". *Journal of Geophysical research*, 2007, DOI: 10.1029/2006JD007977

- Metodická příručka k modelu SYMOS'97 – aktualizace 2013.
[http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zpracovani_rozptylovych_studii_metodika/\\$FILE/000-Metodicka_priruckaSYMOS97unor2014-20140320.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zpracovani_rozptylovych_studii_metodika/$FILE/000-Metodicka_priruckaSYMOS97unor2014-20140320.pdf).
- Metodický pokyn odboru ochrany ovzduší pro vypracování rozptylových studií podle § 32 odst. 1 písm. e) zákona č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší
[http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zpracovani_rozptylovych_studii_metodika/\\$FILE/000-Metodicky_pokynRS-20130805.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/zpracovani_rozptylovych_studii_metodika/$FILE/000-Metodicky_pokynRS-20130805.pdf)
- Middleton, P., Kiang, C.S., Mohnen, V.A. Theoretical estimates of the relative importance of various urban sulfate aerosol production mechanism. *Atmos. Environ.* (1980) 14, 463 – 472. DOI 10.1016/0004-6981(80)90211-5.
- Mitrakos D., Hinis E., Housiadas C. Sectional Modeling of Aerosol Dynamics in MultiDimensional Flows. *Aerosol Science and Technology* 41(12). 2007.1076-1088. DOI: 10.1080/02786820701697804
- Möller, D. Kinetic model of atmospheric SO₂ oxidation based on published data, *Atmos. Environ.* 14, (1980), 1067 – 1076, DOI 10.1016/0004-6981(80)90037-2.
- Najser, J. Anglicko/český Česko/anglický technický slovník. Nakladatelství Mgr. Tomáš Zahradníček - TZ-one. 2013, ISBN 978-80-87873-10-6.
- Nieminen T., Paasinen P., Manninen H.E., Sellegri K., Karminen V.-M., Kulmala M. Parameterization of ion-induced nucleation rates based on ambient observations. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 3393-3402. 2011. DOI: 10.5194/acpd-10-21697-2010
- Noor V. Gillani, Wilson William E., Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes-II. Observations of liquid-phase conversions, *Atmospheric Environment* (1967), 1983, 17, 9, 1739. DOI: 10.1016/0004-6981(83)90181-6.
- Nunnermacker, L. J., Kleinman L. I., Imre D., et al. NO_y lifetimes and O₃ production efficiencies in urban and power plant plumes: Analysis of field data. *Journal of Geophysical Research. Atmospheres.* 2000, 9165-9176. DOI: 10.1029/1999JD900753. ISSN 2169897X.
- Penkett, S.A. Oxidation of SO₂ and Other Atmospheric Gases by Ozone in Aqueous Solution. *Nature Phys. Sci.* 240, 1986. 105 – 106. DOI 10.1038/physci240105a0.
- Pirjola L., Fiedler V., Arnold F., H. Schlager H. Model calculations of free tropospheric aerosol and cloud condensation nuclei formation in an SO₂ rich pollution plume. *European Aerosol Conference 2009.*
- Provozník, Kamil, ed., Cikrt, Miroslav, ed. a Komárek, Lumír, ed. *Manuál prevence v lékařské praxi. II. Faktory zevního prostředí, vliv na zdraví, prevence. VII. Základy hodnocení zdravotních rizik. Vyd. 1. Praha: Státní zdravotní ústav Praha v nakl. Fortuna, 2000. ISBN 80-7168-942-4.*
- Querol X., Alastuey A., Puigcerc J.A., Mantilla E., Ruiz C.R., Lopez-Soler A., Plana F., Juan R. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical characterization. *Atmospheric Environment.* 1998, 32(4), 719-731. DOI: 10.1016/S1352-2310(97)00340-3. ISSN 13522310.
- Qureshi B.A., Zubair S.M.. A complete model of wet cooling towers with fouling in fills. *Applied Thermal Engineering* 26 (2006). 1982-1989. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2006.01.010. ISSN 13594311.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34 (25), 4215-4240 (2000). DOI: 10.1016/S1352-2310(00)00239-9.

- Rickel, C., Lamb, B., Guenther, A., Allwine, E., 1990. An infrared method for plume rise visualization and measurement, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, Volume 24, Issue 11, 2835-2838. DOI: 10.1016/0960-1686(90)90170-R. ISSN 0960-1686.
- Ruiz J., Cutillas C.G., Kaiser A.S., Ballesta M., Zamora B., Lucas M. Experimental study of drift deposition from mechanical draft cooling towers in urban environments. *Energy and Buildings* 125 (2016) 181-195, DOI: 10.1016/j.enbuild.2016.04.076.
- Ruzer L.S., Harley N.H.. *Aerosols handbook: measurement, dosimetry, and health effects*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2013, 648s. ISBN 978-1-4398-5510-2.
- Schrödner R., Tilgner A., Wolke R., Herrman H. Modeling the multiphase processing of an urban and a rural air mass with COSMO-MUSCAT. *Urban Climate* (2014). DOI: 10.1016/j.uclim.2014.02.001.
- Seigneur, C. A model of sulfate aerosol dynamics in atmospheric plumes. *Atmospheric Environment* (00046981). 1982, 16(9), 2207-2207. DOI: 10.1016/0004-6981(82)90291-8
- Seigneur C., Saxena P., Belle Hudischewskij A. Formation and evolution of sulfate and nitrate aerosols in plumes. *The Science of the Total Environment*, 23 (1982), 283-292. DOI: 10.1016/0048-9697(82)90145-0.
- Seinfeld J.H. a Pandis S.N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006., 1326 s. ISBN-13: 978-0471720188.
- Státní politika životního prostředí 2012 – 2020, Ve znění aktualizace roku 2016, [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/statni_politika_zivotniho_prostredi/\\$FILE/SOPSPZ-Aktualizace_SPZP_2012-2020-20161123.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/statni_politika_zivotniho_prostredi/$FILE/SOPSPZ-Aktualizace_SPZP_2012-2020-20161123.pdf).
- Stevens R.G., Pierce J.R., Brock C.A., Reed M.K., Crawford J.H., Holloway J.S., Ryerson T.B., Huey L.G., Nowak J.B. Nucleation and growth of sulfate aerosol in coal-fired power plant plumes: sensitivity to background aerosol and meteorology. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 11, 24765-24812, DOI: 10.5194/acpd-11-24765-2011
- Srivastava, R. K., Miller C. A., Erickson C., Jambhekar R. Emissions of Sulfur Trioxide from Coal-Fired Power Plants. *Journal of the Air*. 2004, 54(6), 750-762. ISSN 10962247.
- Sullivan R.C., Prather K.A. Recent Advances in our Understanding of Atmospheric Chemistry and Climate Made Possible by On-Line Aerosol Analysis Instrumentation. *Anal. Chem.* 77 (12), 3861-3886. DOI 10.1021/ac050716i.
- Tabazadeh A., Toon O.B., Clegg S.L., Hamill P. A new parameterization of H₂SO₄/H₂O aerosol composition: Atmospheric implications. *Geophysical Research Letters*, Vol 24, No. 15. 1931-1934, 1997. DOI: 10.1029/97GL01879.
- Tyagi, S.K., Pandey A.K., Pant P.C., Tyagi V.V. Formation, potential and abatement of plume from wet cooling towers: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 3409– 3429, DOI:10.1016/j.rser.2012.01.059.
- U.S. Environmental Protection Agency, 2017, <https://www.epa.gov/>
- Ulevičius V., Mordas G., Plauškaitė. Evolution of aerosol particle size distribution in the coastal environment: effect of relative humidity, SO₂ and NO₂. *Environmental and Chemical Physics* Vol. 24, No 1, 13-17, 2002.
- Vehkamäki, H., M. Kulmala, I. Napari, K. E. J. Lehtinen, C. Timmreck, M. Noppel, and A. Laaksonen, An improved parameterization for sulfuric acid–water nucleation rates for tropospheric and stratospheric conditions, *J. Geophys. Res.*, 107(D22), 4622, doi:10.1029/2002JD002184, 2002.

- Vehkamäki, H., Kulmala M., Lehtinen K. E. J. a Noppel M. Modelling Binary Homogeneous Nucleation of Water–Sulfuric Acid Vapours: Parameterisation for High Temperature Emissions. *Environmental Science & Technology*. 2003, 37(15), 3392-3398. DOI: 10.1021/es0263442.

- Vuollekoski, Henri, Nieminen Tuomo, Paasonen Pauli, et al. Atmospheric nucleation and initial steps of particle growth: Numerical comparison of different theories and hypotheses. *Atmospheric Research*. 2010, 98(2-4), 229-236. DOI: 10.1016/j.atmosres.2010.04.007.

- Věstník 3/98 Ministerstva životního prostředí,
[https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/2C360E6E3AA32D4FC12570CA001FF8C0/\\$file/vestnik3b.html](https://www.mzp.cz/web/edice.nsf/2C360E6E3AA32D4FC12570CA001FF8C0/$file/vestnik3b.html)

- Williams, J., de Reus, M., Krejci, R., Fischer, H., Ström, J.: Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2, 43-74 (2002). DOI: 10.5194/acp-2-133-2002.

- Wilson, W. E., Kohli S., Gillani N. V. Gas-to-particle conversion of sulfur in power plant plumes--I. Parametrization of the conversion rate for dry, moderately polluted ambient conditions. *Atmospheric Environment* (00046981). 1981, 15(10/11), 2293-2293. ISSN 00046981.

- World Health Organization (WHO), 2017. <http://www.who.int/en/>

- Zákon č. 201/2012 Sb., ze dne 2. května 2012, o ochraně ovzduší ve znění zákona č. 64/2014 Sb., zákona č. 87/2014 Sb. zákona č. 382/2015 Sb., zákona č. 369/2016 Sb., zákona č. 369/2016 Sb. (část).