



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

STUDIUM VYUŽITELNOSTI POPÍLKŮ Z PROCESU DENITRIFIKACE SPALIN

STUDY OF UTILISATION OF FLY ASHES FROM THE FLUE GAS DENITRIFICATION
PROCESSES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

Radka Sklenářová

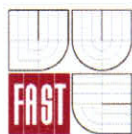
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

SUPERVISOR

BRNO 2016



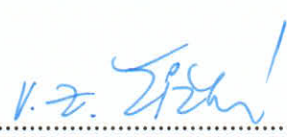
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

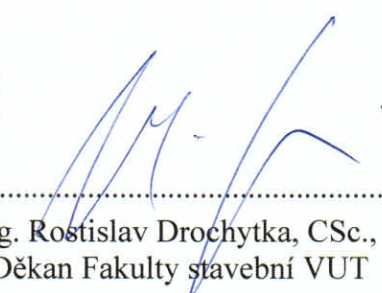
ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Radka Sklenářová
Název	Studium využitelnosti popílků z procesu denitrifikace spalin
Vedoucí bakalářské práce	prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2015
Datum odevzdání bakalářské práce	27. 5. 2016

V Brně dne 30. 11. 2015


.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu




.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

- [1] CAROL, C., KIM, M., SCHROEDER, K.: Release of Ammonia from SCR/SNCR Fly Ashes. World of Coal Ash (WOCA), Kentucky, 2005.
- [2] BITTNER, J., GASIOROWSKI, S., HRACH, F.: Removing Ammonia from Fly Ash. Center for Applied Energy Research. Massachusetts 2001.
- [3] Sborník recenzovaných přednášek II. mezinárodní konference Popílků ve stavebnictví. ASVEP, VUT. Brno, 2015. ISBN 978-80-214-5192-6.
- [4] ŠAŠEK, P., SCHMIDT, P., MANN, J.: Zpevněný zásypový materiál na bázi popílku. Výzkumný ústav pro hnědé uhlí, Most.
- [5] Normy a předpisy zabývající se využitím popílků ve stavebnictví.
- [6] Další vědecké a odborné publikace zabývající se zkoumáním fyzikálně-mechanických vlastností popílků po denitrifikaci.

Zásady pro vypracování (zadání, cíle práce, požadované výstupy)

Na základě teoretických poznatků získaných z odborné domácí a zahraniční literatury budou navrženy nové efektivní možnosti využití popílků zasažených procesem denitrifikace spalín ve stavebnictví. Hlavním cílem práce je výběr nejvhodnější varianty využití popílku po denitrifikaci, která by představovala minimální rizika a maximální přínos pro praxi.

1. Souhrnně zpracujte doposud získané poznatky z oblasti denitrifikace spalín. Vypracujte rešerši primárních a sekundárních opatření pro docílení požadovaných emisních limitů oxidů dusíku (NO_x) ve spalínách, které produkují tepelné elektrárny. Především se zaměřte na současně využívané sekundární opatření, což jsou denitrifikační technologie.
2. Zpracujte souhrn provedených prací a výsledků týkajících se vlivu denitrifikační technologie na vlastnosti popílků, objasnění chemických reakcí, které vznikají při uvolňování amoniaku a za jakých podmínek se amoniak uvolňuje z popílku a především souhrn již realizovaných možností využití popílku po denitrifikaci.
3. Na základě provedené rešerše určete optimální možnosti využití popílků po denitrifikaci v oblasti stavebnictví, které by představovaly minimální rizika a maximální přínos pro praxi.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).



.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá možnostmi využití popílků, pocházejících z vysokoteplotního spalování, kontaminovaných procesem denitrifikace spalin. Hlavním cílem této práce je pak navrhnout, co nejefektivnější způsob aplikace, aby byly splněny požadavky jednak ekologické tak i požadavky na hospodárnost celého procesu, což je bezpochyby jedním z hlavních témat současné doby.

KLÍČOVÁ SLOVA

denitrifikační proces, selektivní nekatalytická redukce, využití popílku po denitrifikaci, močovina, amoniak, epoxidová pryskyřice.

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with possibilities of utilization of the fly ashes arising from a high-temperature combustion contaminated by a denitrification process. The main aim of this work is to propose the most effective application of these fly ashes to achieve as the ecological as economical requirements, as it is the most considered theme of the last days.

KEYWORDS

denitrification process, selective non - catalytic reduction, utilization of fly ash after denitrification, urea, ammonium, epoxy resin.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

SKLENÁŘOVÁ, Radka. *Studium využitelnosti popílků z procesu denitrifikace spalin*. Brno, 2016. 74 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI PRÁCE VŠKP

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně 24.5.2016

.....
podpis autora

Radka Sklenářová

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Rostislavu Drochytkovi, CSc., MBA za jeho přínos při vypracovávání této práce. Dále bych chtěla velmi poděkovat Ing. Jakubu Hodulovi za jeho obrovskou vstřícnost a odbornou pomoc během mnoha hodin strávených konzultacemi. Nakonec bych také ráda poděkovala Ing. Vítu Černému, Ph.D. za jeho pomoc při organizaci vypracovávání celé práce. Bakalářská práce byla vypracována s využitím infrastruktury centra AdMas.

Obsah

Úvod.....	13
Cíl práce	14
A. Teoretická část.....	15
1 Spalovací procesy	15
1.1 Vysokoteplotní spalování	16
1.2 Fluidní spalování	16
2 Popílek	17
Vysokoteplotní popílký (KP)	18
Fluidní popílký (FP)	19
2.1 Chemické složení.....	20
2.2 Fyzikální vlastnosti	21
2.3 Mineralogické složení	21
3 Legislativa	22
4 Denitrifikace spalin.....	26
4.1 Oxidy dusíku (NO _x)	27
4.2 Primární opatření	28
4.2.1 Vícestupňové spalování	28
4.2.2 Recirkulace spalin	28

4.2.3	Kyslíkové spalování.....	29
4.2.4	Regenerační spalování s vysoce přehřátým vzduchem.....	29
4.2.5	Spalování s nízkým přebytkem vzduchu	29
4.2.6	Snížení teploty spalovacího vzduchu	29
4.3	Sekundární opatření – Technologie denitrifikace.....	29
4.3.1	SCR – Selektivní katalytická redukce (SCR).....	30
4.3.2	SNCR – Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)	31
4.4	Srovnání technologií SCR a SNCR	34
B.	Praktická část.....	35
	Metodika práce	35
	Etapa I: Vliv technologie denitrifikace na vlastnosti popílku.....	35
	Etapa II: Možnosti využití popílků po denitrifikaci a jejich optimalizace	36
	Etapa III: Rizika a přínosy optimální aplikace popílku ovlivněného procesem denitrifikace	37
5	ETAPA I: Vliv technologie denitrifikace na vlastnosti popílku	38
5.1	Vlastnosti popílků po denitrifikaci	38
5.2	Uvolňování amoniaku (NH ₃) z popílku	39
	ZÁVĚR ETAPY I	40
6	ETAPA II: Možnosti využití kontaminovaného popílků	40
	VYUŽITÍ VE STAVEBNICTVÍ.....	41
6.1	Příměs do maltovinových směsí	41

6.2	Příměs do betonu.....	41
6.3	Výroba pórobetonu	42
6.4	Výrobky stavební keramiky	42
6.4.1	Popílky v cihlářské výrobě	43
6.4.2	Popílky ve výrobě keramických obkladových prvků (KOP).	43
6.4.3	Žáruvzdorná keramika.....	44
6.5	Výroba uměle vyráběného pórovité kameniva	44
6.5.1	Popílkový agloporit	44
6.6	Zpevněný zásypový materiál	45
6.7	Popílkový stabilizát	46
6.7.1	Popílkový stabilizát pro provádění těles pozemních komunikací	47
6.7.2	Popílkový stabilizát v konstrukci pražcového podloží.....	48
6.8	Tavený čedič.....	49
6.8.1	Plnivo do výrobků z taveného čediče	49
6.8.2	Plnivo do spárovací a lepicí hmoty na silikátové bázi	49
6.8.3	Plnivo do spárovací a lepicí hmoty na epoxidové bázi	51
6.9	Využití jako plnivo v polymerech	51
6.9.1	Plnivo do směsí na bázi epoxidových pryskyřic (EP)	51
6.9.2	Plnivo do směsí na bázi polyesterových pryskyřic (PES).....	52
6.9.3	Plnivo do hmot na bázi polyuretanových pryskyřic (PU)	53
6.10	Geopolymery.....	54

6.11	Plnivo do asfaltových směsí.....	54
6.11.1	Asfaltové směsi pro pozemní komunikace	54
6.11.2	Výroba asfaltových pásů.....	55
	ALTERNATIVNÍ VYUŽITÍ V JINÝCH OBLASTECH	56
6.12	Zemědělství – výroba hnojiv	56
6.13	Elektrárny – Recyklace amoniaku	56
6.14	Chemický průmysl – získávání chemických sloučenin	56
	ZÁVĚR ETAPY II	56
7	ETAPA III: Rizika a přínosy navržené optimální aplikace popílku po DeNOx	58
	ZÁVĚR ETAPY III	59
C.	Experimentální ověření neoptimálnější možnosti využití popílku po denitrifikaci	60
	IDENTIFIKACE VSTUPNÍCH SUROVIN	60
A.	PLNIVO	60
B.	POJIVO	62
	RECEPTURY	62
	PŘÍPRAVA VZORKU	62
	VÝSLEDKY A DISKUZE	63
A.	V ČERSTVÉM STAVU	63
B.	VE ZPOLYMERIZOVANÉM STAVU	64

ZÁVĚR EXPERIMENTÁLNÍHO OVĚŘENÍ	65
8 Závěr	66
9 Seznamy	68
9.1 Seznam použitých zdrojů	68
9.2 Seznam použitých zkratk	72
9.3 Seznam tabulek	73
9.4 Seznam obrázků	74
9.5 Seznam použitých grafů	74

Úvod

S odhalením škodlivosti oxidů dusíku (NO_x) ve spalínách se zvýšil zájem o výzkum v oblasti mechanismu jejich tvorby a dále byl vyvíjeny i technologie na odstranění těchto škodlivin ze spalín. Zásadní změna pak nastává legislativním opatřením, vyhláškou č. 415/2012 Sb. v platném znění, která zpracovává příslušné předpisy Evropské unie týkající se snížení emisních limitů podle které od 1. 1. 2016 a dále pak opatření platné od 1. 1. 2020 týkající se zdrojů s výjimkou. Pod pojmem oxidy dusíku, obecně označované NO_x nejčastěji rozumíme oxid dusnatý - NO a oxid dusičitý - NO_2 . [1]

V první řadě lze dosáhnout emisních limitů pro NO_x primárními opatřeními, tedy optimalizací spalovacích procesů, což však z pravidla znamená značné zvýšení investičních nákladů, které jsou často nepřijatelné, a tedy dochází k instalaci sekundárních opatření, která vedou k nutnosti řešit další komplikace a to především negativní ovlivnění vlastností popílků a dalších odpadních produktů vznikajících během procesu spalování. Instalace denitrifikačních technologií je především za účelem snížení negativního dopadu na životní prostředí, která se však řídí zejména ekonomickým hlediskem celého procesu. Bohužel z důvodu minimalizace investic do sekundárních opatření jsou v ČR často instalovány technologie s metodou selektivní nekatalytické redukce (SNCR), při kterých dochází ke vstřikování roztoku močoviny nebo čpavkové vody (NH_3) do prostoru spalovací komory a dochází tak k redukci NO_x až na dusík a vodu. Avšak tato technologie má zásadní vliv na výslednou kvalitu produkováných popílků, které navíc v alkalickém prostředí bouřlivě reagují za masivního uvolnění čpavku (NH_3), a proto je už není možno využít jako aktivní příměs do betonu jako tomu bývalo u popílků nekontaminovaných vlivem SNCR technologie. I z toho důvodu je potřeba najít nové optimální oblasti využití těchto popílků a to nejlépe v oblasti stavebnictví, kde se popílek využívá v největším množství. Avšak efektivní využití tohoto popílku musí představovat minimální rizika pro životní prostředí a maximální přínos do praxe. [1]

Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je nalézt možné způsoby využití kontaminovaného popílku pocházejícího z vysokoteplotního spalování v tepelných elektrárnách se zavedeným procesem denitrifikace, které budou splňovat jak požadavky na ochranu životního prostředí tak i ekonomické požadavky, které jsou často ve výrobě hlavním faktorem. Výstupem této práce je návrh, co nejefektivnějšího využití popílků kontaminovaných procesem denitrifikace spalin v oblasti stavebnictví.

A. Teoretická část

Teoretická část bakalářské práce (BP) se zabývá rešerší provedených prací z oblasti denitrifikace spalin. Zaměřuje se především na vysvětlení klíčových pojmů jako jsou spalovací procesy a popílký vznikající během těchto procesů, denitrifikace spalin a legislativa zahrnující celou tuto oblast.

1 Spalovací procesy

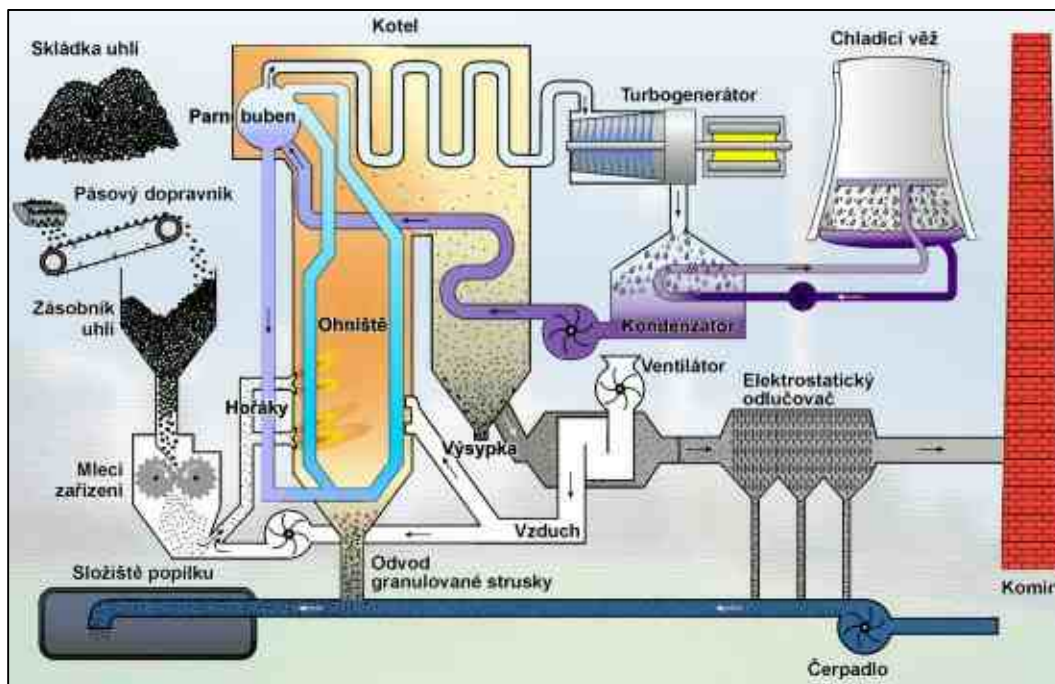
Během spalovacích procesů dochází ke slučování prvků obsažených v palivu s kyslíkem vlivem chemických reakcí a uvolňuje se teplo, což využíváme k výrobě elektrické energie. Jako palivo se nejčastěji využívá uhlí, které je zdrojem přibližně 41 % celkové produkce energie. Rozlišujeme pojmy dokonalé a nedokonalé spalování, což vyjadřuje obsah nespálených zbytků paliva v produktech spalování, přičemž tento obsah je nežádoucí. Produkty spalování následně tvoří popel a do ovzduší se uvolňují tzv. kouřové plyny, které tvoří směs dusíku, zbytky kyslíku a produkty spalování hořlavin – CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , H_2 a vodní pára. Průmyslově se energie z uhlí získává buďto klasickým vysokoteplotním spalováním anebo fluidním spalováním.[2][3]

Tab.č.1: Přeměna uhlí během spalovacího procesu [3]

Surové uhlí	Hořlavina	tuhá, prchavá	→	Zbytky po spalování	Plynné z hořlavin	Složky kouř. plynů	CO ₂ , CO, SO ₂ , NO _x , H ₂ , vzdušný O ₂ a N ₂ , vodní pára
		uhlík, vodík, síra, dusík	→				
	Popeloviny	křemičitany Ca a Al	→		Tuhé z popelovin	struska + popílek	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, FeO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O, atd.
		uhličitany Mg a Fe	→				
		SiO ₂ , pyrit apod.	→				
	Celková voda	Volná	→		Plynné z vody	Vodní pára	
		Hygroskopická	→				

1.1 Vysokoteplotní spalování

V elektrárnách s vysokoteplotním spalováním probíhá spalování fosilních paliv při teplotách 1150°C - 1750°C. Hrubá frakce uhlí způsobuje vyšší množství emisních podílů v kouřových plynech, u kterých jsou následně normově vyžadovány procesy odsiřování a poměrně nově i denitrifikace z důvodu ochrany životního prostředí (ŽP). Vedlejším produktem odsiřování je např. energosádrovec, který našel hojné využití ve stavebnictví jako uměle vyráběná náhrada přírodního sádrovce. Proces denitrifikace spalin však nyní způsobuje kontaminování dřívě užívaného vysokoteplotního popílku amoniakem (NH_3), což vylučuje jeho další využívání jako příměs do cementu nebo betonu. Přezkoumáním možného dalšího využití popílku z procesu denitrifikace (DeNOx) se BP zabývá v dalších etapách.[4]

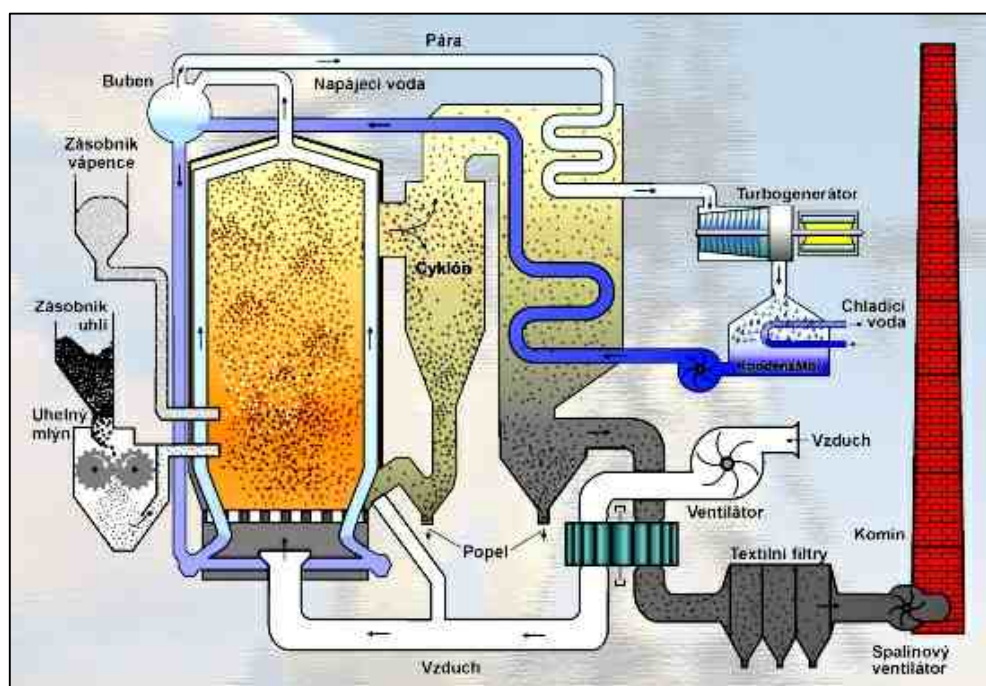


Obr.č. 1: Schéma tepelné elektrárny s klasickým způsobem spalování [3]

1.2 Fluidní spalování

Fluidní spalování, též spalování ve vzhosu, je moderním a velmi účinným spalováním a probíhá ve výrazně nižším teplotním rozmezí než klasické spalování, přibližně 700 – 900 °C. Uhlí se rozele na velmi jemný prášek, jehož částice jsou ve vhodně zvoleném spalovacím prostoru obaleny vzduchem a celek se tak chová

jako vroucí kapalina. Proces hoření probíhá velmi rychle a lze jej poměrně snadno regulovat. Hlavními přednostmi topenišť s fluidním spalováním jsou vysoká flexibilita spalování paliv, tepelná účinnost, efektivita spalování, vysoký přestup tepla, omezené zanášení teplosměnných ploch, spalování paliv s vysokým obsahem popela a také nízké hodnoty emisí škodlivin, kterých je dosaženo vysokou účinností spalování, recirkulací spalin, jejich mísením a spalováním s optimálním přebytkem vzduchu. Především z těchto důvodů není nutno zavádět další úpravu produkovaných spalin jako například denitrifikační technologie.[4]



Obr.č. 2: Schéma tepelné elektrárny s fluidním spalováním [2]

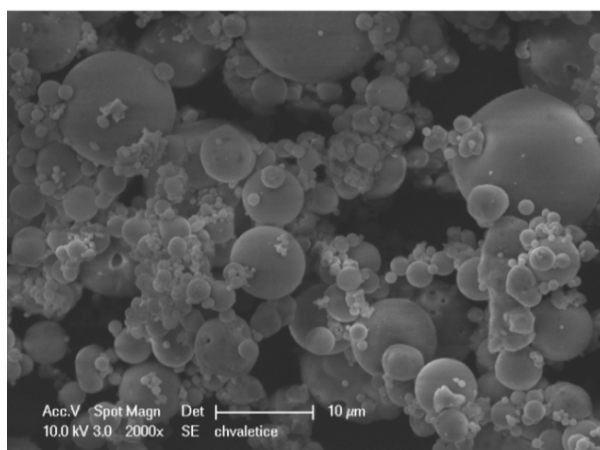
2 Popílek

Popílkys jsou tzv. vedlejšími energetickými produkty (VEP) vznikající v tepelných elektrárnách při spalování tuhých paliv, získané zachycováním v elektrostatických nebo mechanických odlučovačích. Z hlediska životního prostředí (ŽP) je téma VEP stále více populární, jelikož jejich využití má environmentální a taky ekonomický přínos. Jedná se tedy o tuhé zbytky z procesu spalování, jejichž výsledné vlastnosti významně ovlivňuje charakter spalovaného paliva, ať už z hlediska fyzikálního,

chemického, mineralogického nebo morfologického. Dle typu spalování rozlišujeme fluidní (FP) a klasické vysokoteplotní popílký (KP).[5][6]

Vysokoteplotní popílký (KP)

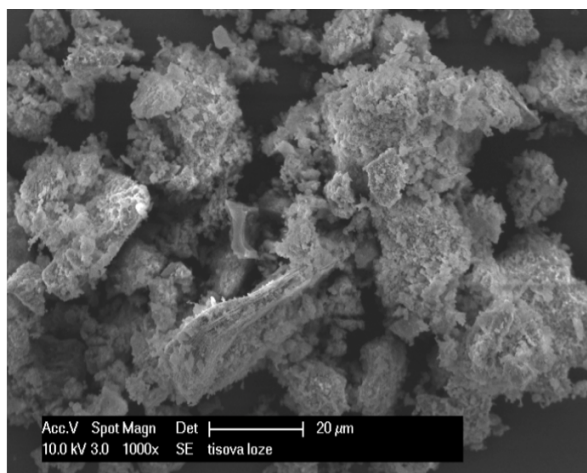
Popílký z vysokoteplotního spalování vznikají při spalování tuhých paliv v tepelných elektrárnách při teplotách přibližně 1300°C, přičemž takto vysoké teploty způsobují kulovitý a uzavřený povrch částic, neboť oxidy železa způsobí, že dojde k natavení hmoty, kterou nadýmají oxidy uhlíku, avšak dostatečně slinutý povrch zabrání úniku těchto plynů ven ze struktury. Ukázka mikrostruktury vysokoteplotního popílký z elektrárny Chvaletice (KPCHVAL) je zobrazena na Obrázku č.3. Mimo plných slinutých kuliček se mohou v KP také vyskytovat duté kuličky, kdy mluvíme o tzn. cenosférách, a vyplněné kuličky, které nazýváme plerosféry. Obsahují 60 až 85 hm.% sklovité fáze a dále β - křemen a mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Jejich hlavní složky tedy tvoří oxid křemičitý – SiO_2 , oxid hlinitý – Al_2O_3 a oxid železitý Fe_2O_3 . Vykazují pucolánovou aktivitu, což se hojně využívá při hydrataci hydraulických pojiv, jelikož po smísení s hydroxidem vápenatým reagují a vytváří obdobné hydratační produkty jako při reakci samotného cementu s vodou. Popílký ze spalování černého uhlí obsahují oproti těm z hnědého uhlí méně CaO a síranů a naopak více SiO_2 , a tedy jsou vhodnější jako náhrada cementu do betonu díky vyšší reaktivnosti. Avšak v České republice (ČR) se černé uhlí spaluje ve velmi malém množství.[4][5]



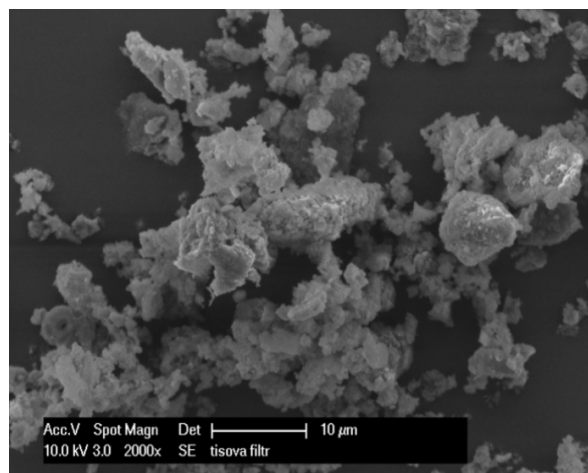
Obr.č. 3: Mikrosnímek vysokoteplotního popílký (KPCHVAL), zvětšení 2000x [4]

Fluidní popílky (FP)

Popílky vznikající při fluidním spalování vznikají, oproti vysokoteplotním popílkům, při podstatně nižších teplotách – přibližně 850 °C ve vzhledu. Jsou tvořeny převážně částicemi kulovitého tvaru, ať už plnými nebo dutými, většinou amorfni povahy, jejich struktura je však o poznání pórovitější oproti popílku pocházejícím z vysokoteplotní spalování z důvodu nižší teploty spalování, při které nedochází ke slnutí povrchu. Ukázka fluidního ložového i filtrového popela je vidět na obrázcích č. 4 a č. 5. Jemné podíly jsou při procesu spalování unášeny spaliny do komínové části, kde jsou zachycovány na elektrických odlučovačích.[4][6][7]



Obr. č. 4: Mikrosnímek fluidního ložového popela (FLP–TIS), zv. 1000x [4]



Obr.č. 5: Mikrosnímek fluidního filtrového popela (FFP–TIS), zv. 2000x [4]

Mineralogické složení FP tvoří převážně β -křemen, anhydrit (CaSO_4), kalcit (CaCO_3), sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hematit (Fe_2O_3) a volné CaO . U popílků s menším obsahem CaO je hlavní složkou β -křemen, zatímco popílky s vyšším obsahem CaO obsahují podíl nezreagovaného CaO ve formě tzv. měkce páleného vápna. Na rozdíl od vysokoteplotních popílků (KP) vykazují FP latentně hydraulické vlastnosti, což znamená, že již při pouhém smíchání s vodou pozvolna tuhnou bez jakýchkoliv dalších přísad. Latentně hydraulické vlastnosti těchto popílků způsobuje především přítomnost anhydritu (CaSO_4) (až 20 hm. %) a volného CaO , které je při nízké teplotě spalování měkce pálené, a tudíž velmi reaktivní. Díky velmi efektivnímu způsobu spalování ve vzhledu není potřeba při fluidním spalování

zavádět technologii denitrifikace za účelem snižování oxidů dusíku (NO_x) ve spalínách.[4][6][7]

2.1 Chemické složení

Chemické složení popílků závisí především na typu spalovaného paliva, v České Republice (ČR) především uhlí, a dále pak na reakci probíhající během procesu spalování. Obsah chemických látek v uhlí zůstává vyjma spalitelných látek i ve výsledných popílcích. Chemické složení popílků v závislosti na typu paliva a technologii spalování uvádí Tabulka č. 2, Tabulka č. 3 a Tabulka č. 4.[8]

Tab.č. 2: Průměrné chemického složení popílku z tepelných elektráren v ČR [9]

Obsah jednotlivých oxidů [%]									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Nedopal
45-55	15-30	5-20	1,5	1-5	1-3	1	0,5	0,5-2	1-10

Tab.č. 3: Průměrné chemické složení popílků v závislosti na typu paliva [8]

Druh uhlí	Obsah jednotlivých oxidů [%]								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Černé	50-57	25-30	3,5-8,0	0-1	2-4	1,5-3,0	2,5-5,0	0,2-2,0	0,5-1,2
Hnědé	43-60	19-34	3,0-6,0	1-7	4-6	0-2	0-2	0,5-1,0	0-5

Tab č. 4: Průměrné chemické složení popílků v závislosti na typu spalování [8]

Typ Spalování	Obsah jednotlivých oxidů [%]										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	volné CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ
Klasické	52,22	28,01	3,09	-	1,38	2,37	9,66	0,6	0,51	1,59	5,9
Fluidní	42,34	19,44	18,21	2,58	2,49	1,55	5,79	5,26	0,37	1,41	10,7

2.2 Fyzikální vlastnosti

Granulometrie popílků je závislá především od jemnosti spalovaného uhlí a dále pak na rychlosti tvorby cenosfér a obsahu nespalitelných zbytků. Charakteristická velikost částic se obecně pohybuje v rozmezí 0,1 – 100 μm , přičemž cenosféry a nespalitelné zbytky bývají o velikostech 10 – 300 μm . Je to rozhodující vlastnost pro většinu fyzikálních a chemických vlastností popílků.[8][9]

Měrný povrch popílků opět souvisí s jemností mletí uhlí. Jeho hodnoty jsou však velmi podobné hodnotám měrného povrchu cementu, jelikož ten lze částečně popínkem v betonu nahradit. Velikost měrného povrchu roste s vyšším množstvím nespalitelných složek v popínku a pohybuje se obvykle v rozmezí 200 – 300 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. [5][8][9]

2.3 Mineralogické složení

Mineralogické složení popílků závisí především na obsahu a druhu přirozených minerálů v uhlí a také na stupni jejich přeměny v průběhu spalování. Obsah krystalické fáze je dán velikostí prachových zrn spalovaného uhlí a bývá v rozmezí 10 – 15 %. Mezi hlavní skupiny minerálů patří aluminosilikáty a silikáty, minerály železa jako FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 až po elementární Fe , karbonátové sloučeniny jako např. kalcit CaCO_3 a siderit FeCO_3 , akcesorické minerály – křemen a cristobalit SiO_2 , skelná fáze a dále zbytky nespáleného uhlí. Černouhelný popílek je tvořen především minerály křemene, mullitu, hematitu, rutilu, anatasu, cristobalitu a uhlíku. Hnědouhelný popílek naopak obsahuje vyšší množství nedopalu.[8][10]

Tab.č. 5: Mineralogicky aktivní a neaktivní složky popínku [8]

Aktivní složky	Hydraulické	amorfní - amorfní bázické strusky s vysokým obsahem Al_2O_3 , část sklovité fáze, aktivní SiO_2
		krystalické - metakaolinit, hlinitany
	Nehydraulické - CaO , MgO , CaSO_4	
	Budiče - sulfidy, alkalické soli	
Neaktivní složky	Nespálené uhlí	
	Struska s vysokým podílem SiO_2	
	Krystalické složky - mullit, křemen	

3 Legislativa

Současná legislativa ČR vychází s předpisů Evropské Unie (EU), která v některých případech zavádí pouze požadavky a ponechává možnost volby řešení členskými státy (SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU (EP) A RADY (R)) anebo přímo nařizuje požadavky spolu s právním postupem (NAŘÍZENÍ EP A R), které jsou závazné pro všechny členské státy.

Tab.č. 6: Souhrn právních předpisů týkajících se procesu denitrifikace

Číslo právního předpisu	Název	Aktuální znění
Zákon č. 201/2012 Sb.	Zákon o ochraně ovzduší	Z. č. 201/2012 Sb.
Evropská Směrnice (ES) 2010/75/EU	Směrnice Evropského Parlamentu a Rady o průmyslových emisích	
Vyhláška č. 415/2012 Sb.	Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší	V. č. 415/2012 Sb.
Zákon č. 185/2001 Sb.	Zákon o odpadech	Z. č. 184/2014
(ES) č. 98/2008	Směrnice evropského parlamentu a rady o odpadech	
(ES) č. 1907/2006	Nařízení Evropského Parlamentu a Rady o registraci, hodnocení povolení omezování chemických látek	(ES) č. 1354/2007, (ES) č. 1272/2008

Tab.č. 7: Souhrn norem týkajících se využití popílku jako příměs do betonu a cementu

ČSN 72 2071	Popílek pro stavební účely – Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení	ČSN 72 2071
ČSN 72 2072 Část 1.-11.	Popílek pro stavební účely - konkrétní využití	ČSN 72 2072 Část 1.-11.
ČSN EN 197 - 1 ed. 2	Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití	ČSN EN 197 - 1 ed. 2
ČSN EN 450 - 1	Popílek do betonu - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody	ČSN EN 450 - 1
V. č. 252/2004 Sb.	Vyhláška kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody	V. č. 252/2004 Sb.
N.V. č. 361/2007 Sb.	Nařízení vlády kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci	N.V. č. 361/2007 Sb.

ZÁKON č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší zpracovává příslušné předpisy EU a upravuje přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší, způsob posuzování přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší a jejich vyhodnocení, nástroje ke snižování znečišťování ovzduší, práva a povinnosti osob a působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší. Opírá se o základy určené **SMĚRNICÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2010/75/EU o průmyslových emisích**.^{[11][12]}

VYHLÁŠKA č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší uvádí specifické emisní limity a stavové a vztažné podmínky pro spalovací stacionární zdroje o celkovém jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším, pro něž byla podána kompletní žádost o první povolení provozu, nebo obdobné povolení podle dřívějších právních předpisů, před 7. lednem 2013 a byly uvedeny do provozu nejpozději 7. ledna 2014 s platností od 1.1.2016.^{[1][13]}

Tab.č. 8: Specifické emisní limity NO_x pro spalovací stacionární zdroje [1]

Druh paliva	Specifické emisní limity NO _x (mg/m ³)		
	50 - 100 MW	> 100 - 300 MW	> 300 MW
Pevné palivo obecně	300	200	200
Biomasa	300	250	200
Rašelina	300	250	200
Kapalné palivo obecně	450	200	150
Zkapalněný plyn	200	200	200
Plynné palivo obecně	200	200	200
Zemní plyn	100	100	100
Koksárenský plyn	200	200	200
Vysokopeční plyn	200	200	200
Plyn ze zplynování rafinérských zbytků	200	200	200

ZÁKON č. 185/2001 Sb. o odpadech v aktuálním znění (Z. č. 184/2014 Sb.) stanovuje podmínky nakládání s odpady, přičemž je postaven na právních předpisech Evropské Unie, a sice v tomto případě na **SMĚRNICI EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 98/2008 o odpadech**. Řeší snížení veškerého množství odpadů na nejnižší možnou hodnotu s primárním cílem ochrany ŽP.^{[14][15][16]}

Popílký vyžívané jako suroviny pro výrobu stavebních hmot, musí být testovány a registrovány jako chemické látky dle **NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení povolání omezování chemických látek** v platném znění **NAŘÍZENÍ RADY (ES) č. 1354/2007**. Tímto předpisem také vstoupilo v platnost tzv. **Nařízení REACH** (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals), podle kterého je pro všechny výrobce nebo dodavatele produktů ze spalovacích procesů s využitím uhlí povinnost registrace u European Chemical Agency (ECHA) bez níž nemohou vstoupit na trh. Tato organizace provádí kontrolu celého výrobního procesu, tak aby bylo v souladu se zákony EU.[17][18][19]

V ČR existuje celá řada norem pojednávající o popílku pro stavební účely. V první řadě je to norma **ČSN 72 2071 Popílek pro stavební účely – Společná ustanovení, požadavky a metody zkoušení**, která stanovuje všeobecné požadavky a pravidla a dále **ČSN 72 2072 – Část 1.-11**, které se věnují použití popílku v jednotlivých odvětvích stavebnictví. Popílek jako příměs do cementu podrobně rozebírá norma **ČSN EN 197 – 1**. Vybrané požadavky uvádí Tabulka č. 9. V případě použití popílku jako fileru do betonu je nutno splňovat normové požadavky **ČSN EN 12620** a požadavky na popílek do betonu udává norma **ČSN EN 450 – 1**. Vybrané požadavky uvádí Tabulka č. 10.[20] [21]

Tab.č. 9: Normované požadavky na popílek do cementu dle ČSN EN 197 – 1 [20]

Parametr		Limitní hodnota
Křemičitý popílek (V)	Aktivní CaO	≤ 10 hm. %
	Volné CaO	$\leq 1,0$ hm. %
		1,0 - 2,5 hm. % a zároveň objemová stálost je ≤ 10 mm
	Aktivní oxid křemičitý	≥ 25 hm. %
Vápenatý popílek (W)	Aktivní oxid vápenatý	≥ 10 hm. %
		pokud 10 - 15 hm. % zároveň musí obsahovat ≥ 25 hm. % aktivního SiO_2
		$\geq$ hm. % zároveň musí vykazovat pevnost v tlaku po 28 dnech ≥ 10 MPa
	Objemová stálost	≤ 10 mm

Tab.č. 10: Normované požadavky na popílek do betonu dle ČSN EN 450 – 1 [21]

Parametr			Limitní hodnota
Chemické vlastnosti	Ztráta žíháním	A	≤ 5,0 hm. %
		B	≤ 7,0 hm. %
		C	≤ 9,0 hm. %
	Chloridy		≤ 1,0 hm. %
	Oxid sírový		≤ 3,0 hm. %
	Volný oxid vápenatý		≤ 1,5 hm. %
			1,0 - 2,5 hm. % a zároveň objemová stálost je ≤ 10 mm
	Aktivní oxid vápenatý		≤ 10 hm. %
	Aktivní oxid křemičitý		≥ 25 hm. %
	Oxid křemičitý, hlinitý, železitý		≥ 70 hm. %
	Celkový obsah alkálií		≤ 5 hm. %
	Oxid hořečnatý		≤ 4 hm. %
	Rozpustný fosforečnan		≤ 5 hm. %
Fyzikální vlastnosti	Jemnost mletí (zůstatek na síti 0,045 mm)	N	≤ 40 hm. %
		S	≤ 12 hm. %
	Objemová stálost		≤ 10 mm

Při použití popílku kontaminovaného procesem denitrifikace ve směsi s vodou jako například v betonech se uvolňuje NH_3 v plynné podobě. Ten je podle **NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí**, které upravuje **(ES) č. 1907/2006** klasifikován jako nebezpečná látka. Jedná se o látku korozivní pro kovy, žravou resp. dráždivou pro kůži, způsobující vážné poškození očí nebo jejich podráždění, toxickou pro specifické orgány (dýchací cesty) a nebezpečnou pro vodní prostředí, přičemž v posledním případě se jedná o akutní nebezpečnost.[22][23]

Limitní hodnoty NH_3 pro vodu:

VYHLÁŠKA č. 252/2004 Sb. kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody stanovuje mezní hodnotu pro amonné ionty na 0,5 mg/l.[24]

Limitní hodnoty NH_3 v pracovním prostředí

Dle **NAŘÍZENÍ VLÁDY č. 361/2007 Sb. kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci** je přípustný expoziční limit (PEL), který nesmí být překročen v celosměnovém průměru 14 mg/m³ (18,452 ppm) a nejvyšší přípustná koncentrace (NPK-P), která nesmí být v žádném případě překročena je 36 mg/m³ (47,448 ppm).[25]

Limitní hodnoty NH_3 v popílku

Doposud nebyly stanoveny.

4 Denitrifikace spalin

S odhalením škodlivosti NO_x ve spalinách produkovaných tepelnými elektrárnami spalováním fosilních paliv vznikla potřeba denitrifikace (DeNO_x) kouřových plynů za účelem ochrany ovzduší. Tvorba oxidů NO_x závisí při procesu spalování na spotřebě O_2 , spalovací teplotě, množství N_2 a prchavé hořlaviny v uhlí. Základní princip snižování emisi NO_x spočívá buďto v omezování jejich tvorby přímo při spalování paliva v ohništi – primární opatření, anebo v aplikaci technologii denitrifikace spalin – sekundární opatření. Využívá se primární a sekundární opatření, přičemž z důvodu ekonomického, technologického a ekologického hlediska se zavedli a ještě stále zavádějí v ČR více sekundární opatření DeNO_x . Tato opatření se v ČR týkají konkrétně tepelných elektráren Počerady a Mělník II a dále se toto opatření týká i některých tepláren jako např. Třebovice.[1]

4.1 Oxidy dusíku (NO_x)

Pod pojmem oxidy dusíku, souhrnně označovanými NO_x , nejčastěji rozumíme z hlediska problematiky spalování uhlí především oxid dusnatý (NO), oxid dusičitý (NO_2) a oxid dusný (N_2O). Emise těchto oxidů vznikají na základě tří základních důvodů a podle nich jsou potom i označovány:

Palivové NO_x – pocházejí z paliv obsahující dusíkaté látky. Obsažený dusík je pak během hoření oxidován na oxidy dusíku a odchází společně s dalšími produkty k hoření do ovzduší. Tento druh oxidů dusíku může tvořit až 80 % při spalování uhlí. Emise lze snížit či vyloučit používáním bezdusíkatých paliv.

Termické NO_x – pocházejí z atomů N_2 obsažených běžně ve vzduchu, který se dále účastní procesu spalování. Vlivem vysoké teploty je atmosférický N_2 rozštěpen a vytváří s přítomnými atomy kyslíku oxidy dusíku. Jejich množství je závislé na teplotě spalování a na době působení ve spalovacím prostoru, proto lze tyto emise snížit např. vhodným uspořádáním spalování.

Promptní NO_x – vznikají tak, že molekulární dusík je za přítomnosti uhlovodíků přeměňován přes meziprodukty na NO na rozhraní plamene radikálovými reakcemi. Podíl emisí je velmi malý, avšak lze jej snížit jen velmi obtížně.[26]

Vliv NO_x na životní prostředí (ŽP)

Tyto oxidy jsou látky se širokým spektrem negativních dopadů jak na zdraví organismů tak na celý globální systém. Oxidy dusíku mohou negativně působit na zdraví člověka především ve vyšších koncentracích, které se ovšem běžně v ovzduší nevyskytují. Vdechování vyšších koncentrací dráždí dýchací cesty a může vést k závažným zdravotním potížím jako je např. vznik nádorových onemocnění apod. Dusičnanové ionty v půdě nebo ve vodách, které se zde dostaly vlivem kyselých dešťů sice působí příznivě na růst rostlin, avšak ve vyšších koncentracích mohou způsobovat až úhyn vodních živočichů a růst vodních řas (eutrofizace vod).

Oxid dusičitý (NO_2) společně s kyslíkem a těkavými organickými látkami může vznikat při tvorbě přízemního ozonu a vzniku tzv. fotochemického smogu, což poškozují živé rostliny včetně mnohých zemědělských plodin.

Oxid dusnatý (NO) je také jedním ze skleníkových plynů, který společně s ostatními plyny absorbuje infračervené záření zemského povrchu, které by jinak uniklo do vesmírného prostoru, a přispívá tak ke globálnímu oteplování (skleníkový efekt).[26]

4.2 Primární opatření

Primárně lze oxidy dusíku redukovat snížením maximální spalovací teploty, snížením koncentrace O_2 v reaktivní zóně, zkrácením doby setrvání částic uhlí v oblasti maximálních teplot, nasazením tzv. DeNO_x hořáků či kombinovaným spalováním více druhu paliv.[26]

4.2.1 Vícetupňové spalování

V první řadě lze dosáhnout snížení NO_x vícetupňovým spalováním a to rozdělením na dvě spalovací zóny, do kterých se postupně přivádí spalovací vzduch, a to na primární zónu s nedostatkem kyslíku a sekundární s přebytkem kyslíku, abychom zajistili úplné spálení paliva. Tato metoda vede k poklesu tvorby NO_x o 20 až 50 %.

Další možností je stupňovitý přívod paliva, který je obdobný jako stupňovitý přívod spalovacího vzduchu.

Podobná metoda ke stupňovitému přívodu paliva je Reburningova metoda. Reburningova metoda je modifikace technologie spalování, která odstraňuje vzniklé NO_x ze spalování použitím paliva jako redukujícího reagentu. Reburning metoda probíhá ve třech zónách a redukce emisí NO_x se dosahuje 30 – 70 %.[26]

4.2.2 Recirkulace spalin

Princip této metody spočívá ve snížení obsahu kyslíku, který je k dispozici ve spalovací zóně, což má za následek přímý pokles teplotního maxima plamene, který omezí přeměnu jak dusíků vázaného v palivu, tak i tvorbu termických NO_x. Tato metoda je vhodná pro vysokoteplotní spalovací systémy avšak za použití nekvalitního černého nebo hnědého uhlí ztrácí svou účinnost.[26]

4.2.3 Kyslíkové spalování

Jedná se o proces spalování s čistým kyslíkem namísto běžně používaného atmosférického vzduchu, jelikož ten, jak je známo, obsahuje dusík, který se hojně podílí na tvorbě NO_x ve spalínách. Redukce spalín se dosahuje až na 75 %, nicméně takovéto spalování je v současných podmínkách téměř nemožné, jelikož by docházelo k poškození zařízení vlivem velmi vysokých teplot. Existuje již však metoda Oxygen enhanced combustion (OEC), která funguje na principu alespoň mírného zvýšení podílu kyslíku.[26]

4.2.4 Regenerační spalování s vysoce předeřhřátým vzduchem

Jedná se o nejefektivnější metodu primárních opatření. V zásadě se jedná o dva systémy – HiTAC (spalování s vysoce předeřhřátým vzduchem) a FLOX (bezplamenná oxidace). Vyšších teplot předeřhřevu, a tedy i vyšší účinnosti spalování lze jednoduše dosáhnout za pomoci regeneračních hořáků.[26]

4.2.5 Spalování s nízkým přebytkem vzduchu

Tato metoda je poměrně jednoduchá a snadno proveditelná. Opatření nevyžaduje konstrukční změny kotle a jeho aplikací lze dokonce zvýšit účinnost kotle.

4.2.6 Snížení teploty spalovacího vzduchu

Předeřhřátím spalovacího vzduchu na nižší teplotu docílíme redukce vzniku termických NO_x . Zavedení s sebou však nese finanční náročnost metody, jelikož tuto technologii nelze aplikovat na stávajících kotlích z důvodu snížení účinnosti anebo ji vůbec nelze aplikovat.[26]

4.3 Sekundární opatření – Technologie denitrifikace

Při využití sekundárních opatření jsou NO_x obsažené ve spalínách převedeny na látky, které mohou být vypuštěny do ovzduší, protože nejsou překročeny požadované limity a tedy nepředstavují negativní efekt vůči životnímu prostředí (ŽP).

Většina těchto druhotných opatření je založena na vstřikování redukovadla, zpravidla amoniakální vody (vodný roztok NH_3), do proudu spalin, což vede ke vzniku dusíku a vodní páry. Tato reakce mezi amoniakem a NO_x za zvýšené teploty se nazývá selektivní redukce a rozlišujeme u ní dva typy: Selektivní katalytická redukce (SCR) a Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

4.3.1 SCR – Selektivní katalytická redukce (SCR)

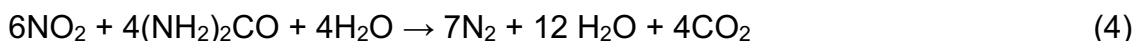
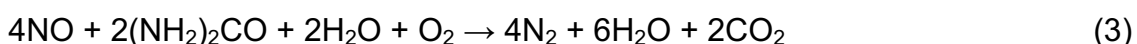
Selektivní katalytická redukce je katalytický procesem, během kterého se snižuje obsah oxidů dusíku ve spalinách reakcí s amoniakem (NH_3) nebo močovinou a za současného použití katalyzátoru. Redukovadlo je vstřikováno do spalin o teplotě $170 - 510\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž k redukci NO_x na N_2 dochází na povrchu katalyzátoru. Velice důležitý je poměr NO_x /redukční činidlo, aby byla redukce co nejvíce efektivní. Využitím této metody lze snížit obsah NO_x ve spalinách o více než 90 %.[25]

Reakce probíhají podle následujících rovnic:

A) Za použití roztoku Amoniaku podle rovnic (1) a (2)



B) Za použití Močoviny podle rovnic (3) a (4)



Katalyzátory se rozdělují podle konstrukce a použitého materiálu. Mohou být blokové např. medové plástve, v podobě desek anebo jako palety např. aktivní uhlí. Nejdůležitějším parametrem je vzdálenost jednotlivých desek, která se mění s ohledem na produkované množství popílku. Jejich nevýhodou je vysoká mechanická obrusnost, je tedy nutno je časem vyměnit. Obvykle se jejich životnost odhaduje na 6 – 10 let u zařízení spalujících uhlí, což podniky v rámci snížení

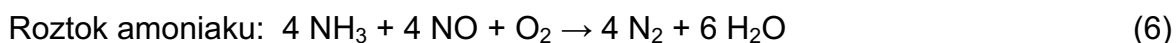
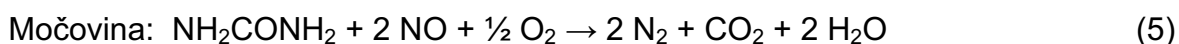
nákladů řeší regenerací. Velikost katalyzátoru závisí na objemu spalin, potřebném množství snížení NO_x apod.[26]

Jako katalyzátory se využívají následující látky:

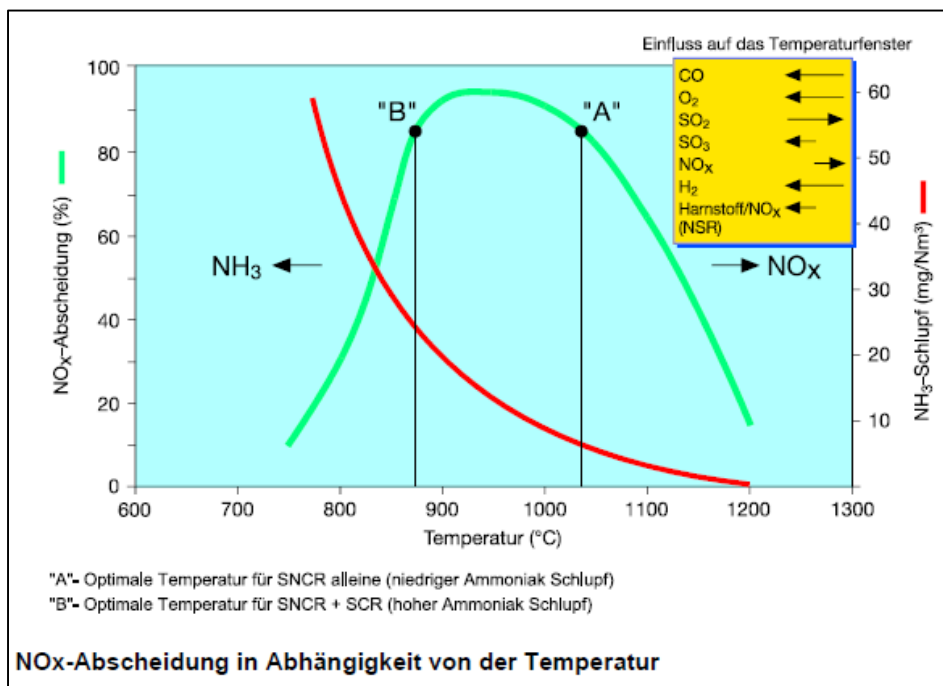
- ❖ oxidy železitých kovů – základ tvoří TiO₂ společně s aktivními složkami vanadu, wolframu a molybdenu,
- ❖ zeolity – krystalické, vysoce porézní přírodní nebo syntetické aluminosilikáty využívající se v rozmezí teplot 350 až 600 °C,
- ❖ oxidy železa – částice oxidů železa v tenkém krystalickém obalu fosforečnanů železa,
- ❖ aktivní uhlí – práškové černé, nebo hnědé uhlí namíchané s inertními prvky a zpracované do spečených pelet; následkem tepelné nestability aktivního uhlí při vyšších teplotách se vyžadují nízké provozní teploty 100 – 220 °C.[26]

4.3.2 SNCR – Selektivní nekatalytická redukce (SNCR)

Při selektivní nekatalytické redukci (SNCR) oxidů dusíku je redukovadlo vstřikováno ve formě vodného roztoku (roztok amoniaku (NH₃), močovina – používaná v ČR) nebo plynu (NH₃) do horkých spalin podle reakcí znázorněných rovnicemi (5) a (6).



Optimální teplotní rozptyl, ve kterém dojde k redukci NO_x, leží v závislosti na složení spalin mezi 900 a 1100 °C, což je zobrazeno v grafu na obrázku č.6. Při dosažení vyšších teplot se nadbytečný amoniak (NH₃) začne oxidovat, což má za následek vznik dalšího množství NO_x. Naopak při nižších teplotách dochází ke zpomalování reakce za současného strhávání NH₃, který dále tvoří soli, což vede k druhotným problémům, proto je nutné tento efekt potřeba maximálně eliminovat.[27][28]

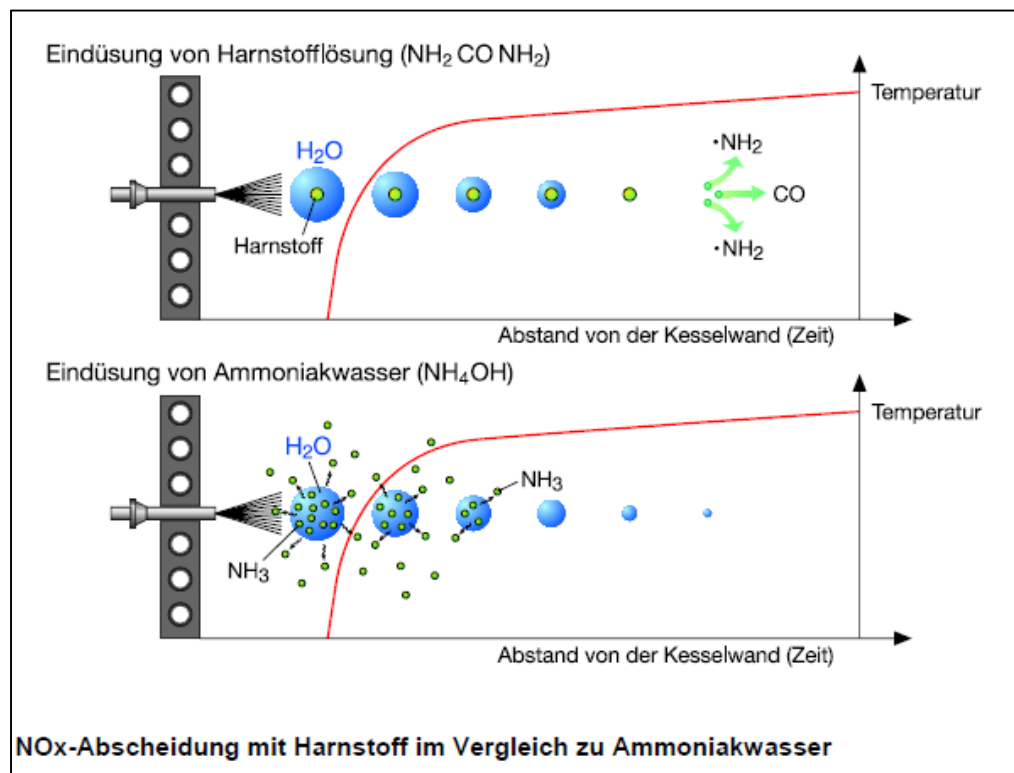


Obr.č. 6 : Optimální teplotní rozptyl, ve kterém dojde k redukci NO_x [27]

Obecně je možné použít kterékoliv z redukovadel, jak močovinu tak amoniak. Aby se docílilo vzniku, co nejmenšího množství sraženiny amoniaku, je důležité, aby se redukovadlo a spaliny dobře promísily, což je u roztoku amoniaku více energeticky náročné než u močoviny (rozdíl je znázorněn na obrázku č. 6).

Močovina rozpuštěná ve vodě se může nejprve rozštěpit v reaktivní radikály NH₂, zatímco se z vody stane pára, což ve výsledku znamená relativně malé množství vstupní energie na promíchání obou látek (vodní pára je vysoce reaktivní prostředí pro reakci iontů, není tedy nutno do prostředí nijak zvlášť zasahovat).

Naproti tomu, při použití roztoku amoniaku, který se přemění v plyn při kontaktu se spaliny, k reakci dochází poblíž kotle. K optimálnímu promísení může tedy mezi NH₃ a velmi malým množstvím vody dojít pouze za přidání většího množství vstupní energie, protože je nutno zvětšit objem páry. Navíc k vyšším provozním nákladům, které jsou způsobeny vyšším množstvím spotřebované energie, se přidávají ještě také vyšší investiční náklady nutné na zřízení zařízení pro kontrolu uložení a toku roztoku amoniaku nutné k zajištění bezpečnostních požadavků. Rozdíly jsou znázorněny na obrázku č. 7.[27]



Obr.č. 7: Rozdíly mezi použitím roztoku amoniaku a močoviny [27]

Investiční náklady ke zřízení SNCR závisí především od množství NO_x obsaženého ve spalínách, stupně denitrifikace, množství vyčištěných spalin, kapacity skladování redukovadla a požadavků na provozní a řídicí techniku. Číselně se pohybují z pravidla mezi 10 – 20 % investičních nákladů na zřízení SCR. Použít ji lze na téměř všechny druhy spalovacích procesů.[27][28]

4.4 Srovnání technologií SCR a SNCR

V níže uvedené Tabulce č. 11 lze velmi přehledně sledovat jednotlivé odlišnosti používaných metod pro snižování NO_x , zejména pak skutečnost, že použití výrazně levnější technologie SNCR s využitím močoviny jako redukovadla, snižuje množství dusíku o méně než polovinu oproti užití SCR technologie s použitým roztokem amoniaku.[27]

Tab.č. 11: Porovnání metody SNCR s použitím močoviny, roztoku amoniaku a SCR [27]

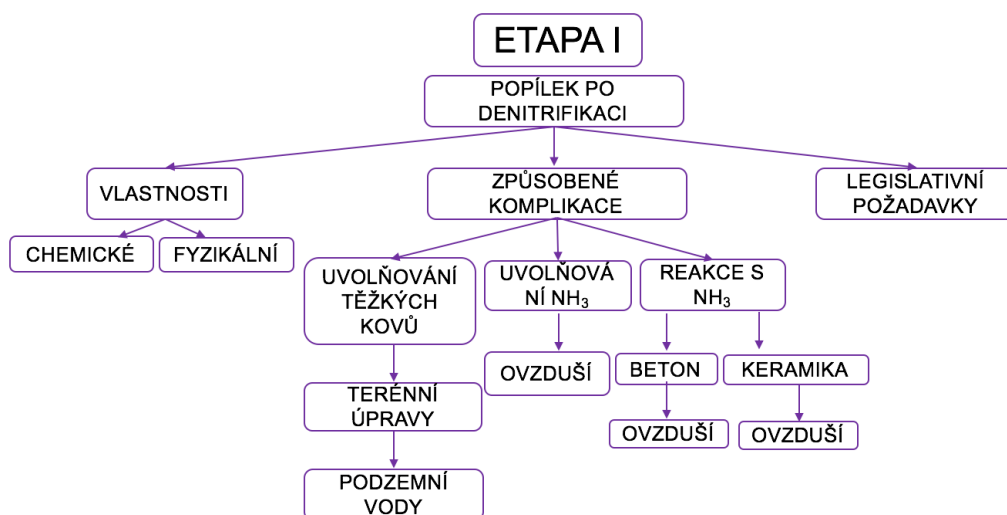
	Jednotka	SNCR Močovina (45%)	SNCR Vodní roztok NH_3 (45%)	SCR Vodní roztok NH_3 (25%)
Vsázka odpadu	t/h	15		
Proud kouřových plynů	Nm^3/h , tr	80 000		
Provozní hodiny	h/a	7 800		
NO_x - Koncentrace ve spalínách	mg/Nm^3	400		
NO_x - Koncentrace ve spalínách	mg/Nm^3	200	100	70
Ztráty tlaku	mbar			25
Zvýšení teploty	$^{\circ}\text{C}$			20
Investiční náklady	EUR	200 000	500 000	2 500 000
Doba provozu	Let	15	15	15
Úrok	%	6	6	6
Amortizace	EUR/a	20.000	50 000	250 000
Roztok amoniaku	EUR/h		16,5	6
Sloučeniny močoviny	EUR/h	11,3		
Procesní voda	EUR/h	0,58		
Destilovaná voda	EUR/h		1,2	
Elektrická energie	EUR/h	0,15	0,15	6,7
Zemní plyn	EUR/h			38
Tlak vzduchu	EUR/h	2	2	
Provozní náklady za hodinu	EUR/h	14,03	19,85	50,7
Provozní náklady za rok	EUR/a	109,434	154,83	395,46

B. Praktická část

Praktická část bakalářské práce se zabývá studiem vlivu denitrifikačních technologií na vlastnosti popílků, objasnění chemických reakcí, které vznikají při uvolňování amoniaku (NH_3) a za jakých podmínek se NH_3 uvolňuje z popílku. Dále také podává souhrn možností využití popílku po denitrifikaci a jejich optimalizaci.

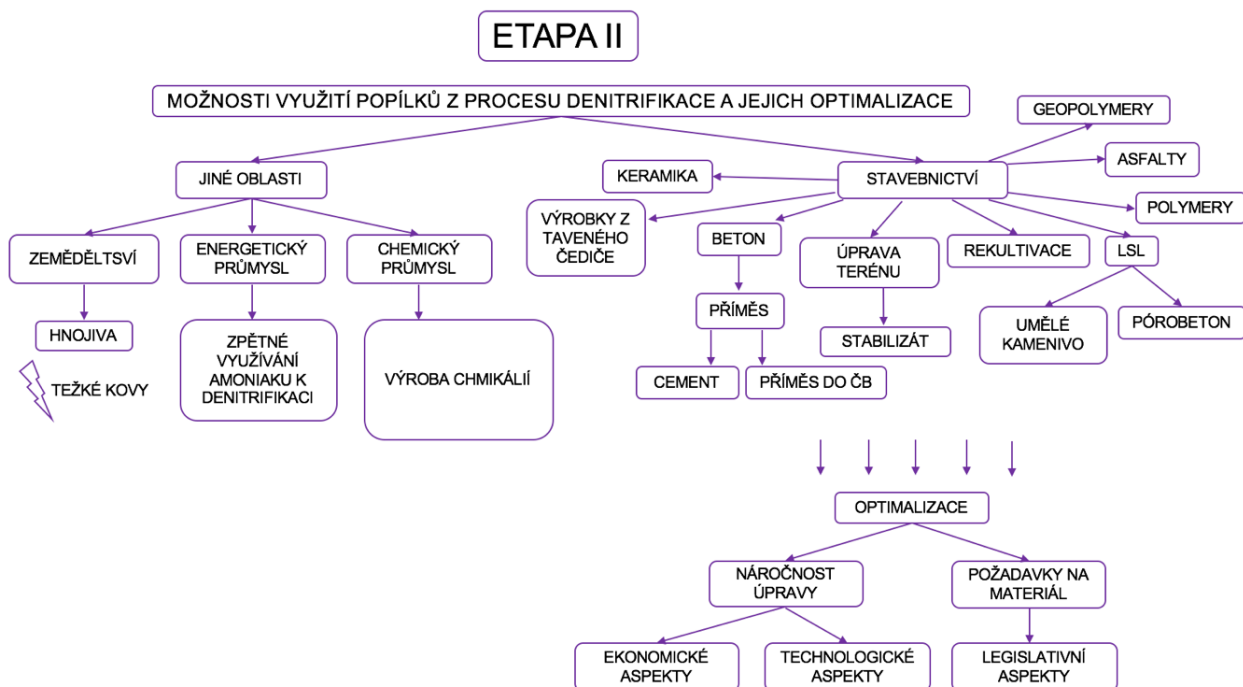
Metodika práce

Etapa I: Vliv technologie denitrifikace na vlastnosti popílku



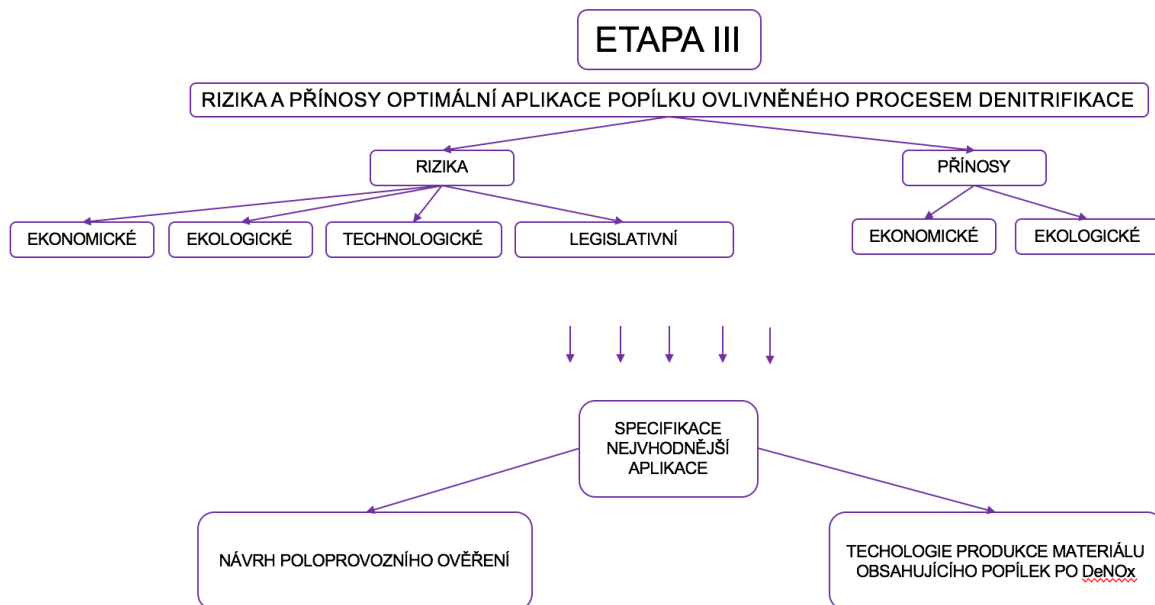
Cílem první etapy je studium vlastností popílků ovlivněných procesem denitrifikace (kontaminovaných popílků) a objasnění chemických reakcí, které probíhají při uvolňování amoniaku (NH_3) a za jakých podmínek se NH_3 uvolňuje z popílku. Dále jsou zde popsány vlastnosti popílku po denitrifikaci a komplikace, které tento popílek způsobuje při jeho využívání v oblasti stavebnictví.

Etapa II: Možnosti využití popílků po denitrifikaci a jejich optimalizace



Druhá etapa této práce se zabývá možnostmi využití popílku kontaminovaného procesem denitrifikace. Cílem této etapy je optimalizovat široký výběr možností využití kontaminovaného popílků především na základě shrnutí možných rizik a přínosů vyplývajících z možných aplikací. Výběr nejvhodnější aplikace probíhá především s ohledem na ekonomicko-ekologickou náročnost.

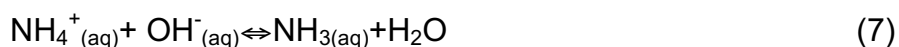
Etapa III: Rizika a přínosy optimální aplikace popílku ovlivněného procesem denitrifikace



V poslední, třetí etapě, jsou podrobně rozebrány rizika a přínosy vybraného neoptimálnějšího využití popílků po denitrifikaci. Jako hlavní přínosy jsou uvedeny především ekonomické a ekologické aspekty využití popílků po DeNO_x, protože tento popílek doposud nenalezl žádné efektivní využití. Naopak rizika jsou představována především nesplněním legislativních požadavků souvisejících s překračováním limitů NH₃ při styku tohoto popílků s vodou.

5 ETAPA I: Vliv technologie denitrifikace na vlastnosti popílku

V ČR se pro odstranění NO_x ze spalin využívá především močovina popř. roztok NH_3 , přičemž obsah určitého zbytkového množství tohoto redukovala zůstává i v samotném popílku produkovaném elektrárnou. Kontaminovaný popílek obsahující NH_3 pak může vytvářet problémy při výrobě, při níž přijde do kontaktu s vodou. Nikterak sice neomezuje užité vlastnosti popílku, avšak s cementem po přidání vody se uvolňuje ve formě plynného NH_3 podle rovnice (7), což představuje značné komplikace při výrobě stavebních materiálů s použitím vody a dále také při jeho aplikaci. Způsobuje totiž nepříjemný zápach, zejména pak v podzemních a uzavřených prostorech může mít jeho uvolňování i další negativní dopady. V zájmu minimalizace možnosti vzniku komplikací by obsah amoniaku v popílku na 100 mg NH_3/kg . [29]



Metoda SNCR využívá roztok amoniaku nebo močovinu s vyšší koncentrací v rozmezí 5 až 20 mg NH_3/kg a popílek pak obsahuje vysokou koncentraci NH_3 , která se pohybuje v rozmezí 200 až 1000 mg NH_3/kg . Metoda SCR užívá menší množství roztoku NH_3 , a sice 2 nebo 5 mg NH_3/kg , nicméně použitím NH_3 s koncentrací vyšší než je 2 mg NH_3/kg , může způsobit nárůst obsahu NH_3 v popílku o více než 100 mg NH_3/kg . Obecně platí, že čím více je použito roztoku NH_3 na DeNO_x vzhledem k množství NO_x v konkrétním popílku, tím více NH_3 se vylučuje v konečném produktu. [29]

5.1 Vlastnosti popílků po denitrifikaci

Vysokoteplotní popílků pocházející z procesů využívajících denitrifikační technologie mají odlišné vlastnosti od běžných popílků, jelikož roztok amoniaku resp. močovina, používány k redukcí spalin NO_x , se během tohoto procesu stanou součástí složení popílků. Přebytek NH_3 , pocházející z roztoku amoniaku či

močoviny, reaguje se sírou v popílku za vzniku síranu či hydrogensíranu amonného převážně ve formě (NH_4HSO_4), který však může pomalu přecházet na síran amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Tyto produkty jsou dále známy svou vysokou reaktivitou s alkáliemi. Aby se co nejvíce zamezilo tvorbě těchto produktů je nutno snížit obsah SO_3 ve spalínách na největší možné minimum.

Mezi další produkty vznikající během tohoto procesu může patřit také hydrogenuhličitan amonný (NH_4HCO_3) nebo dusičnan amonný (NH_4NO_3), které však vznikají až sekundárně např. při výkyvech a změnách procesu spalování či samotného zbavování NO_x . [1]

5.2 Uvolňování amoniaku (NH_3) z popílku

Vzhledem k obsahu výše uvedených chemických sloučenin v popílku dochází i ke snížení jeho pH a celkově se tak projevuje kyselou povahou materiálu, což se projevuje zejména při reakci s vodou nebo CaO .

Byla provedena zkušební měření, kdy byl připraven stabilizát (směs popílku, CaO , EGS a vody) z popílku po DeNO_x , které potvrdily, že z důvodu kyselé povahy produktů denitrifikace, tyto sloučeniny velmi dobře reagují s CaO (neutralizace) za vzniku vody, příslušné soli a amoniaku, který se ihned po zámíchání začíná uvolňovat. Provedením experimentu bylo zjištěno, že stačí méně než 0,3 % (0,3 g ve 100g) CaO na rozběhnutí reakce a uvolnění NH_3 .

Reakce amonných solí s CaO sice tedy nemá zásadní vliv na pevnosti betonu, nicméně unikající amoniak způsobuje velmi nepříjemný zápach, což může mít za následek další nežádoucí konsekvencí. Navíc byla testováním zjištěna reaktivita s běžně používanými aditivy při výrobě betonu jako jsou např.: plastifikátory. Ze směsí obsahujících plastifikátory na bázi polykarboxylátů (běžně komerčně využívané ACE 40 a Chryso Fluid Prémia 330), docházelo k viditelnému úniku plynného NH_3 (na povrchu se tvořily malé, rychle praskající bubliny) za doprovodu silným zápachem a pěněním. [1]

ZÁVĚR ETAPY I

V první etapě práce byla popsána technologie denitrifikace a její negativní vliv na výslednou kvalitu produkovaných popílků. Vlivem procesu denitrifikace spalin se do vysokoteplotního popílku dostává množství amoniaku (NH_3), které reaguje v popílku za vzniku amonných solí, čímž zapříčiňuje kyselou povahu konečného produktu. Ty pak při styku s vodou nebo CaO reagují a dochází k uvolňování NH_3 do okolního prostředí doprovázené silným zápachem. Dále bylo zjištěno, že obsah amonných solí nemá vliv na pevnostní charakteristiky při použití do malt nebo betonu avšak předpokládá se vliv na urychlení karbonatace betonu nebo koroze výztuže.[1]

6 ETAPA II: Možnosti využití kontaminovaného popílků

Z důvodu zavedení nižších emisních limitů produkce oxidů NO_x vznikla potřeba návrhu řešení nakládání s kontaminovaným popílkem. Dříve hojně využívaný v mnoha odvětvích stavebnictví, dnes však bohužel procesem denitrifikace kontaminován NH_3 , což značně limituje a v hodně případech přímo vylučuje jeho další použití. Řešení této komplikace je poměrně nová záležitost, a tedy i fond zdrojů uvádějících možnosti dalšího využití tohoto popílku je značně omezen. Výzkumu se věnovaly instituce v různých oblastech ať už to byly samotné výrobní organizace nebo i výzkumné instituce jako např. Fakulta Chemická VUT v Brně, nicméně tyto výzkumy byly doposud prováděny pouze pro účely výrobních organizací a není tedy možné získat výsledky těchto měření. Veřejné předcházející výzkumy byly také spíše zaměřeny na možnost denitrifikace popílků před řešením jejich možného dalšího využití. Druhá etapa se uvádí především přehled možných využití popílku v jednotlivých oblastech a jeho vlivu na konečné produkty.[1]

VYUŽITÍ VE STAVEBNICTVÍ

6.1 Příměs do maltovinových směsí

Popílek se často využívá jako příměs do cementů, kde nahrazuje část portlandského slínku, protože má velmi podobné vlastnosti a snižuje celkovou cenu materiálu. Konkrétně se tedy v tomto případě jedná o portlandský směsný cement s obsahem popílku (CEM II/A, B – V a CEM II/A, B – W), pucolánový cement (CEM IV/A, B) nebo směsný cement (CEM V/A, B). V cementářství se také např. fluidní popílek (obsahuje CaSO_4 i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hojně využívá jako regulátor tuhnutí namísto běžně používaného přírodního sádrovce. Dále se popílek přidává i do dalších necementových pojiv, především na bázi vápence a sádry, ale i strusky a alkalických aktivátorů. Lze jej použít jako náhradu části vápence při výpalu cementového slínku.[30]

Procesem denitrifikace však dochází ke kontaminování popílku amoniakem a vyvstává tak komplikace, protože popílek možná zprvu vsázku sám o sobě ovlivňovat nebude, avšak při výpalu se pravděpodobně bude nějaká část NH_3 uvolňovat do ovzduší se spalinami a v konečném důsledku, dojde-li ke smíšení s vodou, bude se uvolňovat ve formě NH_3 .

Popílek po denitrifikaci tedy není možné používat nadále jako příměs do cementů, malt nebo při výrobě stěrek apod. jako doposud nebo jako ostatní popílky neovlivněné procesem denitrifikace.

6.2 Příměs do betonu

Jedním nejběžnějším způsobem využití popílku ve stavebnictví je ve formě příměsí do betonu. Ty se přidávají za účelem zlepšit jeho vlastnosti, dosáhnout vlastností požadovaných nebo mj. zvýšení ekonomičnosti výroby. Při výpočtu obsahu složek je nutné je započítat do složení směsi. Existují dvojího druhu, a sice I. Druhu, což jsou téměř inertní příměsi např. kamenná moučka, jemně mletý vápenec nebo pigmenty. Příměsi II. druhu jsou tzv. pucolány nebo tzv. latentní hydraulické příměsi jako např. popílek křemičitý úlet dle nebo jemně pomletá

struska. Druhý typ je možno vzít v úvahu ve složení betonu pro obsah cementu, což vychází z jejich vlastností, které se velmi podobají vlastnostem cementů.[31]

Popílek po DeNO_x však činí problémy při smíšení s vodou, neboť začne uvolňovat NH₃ do okolního prostředí za uvolňování nepříjemného zápachu. Docházelo by tam jak k ohrožení zdraví pracovníků, tak pravděpodobně problémy s emisemi vzhledem k ochraně ŽP. Popílek tedy do betonu nelze nadále používat.

6.3 Výroba pórobetonu

Při výrobě pórobetonů (PB) se využívá elektrárenských popílků jako levné náhrady za křemičité písky. Vlastnosti PB jsou stejné pouze barva tvárnic je našedlá namísto čistě bílé jako tomu je u PB s křemičitým pískem.

PB tvárnice se vyrábí z pasty velmi řídké konzistence s vysokým obsahem vody a tedy použití popílků s obsahem amoniaku (NH₃) by tak mělo za následek uvolňování NH₃ třeba nakypření v nevhodné technologické fázi a především by způsobovalo silný zápach jak ve výrobní hale tak v okolí výroby. Bylo zjištěno, že se amoniak postupně uvolňuje i z hotových výrobků. Při použití těchto tvárnic ke zdění by tedy pravděpodobně došlo k narušení pohody bydlení vlivem uvolňujícího se zápachu do místností.

6.4 Výrobky stavební keramiky

Využití elektrárenských popílků v keramickém průmyslu se v ČR omezuje převážně na cihlářskou výrobu, kde se popílký používají jako příměs do surovinových směsí za účelem:

- ❖ snížení citlivosti k sušení a smrštění sušením (jako ostřivo),
- ❖ vylehčení střepe (jako lehčivo) při výrobě žáruvzdorných lehčených šamotových cihel
- ❖ pro snížení nevratné vlhkostní roztažnosti (především fluidní popílký), která je limitována pro stropní desky HURDIS.
- ❖ Popílkovo-jílový střepe na výrobu keramických obkladových prvků

Z keramického hlediska je výhodnější použít popílky z vysokoteplotního spalování než z fluidního protože fluidní popílky díky nižší teplotě spalování obsahují vysoký obsah vápenatých sloučenin, které tak propůjčují popílků hydraulické vlastnosti, jež jsou však nežádoucí, neboť může dojít k zatuhnutí cihlářského střepe během odležení těsta. Dalším nedostatkem může také být obsah síry z odsiřovacího procesu, jelikož hrozí únik oxidu siřičitého do ovzduší při výpalu výrobků. Proto byly normou stanoveny limitní obsahy volného CaO a SO₃ na 10 %.[32]

6.4.1 Popílky v cihlářské výrobě

Z hlediska granulometrie je pro oba typy popílků požadován maximálně 10% zbytek na síť 0,125 mm, resp. 1% zbytek na síť 4 mm. Výhodou při použití elektrárenského popílku jako lehčiva oproti třeba dřevěným pilinám je ve snížení emisí oxidu uhličitého během výpalu, jelikož ten se při výpalu nevyhořívá resp. pouze minimálně. Nevýhodou může být také mírné zvýšení měrné aktivity izotopu Ra₂₂₆ vypáleného střepe.[32]

Při použití kontaminovaných popílků by však docházelo k reakci amonných solí s CaO za uvolňování plynného NH₃ doprovázené silným zápachem, což by zajistě komplikovalo výrobu, ať už vezmeme v úvahu zdraví pracovníků tak třeba omezený emisní faktor výrobních zařízení. Kontaminovaný popílek tedy není doporučován v tomto případě užívat.

6.4.2 Popílky ve výrobě keramických obkládových prvků (KOP).

V současné době je velkým trendem nahrazování přírodních surovin uměle vyráběnými a v rámci ochrany životního prostředí je tak i snaha o využití odpadních surovin. Laboratorně bylo dokázáno, že tzn. popílkovo-jílová směs plně vyhovuje požadavkům technologie výroby za sucha lisovaných KOP a dlaždic.

Dlouhodobé výzkumy prokázaly, že lze smíchat až 70 % elektrárenského popílku s 30 % vhodného druhu jílu tak, aby bylo stále ještě možné výsušek např. glazovat nebo s ním jinak manipulovat v rámci výrobní linky. Nevýhodou ale je asi o 3 % vyšší lisovací vlhkost popílkovo-jílové směsi než u standardní surovinové směsi z přírodních surovin.[32]

Popílký kontaminované procesem denitrifikace by však mohly způsobovat komplikace jak znečištění ovzduší tak nežádoucími reakcemi uvnitř směsi. Podobně jako tomu bylo uvedeno výše u cihlářské výroby. Není tedy možno ho v tomto případě použít.

6.4.3 Žárovzdorná keramika

Popílek lze úspěšně používat také v žárovzdorné keramice, kde jsou vyžadovány vstupní suroviny s nízkým obsahem taviv jako např.: šamot. Při volbě vhodné technologie tak lze popílký považovat za plnohodnotnou vstupní surovinu. [32]

Nicméně při použití kontaminovaných popílků by docházelo k reakci vody a CaO za vzniku plynného NH_3 , který se nejenže uvolňuje za doprovodu silného zápachu, ale mohl by mít za následek mimo výše uvedené komplikace také korozi pecního zařízení apod. Popílek tedy v tomto případě opět není možné použít.

6.5 Výroba uměle vyráběného pórovitého kameniva

Prvotním důvodem výroby umělého kameniva byla snaha o šetření docházejících přírodních zdrojů, který navíc přispěl i ekonomické využitelnosti vedlejších energetických produktů

6.5.1 Popílkový agloporit

Jedná se o umělé pórovité kamenivo vyráběné sbalkováním popílků vznikajících při spalování uhlí na sbalkovacím talíři a jejich následným spekáním na aglomeračních roštích. Při sbalkování se ke směsi popílků přidává množství vody a otočný pohyb roštu tak potom vytváří ze směsi kuličky tzv. sbalky různých průměrů. Poté putují sbalky na aglomerační rošt, kde jsou zeshora zapalovány a po vyhoření propadávají roštem směrem dolů a putují k expedici.[33]

Z výše popisovaného způsobu výroby je zřejmé, že využití kontaminovaného popílků k výrobě agloporitu by činilo značné problémy při jeho výrobě, nemluvě o nepříznivém dopadu dalšího využití takového agloporitu. Při kontaktu popílků s vodou se vytváří nepříjemný zápach a pravděpodobně by způsoboval korozi

sbalkovacího talíře a roštu a v neposlední řadě by měla výroba jistě komplikace s obsahem emisí ve spalínách vznikajících při výrobě. Popílek ovlivněný denitrifikací tedy v tomto případě nelze použít.

6.6 Zpevněný zásypový materiál

Jednou z možností využití produktů ze spalování, konkrétně pak přímo popílku, je využít jej jako zpevněný zásypový materiál (ZZM) při uzavírání důlních děl. Samozřejmě je nutno tento materiál předem posoudit, zda vyhovuje legislativním požadavkům.

Jedná se o směs popílků s hydraulickým pojivem, která je dopravována do jámy v řídkém stavu o určené konzistenci po zatvrdnutí s minimální pevností v tlaku 2 MPa (popř. 5 MPa). Jáma se zcela vyplní směsí, což zabraňuje úniku metanu CH_4 , který je možno posléze odčerpávat potrubím. Požadavky na ZZM pro likvidaci důlních děl v České republice jsou specifikovány ve vyhlášce Českého báňského úřadu č. 52/1997 Sb., v platném znění.

A) Základní požadavky na ZZM:

- ❖ Nehořlavost, nerozpustnost, nerozbrzdavost a neobtnavost
- ❖ Ekologie – neškodnost výparů, popř. výluhů
- ❖ Nesmí obsahovat kovy

B) Požadavky na fyzikálně-mechanické vlastnosti:

- ❖ Pevnost v tlaku po 1 dni, minimálně 0,1 MPa
- ❖ Pevnost v tlaku po 28 dnech, minimálně 2 MPa

C) Další sledované parametry:

- ❖ Vyluhovatelnost
- ❖ Vlhkost
- ❖ Zdánlivá hustota pevných částic
- ❖ Pórovitost
- ❖ Stupeň nasycení
- ❖ Objemová hmotnost
- ❖ Nasákavost
- ❖ Parametry smykové pevnosti efektivní

- ❖ Propustnost
- ❖ Pevnost v tlaku

Zkoušky provedené na různých druzích popílku, prokázaly možnost použití zkoušených druhů popílků jako ZZM. Možnost využití kontaminovaného popílku jako zásypového materiálu je tedy vhodným řešením za předpokladu, že zamýšlený popílek splní všechny požadavky, aby se neohrozilo ŽP.[34]

Využití popílků z procesu denitrifikace jako zásypového materiálu při ukončování důlní činnosti se jeví jako jedno ze zajímavých řešení, neboť je zde předpoklad využití velkého množství tohoto kontaminovaného popílku. Je však nutno ověřit, jak by použitý popílek s obsahem NH_3 ovlivnil okolní zeminu a zda by množství amonných solí nemělo fatální dopad na ŽP ať už mluvíme o možné kontaminaci podzemních vod nebo ovlivnění celé fauny a flory vlivem vzniku silně kyselého prostředí a únikem NH_3 . Pravděpodobně by bylo nutno materiál nějakým způsobem upravit ještě před jeho použitím a poté je otázkou zda by cena nebyla vyšší než při využití jiných druhotných surovin.

6.7 Popílkový stabilizát

Tématem popílkových stabilizátů se zabývá například Technologický postup z roku 1993 (TP 93) schválen Odborem pozemních komunikací Ministerstva dopravy a spojů České Republiky (MDS – OPK), který je od roku 2011 v novém aktualizovaném znění. Uvedený předpis definuje popílkový stabilizát (PSt) jako zvlhčenou směs popílku nebo popela s pojivem (vápno a/nebo cement). Samostatnou kategorií je popílkový stabilizát vyrobený z produktu fluidního spalování, který při smíchání s vodou vykazuje latentně hydraulické vlastnosti.[35]

Možné využití stabilizátu je:

- ❖ jako zásypový materiál při likvidaci důlních děl a propadů do podzemí,
- ❖ pro zásyp nefunkčních kolektorů, kanálů a potrubí, obecně pro vyplňování volných prostor,
- ❖ jako zásyp výkopů pro inženýrské sítě, obecně pro zásypy výkopů, stavebních jam a pro tvarování terénu,

- ❖ pro stabilizaci podloží staveb, obecně pro zlepšování a stabilizaci hornin
- ❖ pro vytvoření separační a těsnicí vrstvy v zeminových konstrukcích

Popílkový stabilizát se však běžně vyrábí z popílku pocházejícího z fluidního spalování a kontaminace popílku amoniakem během procesu denitrifikace zamezuje jeho použití tímto způsobem, neboť popílek se na stavenišť dopraví v suchém stavu, poté se smíchá s vodou, tak aby vznikla tekutá suspenze a vylévá se přímo do jámy. Docházelo by tak k reakci za vzniku plynného amoniaku a jeho uvolnění do okolního prostředí za doprovodu silného zápachu a pravděpodobně by došlo ke kontaminaci okolních půd.

6.7.1 Popílkový stabilizát pro provádění těles pozemních komunikací

Popílkový stabilizát se běžně užívá v silničním stavebnictví pro zpevnění podkladních vrstev zeminy a dále se již samotné popílky dají využít k výrobě tzv. KSC – kamenivo stmelené cementem, které slouží jako podkladní nosná vrstva pod asfaltovou nebo betonovou vrstvou. Pro využití VEP v dopravním stavitelství byl v roce 1993 vydán technologický postup TP 93 „Návrh a provádění staveb pozemních komunikací s využitím popílků a popelů“.[36]

Pro stavby pozemních komunikací lze využít popílky, které splňují ekologická kritéria tj. kvalitu výluhu a měrnou aktivitu. Lze je využít u všech částí konstrukce komunikace (zemní těleso přechodové oblasti mostů, aktivní zóna, konstrukční vrstvy vozovek), avšak materiál musí splnit technická kritéria a obecné požadavky na použitelnost dle normy ČSN 73 6133. Dále je nutno zajistit bezpečnost trvale stabilního tělesa a to, jak v době výstavby, tak i v době užívání.[36]

Ekologické požadavky na materiál: [36]

- Maximální směrná hodnota měrné aktivity Ra_{226} podle vyhlášky č. 307/02 Přílohy č. 10 je $1000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, která je totožná jak pro běžné popílky, tak pro popílky po denitrifikaci.
- Obsah organických škodlivin a ekotoxicita se neposuzuje
- Zkouška vyluhovatelnosti – dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. v aktuálním znění, na stránce č. 48 v Tabulce č. 12 jsou uvedeny limitní hodnoty výluhu dle ČSN 73 6133

Tab.č. 12: Limitní hodnoty výluhu podle ČSN 73 6133 [36]

Prvek	Maximální přípustné množství (mg/l)
Ag	0,1
As	0,1
Ba	1,0
Be	0,005
Pb	0,1
Cd	0,005
Cr celkový	0,1
Co	0,1
Cu	1,0
Ni	0,1
Hg	0,005
Se	0,05
V	0,2
Zn	3,0
Sn	1,0

Limitní hodnota pro NH_3 zatím v legislativě nebyla stanovena.

Při použití kontaminovaného popílku jako součást popílkového stabilizátu by nastaly pravděpodobně komplikace s obsahem amoniaku, který by způsoboval ať už buďto nepříjemný zápach, tak i kupříkladu uvolňování nebezpečných látek do podloží.

6.7.2 Popílkový stabilizát v konstrukci pražcového podloží

Pro využití popílkových stabilizátů v železničním stavitelství dosud nebyl vydán žádný předpis. Obecné použití však zmiňuje předpis SŽDC S4 v kapitole II., čl. 119, č. 142 a v příloze č. 13. Výzkum možnosti využití popílkového stabilizátu v tomto oboru provedla Katedra železničních staveb ČVUT v Praze mezi lety 2000 až 2015, přičemž využila popílkový stabilizát pocházející z Elektrárny Chvaletice. Výsledkem tohoto měření bylo potvrzení jeho možné využití, které se však vztahuje pouze na tento konkrétní typ a v žádném případě je nelze obecně aplikovat bez ověřovacích zkoušek na jiný druh popílkového stabilizátu.[35]

Popílek po DeNOx použit do popílkového stabilizátu v pražcovém podloží by pravděpodobně způsoboval komplikace uvolňováním NH_3 jak už z hlediska uvolňujícího se zápalu tak uvolňování škodlivin do podloží. Popílek tedy v tomto případě není možné použít.

6.8 Tavený čedič

6.8.1 Plnivo do výrobků z taveného čediče

Mezi výrobky z taveného čediče patří odlitky vyrobené roztavením, opětovným vytvarováním a vychlazením vhodných přírodních hornin, zejména olivinických čedičů. Z taveného čediče se vyrábí široký sortiment dlaždic (včetně protiskluzných), trub (vloček), tvarovek a dalších speciálních odlitků. Tyto výrobky vynikají vysokou odolností proti otěru, chemickou odolností, nejsou nasákavé a mají značnou pevnost v tlaku.[37][38]

Avšak čedičové výrobky musí mít jasný zvuk, nesmí mít vady, které by mohly ovlivnit jejich funkci při určeném použití. Lze předpokládat, že narušením homogenní struktury výrobků z taveného čediče přidáním popílků jako plniva dojde k narušení homogenity materiálu, čímž by mohlo dojít k negativnímu ovlivnění fyzikálně-mechanických vlastností výsledných výrobků.

Důležitým faktorem při zakomponování popílků po DeNO_x by byla dokonalá homogenizace směsi popílků s taveným čedičem a to především za účelem dokonalého obalení zrn popílků roztaveným čedičem.

Není přesně známo, zda by bylo skutečně možné popílek v horké tavenině čediče dostatečně rozmíchat, pravděpodobně by docházelo ke shlukování částic popílků a k jeho spečení, vytvoření dutin apod. Navíc by výrobní závod měl pravděpodobně vysoké emisní hodnoty ve spalinách po výpalu takovýchto výrobků. Další cestou je podobné řešení, kdy by se popílek smíchal s vlastní horninou a tepelný proces by byl společný, čímž by se zabránilo problémům výše uvedeným. Na základě výše uvedených možností řešení je tedy nutné tyto parametry experimentálně ověřit a při získání pozitivních výsledků by bylo možné zavést výrobu s určitou konkrétní úpravou.

6.8.2 Plnivo do spárovací a lepící hmoty na silikátové bázi

Jedná se o směs kameniva, anorganických pojiv, portlandského cementu a speciálních přísad. Smícháním se záměsovou vodou v určeném poměru vznikne speciální lepící a spárovací malta dobře zpracovatelná zednickým způsobem, která

se fyzikálně a chemicky vytvrzuje. Používá se k lepení, spárování a ukládání prvků z taveného čediče na betonové konstrukce a lze je použít i v prostředí trvalem zatěžovaném vodou. Jejich přednostmi jsou např. dobrá přídržnost k prvkům z taveného čediče, betonu i k oceli, rychlé nárůsty pevností, dobrá mrazuvzdornost, dobrá vodonepropustnost, odolnost proti chemickým vlivům – solím, dobrá odolnost proti obrusu a dobrá zpracovatelnost zednickým způsobem. Konkrétní hodnoty uvádí Tabulka č. 13.[39]

Tab.č. 13: Základní požadavky na malty pro lepení a spárování prvků a tvarovek z taveného čediče [39]

Technický parametr	Hodnota
Pevnost v tlaku (28d) [MPa]	>55
Pevnost v tahu za ohybu (28d) [MPa]	>10
Přídržnost k prvkům z taveného čediče [MPa]	> 1.5
Modul pružnosti [GPa]	> 27
Doba zpracovatelnosti	cca 50 min.
Odolnost proti CHLR (ČSN 731326, met. C)	odpad po 125 cyklech < 100 g/m ²
Vodotěsnost (při tl. 10 mm)	> 3 Bar

Lepicí a spárovací malta se připravuje důkladným smícháním suché směsi a záměsové vody. Popílek do DeNOx by nahrazoval určitou část portlandského cementu, který tvoří hlavní pojivovou složku v těchto materiálech. Jak je uvedeno v teoretické části při styku kontaminovaného popílku s vodou v zásaditém prostředí by začalo docházet k uvolňování NH₃ chemicky navázaného v popílku.

V případě, že by se nejprve smíchala suchá směs obsahující také kontaminovaný popílek a k přidávání záměsové vody by došlo až v místě použití, především teda v kanalizační stoce a hmota by se okamžitě uložila na požadované místo (nejlépe strojně, popř. ukládání by bylo řízené počítačem za účelem eliminace lidských zdrojů) tak by hydratace spárovací anebo správkové hmoty nezpůsobovalo zdravotní potíže pracovníkům. Limity by byly tedy překračovány pouze uvnitř kanalizační stoky, kde jsou i tak maximálně nehygienické podmínky. Avšak tato hmota by musela vykazovat vysokou chemickou odolnost vůči agresivním látkám (kyseliny, soli...) a zároveň dlouhodobou stabilitu v agresivním prostředí.

Nejllepší se asi jeví aplikace hmoty obsahující popílek po DeNOx počítačem řízeným nástřikem do spár a porušených míst, které je potřeba sanovat a zvýšit tak konstrukci životnost a provozuschopnost.

6.8.3 Plnivo do spárovací a lepicí hmoty na epoxidové bázi

Jedná se o dvousložkový výrobek na bázi epoxidových pryskyřic složený ze speciálního tvrdidla a speciálních plniv s vynikající odolností vůči chemickému nebo mechanickému namáhání. Jsou určeny pro spárování a lepení chemicky odolných vyzdívek, keramických obkladů, dlažby a prvků z taveného čediče. Používá se v chemických a průmyslových provozech, kde je vyžadována vysoká chemická a mechanická odolnost. Vybrané vlastnosti jsou zobrazeny v Tabulce 14.[40]

Tab.č. 14 – Vlastnosti chemicky odolné malty z tvrditelných pryskyřic EUFIX EP – JF [40]

Technický parametr	Hodnota
Pevnost v tlaku po uložení za sucha	> 80 MPa
pevnost v tahu za ohybu po uložení za sucha	> 10 MPa
Otěruvzdornost	< 255 mm ³
Smrštění	< 1,5 mm/m
Nasákavost vodou po 240 min	< 0,1 g
Konzistence	40 – 60 s
pH vodného výluhu	8
Poměr míchání - Pryskyřice (A) : Plnivo (B)	100 : 10
Aplikační teplota	+5 až 25 °C
Teplotní odolnost	150 °C

Využití kontaminovaného popílku jako plniva do hmot na epoxidové bázi se jeví jako reálné řešení, jelikož v čerstvém stavu by popílek nepřišel do kontaktu s vodou a vytvrzením materiálu by došlo k uzavření do jeho struktury. Tento návrh je však nutno laboratorně ověřit, zda-li by nedocházelo k jiným nechtěným reakcím epoxidové matrice s popínkem a dále také zda-li by byla produkce technologicky reálná.

6.9 Využití jako plnivo v polymerech

6.9.1 Plnivo do směsí na bázi epoxidových pryskyřic (EP)

Možnost využití popílku jako plniva do epoxidových pryskyřic byla rozebrána v předchozí kapitole 6.8.4 Plnivo do spárovací a lepicí hmoty na epoxidové bázi

6.9.2 Plnivo do směsí na bázi polyesterových pryskyřic (PES)

Polyestery (PES) představují velkou skupinu polymerů, vyznačujících se přítomností esterových vazeb v hlavních řetězcích. Nejvíce z PES se dají plnit nenasycené polyesterové pryskyřice (UP), což jsou roztoky lineárních nenasycených polyesterů v polymerace schopných monomerech. UP se připravují polyesterifikací nenasycených dikarboxylových kyselin s dioly. Pro iniciaci vytvrzovací reakce slouží především organické peroxidy.[41]

Směsi na bázi polyesterových pryskyřic se využívají jako zalévací hmoty. Nacházejí uplatnění také např. při výrobě syntetického kamene z minerálních drtí, při výrobě obkládaček a litých podlah, speciálních plastobeton, dále jako tmely a lepidla. Pryskyřice vyztužené skleněnými vlákny (lamináty) slouží např. k výrobě zásobníků surovin, vlnité střešní krytiny apod. Významným druhem použití je jejich aplikace v oblasti bezrozpouštědlových laků nebo lehčených hmot pro stavebnictví.[42]

Nejen pro zahušťování směsí, ale i např. pro potlačení smrštění a stabilizaci vlastností se do těchto směsí používají plniva, které se užívají také do polyuretanových a epoxidových pryskyřic. Plniva se dále používají tam, kde je zapotřebí udržet pryskyřici ve svislé poloze tak, aby nestékala. Avšak, ve větších objemech může dojít k přehřátí pryskyřice a následným defektům. Mezi používaná plniva do PES patří: hliníkové plnivo ve formě krupice, mletá bavlna, mikrocelulóзовý prach, skleněné duté kuličky (mikrobalony), mletá uhlíková a aramidová vlákna, skelná sekaná vlákna a plastové kuličky zvyšující viskozitu pryskyřice.[43]

Pro zpracování je nutné, aby UP obsahovala ještě další látky, obecně jsou to Katalyzátor, Akcelerator, Aditiva – Tixotropní, Pigment, Plnivo, Chemické nebo ohnivzdorné látky. Pro získání nejlepších materiálových vlastností je potřeba přidat urychlovač a katalyzátor v dobře odměřených množstvích (řízení polymerizační reakce). Přbytek katalyzátoru způsobí příliš rychlý čas gelace, naopak jeho nedostatek způsobí nedotvrzení. Plniva jsou přidávána v množstvích do 50-ti hm. % pryskyřice, některá aditiva však mohou ovlivnit ohybové a tahové pevnosti laminátu.[43]

Popílek po DeNOx by se pravděpodobně mohl použít jako plnivo PU pryskyřic, maximálně však do 50 %. Navrhované řešení je však potřeba nejprve laboratorně, zda nedochází k nežádoucím chemickým reakcím mezi popílkem a PES matricí a dále také vyzkoušet poloprovozní řešení, aby se ověřilo i technologické řešení jako např. realizace homogenizace směsi apod..

6.9.3 Plnivo do hmot na bázi polyuretanových pryskyřic (PU)

Výroba podlahových systémů na bázi polyuretanových pryskyřic (PU) nachází ve stavebnictví velmi široké uplatnění. Vynikají především svojí vysokou chemickou odolností, koncentrovaným kyselinám až do 92 %, díky které se řadí na nejvyšší úroveň svého druhu. Dále odolávají rozpouštědlům, ropným produktům a jiným nebezpečným látkám, s nimiž se setkáváme při průmyslové výrobě skladování. V neposlední řadě se vyznačují také vynikající pružností, z čehož plyne jejich využití i jako vodotěsných membrán.[44]

Podle potřebných fyzikálních, chemických a estetických vlastností se volí různé druhy a skladby podlahových systémů – polyuretanové nátěry, polyuretanové membrány (hydroizolační), stěrky o tloušťce 2 – 4,5 mm, polyuretanové speciální stěrky o tloušťce 6 – 12 mm a specifické, jako jsou sportovní povrchy (plněné pryžovým granulátem) nebo vysoce tepelně odolné polyuretanové stěrky.

Systémy s polyuretanem se aplikují na nejrůznější nové, ale také původní podklady, dále na silně znečištěné plochy (zaolejované prostory), na nové, strojně hlazené betonové podlahy, vyzrálé betony, zvětralé a jinak poškozené betonové plochy, staré nátěry, keramickou a teracovou dlažbu, asfaltobetony a další.[43]

Využití popílku jako plniva do hmot na bázi PU by mohlo zlepšit vlastnosti směsí a zdá se být realizovatelným. Navíc by pravděpodobně vlivem uzavřené struktury došlo ke stabilizaci popílku ve směsi. Tento návrh je však opět nutno laboratorně i technologicky ověřit z důvodu uváděných v kapitolách 6.9.1 a 6.9.2.

6.10 Geopolymery

Tento název je dnes se používán obecně pro všechny, i vícesložkové alkalicky aktivované aluminosilikáty. Mají amorfni trojrozměrnou mikrostrukturu s náhodným uspořádáním křemičitanových a hlinitanových tetraedrů s kationem alkalického kovu vyvažující náboj $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. [45]

Geopolymery se mohou vyrábět i z vedlejších energetických produktů jako je například struska nebo popílky, které jsou známy svými pucolánovými nebo latentně hydraulickými vlastnostmi, což je výhodné jak z hlediska ekonomického tak ekologického. [45]

Alkalické aktivace popílku probíhá dvoustupňově a je založena na principu syntézy zeolitů. Při prvním kroku dochází k rozpuštění aluminosilikátů za vytvoření iontových komplexů a ve druhém kroku následuje jejich růst. Konečným produktem je tak amorfni matrice alkalického aluminosilikátového gelu (N(K)ASH gel), kterou můžeme nazvat „zeolitický prekurzor“. [46]

Základním předpokladem pro vznik N(K)ASH gelu je rozpuštění vstupního aluminosilikátu tzv. alkalickou hydrolýzou (spotřebovává se voda), které je podpořeno vyšším pH, což vede ke vzniku přesyceného aluminosilikátového roztoku. V koncentrovaném roztoku dochází díky kondenzaci vzniklých oligomerů k utvoření rozsáhlého zesítení. Následkem tohoto procesu je uvolnění vody, která se spotřebovávala při alkalické hydrolýze. Voda tedy hraje roli reakčního média, která se poté zadržuje uvnitř vytvořeného gelu. [46]

Využití kontaminovaných popílků pro tento účel tedy není možné, jelikož během produkce dochází ke kontaktu s vodou a docházelo by tak k výše popisovaným reakcím v kapitolách 6.1 a 6.2.

6.11 Plnivo do asfaltových směsí

6.11.1 Asfaltové směsi pro pozemní komunikace

Popílky lze využít jako plnivo při výrobě asfaltových směsí pro stavbu pozemních komunikací. Asfaltová směs jako taková se skládá z plniva, které zahrnuje různé frakce kameniva nevyjímaje filery a pojivé složky, jakožto samotný

asfalt. Jako filer se v dnešní době zcela výhradně používá kamenná moučka nebo odprašky, jelikož je to z ekonomického hlediska nejvýhodnější řešení. Celkový obsah fileru v asfaltové směsi je do 5 % objemu směsi, což je v praxi pouze velmi malé číslo, a tak doposud nebyla snaha o výzkum využití dalších materiálů jako fileru. Náhrada popílků za kamennou moučku u nás doposud nebyla testována, avšak teoretické poznatky poukazují na jeho možnou realizaci.

Využití kontaminovaného popílku z procesu denitrifikace by mělo být taktéž reálné. Muselo by se však dbát na dokonalé promísení směsi kameniva a popílku s asfaltem, což je každopádně běžným cílem neboť obsahuje-li kamenivo na povrchu vrstvičku prachu, nedojde k dokonalému spojení asfaltu s kamenivem a časem tak dochází k odlupování a vypadávání kameniva z asfaltové vrstvy.

6.11.2 Výroba asfaltových pásů

Při výrobě hydroizolací z asfaltových směsí je základní složkou bezpochyby samotný asfalt, avšak nezbytnou součástí je také plnivo, které zlepšuje nejednu vlastnost tohoto materiálu. V první řadě přídavek jemného plniva zvyšuje bod měknutí, což v praxi znamená delší výdrž ve vysokých teplotách, neboť zvyšuje teplotu tání asfaltu. Dále zvyšuje odolnost proti stékání tím, že zdrsňuje povrch materiálu a také umožňuje nanášení relativně silných vrstev na nosnou vložku. Jako plnivo do těchto asfaltových směsí se nejčastěji využívá mletý vápenec, mletá břídlíce nebo filtrový elektrárenský popílek. Dle standardizovaného postupu by množství plniva v asfaltové směsi nemělo přesáhnout 30 %.[47]

Využití kontaminovaného popílku jako plniva při výrobě hydroizolačních asfaltových pásů se jeví jako jedna z dalších možných variant. Při výrobě je však důležité klást důraz na co nejdokonalější homogenizaci popílku s roztaveným asfaltem, aby například při použití takovéto hydroizolace nedošlo ke kontaktu popílku s vodou v pórech asfaltového pásu. Nevýhodou této možnosti však je relativně malý podíl popílku ve směsi, z čehož plyne značná neekonomičnost navrhovaného řešení.

ALTERNATIVNÍ VYUŽITÍ V JINÝCH OBLASTECH

6.12 Zemědělství – výroba hnojiv

Jako možné využití by mohlo být získávání síranu amonného z kontaminovaného popílku. Tento zemědělský agregát je běžně k dostání v granulované podobě a jedná se o vodorozpustné dusíkaté hnojivo s obsahem síry. Dodává se povrchově upravený, granule jsou světlebéžové barvy. Používá se ke všem plodinám při jarní přípravě půdy. Aby byla ošetřena bezpečnost a ochrana zdraví a kladný vliv na životní prostředí, jsou zákonem stanoveny limity obsahu rizikových prvků splňuje v mg/kg hnojiva: kadmium max. 1,0; olovo max. 10; rtuť max. 1,0; arsen max. 10; chrom max. 50. Je však nutno ověřit, zda by byly naplněny ekonomicko-ekologické požadavky i při výrobě z kontaminovaných popílků pocházejících z procesu denitrifikace.[48]

6.13 Elektrárny – Recyklace amoniaku

Pro snížení množství odpadů, by se z kontaminovaného popílku mohl chemickými procesy získávat amoniak, který by se mohl zpětně využívat k denitrifikačním procesům. Je však nutno ověřit, zda by recyklační zařízení a jeho provoz nebyl ekonomicky nevýhodný.

6.14 Chemický průmysl – získávání chemických sloučenin

Podobně, jak bylo popsáno v kapitole 6.13 by mohl kontaminovaný popílek by mohl sloužit jako zdroj amoniaku ale také i dalších chemických sloučenin a prvků, které by bylo možné dál využívat.

ZÁVĚR ETAPY II

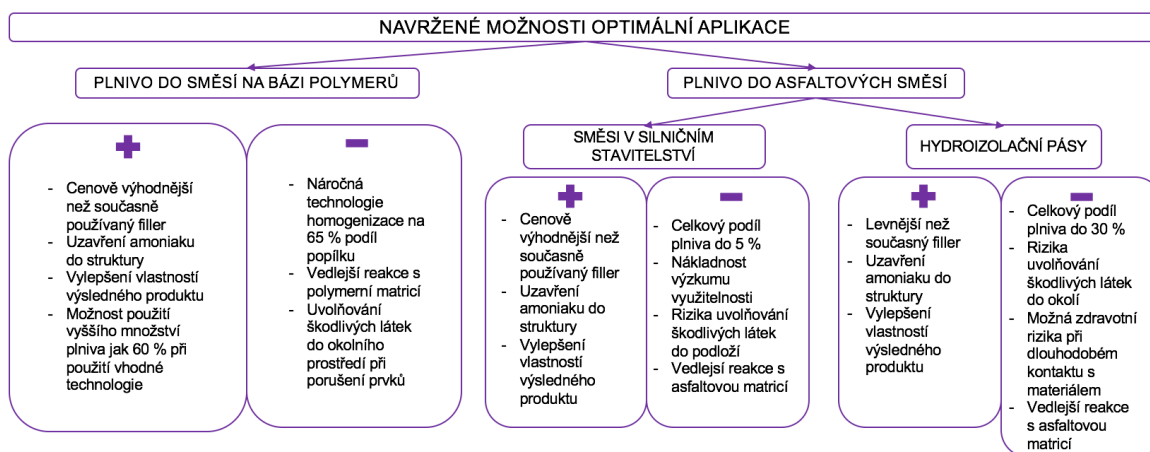
V ETAPĚ II byl proveden rozbor všech oblastí, ve kterých se doposud využíval nekontaminovaný popílek a na základě získaných poznatků z ETAPY I bylo zhodnoceno jejich možné využití popř. použití s určitou úpravou, jak uvádí Tabulka č.15. Významným zjištěním je fakt, že kontaminovaný popílek není možné použít

všude tam, kde při výrobě nebo aplikaci přichází do kontaktu s vodou nebo CaO z důvodu následného uvolnění NH_3 v plynné podobě. Mezi nejoptimálnější řešení patří jeho využití jako plnivo do polymerů nebo do asfaltů. Klady a zápory těchto dvou nejoptimálnějších řešení a jejich podrobnější zhodnocení je dále popsáno v ETAPĚ III.

Tab.č. 15: Souhrnná tabulka jednotlivých možností použití popílku po denitrifikaci

Oblast		Materiál	ANO	ANO S ÚPRAVOU	NE
STAVEBNICTVÍ	Maltoviny	Příměs maltovinových směsí			✗
	Technologie betonu	Příměs do betonu			✗
	Lehké stavební látky	Popílkový agloporit			✗
		Pórobeton			✗
	Stavební keramika	Cihlářská výroba			✗
		Keramické obkladové prvky			✗
		Žáruvzdorná keramika			✗
	Úprava terénu	Zpevněný zásypový materiál			✗
		Popílkový stabilizát	Tělesa pozemních komunikací		✗
			Konstrukce pražcového podloží		✗
	Tavený čedič	Plnivo ve výrobcích z taveného čediče	✓		
		Plnivo do spojovacích hmot potřebných pro výroby z taveného čediče	Na silikátové bázi	✓	
			Na epoxidové bázi	✓	
	Plastické látky ve stavebnictví	Směsi na bázi epoxidových pryskyřic	✓		
		Směsi na bázi polyesterových pryskyřic	✓		
		Směsi na bázi polyuretanových pryskyřic	✓		
	Geopolymery	Materiály na bázi geopolymérů			✗
	Asfalty	Asfaltové směsi v silničním stavitelství	✓		
		Asfaltové hydroizolační pásy	✓		
Zemědělství	Zemědělská a zahradní hnojiva			✓	
Energetický průmysl	Recyklace amoniaku			✓	
Chemický průmysl	Získávání amoniaku a jiných sloučenin nebo prvků z kontaminovaného popílku			✓	

7 ETAPA III: Rizika a přínosy navržené optimální aplikace popílku po DeNOx



Na základě rozboru všech možných řešení z Etapy II bylo navrženo jako nejoptimálnější řešení využitelnosti popílku z procesu denitrifikace, které jsou uvedeny i na diagramu výše. První variantou možnosti je využití popílku po DeNOx jako plniva do polymerních pryskyřic. Obrovskou výhodou je velmi dobrá cenová dostupnost popílků a předpokládané výrazné zlepšení vlastností materiálu jako je např. zvýšení pevnosti. Za použití menšího množství pojiva dosáhneme při použití popílků jako plniva stejných nebo vyšších pevností. Tento teoretický předpoklad je nutno ověřit spolu s teorií, že při použití kontaminovaných popílku jako plniva do polymerních pryskyřic dojde k uzavření amoniaku do struktury polymerní matrice a ten tak nebude negativně ovlivňovat okolní prostředí. Dále je také důležité zjistit, na kolik je výroba těchto hmot reálná z technologického hlediska, a sice např. provedení homogenizace směsi, zda by bylo možné vytvořit dostatečně stejnorodou směs.

Druhou možností využití je plnivo do asfaltových směsí. Popílek by se dal využít jako plnivo do asfaltových směsí určených pro podkladní vrstvy vozovek a mohl by se tak stát levnější variantou namísto filerů používaných v současnosti jako je např.: kamenná moučka. Množství fileru ve směsi se pohybuje do 5 %, což je zároveň nevýhodou této varianty využití, jelikož obsah použitého popílku není vysoký. Plnivo v asfaltových směsích se dále využívá pro výrobu hydroizolačních pásů, kde by

popílek jistě našel také své uplatnění. Jak již však bylo uvedeno výše, je nutno ověřit, jak by se měnily vlastnosti těchto materiálů s časem a zda by nedošlo k neočekávaným problémům a zejména pak ohrožení žijících organismů v blízkosti použití této hydroizolace. Pro výrobu těchto pásů se v současnosti využívá plnění okolo 30 %, což se jeví jako značně výhodnější varianta než při výrobě podkladních vrstev vozovek.

ZÁVĚR ETAPY III

V poslední, třetí etapě, bylo provedeno zhodnocení navrhovaných optimálních variant řešení využitelnosti popílku po denitrifikaci, zjištěných v ETAPĚ I. Bylo provedeno posouzení rizik a přínosů jednotlivých návrhů na základě ekonomicko – ekologických parametrů. Z hlediska těchto faktorů byla navržena neoptimálnější variantou využití popílku po DeNOx plnivo do směsí na bázi polymerů, přičemž varianta využití jako plniva do směsí na bázi epoxidových pryskyřic bude v následující kapitole experimentálně ověřena.

C. Experimentální ověření neoptimálnější možnosti využití popílku po denitrifikaci

Ve třetí a zároveň poslední etapě této práce bylo provedeno experimentální ověření jedné z navrhovaných optimálních variant, konkrétně pak využití kontaminovaného jako plniva do epoxidových pryskyřic (EP).

IDENTIFIKACE VSTUPNÍCH SUROVIN

A. PLNIVO

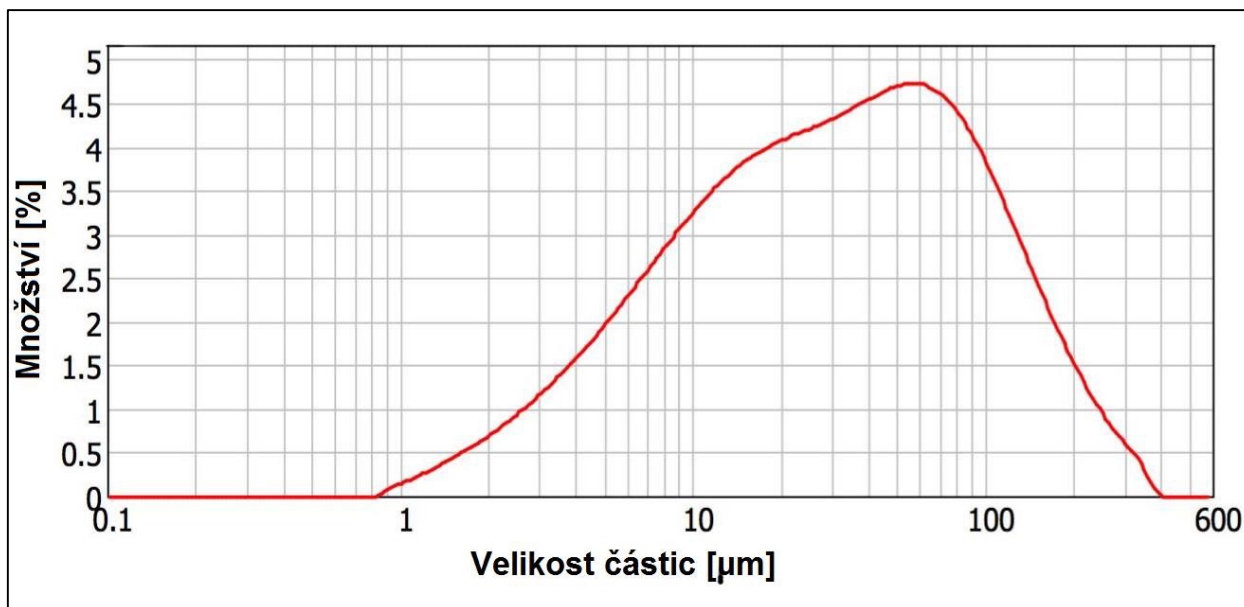
Chemické složení popílku ovlivněného procesem denitrifikace z teplárny Třebovice (VP-TŘ), který byl použit pro experimentální ověření je znázorněno v Tabulce č. 16. Z tabulky je zřejmé velké množství amonných iontů obsažených v tomto popílku, které omezuje jeho další využití v oblasti stavebnictví – především v aplikacích kde se běžně využívá vysokoteplotní popílek neovlivněný procesem DeNOx.

Tab.č. 16: Chemické složení kontaminovaného popílku (VP-TŘ).

Parametr	Množství
Sušina původního vzorku [%]	99,95
Amonné ionty [mg/kg suš.]	3,79
Sírany vyjádřené jako SO ₃	0,25
SiO ₂ [% suš.]	53,4
CaO [% suš.]	4,13
celkový organický uhlík (TOC) [% suš.]	5,2
uhlovodíky C10-C40 [mg/kg suš.]	<10

V následujícím grafu znázorňujícím distribuční křivku kontaminovaného popílku lze pozorovat granulometrii sledovaného popílku po DeNOx, která byla experimentálně zjištěna v centru AdMaS pomocí přístroje Mastersizer 2000. Maximální velikost částic byla zaznamenána 355 μm, avšak množství těchto částic

vůči celkovému objemu je mizivé. Největší zastoupení představuje frakce 0 – 30 μm a obecně největší částic se nachází v rozmezí 10-100 μm , jak vyplývá z Grafu č. 1 a Tabulky č.17, níže.



Graf č. 1: Kontaminovaný popílek z elektrárny Třebovice – Distribuční křivka.

Tab.č. 17: Rozdělení velikosti částic popílku ovlivněném procesem denitrifikace pocházejícího z teplárny Třebovice

Velikost částic [μm]	Množství [%]
0 - 10	21,19
11 - 20	16,8
21 - 30	12,67
31 - 40	6,69
41 - 50	6,96
51 - 60	7,1
61 - 70	3,51
71 - 80	3,4
81 - 90	3,24
91 - 100	3,02
101 - 110	2,77
110 - 125	2,47
125 - 140	2,17
141 - 160	1,86
161 - 180	1,56
181 -200	1,29
200 - 356	3,33

B. POJIVO

Pro přípravu jednotlivých receptur bylo použito bez rozpouštědlové dvousložkové epoxidové pojivo LENA P130, které se používá pro přípravu extrémně mechanicky a tepelně odolné polymer malty a polymer betonu. Trvanlivost pojiva je udávána výrobcem v rozmezí +5 °C až +30 °C, přičemž minimální doporučená teplota je +12 °C a doporučená teplota je +20 °C s maximální relativní vlhkostí vzduchu 75 %. Navíc nesmí během aplikace a vytvrzování dojít do kontaktu s vodou či jiného chemického zatížení. Pro aplikaci je nezbytné důkladné promísení složky A a složky B pomocí pomaluobrátkového míchadla (300 – 400 ot./min) v daném poměru po dobu 3 minut.[49]

RECEPTURY

- Nízkoviskozní epoxidová pryskyřice LENA P130 (mísící poměr složky A:B je 3,2:1)
- Vysokoteplotní popílek z teplárny Třebovice

Tab.č. 18: Obsah jednotlivých složek zkoušených receptur

Receptura	Obsah popílku [%]	m_E [%]	m_A [%]	m_B [%]
A	50	50	38,1	11,9
B	60	40	30,5	9,5
C	65	35	26,7	8,3

PŘÍPRAVA VZORKU

V rámci experimentu byly vyrobeny 3 záměsi o hmotnostech 220g s rozdílným množstvím použitého kontaminovaného popílku jak je uvedeno v Tabulce č. 18. Postupně byla navážena vypočtená množství složky A epoxidové pryskyřice (m_A), do bylo následně vmícháno příslušné množství popílku (m_P), nakonec byla přimíchána složka B (m_B) a směs byla důkladně zhomogenizována. Následně byly naplněny silikonové formy a vzorky byly uloženy v laboratorním prostředí po 20 dní. Poté byly provedeny zkoušky pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Během provádění experimentu bylo pozorováno chování hmoty v čerstvém a ve zpolymerizovaném stavu byla stanovena pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku a objemová hmotnost.

A. V ČERSTVÉM STAVU

Při míchání s plněním 50 % popílkem jsme pozorovali velmi jednoduchou homogenizaci všech složek a dobrou viskozitu při nalévání do forem. Bohužel s narůstajícím časem se homogenita směsi zhoršovala neboť docházelo k sedimentaci popílku viz Obrázek č. 8 a č. 11.

Směs s plněním 60 % popílkem se homogenizovala o něco hůře než směs první, avšak stále by bylo možné dosaženou homogenizaci klasifikovat jako vyhovující. Viskozita při nalévání do forem byla také vyhovující a již nedocházelo k sedimentaci popílku jak lze možné pozorovat na Obrázku č. 9 a č. 12.

Homogenizace směsi s 65 % popílku bych již označila za obtížnou. Při míchání složky A a popílku směs téměř nešla zamíchat, což se po přidání složky B mírně zlepšilo, nicméně od optima tomu bylo daleko. Viskozita při nalévání byla horší a musela jsem použít stěrku, abych formy vůbec naplnila. Na Obrázku č. 10 je zřetelně vidět komplikace s naplněním forem a na Obrázku č. 13 lze pozorovat vzduchové póry z důvodu nedostatečné homogenity směsi.



Obr.č. 8,9,10 – Snímky směs epoxidové pryskyřice s 50 %, 60 %, a 65 % popílku (zleva) ihned po naplnění



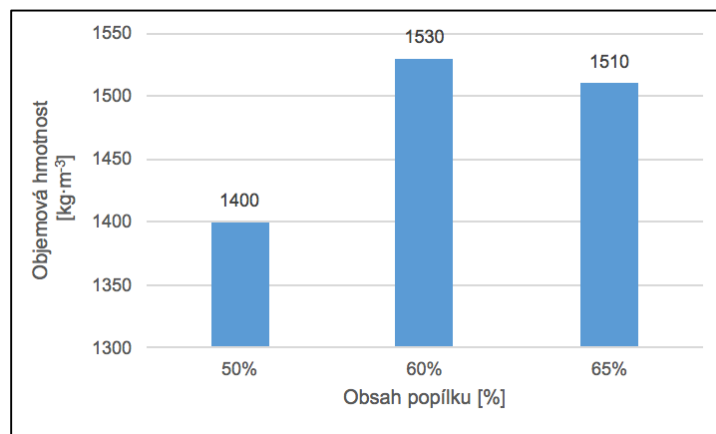
Obr.č. 11,12, 13 – Snímky směsi epoxidové pryskyřice s 50 %, 60 %, a 65 % popílku (zleva) po zatvrdnutí

B. VE ZPOLYMERIZOVANÉM STAVU

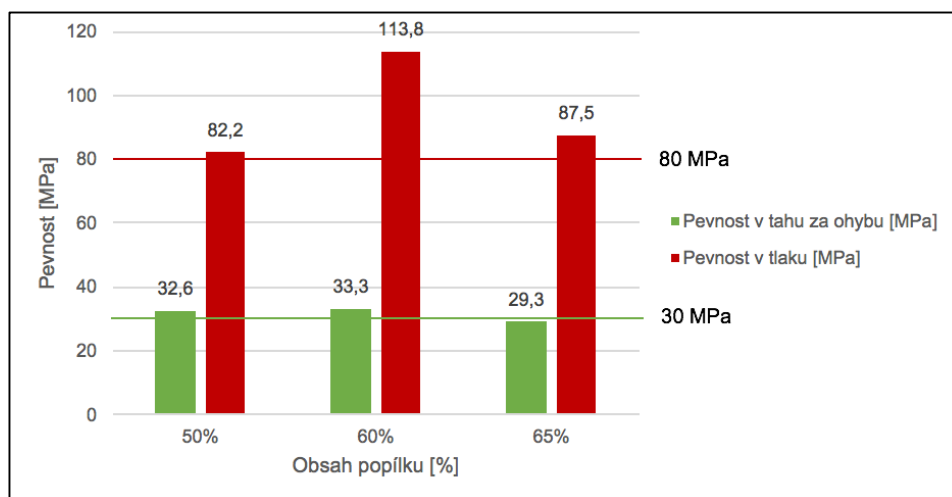
Z naměřených hodnot jsem vypočítala objemové hmotnosti a pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku pro jednotlivé záměsi. Z Tabulky č. 19 a Grafu č. 2 a č. 3 vyplývá, že při podílu popílku vyšším než 60 % se začala snižovat objemová hmotnost i pevnosti směsi. Pravděpodobně to bylo způsobeno obsahem vzduchových pórů, které směs obsahovala z důvodu nedokonalé homogenizace.

Tab.č. 19: Vypočítané hodnoty objemových hmotností a pevností

Receptura	Obsah popílku [%]	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Pevnost v tlaku [MPa]
A	50	1400	32,6	82,2
B	60	1530	33,3	113,8
C	65	1510	29,3	87,5



Graf č. 2: Výsledné hodnoty pevností v tahu za ohybu a tlaku zkoušených vzorků na bázi epoxidových pryskyřic s různým obsahem popílku po denitrifikaci



Graf č. 3: Výsledné hodnoty pevností v tahu za ohybu a tlaku zkoušených vzorků na bázi epoxidových pryskyřic s různým obsahem popílku po denitrifikaci

ZÁVĚR EXPERIMENTÁLNÍHO OVĚŘENÍ

Výše popisovaným experimentem bylo zjištěno, že nejlepší variantou je směs s obsahem 60 % popílku, jelikož ji bylo možné optimálně zhomogenizovat. Při nižším procentu plnění docházelo k sedimentaci popílku, což může mít za následek nesterjnorodé vlastnosti výsledného materiálu. Naopak při vyšším obsahu popílku ve směsi bylo směs obtížné zhomogenizovat, což mělo za následek, že zpolymerizovaná hmota obsahovala vzduchové póry, které snižovaly její objemovou hmotnost a především s tím související snižující se pevnosti. Bylo by tedy pravděpodobně nutné použít vhodné pomaluobrátkové elektrické míchadlo.

8 Závěr

Teoretická část bakalářské práce byla věnována objasnění fungování spalovacích procesů při nichž vznikají popílký jako VEP. Byly detailně popsány vlastnosti popílků ovlivněné jednotlivými procesy spalování. Nedílnou součástí je také zmínka legislativy, která stanovuje limity pro využití VEP. Nakonec byl také popsán samotný proces denitrifikace spalín, při němž jsou spaliny zbavovány oxidů dusíku (NO_x).

Praktická část byla rozdělena do tří etap.

První etapa byla věnována popisu vlivu technologie denitrifikace na vlastnosti popílku pocházejícího z tohoto procesu. Závěrem bylo konstatováno zjištění, že vlivem technologie DeNOx se do vysokoteplotního popílku dostává množství amoniaku (NH_3), které reaguje v popílku za vzniku amonných solí, čímž zapříčiňuje kyselou povahu konečného produktu. Soli reagují při styku s vodou nebo CaO a dochází k uvolňování NH_3 do okolního prostředí doprovázené silným zápachem. Proces denitrifikace tedy negativně ovlivňuje výslednou kvalitu popílků.

Druhá etapa byla věnována rozboru všech možností využití popílku obecně, protože návrh optimální možnosti využití popílku po DeNOx se stále vytváří. Následně byla provedena diskuze o účincích popílku po DeNOx na konkrétní doposud užívané možnosti. Významným zjištěním je fakt, že kontaminovaný popílek nemůže být použit v provozech pro výrobu stavebních materiálů užívajících vodu pro jejich výrobu. Neoptimálnějším návrhem využití ve stavebnictví je použití jako plniva do směsí na bázi polymerů nebo do asfaltových směsí. V jiných odvětvích by se popílek mohl uplatit např. zemědělství při výrobě hnojiv nebo získávání chemických sloučenin ať již přímo v energetickém průmyslu ke zpětnému využití amoniaku k denitrifikaci spalín anebo v průmyslu chemickém k výrobě i jiných chemikálií. Konkrétní možnosti využití ve stavebnictví byly dále optimalizovány v poslední etapě.

Třetí etapa byla věnována zhodnocení navržených optimálních možností využití popílku po DeNOx z druhé etapy. Detailně byly rozebrány rizika a přínosy všech variant, tak aby bylo zřejmé, která z variant je dle ekonomicko-ekologických parametrů nejvhodnější. Z tohoto hlediska je neoptimálnější variantou návrh využití

popílků po DeNOx jako plnivo do směsí na bázi polymerů. Tato varianta byla dále experimentálně ověřena.

Experimentální část byla věnována ověření neoptimálnější varianty využití popílku po DeNOx navržené ve třetí etapě. Konkrétně byl použit popílek z teplárny Třebovice a pryskyřice na epoxidové bázi. Bylo zjištěno, že popílek má pozitivní vliv na vlastnosti výsledného produktu, zejména zvýšení pevností, a zároveň použitím popílku jako plniva do pryskyřice, dojde k eliminaci negativních vlastností popílku tím, že dojde k jeho uzavření do struktury materiálu a po vytvrzení i při kontaktu s vodou tak nedochází k uvolňování amoniaku (NH_3) do okolního prostředí.

Na závěr je vhodné ještě jednou v kostce shrnout poznatky zjištěné v rámci této práce zabývající se využitelností popílků z denitrifikace spalin:

- ❖ Je zřejmé, že proces denitrifikace negativně ovlivňuje výslednou kvalitou popílků, neboť se jeho prostřednictvím do popílků dostává obsah močoviny z redukčního činidla, který způsobuje kyselou povahu celého produktu. Ten není nadále možno využívat k výrobě stavebních materiálů, jejichž jednou ze složek je voda nebo vápno.
- ❖ Popílek totiž nemůže přijít do kontaktu ani se vzdušnou vlhkostí, neboť dojde k reakcím způsobujícím uvolňování NH_3 do okolního prostředí doprovázeného silným zápachem. Tomuto požadavku skvěle odpovídají materiály vyrobené ze směsí na bázi polymerů, využívané k sanačním účelům nebo např. při provádění podlahových systémů výrobních hal a to i v chemicky agresivním prostředí.
- ❖ Polymery (nikoliv vodou ředitelné) způsobí uzavření popílku do struktury materiálů, která po vytvrzení brání úniku NH_3 nebo jiných látek do okolního prostředí. Experimentálním ověřením byl zjištěn možný maximální podíl popílku ve směsi přibližně 60 %, avšak pravděpodobně optimalizací technologie výroby by bylo jistě možné dosáhnout ještě vyššího plnění.

9 Seznamy

9.1 Seznam použitých zdrojů

- [1] SNOP, Roman. VLIV TECHNOLOGIE SNCR Z POHLEDU ZPRACOVATELE A DISTRIBUTORA POPÍLKU. In: *Popílký ve stavebnictví: Sborník recenzovaných přednášek II. mezinárodní konference*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2015, s. 189-195, ISBN 978-80-214-5192-6
- [2] Institut geologického inženýrství. *Využití uhlí*. Vsb.cz [online]. ©2015 [cit. 2015-12-09]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/vyuziti_uhli.html#literatura
- [3] SCHIEDEL. *Něco málo o spalování*. Schiedel.cz [online]. ©2015 [cit. 2015-12-09]. Dostupné z: <http://www.schiedel.cz/cz/neco-malo-o-spalovani>
- [4] KALINA, Martin. *Kompozitní materiály na bázi tuhých zbytků z fluidního spalování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 2012. Bc. Thesis. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=49991
- [5] BYDŽOVSKÝ, Jiří. *Vybrané statě z technologie stavebních hmot: Modul 01*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, ©2008.
- [6] Výzkumný ústav maltovin Praha, s.r.o.. *Popílek a jeho použití do betonu*. Vumo.cz [online]. ©2015 [cit. 2015-12-10]. Dostupné z: http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/popilek_a_jeho_pouziti_do_betonu.pdf.
- [7] Ahmaruzzaman, M., *A review on the utilization of fly ash, Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 36, Issue 3, June 2010, Pages 327-363, ISSN 0360-1285. Dostupné také z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128509000604>
- [8] FEČKO, Peter. *Popílký*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, ©2003. ISBN 80-248-0327-5.
- [9] ČEZ, a.s.. *Encyklopedie energetiky: Energie z fosilních paliv*. Cez.cz [online]. ©2015 [cit. 2015-12-18]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/pro-media-2014/05-kveten/encyklopedie_fosilni-paliva_e.pdf
- [10] MICHALÍKOVÁ, F., M. SISOL a I. KRINICKÁ. *Chemické a mineralogické vlastnosti popelů ze spalování uhlí v tepelných elektrárnách. Odpadové fórum: odborný měsíčník o odpadech a druhotných surovinách*. České ekologické manažerské centrum, 2010, roč. 11, č. 4, s. 15-16.

- [11] ČESKO. Zákon č. 201 ze dne 2. května 2012 o ochraně ovzduší ve znění zákona č. 64/2014 Sb. a zákona č. 87/2014 Sb.. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2012, částka 69, s. 2786-2841. Dostupný také z: http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/9F4906381B38F7F6C1257A94002EC4A0/%24file/Z%20201_2012.pdf
- [12] Směrnice Evropského parlamentu a rady 2010/75/EU ze dne 24. listopadu 2010 o průmyslových emisích (integrované prevenci a omezování znečištění)(přepřacované znění). Dostupná také z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:334:0017:0119:cs:PDF>
- [13] ČESKO. Vyhláška č. 415 ze dne 21. listopadu 2012 Ministerstva životního prostředí o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2001, částka 151. Dostupná také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415>
- [14] ČESKO. Zákon č. 185 ze dne 15. května 2001 o odpadech a o změně některých dalších zákonů ve znění pozdějších předpisů. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2001, částka 71. Dostupný také z: www.inisoft.cz/strana/zakon-185-2001-sb
- [15] ČESKO. Zákon č. 184 ze dne 1. října 2014 kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech a o změně některých dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2014, částka 75. Dostupný také z: <http://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=184&r=2014>
- [16] Směrnice Evropského parlamentu a rady (ES) č. 98/2008 ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic. Dostupná také z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:312:0003:0030:CS:PDF>
- [17] Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES. Dostupná z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:136:0003:0280:cs:PDF>
- [18] Nařízení rady (ES) č. 1354/2007 ze dne 15. listopadu 2007, kterým se z důvodu přistoupení Bulharska a Rumunska upravuje nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 týkající se registrace, hodnocení, povolování a omezování chemických látek. Dostupná z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:304:0001:0002:CS:PDF>
- [19] ECOBA. *Coal Combustion Products and REACH*. Ecoba.com [online]. ©2016 [cit. 2016-05-19]. Dostupné z: http://www.ecoba.com/reach_ccps.html

- [20] ČSN EN 197-1 ed. 2. *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. Třídící znak 72 2101.
- [21] ČSN EN 450-1. *Popílek do betonu - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013. Třídící znak 72 2064.
- [22] Nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008 ze dne 16. prosince 2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí, o změně a zrušení směrnic 67/548/EHS a 1999/45/ES a o změně nařízení (ES) č. 1907/2006. Dostupná také z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:cs:PDF>
- [23] Carlroth. *Bezpečnostní list – Roztok amoniaku*. Carlroth.com [online]. ©2016 [cit. 2016-05-19]. Dostupné také z: https://www.carlroth.com/downloads/sdb/cs/5/SDB_5460_CZ_CS.pdf
- [24] ČESKO. Vyhláška č. 252 ze dne 22. dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2004, částka 7. Dostupná také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>
- [25] ČESKO. Nařízení vlády ze dne 12. prosince 2007, kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2004, částka 6. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2007-361>
- [26] POŘÍZEK, Vít. *Metody pro potlačení tvorby emisí oxidů dusíku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů, 2012. Bc. Thesis. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=47433
- [27] VON DER HEIDE, Bernd. Das SNCR-Verfahren - Verfahrenstechnische Grundlagen. In: *Ms-umwelt* [online]. [cit. 2015-12-26]. Dostupné z: [http://www.ms-umwelt.de/downloads/Moeglichkeiten_und_Grenzen_der_SNCR_Verfahren\(Berlin2012\).pdf](http://www.ms-umwelt.de/downloads/Moeglichkeiten_und_Grenzen_der_SNCR_Verfahren(Berlin2012).pdf)
- [28] Umwelt Bundesamt. Beschreibung unterschiedlicher Techniken und deren Entwicklungs- potentiale zur Minderung von Stickstoffoxiden im Abgas von Abfallverbrennungsanlagen. In: *Umweltbundesamt* [online]. [cit. 2016-01-09]. Dostupné z: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4196.pdf>
- [29] BITTNER, J., S. Gasiorovski a F. Hrach. *Removing Amonia from Fly Ash*. In: *Internation Ash Utilization Symposium 2001*. Lexington: Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, 2001.
- [30] ČEZ Energetické produkty,s.r.o. *Příručka popílek v betonu. Základy výroby a použití*. ©2013. ISBN: 978-3-7640-0502-3.
- [31] Českomoravský cement. Příručka technologa BETON. *Transportbeton.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-05-21]. Dostupné z:

- <http://www.transportbeton.cz/tisk-a-media/dokumenty-ke-stazeni.html>
- [32] SOKOLÁŘ, Radomír. Vedlejší energetické produkty ve výrobě stavební keramiky. In: *Tretiruka.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-02-15] Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/news/vedlejsi-energeticke-produkty-ve-vyrobe-stavebni-keramiky-/>
- [33] DROCHYTKA, Rostislav a Pavla MATULOVÁ. *Lehké stavební látky: Modul 01*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, ©2006.
- [34] ŠAŠEK, P., P. SCHMIDT a J. MANN. *Zpevněný zásypový materiál na bázi popílku*. Most: Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s.. Dostupné také z: <http://slon.diamo.cz/hpvt/2008/sanace/S06.pdf>
- [35] LIDMILA, M. a kol.. *Popílkový stabilizát v konstrukci pražcového podloží*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav železničních konstrukcí a staveb, 2015. ISBN: 978-80-214-5250-3
- [36] ČESKO. MINISTERSTVO DOPRAVY A SPOJŮ ČESKÉ REPUBLIKY. MDS-OPK: Návrh a provádění staveb pozemních komunikací s využitím popílků a popelů – Technické podmínky. ©2011 [cit 2016-03-05]. Dostupné také z: http://www.pjpk.cz/tp93_def_2011.pdf
- [37] EUTIT. *Eutit.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-03-26]. Dostupné z: http://www.eutit.cz/files/ke_stazeni/e01_cedic_cj.pdf
- [38] Naseinfo. Stavby a stavebnictví. *Naseinfo.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-05-05]. Dostupné z: <http://www.naseinfo.cz/stavby-a-stavebnictvi/uprava-povrchu/podlahy/jak-na-podlahy-ze-zuly-a-taveneho-cedice>
- [39] EUTIT. *Eutit.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-03-26]. Dostupné z: http://www.eutit.cz/files/ke_stazeni/eufix_s.pdf
- [40] EUTIT. Ke stažení. *Eutit.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-03-26]. Dostupné z: http://www.eutit.cz/files/ke_stazeni/eufix_ep-jf.pdf
- [41] DROCHYTKA, R.. *Plastické látky ve stavebnictví: Modul 01*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, ©2006.
- [42] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2007. ISBN: 978-80-7080-662-3. Dostupné také z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pdf/172.pdf
- [43] Havel Composites. *EPOXIDY, POLYESTERY, TUŽIDLA a GELCOATY*. *Havelcomposites.com* [online]. ©2016 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: www.havel-composites.com
- [44] KK Stav Concrete s.r.o.. Betonové podlahy. *Kkstav.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.kkstav.cz/cz/nabidka-sluzeb/pryskyricne-podlahy-a-povrchy/polyuretanove-podlahy>
- [45] ROVNANÍKOVÁ, Pavla. *Použití elektrárenských popílků pro přípravu geopolymerů*. *CHEMAGAZÍN*. 2014, č. 6, s. 8-12.

- [46] KALINA, Lukáš. *Syntéza aluminosilikátových systémů na bázi geopolymérů orientovaná na využívání sekundárních surovin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie, technologie a vlastnosti materiálů, 2011. PhD.Thesis. Dostupná také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=44531
- [47] STAVEBNICTI 3000. Stavební materiály. *Stavebnictvi3000.cz* [online]. ©2016 [cit. 2016-03-19]. Dostupné z: <http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/vyroba-asfaltovych-pasu-a-jejich-vlastnosti/>
- [48] AGROPODNIK a.s., Hradec Králové. Prodej hnojiv. *Agropodnikhk.cz* ©2016 [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: <http://www.agropodnikhk.cz/siran-amonny-granulovany.html>
- [49] LENACHEMICAL. Výrobky. *Lenachemical.com* [online]. ©2016 [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: http://lenachemical.com/soubory/files/ml_cz/Lena_p_130_mlcz.pdf

9.2 Seznam použitých zkratk

AdMas – Advanced Materials, Structures and Technologies

BP – Bakalářská práce

ČR – Česká Republika

DeNOx – Proces denitrifikace

EP – Epoxidová pryskyřice

EPr – Evropský parlament

EU – Evropská Unie

FFP-TIS – Fluidní filtrový popel z elektrárny Tisová

FLP-TIS – Fluidní ložový popel z elektrárny Tisová

FP – Fluidní popílek

KOP – Keramické obkladové prvky

KPCHVAL – Vysokoteplotní popílek z elektrárny Chvaletice

MDS-OPK – Ministerstvo dopravy a spojů – Odbor pozemních komunikací.

NH₃ – amoniak

NO_x – oxidy dusíku - oxid dusnatý (NO), oxid dusičitý (NO₂) a oxid dusný (N₂O)

OEC – Oxygen enhanced combustion

PB – Pórobeton

PES – Polyesterová pryskyřice

PSt – Popílkový stabilizát

PU – Polyuretanová pryskyřice

R – Evropská rada

SCR – Selektivní katalytická redukce

SNCR – Selektivní nekatalytická redukce

VEP – Vedlejší energetické produkty

VP – Vysokoteplotní popílek

VP-TŘ – Vysokoteplotní popílek z teplárny Třebovice

ZZM – Zpevněný zásypový materiál

ŽP – Životní prostředí

9.3 Seznam tabulek

Tab.č. 1: Přeměna uhlí během spalovacího procesu [3]	15
Tab.č. 2: Průměrné chemického složení popílku z tepelných elektráren v ČR [9]...	20
Tab.č. 3: Průměrné chemické složení popílků v závislosti na typu paliva [8].....	20
Tab.č. 4: Průměrné chemické složení popílků v závislosti na typu spalování [8]...	20
Tab.č. 5: Mineralogicky aktivní a neaktivní složky popílku [8].....	21
Tab.č. 6: Souhrn právních předpisů týkajících se procesu denitrifikace	22
Tab.č. 8: Specifické emisní limity NO _x pro spalovací stacionární zdroje [1].....	23
Tab.č. 9: Normované požadavky na popílek do cementu dle ČSN EN 197 – 1 [20]	24
Tab.č. 10: Normované požadavky na popílek do betonu dle ČSN EN 450 – 1 [20]	25
Tab.č. 11: Porovnání metody SNCR s použitím močoviny, roztoku amoniaku a SCR [26].....	34
Tab.č. 12: Limitní hodnoty výluhu podle ČSN 73 6133 [35].....	48
Tab.č. 13: Základní požadavky na malty pro lepení a spárování prvků a tvarovek z taveného čediče [38].....	50
Tab.č. 14: Vlastnosti chemicky odolné malty z tvrditelných pryskyřic EUFIX EP-JF [39].....	51
Tab.č. 15: Souhrnná tabulka jednotlivých možností použití popílku po denitrifikaci...	57
Tab.č. 16: Chemické složení kontaminovaného popílku (VP - TŘ).....	60
Tab.č. 17: Rozdělení velikosti částic popílku ovlivněném procesem denitrifikace pocházejícího z teplárny Třebovice.....	61
Tab.č. 18: Obsah jednotlivých složek zkoušených receptur.....	62
Tab.č. 19: Vypočítané hodnoty objemových hmotností a pevností.....	64

9.4 Seznam obrázků

Obr.č. 1: Schéma tepelné elektrárny s klasickým způsobem spalování [3].....	16
Obr.č. 2: Schéma tepelné elektrárny s fluidním spalování [2].....	17
Obr.č. 3: Mikrosnímek vysokoteplotního popílku (KPCHVAL), zvětšení 2000x [4]...	18
Obr. č. 4: Mikrosnímek fluidního ložového popela (FLP–TIS), zv. 1000x [4].....	19
Obr.č. 5: Mikrosnímek fluidního filtrového popela (FFP–TIS), zv. 2000x [4].....	19
Obr.č. 6 : Optimální teplotní rozptyl, ve kterém dojde k redukci NOx [26].....	32
Obr.č. 7: Rozdíly mezi použitím roztoku amoniaku a močoviny [26].....	33
Obr.č. 8,9,10 – Snímky směs epoxidové pryskyřice s 50 %, 60 %, a 65 % popílku (zleva) ihned po naplnění.....	63
Obr.č. 11,12, 13 – Snímky směsi epoxidové pryskyřice s 50 %, 60 %, a 65 % popílku (zleva) po zatvrdnutí.....	64

9.5 Seznam použitých grafů

Graf č. 1: Kontaminovaný popílek z elektrárny Třebovice – Distribuční křivka.....	61
Graf č. 2: Výsledné hodnoty pevností v tahu za ohybu a tlaku zkoušených vzorků na bázi epoxidových pryskyřic s různým obsahem popílku po denitrifikaci.....	65
Graf č. 3: Výsledné hodnoty pevností v tahu za ohybu a tlaku zkoušených vzorků na bázi epoxidových pryskyřic s různým obsahem popílku po denitrifikaci.....	65