



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

ČIŠTĚNÍ SPALIN ODSIŘOVÁNÍM
PURIFICATION OF FLUE-GAS DESULFURIZATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAN KŘEŠŤAN

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. MICHAELA ZÁRYBNICKÁ

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2012/13

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jan Křesťan

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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

Čištění spalin odsiřováním

v anglickém jazyce:

Purification of flue-gas desulfurization

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Rešeršní zpracování metod používaných pro odstranění oxidů síry při spalování fosilních spalin.

Cíle bakalářské práce:

Student provede rešeršní zpracování metod, které se využívají k odsiřování spalin po spalování fosilních paliv.

Výhledy do budoucnosti v této oblasti.

Uvést emisní limity pro ČR a jejich dodržování.

Seznam odborné literatury:

- [1] Skála, Z. Ekologie v energetice, PC-DIR spol. s.r.o., 1994
- [2] Gerard Kiely: Enviromental Engineering
- [3] Černý Teysller, Janeba: Parní kotle, SNTL Praha
- [4] Internetové zdroje
- [5] Sborníky z odborných konferencí

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Michaela Zárybnická

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/13.

V Brně, dne 7.11.2012



L.S.

doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

Abstrakt

Cílem práce je teoretické zpracování oblasti odsiřování spalin a emisních limitů oxidu siřičitého. Práce je rozdělena do tří částí. První část se zabývá obsahem síry v palivu, vznikem oxidů síry a jejich dopadem na lidské zdraví a životní prostředí. Druhá část je věnována zdrojům emisí, emisní situaci a emisním limitům oxidu siřičitého v České republice. Třetí část popisuje metody snižování emisí oxidu siřičitého, důraz je kladen zejména na metody odsiřování spalin. Práce je zpracována na základě odborných textů, zákonů ČR a dat poskytnutých Českým hydrometeorologickým ústavem.

Klíčová slova

odsiřování, oxid siřičitý, síra, spaliny, emise, emisní limity

Abstract

The aim of this thesis is theoretical elaboration of flue-gas desulfurization and emission limits of sulphur dioxide. Thesis is divided into three parts. First part is about content of sulphur in fuel, formation of sulphur oxides and their influence on human health and environment. Second part is dedicated to sources of sulphur dioxide, present emission situation in the Czech Republic and emission limits of sulphur dioxide. The third part describes methods how to reduce emissions of sulphur dioxide, especially methods of flue-gas desulfurization. The thesis is based on technical texts, Czech laws about air pollution and data from the Czech hydrometeorological institute.

Key words

desulfurization, sulphur dioxide, sulphur, flue gas, emission, emission limits

Bibliografická citace

KŘEŠŤAN, J. *Čištění spalin odsiřováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michaela Zárybnická.

Prohlášení autora o původnosti práce

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité prameny a literaturu.

V Brně dne 22.5.2013

.....

Jan Křesťan

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucí práce Ing. Michaele Zárybnické za rady udělené při konzultacích a zejména za motivační emaily během semestru. Dále bych rád poděkoval rodičům za všestrannou podporu při studiu.

Obsah

Úvod	14
1. Síra v palivech a oxidy síry	15
1.1 Obsah síry v palivech	15
1.2 Oxid siřičitý SO ₂	16
1.3 Oxid sírový SO ₃	17
2. Emise a emisní limity SO ₂	18
2.1 Emise SO ₂	18
2.1.1 Celkový vývoj emisí	18
2.1.2 Zdroje emisí SO ₂	19
2.1.3 Současná emisní situace	20
2.2 Emisní limity SO ₂	22
3. Metody odsiřování spalín	24
3.1 Volba a úprava paliva	24
3.2 Rozdělení metod odsiřování spalín	25
3.3 Suché metody	25
3.3.1 Suchá aditivní metoda	25
3.3.2 Injektáž sorbentu do kouřovodu	28
3.3.3 Kombinovaná injektáž sorbentu	30
3.3.4 Suchá pračka s cirkulujícím fluidním ložem (CFB)	31
3.3.5 Metoda aktivního uhlí – proces Bergbau-Forschung	31
3.4 Polosuchá metoda	32
3.4.1 Souběžné odsiřování	34
3.5 Mokrý metody	35
3.5.1 Mokrý vápencová vypírka	35
3.5.2 Metoda Wellman–Lord	41
3.5.3 Magnezitová vypírka	41
3.5.4 Vypírání mořskou vodou	42
3.5.5 Metoda Walther	43
Závěr	45
Seznam zdrojů	46

Úvod

Z energie se stal nepostradatelný prvek moderní společnosti. Za posledních dvě stě let existence lidstva, jsme se naučili využívat přírodu a její dary ke svému rozkvětu takovým způsobem, že již dávno není cesty zpět. Nezadržitelný technický pokrok jdoucí ruku v ruce se stoupající životní úrovní si však vyžádal tvrdou daň ve formě devastace životního prostředí.

V dnešní době se našťastí již nehledí pouze na bezohledný pokrok, ale také na jeho dopady na náš svět. Vypouštění škodlivin dnes regulují mezinárodní normy a jejich koncentrace jsou pečlivě hlídány. Od vstupu do Evropské unie je povinností znečišťovatelů v České republice dodržovat přísné evropské emisní limity, proto jsou otázky ekologičnosti průmyslových provozů velmi aktuální.

V rozsahu této práce je zpracována pouze malá část ze všech druhů znečištění. Práce se zabývá znečištěním ovzduší, konkrétně oxidy síry, které vznikají při spalování fosilních paliv s obsahem síry. V první kapitole jsou popsána paliva obsahující síru, dále vznik oxidů síry a jejich vliv na člověka a životní prostředí. Druhá kapitola rozebírá současné emise a emisní limity oxidu siřičitého. Třetí kapitola řeší snižování emisí oxidu siřičitého a technologie odsiřování spalin.

1. Síra v palivech a oxidy síry

V české energetice hrají zásadní roli fosilní paliva díky své dobré dostupnosti a tudíž i přijatelné ceně. Téměř 60 % výroby elektrické energie pokrývají tepelné elektrárny. Jako nejčastější palivo se v tepelných elektrárnách používá hnědé uhlí. Dále jsou častými palivy uhlí černé, zemní plyn, topné oleje, biomasa a v neposlední řadě také komunální odpad.

Všechna uvedená paliva obsahují síru v různém množství či podobě. Při hoření paliva s obsahem síry vznikají oxidy síry – oxid siřičitý (SO_2) a oxid sírový (SO_3). Největší část produktu spalovacích reakcí tvoří SO_2 , naopak SO_3 zastává pouze 1 až 2 %. Při nedokonalém spalování je ve spalinách obsažen i sulfan (H_2S), přičemž platí, že pokud je ve spalinách oxid uhelnatý (CO), je přítomen i H_2S . [1] [2]

1.1 Obsah síry v palivech

Množství síry v palivu má stěžejní vliv na koncentraci SO_2 ve spalinách. Síra také snižuje výhřevnost paliva, snižuje rosný bod spalin, snižuje charakteristické teploty popela a přispívá k možnosti samovznícení uhlí na skládkách. [14]

- Uhlí

Síra je v uhlí obsažena ve formě sloučenin organického a anorganického původu. Dělí se na část spalitelnou a nespalitelnou. Spalitelná část shoří za vysokých teplot a síra přechází do spalin, u českých uhlí tvoří tato část 95 %. Zbytek síry zůstává zachycen v popelu. Zastoupení síry v uhlí zobrazuje následující tabulka. [14]

Tab. 1 Obsah síry v uhlí [2]

Uhlí	Obsah síry
černé	do 1 %
hnědé	1 až 3 %

Obsah síry v uhlí se liší u jednotlivých dolů i u různých druhů uhlí produkovaných v jednom závodě. Nej kvalitnější černé uhlí pochází z ostravské pánve a nejlepší hnědé uhlí z dolů Bílina v severních Čechách. Uhlí se pro dosažení požadovaných vlastností často mísí z různých druhů. [2]

- Zemní plyn

Zemní plyn je směsí plyných uhlovodíků s příměsí dalších neuhlovodíkových plynů. Síra se v něm vyskytuje ve formě sulfanu. Hlavní výhodou plynu je dobře zvládnutá technologie odstraňování sulfanu z plynu, proto plyn dopravovaný do ČR obsahuje pouze $0,2 \text{ mg/m}^3$ síry. Takové množství síry zaručuje bezpečné splnění emisních limitů. [2]

- Topné oleje

Topné oleje jsou produktem rafinace ropy. Rozlišujeme dva základní druhy topných olejů. [15]

- Extra lehký topný olej – bývá také nazýván topnou naftou. Je určen jako topné médium do zvláště ekologicky zatížených oblastí. Obsah síry je dán normou a nesmí překročit 0,1 %hm.
- Těžký topný olej – může představovat atmosférický destilační zbytek čili mazut. U mazutu je obsah síry závislý na druhu zpracované ropy, u ropy ruské je obsah síry 3 %hm. Se zdokonalením zpracování ropy se však podařilo dosáhnout mnohem nižšího množství. Norma ČSN dnes stanovuje oleje málosírné s obsahem síry ≤ 1 % a oleje vysokosírné s obsahem síry > 1 %hm. [15]

- Biomasa

Biomasa je velmi rozmanité palivo, síra se v ní vyskytuje pouze u stromové kůry a některých druhů stébelnin. Obsah síry v biomase pak bývá 0,05 až 0,8 %hm. Kvůli malému množství síry v biomase nevznikají emise SO_2 . Díky vysokému obsahu vodní páry a vodíku v palivu dochází převážně ke vzniku H_2S . [16]

- Komunální odpad

Spalovaný komunální odpad představuje odpad, který již nelze dále třídít a následně využít. Stanovení přesného chemického složení odpadu je poměrně problematické, proto musí být spalovny komunálního odpadu vybaveny potřebnou technologií čištění spalin, kterou lze snadno regulovat, a která zvládne i extrémní hodnoty znečištění.

Množství síry se liší podle místa, kde bylo měření provedeno a také podle zdroje odpadu a pohybuje se od 0,15 do 0,35 %hm. Vyšší obsah síry je v průmyslovém odpadu než v odpadu z domácností. [8] [17]

1.2 Oxid siřičitý SO_2

Vzniká reakcí síry z paliva s kyslíkem podle rovnice.



Má hustotu $\rho = 2,926 \text{ kg/m}^3$ a teplotu varu $t_v = -10 \text{ }^\circ\text{C}$. Je bezbarvý plyn, štiplavého zápachu. Vyskytuje se v sopečných plynech a podzemních minerálních vodách. Uměle se dostává do atmosféry spalováním paliv s obsahem síry. Je velmi dobře rozpustný ve vodě a organických rozpouštědlech. Nalézá využití v potravinářském průmyslu jako konzervant či desinfekce.

Oxid siřičitý má prokazatelně negativní vliv na lidské zdraví. Při vdechování dráždí horní cesty dýchací. Způsobuje záněty průdušek, kašel a astma. Dlouhodobé působení má za následek zhoršenou krevní tvorbu, úbytek plicní tkáně či narušení menstruace. Při požití může vyvolat bolesti žaludku, hlavy a celkovou nevolnost.

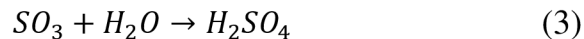
Nebezpečný je oxid siřičitý i pro živou přírodu, zejména pro rostlinstvo. Ve vzduchu je oxidován vzdušným kyslíkem a za přítomnosti vody vytváří kyselinu sírovou H_2SO_4 , která je spolu s kyselinou siřičitou H_2SO_3 hlavní příčinou kyselých dešťů, které znehodnocují povrchové vodstvo, okyselují půdu, ničí lesy a způsobují degradaci staveb a venkovních konstrukcí. Při styku s rostlinami reaguje s chlorofylem a narušuje tím průběh fotosyntézy. [1] [6] [7]

1.3 Oxid sírový SO₃

V kapalném stavu má hustotu $\rho = 1,92 \text{ kg/m}^3$ a teplotu varu $t_v = 44,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzniká z SO₂ oxidací podle rovnice



Oxid sírový velmi snadno vytváří kyselinu sírovou podle rovnice



a to homogenní reakcí v plynné fázi a kapalně nebo heterogenní reakcí v kapalně a absorbované fázi. K oxidaci SO₂ v atmosféře dochází pomocí fotochemických reakcí.

Díky této vlastnosti je SO₃ hlavní příčinou kyselých dešťů. Z technického hlediska je přítomnost SO₃ ve spalinách nežádoucí, jelikož způsobuje nízkoteplotní korozi výhřevných ploch. [1] [7]

Vzhledem k nebezpečnosti oxidů síry je vhodné snižovat jejich obsah ve spalinách buď spalováním kvalitních paliv, snižováním obsahu síry v palivech, nebo pomocí metod odsiřování spalin. Emise oxidů síry jsou regulovány zákony.

2. Emise a emisní limity SO₂

Pro zpracování této kapitoly jsem využil data zveřejněná na portálu Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ) [18] a zákonných norem zveřejněných na portálu Ministerstva životního prostředí [19].

Stoupající úroveň znečištění ovzduší vedla ke sledování emisí škodlivých látek a k nastavení emisních limitů. V naší republice momentálně funguje síť měřicích stanic, která sleduje úroveň znečištění ovzduší v nejexponovanějších částech ČR. Zároveň je pod správou ČHMÚ veden registr velkých zdrojů znečištění.

Nejsledovanějšími škodlivými látkami jsou tyto.

- TZL – tuhé znečišťující látky, zejména polévatý prach PM₁₀ a PM_{2,5}
- SO₂ – oxid siřičitý
- NO_x – oxidy dusíku
- CO – oxid uhelnatý, produkt nedokonalého spalování
- VOC – těkavé organické látky jako benzen, toluen, chloridy, fluoridy, freony atd.
- O₃ – přízemní ozón, druhotný polutant, vzniká reakcí uhlovodíků a NO_x při intenzivním slunečním záření

Z právního hlediska omezuje vypouštění škodlivin do atmosféry zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší doplněný vyhláškou č. 415/2012 Sb. (emisní vyhláška) a vyhláškou č. 330/2012 Sb. (imisní vyhláška). Všechny zákony a vyhlášky jsou v souladu s evropskými směnicemi a společně vedou ke snižování emisních limitů.

2.1 Emise SO₂

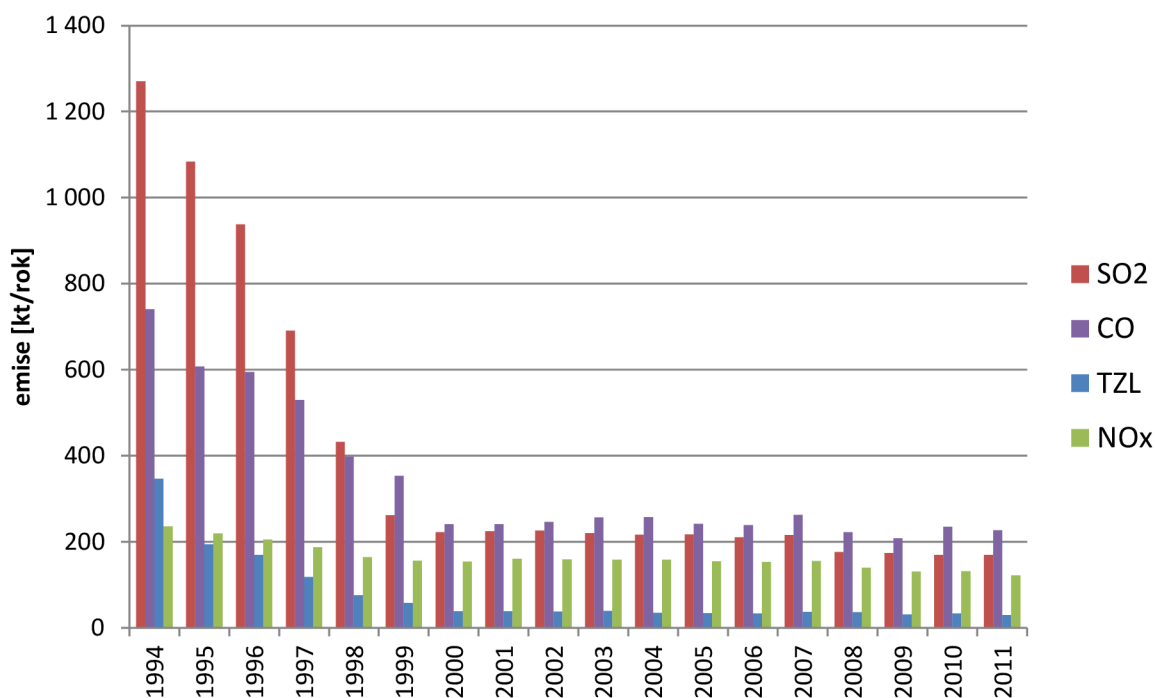
Sírné polutanty představovaly hlavní problém před rokem 1989, kdy jejich vysoké koncentrace způsobovaly kyselé deště a devastaci lesních porostů. Po revoluci se začaly budovat odsiřovací jednotky na stávajících i nových zdrojích, to se příznivě projevilo poklesem emisí SO₂.

2.1.1 Celkový vývoj emisí

Vývoj emisí SO₂ ze stacionárních zdrojů v porovnání s ostatními polutanty od roku 1994 po současnost můžeme vidět v Grafu 1.

Z grafu je patrný celkový pokles emisí všech znečišťujících látek. Velmi razantní byl pokles emisí SO₂ mezi roky 1994 až 2000, kdy se vlivem instalace odsiřovacích zařízení snížily emise z původního množství 1270,125 kt/rok na 222,293 kt/rok. V roce 2011 čítaly celkové emise SO₂ ze stacionárních zdrojů 169,626 kt/rok, což je oproti roku 1994 pokles o téměř 87 %.

Graf 1 Vývoj emisí ze stacionárních zdrojů od roku 1994 [18]



2.1.2 Zdroje emisí SO₂

Zdroje ovzduší znečišťujících látek eviduje Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší zkráceně REZZO. Registr je zajišťován Ministerstvem životního prostředí a je pod správou ČHMÚ. Je každoročně aktualizován a data jsou získávána přímo od provozovatelů. Podle REZZO se zdroje polutantů dělí do čtyř skupin.

- REZZO 1 – velké stacionární zdroje
 - stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu vyšším než 5 MW
 - velké elektrárny, teplárny a spalovny
- REZZO 2 – střední stacionární zdroje
 - stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu od 0,2 do 5 MW
 - zařízení závažných technologických procesů, uhelné lomy a plochy s možností hoření
- REZZO 3 – malé stacionární zdroje
 - stacionární zařízení ke spalování paliv o tepelném výkonu nižším než 0,2 MW
 - domácí topeniště, skládky, méně náročné technologické procesy
- REZZO 4 – mobilní zdroje
 - pohyblivá zařízení se spalovacími motory
 - silniční motorová vozidla, kolejová vozidla, lodě a letadla

Vývoj emisí SO₂ rozdělených podle zdrojů od roku 2000 můžeme vidět v Tab. 2. Z tabulky můžeme snadno vyčíst uspokojujivou klesající tendenci u velkých a středních stacionárních zdrojů znečištění. Také u mobilních zdrojů dochází ke snižování emisí SO₂. Za poklesem znečištění ze strany velkých zdrojů stojí především zpřísnování emisních limitů.

Naopak znepokojivý může být vývoj malých stacionárních zdrojů, kde dochází k mírnému nárůstu, a to vlivem návratu domácností k levnějším fosilním palivům. Na roční

hodnoty emisí má však vliv mnoho faktorů, zejména ekonomická situace a průběh teplot v zimním období.

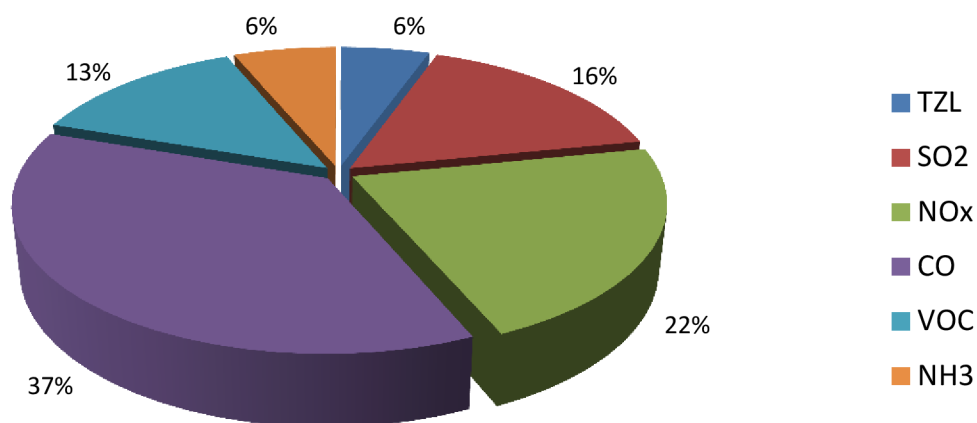
Tab. 2 Emise SO₂ podle zdrojů [18]

rok	Emise SO ₂ podle zdrojů [t/rok]				celkem
	REZZO 1	REZZO 2	REZZO 3	REZZO 4	
2000	191 660	7 668	22 966	2 151	224 445
2001	193 176	7 379	24 199	2 351	227 105
2002	192 665	6 344	26 834	2 394	228 238
2003	186 126	5 722	28 011	2 556	222 415
2004	184 365	5 124	26 905	2 769	219 163
2005	184 397	4 854	27 537	599	217 387
2006	181 062	4 183	24 979	608	210 831
2007	189 314	3 562	23 019	651	216 546
2008	149 254	3 111	24 030	623	177 017
2009	146 698	2 852	24 477	623	174 650
2010	138 928	2 311	28 494	591	170 324
2011	141 675	2 067	25 884	560	170 186

2.1.3 Současná emisní situace

Pro popis současné situace jsem využil nejaktuálnější dostupná data z let 2010 a 2011. Na stránkách ČHMÚ jsou však k dispozici denně aktualizovaná data z automatických měřicích stanic, která poskytují okamžitý přehled o kvalitě ovzduší v republice.

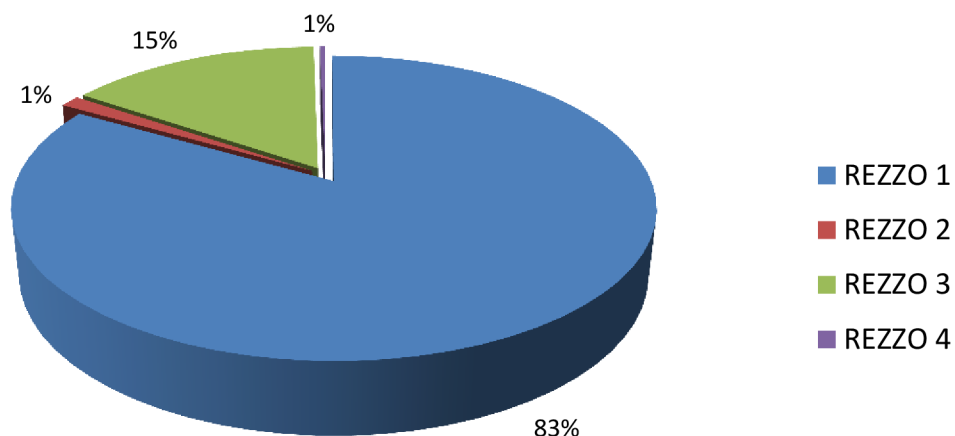
Graf 2 Celkové emise v roce 2011 [18]



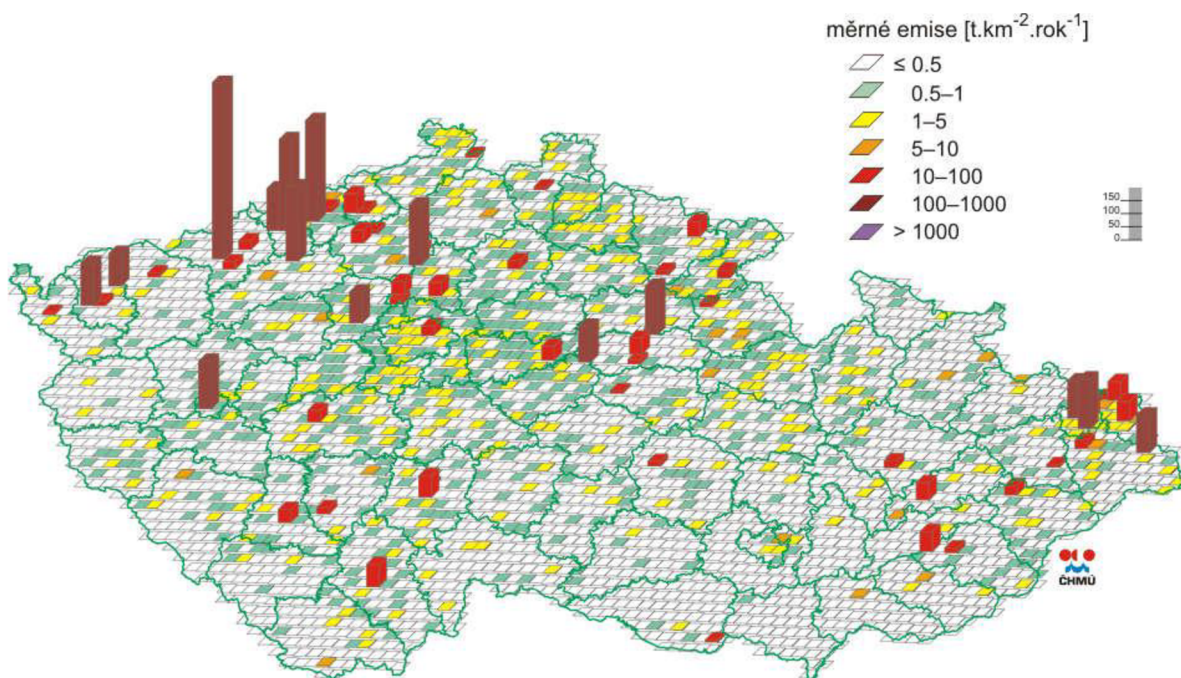
Graf 2 ukazuje procentuální zastoupení emisí SO₂ ve všech sledovaných škodlivinách za rok 2011. Vidíme, že SO₂ zastává poměrně malou část celku. To je způsobeno započítáním emisí z mobilních zdrojů, které tvoří téměř polovinu vypouštěných TZL, NO_x a CO.

Hodnoty SO₂ mobilní zdroje téměř neovlivňují, jak můžeme pozorovat z grafu 3, který zobrazuje složení zdrojů podílejících se na celkovém množství emisí SO₂ za rok 2011.

Graf 3 Zdroje SO₂ v roce 2011 [18]



Pokrytí území ČR emisemi SO₂ můžeme vidět na následujícím obrázku. Z mapky je patrné, že největší emisní hustoty SO₂ připadají na oblast Ústeckého kraje, kde se nalézají hnědohelné doly a čtyři velké hnědohelné elektrárny. Dalším kritickým místem je Ostravsko, kde je provozován hutnický průmysl. Jinak se na mapce vyskytují jen lokální bodové zdroje znečištění.



Obr. 2.1 Emisní hustoty SO₂ ze čtverců 5x5 km [18]

2.2 Emisní limity SO₂

Emisní limit je maximální množství emise, které lze legálně produkovat. Existují limity obecné a specifické, které musí být dodržovány na každém komínovém průduchu nebo výduchu do ovzduší. Dodržování emisních limitů kontroluje Česká inspekce životního prostředí. Hodnoty emisních limitů stanovuje vyhláška č 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečištění a jejím zjišťování, také bývá nazývána emisní vyhláškou. [20]

Obecný emisní limit je provozovatel povinen dodržovat pokud pro danou látku neexistuje specifický limit.

Tab. 3 Obecný emisní limit SO₂ [20]

Název znečišťující látky	Hmotnostní tok [g/h]	Hmotnostní koncentrace [mg/m ³]
oxid siřičitý	>20000	2500

Specifické emisní limity SO₂ se liší podle výkonu a data uvedení zařízení do provozu. Liší se také pro různá paliva či způsoby spalování. Jsou vztaženy na normální stavové podmínky, suchý plyn a 6 % O₂ ve spalinách.

Pro přehlednost uvádím specifické emisní limity jen pro nejdůležitější paliva.

Tab. 4 Specifické emisní limity SO₂ [20]

Druh paliva	Specifické emisní limity SO ₂ [mg/m ³]					
	50-100 MW		>100-300 MW		>300MW	
	Nová zařízení ¹⁾	Stávající zařízení ²⁾	Nová zařízení ¹⁾	Stávající zařízení ²⁾	Nová zařízení ¹⁾	Stávající zařízení ²⁾
Pevné palivo obecně	400	2000 ³⁾ 850	200	2000- 1200 ³⁾ 200	150 200 ⁴⁾	1200- 400 ³⁾ 200
Biomasa	200	200	200	200	150	1700- 400 ³⁾ 200
Rašelina	300	850	300 250 ⁴⁾	200	150 200 ⁴⁾	200
Kapalné palivo obecně	350	1700 ³⁾ 850	200	1700 ³⁾ 400-200	150	200
Zemní plyn	35	35	35	35	35	35

Vysvětlivky:

- 1) Platí pro stacionární spalovací zdroje uvedené do provozu po 7. lednu 2014.
- 2) Platí do 31. prosince 2015 pro stacionární spalovací zdroje uvedené do provozu mezi 27. listopadem 2003 a 7. lednem 2014.
- 3) Platí do 31. prosince 2015 pro stacionární spalovací zdroje uvedené do provozu před 27. listopadem 2003.
- 4) Platí pro spalování ve fluidním loži.

Zvláštní emisní limity pak mají spalovny odpadů vybavené kontinuálním měřením emisí.

Tab. 5 Emisní limit SO₂ pro spalovny odpadu s kontinuálním měřením [20]

Znečišťující látka	Emisní limit [mg/m ³]		
	Denní průměr	Půlhodinové průměry	
		97 %	100 %
SO ₂	50	50	200

Emisní vyhláška také stanovuje minimální účinnost odsíření pro spalovací stacionární zdroje nad 50 MW tepelného příkonu.

Tab. 6 Minimální stupně odsíření pro stacionární zdroje nad 50 MW [20]

Celkový jmenovitý tepelný příkon	Stupeň odsíření [%]		
	Nová zařízení ¹⁾	Stávající zařízení	
50-100 MW	93	92 ²⁾	80 ³⁾
>100-300 MW	93	92 ²⁾	90 ³⁾
>300 MW	97	96 ²⁾	96 ³⁾

Vysvětlivky:

- 1) Platí pro stacionární spalovací zdroje uvedené do provozu po 7. lednu 2014.
- 2) Platí pro stacionární spalovací zdroje uvedené do provozu mezi 27. listopadem 2003 a 7. lednem 2014.
- 3) Platí pro stacionární spalovací zdroje uvedené do provozu před 27. listopadem 2003.

3. Metody odsiřování spalin

Jak bylo popsáno v první kapitole, oxidy síry mají značný dopad na lidské zdraví a vzhledem ke své kyselosti často tvoří kyselé deště, které páchají škody na živé přírodě i hmotném majetku. Dále jsou také ve všech průmyslově rozvinutých zemích stanoveny maximální emisní limity regulující množství škodlivin vypouštěných do ovzduší. Proto je důležité předcházet emisi spalin s vysokým obsahem SO_x pomocí různých metod odsiřování. Techniky odsiřování spalin byly v 70. letech rozvíjeny hlavně na území Spojených států a v Japonsku a začátkem 80. let se rozšířily i po Evropě. [3]

Odsiřování lze realizovat v podstatě ve třech fázích.

1. fáze – před samotným spalováním, volbou, úpravou či mícháním paliv,
2. fáze – v průběhu spalování, dávkováním aditiva do paliva nebo spalovacího prostoru,
3. fáze – po spálení paliva čištěním vzniklých spalin. [2]

3.1 Volba a úprava paliva

Vhodnou volbou, mícháním či úpravou paliva můžeme značně snížit emise SO_2 . Nízkosírná paliva, například zemní plyn nebo různé druhy biomasy, nevyžadují další odsiřování spalin před vypouštěním do atmosféry. Paliva s vyšším obsahem síry lze odsiřovat nebo míchat s nízkosírnými. [2]

- Uhlí

Síra se v uhlí vyskytuje v různých formách a na její formě také závisí zvolená technologie odsiřování uhlí. Nejjednodušší je mechanická separace pyritické síry. Princip této metody spočívá v rozmělnování uhlí, přičemž zrna pyritu mají větší mechanickou odolnost než zbytek uhlí, ponechávají si svoji původní velikost a lze je poté snadno odseparovat. Další metody odstraňování síry z uhlí jsou již založeny na chemických pochodech například louhování uhlí za zvýšené teploty a tlaku roztokem $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ nebo biologické odbourávání Fe_2S pomocí desulfuračních bakterií. Obecně lze říci, že všechny procesy odsiřování uhlí mají nízkou účinnost a nejsou doposud ekonomicky schopné konkurovat moderním metodám odsiřování spalin. [4]

Další možností je zplyňování uhlí. Za vysoké teploty a tlaku se rozemleté uhlí zplyňuje chemickým procesem blízkým hoření. Vzniklý energoplyn je zbaven pevných částic a lze jej snadno odsířit. [4]

Při spalování uhlí se uplatňuje také míchání paliv s různým obsahem síry. Jednou z možností je spolu spalování biomasy. Tato metoda má však svá omezení. Jsou potřeba speciální úpravy kotle a hlavně stálý zdroj kvalitní biomasy s nízkým obsahem síry. [11]

Pokud uhlí obsahuje v popelovinách oxid vápenatý (CaO) a oxid hořečnatý (MgO), dochází během spalovacího procesu k samovolnému vázání síry. Takto vázaná síra přechází do popelovin, tudíž se snižuje obsah SO_2 ve spalinách bez užití jakéhokoliv odsiřování. Tento proces se nazývá retence síry v ohništi. [2]

- Zemní plyn

Síra se v zemním plynu vyskytuje v podobě sulfanu. Jeho odstraňování probíhá na filtrech z aktivního uhlí. Technologie odsiřování plynu je velmi dobře zvládnuta a dosahuje vysoké účinnosti, proto je zemní plyn vhodným nízkosírným palivem. [2]

- Topné oleje

Obsah síry v surové ropě závisí na místě původu a stáří ropy. Výsledné množství síry v topném oleji lze řídit odsiřováním ropných frakcí při zpracovávání ropy v rafinerii. [15]

3.2 Rozdělení metod odsiřování spalin

Odsiřování spalin je v současné době nepoužívanější technologií ke snižování sírných emisí z energetiky. Je prováděno na různých chemických nebo fyzikálně chemických principech a je možné jej dělit dle různých hledisek. [3]

Z hlediska regenerace činidla na metody

- regenerativní – aktivní látka cirkuluje mezi absorpcí a regenerací
- neregenerativní – aktivní látka po reakci s SO_2 opouští proces jako produkt odsíření

Z hlediska fáze aktivní látky na metody

- suché – aktivní látka ve formě jemně mletého prachu
- polosuché – aktivní látka ve formě suspenze, ale výstupní produkt je suchý
- mokré – aktivní látka ve formě suspenze, výstupní produkt také suspenze

Dále je možné dělit podle fyzikálního či chemického charakteru procesu na absorpční, adsorpční a katalytické metody nebo podle umístění odsíření na odsiřování přímo v kotli či za kotlem. [3]

3.3 Suché metody

Jsou metody, které užívají aktivní látku ve formě suchého mletého prachu. Hlavními výhodami suchých metod je jednoduché provedení, malá stavební plocha, jednoduchá údržba a nízká pořizovací cena. Nedostatky těchto metod jsou velká spotřeba aditiva a problematické nakládání s produkty odsíření.

Účinnost odsíření pomocí suchých metod se pohybuje od 30 do 97 % v závislosti na způsobu realizace odsíření, teplotě, aditivu a dalších faktorech. [2] [3]

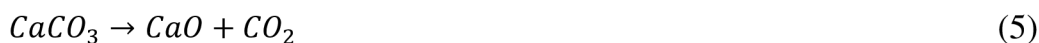
3.3.1 Suchá aditivní metoda

Při suché aditivní metodě probíhá přidávání sorbentu v práškové podobě přímo do ohniště, kde probíhá jeho reakce s SO_2 a výsledný produkt je spolu s popílkem zachycen v odlučovačích prachu.

Jako sorbenty se běžně užívají práškový vápenec (CaCO_3), vápenný hydrát (Ca(OH)_2), dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) a oxid vápenatý (CaO) neboli pálené vápno. Zvýšení teploty v topeništi má za následek kalcinaci sorbentu za vzniku reaktivních částic oxidu vápenatého. Tyto částice na povrchu reagují s SO_2 ze spalin a vytváří siřičitan vápenatý (CaSO_3) a síran vápenatý (CaSO_4). [1] [3]

Reakce při odsiřování pomocí CaCO_3 a Ca(OH)_2 vypadají následovně.

Dehydratace nebo dekarbonizace aditiva.

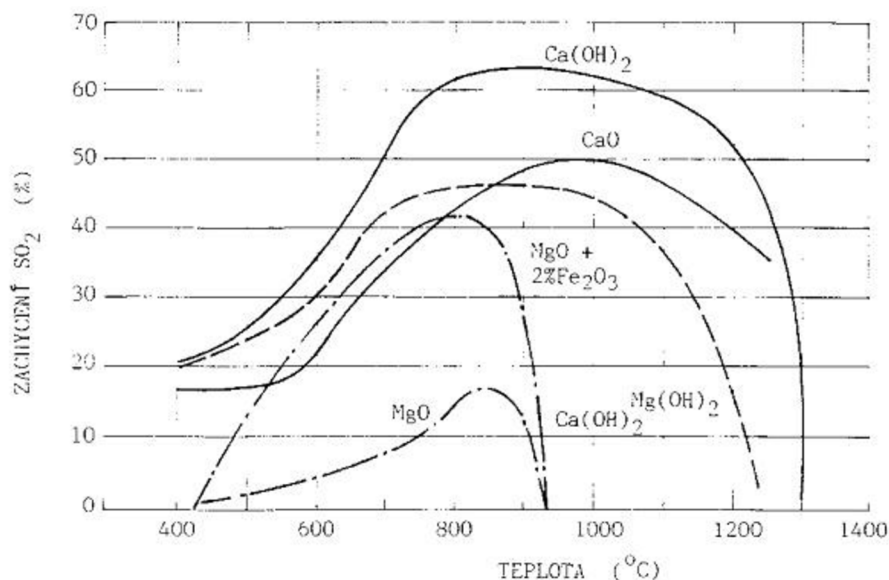


Reakce CaO se spalinami.



První dvě reakce jsou endotermické, probíhají samovolně za vyšších teplot a vzniká při nich oxid vápenatý. Následujících pět reakcí je exotermických a znázorňují reakce oxidu vápenatého s oxidy síry a dalšími nežádoucími látkami. Tyto rovněž probíhají samovolně při vyšších teplotách.

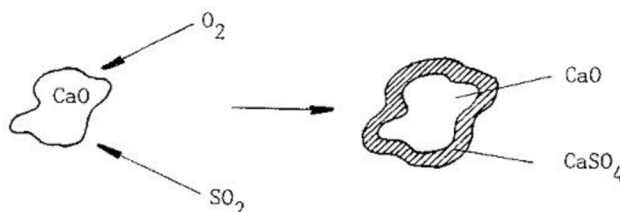
Ideální rozmezí teplot pro odsiřování je 800 až 1100 °C, v tomto rozmezí je odsiřování nejúčinnější. Zároveň s teplotou záleží také na použitém aditivu. [1] [2] [3]



Obr. 3.1 Závislost odsiřování na teplotě a aditivu [1]

Z principu metody vyplývá, že účinnost odsiřování bude záviset na velikosti reakčního povrchu mezi pevnými částicemi a plynem. Reakční povrch lze zvětšit jemnějším mletím aditiv, mletí by mělo dosahovat až 100 % částic pod 60 μm. Jemné mletí aditiva a jeho dobré promíchání se spalinami jsou cestou k dobrému odsiřování. Ke zmenšení reakčního povrchu

částic může dojít při vyšších teplotách vlivem jeho natavení a tudíž nemožnosti dále se účastnit reakcí. V praxi je poměrně těžké splnit ideální podmínky, a tím se vysvětluje menší účinnost této metody. [1] [2] [3]



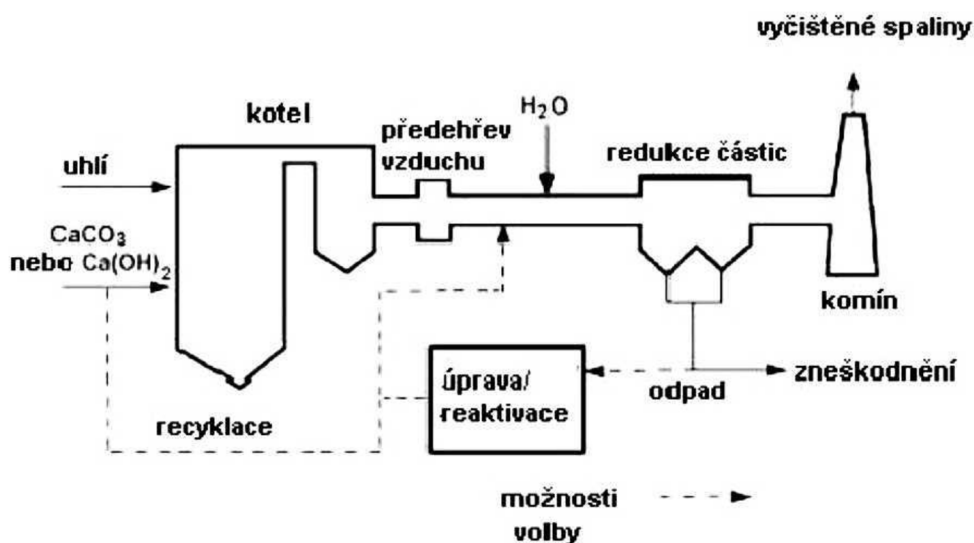
Obr. 3.2 Reakce na povrchu zrna CaO [1]

Metodu „vápno a uhlí“ lze v praxi realizovat při spalování černého i hnědého uhlí. U černého uhlí je z důvodů vyšších teplot v ohništi méně vhodná. [1]

Nejjednodušším provedením suché aditivní metody je přidávání vápence do systému přípravy paliva. Tato aplikace byla používána v začátcích průmyslového odsiřování spalin zejména u hnědého uhlí, kde různě kolísá obsah síry a vápníku v uhlí.

Ve velkém měřítku byla tato metoda aplikována v elektrárně Neurath v rýnském hnědouhelném revíru. Zkoušelo se dávkování vápence CaCO_3 a hašeného vápna $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v mezích 1 až 4 % Ca k množství surového uhlí. Výsledky dokázaly, že lze snížit obsah SO_2 přímým dávkováním aditiva. Výraznějšího odsiřování se dosáhlo při užití $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a vyšším obsahu síry v uhlí. Nicméně tato metoda není schopna splňovat přísné emisní limity a u velkých zdrojů se nepoužívá. Její potenciální využití je možné u menších zdrojů, kde platí volnější nebo žádné emisní limity. [1]

Dalším typem provedení suchého odsiřování je přímé dávkování práškového sorbentu do ohniště. Toto provedení se též nazývá injektáž sorbentu do topeniště. Provádí se při něm injektáž aditiva přímo do horkého proudu spalin přímo v kotli. Je třeba správně zvolit místo, do kterého je sorbent přiváděn s ohledem na maximální teploty při, kterých probíhají odsiřovací reakce účinně. [1] [3]



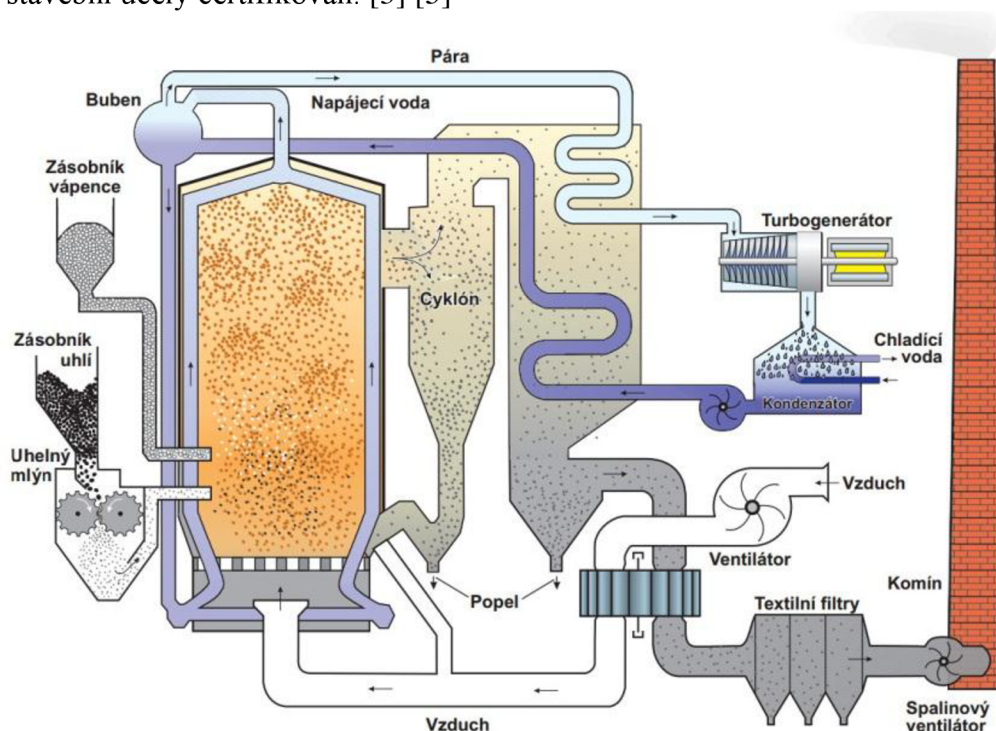
Obr. 3.3 Schéma metody injektáže sorbentu do topeniště [3]

Při téměř optimálním provozu a molárním poměru (Ca/S) 4-5 lze dosáhnout účinnosti odstranění SO_2 až 50 %. Odsíření a účinnost využití vápence jsou oproti jiným metodám nízké. Existují však opatření, která dokáží účinnost zvýšit, a to za minimálních investičních nákladů. Rozstříkáním vody do systému vedení spalin před odlučovačem částic získáme zhruba o 10 % vyšší účinnost. Další zvýšení je možné pomocí recyklace reakčního produktu. Prach spolu se sorbentem zachycený na odlučovačích lze opět vracet do oběhu a několikrát jej tak využít k reakci. Od tohoto opatření se očekává nárůst účinnosti odsíření na 70 až 90 %. [1] [3]

Při spalování v cirkulujícím fluidním loži (CFBC) je metoda injektáže sorbentu do topeniště provozována za ideálních teplotních podmínek. Spalování probíhá při teplotách 800 až 950°C a při nadbytku sorbentu nad molární poměr (Ca/S) 2.

Mleté palivo se do kotlů s CFBC přivádí spolu s aditivem a jeho hoření probíhá ve fluidní vrstvě. Spaliny jsou odváděny do cyklónu, který odloučí 90 % pevných částic. Částice se poté opět vrací přes sifon zpět do fluidní vrstvy. Recirkulace průměrně velkých částic proběhne 10 až 15 krát. Jako aditivum se využívá vápenec CaCO_3 .

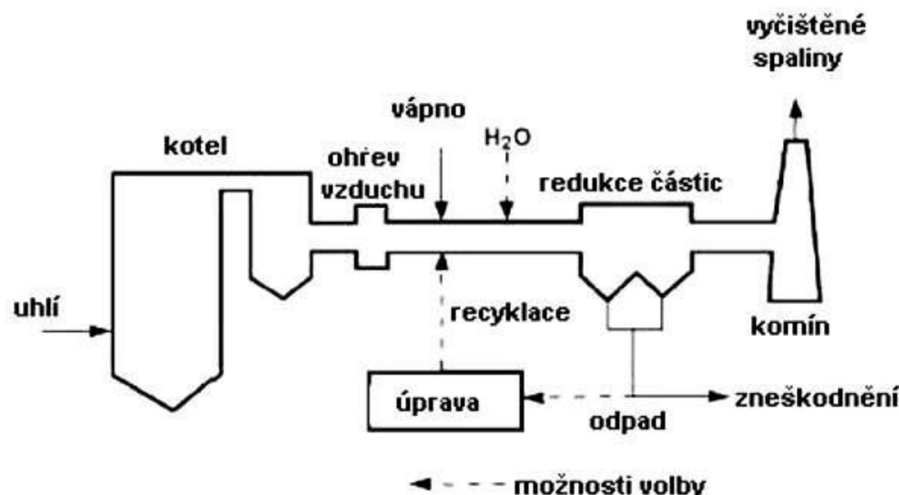
Princip CFBC zaručuje dokonalé promíchání spalin s vápenným prachem a také jeho následnou recirkulaci a dokonalé využití. Při této metodě odsiřování je dosahováno 90 až 97 % účinnosti. Zároveň je tento proces jednoduchý na provoz a údržbu. Produktem odsíření je suchý a pevný odpad, který nepotřebuje další úpravu před vyvezením na skládku. Po zvlhčení odpadu je možné jeho využití jako stavebního materiálu. Takto upravený odpad musí být pro stavební účely certifikován. [3] [5]



Obr. 3.4 Schéma kotle s CFBC [9]

3.3.2 Injektáž sorbentu do kouřovodu

Injektáží sorbentu do kouřovodu se rozumí vstřikování vápenného nebo sodného sorbentu do spalin mezi ohřivačem vzduchu a elektrostatickým odlučovačem nebo tkaninovým filtrem. [3]



Obr. 3.5 Schéma metody injektáže sorbentu do kouřovodu [3]

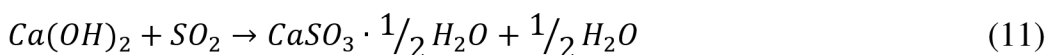
Vyskytují se tři základní typy injektáže sorbentu do kouřovodu:

- suchý vápenný hydrát, který je třeba vlhčit
- injektáž suché sodné substance, nevyžaduje vlhčení
- injektáž vápenné suspenze nebo čištění v kouřovodu, nevyžaduje vlastní vlhčení

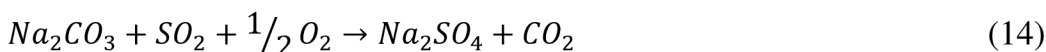
Vlhčení sorbentu slouží ke zvýšení absorpce SO_2 a upravení tuhých částic pro udržení výkonu elektrostatického odlučovače. Je důležité přidávat vodu pouze v množství, které se stihne vypařit před kontaktem se stěnami nebo odlučovačem. Důvodem je předcházení korozi.

Chemické pochody při nástřiku sorbentu do kouřovodu lze zapsat následovně. [3]

Pro vápenný hydrát



Pro sodíkový sorbent



Po reakci povrchu sodného sorbentu s oxidem siřičitým na siřičitan sodný nebo síran sodný, se reakce v důsledku zaslepení pórů sorbentu zpomaluje. Pro její pokračování je třeba další rozklad částice, při kterém se uvolňuje voda a oxid uhličitý. Tento rozklad způsobí vznik sítě trhlin v povrchu a odhalení čerstvého sorbentu. Zvětšení povrchové vrstvy dosahuje 5 až 20-ti násobku původní povrchové vrstvy.

Poměry rozkladu a následné sulfatace částic sodných sloučenin jsou složitou funkcí teploty plynu, podílu tepla přeneseného do částice, vody a CO_2 ve spalinách, parciálních tlaků a vlivu ostatních složek přítomných ve spalinách. [3]

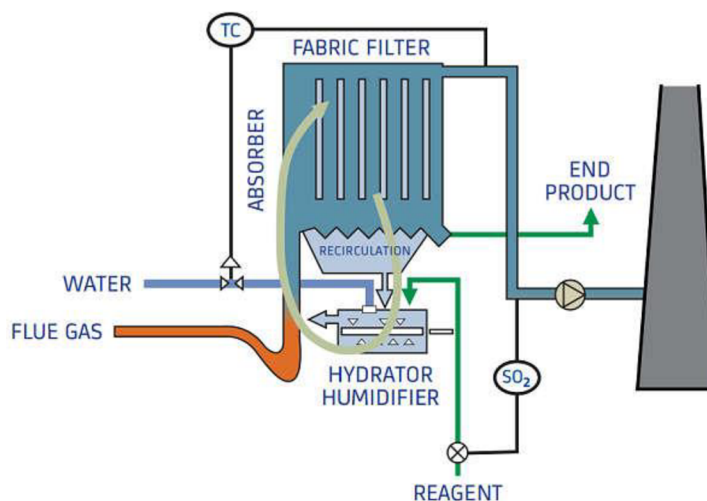
Bez použití recyklace reaguje s SO_2 pouze 15 až 30 %hm. sorbentu. Reakční činidla jsou dražší než při použití procesu s vápencem nebo injektáží sorbentu do topeniště. Recyklací dosáhneme nižší spotřeby čerstvého sorbentu a hlavně jeho vyššího využití.

Technologie injektáže sorbentu do kouřovodu se vyznačuje nízkými investičními náklady, jednoduchostí realizace a údržby a snadnou regulací procesu. Je vhodná pro různé druhy paliv, zejména pokud se uplatňuje v chladnějších částech kouřovodu. Nevýhodou je nízká účinnost odsíření oproti jiným metodám.

Využití této metody se nalézá u malých a poměrně starých kotlů. Cílem je dosahovat při odsíření alespoň 50 % účinnosti. Metody nástřiku sorbentu do kouřovodu procházejí stále vývojem a pro malé zdroje znečištění se užívají i dnes. [3]

Moderní pojetí nástřiku sorbentu do kouřovodu představuje systém NID firmy Alstom. Centrální součástí systému je speciální mixér, který zajišťuje rovnoměrné promíchání prachu zachyceného v odlučovačích s čerstvým sorbentem a jejich rovnoměrné zvlhčení. Vlhčení souží k ochlazení spalin na vhodnou reakční teplotu. Zvlhčená směs se nadále chová jako pevná fáze bez sklonů k nalepování, čímž je umožněno její rovnoměrné dávkování do proudu spalin. Jako sorbent lze použít nehašené vápno (CaO), hydroxid vápenatý (Ca(OH)_2) nebo alkalický popel. Velký podíl pevných látek (95 %) dovoluje vysokou míru recirkulace a dobré využití reagentu. Míra recirkulace se pohybuje mezi 30 až 50 oběhy. Při této metodě je dosahováno vysoké účinnosti odsíření.

Samotný reaktor, ve kterém probíhají odsiřovací děje, je umístěn do vstupního kouřovodu částicového filtru. To umožňuje celou technologii odsíření umístit pouze na plochu obsazenou filtry. Zastavěná plocha tak nedosahuje ani 20 % velikosti polosuchých nebo mokrých praček. Systém NID představuje nejvhodnější řešení pro stávající elektrárenské a teplárenské podniky. Vzniklý produkt odsíření lze likvidovat skládkováním nebo jeho užitím ve stavebním průmyslu. [10]



SYSTEM RECIRKULACE

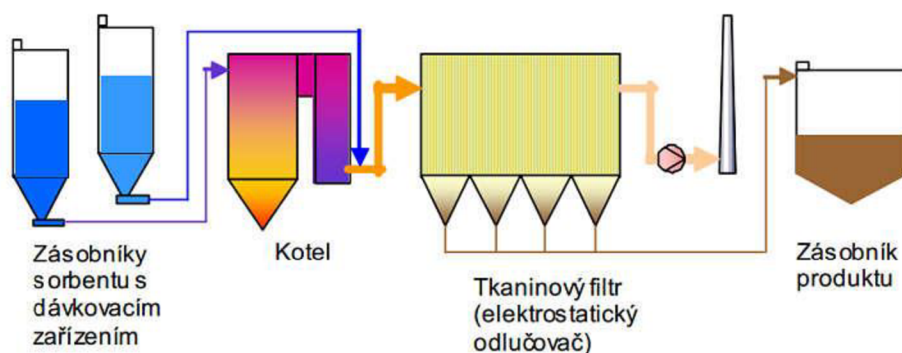
Obr. 3.6 Schéma metody NID [10]

3.3.3 Kombinovaná injektáž sorbentu

Kombinovaná injektáž sorbentu, někdy označována jako dvoustupňová suchá sorpce, představuje současné využívání injektáže sorbentu do topeniště a do kouřovodu. Kombinace

dvou metod vede ke zvýšení účinnosti odsíření. Charakteristické je užití vápence jako reagentu, jelikož je levnější než vápno užívané v rozprašovacích sušárnách.

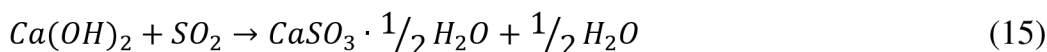
Tato metoda je nepodstatně dražší než samotné vstřikování sorbentu do topeniště nebo kouřovodu, zato spotřeba sorbentu je pouze o málo nižší. Před instalací technologie je třeba provést důkladnou technologicko-ekonomickou analýzu, na jejímž základě lze zvolit jednostupňovou či dvoustupňovou metodu. Jednostupňová suchá sorpce lze snadno rozšířit na dvoustupňovou. Výhody metody jsou nízké investiční a provozní náklady, snadná dovybavitelnost, jednoduchá údržba zařízení a absence vodního hospodářství spojeného s polosuchými a mokkými metodami. Využití nalézá v zahraničí u spaloven komunálního odpadu. [3] [11]



Obr. 3.7 Schéma dvoustupňové suché sorpce [11]

3.3.4 Suchá pračka s cirkulujícím fluidním ložem (CFB)

Proces suché pračky s CFB je založen na dávkování reagentu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do speciálního fluidního reaktoru. Suchý sorbent je zvlhčován vodou a zároveň je do jiné části reaktoru vstřikována voda za účelem ochlazení spalin na reakční teplotu. Odsíření probíhá na vysychajících částicích aditiva a lze jej popsat chemickými reakcemi následovně. [3]



Spaliny z kotle vstupují zespodu do reaktoru a proudí vzhůru přes Venturiho systém. Tím je zajištěno rovnoměrné rozprostření proudění a v horní části reaktoru vzniká souvislá fluidní vrstva. Ve fluidní vrstvě jsou drženy malé částice sorbentu, které postupně reagují s proudem spalin. Vlivem dobrého promísení a recirkulace aditiva lze dosáhnout účinnosti odsíření až 95 %.

Z fyzikálně-chemického hlediska lze tento proces označit za polosuchý. Z technologického hlediska jej však řadíme mezi suché, jelikož v systému neprobíhá příprava vápenné suspenze a není zde instalováno vodní hospodářství nutné pro polosuchou metodu.

Proces poskytuje všechny výhody suchých metod a je instalován u několika uhelných kotlů v Německu. [3]

3.3.5 Metoda aktivního uhlí – proces Bergbau-Forschung

Aktivní uhlíkové materiály mají příznivou strukturu pórů a velký povrch pro odstraňování SO_2 ze spalin. Lze je použít jak v průtočných tak regeneračních procesech. Pro

regenerační proces je třeba užít černouhelný polokoks (aktivní uhlí) připravený z kvalitního černého uhlí.

Metoda aktivního uhlí je založena na sorpci SO_2 na aktivním koksu. Katalytickým působením sorbentu probíhá současně oxidace kyslíkem obsaženým ve spalinách na SO_3 , který spolu s vlhkostí tvoří kyselinu sírovou (H_2SO_4). Spaliny přicházejí do styku se sorbentem za teploty 120°C , vlivem reakce se ohřejí na cca 125°C . Není nutné spaliny ohřívát před odchodem do komína.

Nasyčený aktivní koks se regeneruje horkým pískem za teploty 650°C . Při regeneraci probíhá redukce kyseliny sírové zpět na SO_2 uhlíkem aktivního koksu, který se tímto zčásti spotřebovává. Plyny vzniklé regenerací obsahují až 27 % SO_2 , dále oxid uhličitý a vodní páru.

Metoda je velmi komplikovaná a náročná na energii i spotřebu sorbentu, rovněž vznikají problémy s korozí systému, jelikož adsorpce probíhá pod teplotou rosného bodu kyseliny sírové. [4] [12]

3.4 Polosuchá metoda

Polosuchá metoda vychází ze zjištění, že vlhká částice vápna intenzivněji absorbuje SO_2 . Jako aditiva se používá páleného vápna (CaO), které je smícháno s vodou, a tím hašeno podle rovnice: [1]



Princip polosuché metody pak spočívá v rozprašování alkalické suspenze v nádobě absorbéru. Kapičky vzniklé rozprašením mají rozměry 20 až 400 μm . V absorbéru dojde k promíchání suspenze s horkými spalinami, čímž dojde k odpaření vlhkosti a ochlazení spalin na optimální teplotu pro odsiřovací reakce: [1]



Zároveň probíhá také oxidace s kyslíkem obsaženým ve spalinách:



Výslednou rovnici tedy lze zapsat:



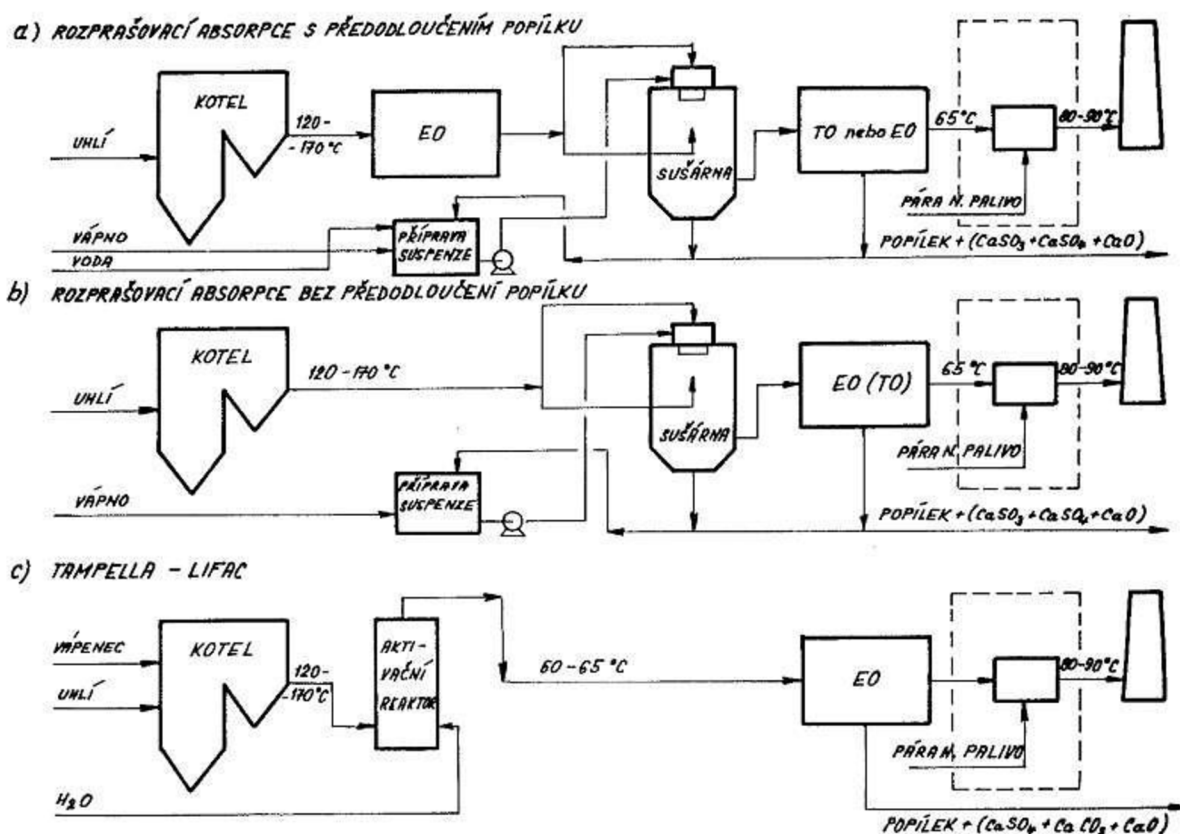
Částice spolu s popílkem jsou poté odloučeny pomocí tkaninových filtrů nebo elektrostatických odlučovačů. K dokonalému vysušení částic vede jejich velký měrný povrch a intenzivní výměna tepla a hmoty. Silně reaktivní CaO reaguje kromě oxidů síry i s dalšími škodlivinami kyselé povahy ve spalinách jako jsou HCl a HF .

Absorpce SO_2 neprobíhá pouze v rozprašovacím reaktoru, ale také na odprašovacím zařízení. Platí, že čím déle je reagent v kontaktu se spalinami, tím lepšího odsíření dosáhneme. Na stěnách filtru může probíhat až 40 % odsíření. U filtrů hrozí kondenzace vlhkosti a jejich následné zalepení zvlhlým prachem, což vede k jejich vyřazení z provozu. V praxi se tomuto předchází ohříváním stěn filtrů před uvedením zařízení do provozu.

Pro odsiřovací děje je důležitým faktorem vlhkost spalin. Absorpce SO_2 zrnky $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je velmi rychlá pokud jsou částice vlhké. Z těchto důvodů je reaktor řízen tak, aby se teplota spalin na výstupu z reaktoru blížila adiabatické teplotě sytosti vodních par ve spalinách. Teplota spalin na výstupu z absorberu se tedy pohybuje kolem 80°C .

Suspenze rozprašovaná v zařízení má z důvodů kvalitního rozprášení omezený obsah sušiny, zpravidla v rozsahu 35 až 37 %. Maximální možný tok vody v suspenzi omezuje i maximální tok sušiny, kterou je možno do spalin přidávat. Limitní tok sušiny se tak stává hlavní omezující procesní podmínkou rozprašovacích sušáren. [1] [11] [12]

Polosuchou metodu je možno realizovat třemi způsoby, jejichž schémata jsou uvedena na následujícím obrázku.



Obr. 3.8 Schémata různých provedení polosuché metody [12]

- V první variantě jsou spaliny z kotle nejdříve odprášeny v elektrostatickém odlučovači a poté vstupují do rozprašovací sušárny. Zde dojde ke styku spalin s vápennou suspenzí. Teplem proběhne odpaření vody, tím získáváme pevný produkt, který se dílem zachytí na dalším prachovém filtru a dílem odchází dnem absorberu. Příprava vápenné suspenze probíhá ve zvláštní nádrži hašením vápna vodou. Do přípravy suspenze se přidává část recirkulovaného produktu. Spaliny po případném přehřátí opouští systém komínem.
- Druhá varianta přivádí neodprášené spaliny přímo do absorberu. K odloučení tuhých zbytků dochází až po odsiřování v elektrickém odlučovači nebo tkaninovém filtru. Opět se odebírá část produktu odsiřování a recirkuluje se do systému přípravy suspenze. Výhodou může být alkalita popílku, která snižuje spotřebu vápna.
- Poslední varianta představuje kombinaci suché aditivní metody a polosuché technologie. Vápenec se injektuje přímo do kotle spalujícího práškové palivo, v němž

kalcinuje a částečně pohlcuje SO_2 , poté se spaliny ochlazují nástřikem vody v aktivačním reaktoru na optimální odsiřovací teplotu. Práškový produkt odsíření je zachytáván v tkaninovém nebo elektrostatickém odlučovači, spaliny po přehřátí putují do komína. [1] [12]

Absorbéry jsou obvykle vyrobeny z konstrukční oceli a zevnitř chráněny proti korozi polyesterovými nátěry. Hlavní částí absorbéru je rozprašovací tryska. V rotačním provedení je tryska ve tvaru kotouče umístěna uprostřed klenby reaktoru. Spaliny se přivádějí z 60 % klenbou a ze 40 % středovým rozprašovačem plynu, aby bylo dosaženo vyšší turbulence v reaktoru, a tím intenzivnějšího odpařování vody. Kotoučové rozprašovače bývají vyrobeny ze speciálních slitin Cr-Ni, jsou poháněny elektromotory na 4 až 6 tisíc otáček za minutu. Jiné koncepce reaktorů pracují s dvoufázovými tryskami suspenze a není u nich potřeba zavádět spodní přívod spalin.

Pro úpravu spalin z kotle o výkonu $150 \text{ MW}_{\text{el}}$ je obvykle použit absorbér o průměru 14 až 15 m a výšce 11 až 12 m. [3] [11]

Výsledný produkt odsíření se nejčastěji likviduje ukládáním na skládky. Je možné ovšem z prachu obsahujícího nezreagovaný CaO vytvořit stabilizát přidáním popílku a vody. Stabilizát je hmota, ze které se látky v ní obsažené již nevyluhují, proto nehrozí kontaminace spodních vod při deponování například ve vytěžených prostorech. Stabilizát lze využít také jako podkladový a výplňový stavební materiál. Po přidání cementu a vápna lze vytvářet tvárnice či cihly nebo použít vzniklé směsi k sanaci skládek a odkališť. [3] [12]

Využití rozprašovací sušárny je zejména u malých a středních zdrojů znečištění spalujících nízkosirná paliva s malými požadavky na emisní limity. Pro velká spalovací zařízení jsou sice investice oproti mokré vápencové metodě o 30 až 50 % nižší, ale provozní náklady vyšší v důsledku velké spotřeby sorbentu. [3]

3.4.1 Souběžné odsiřování

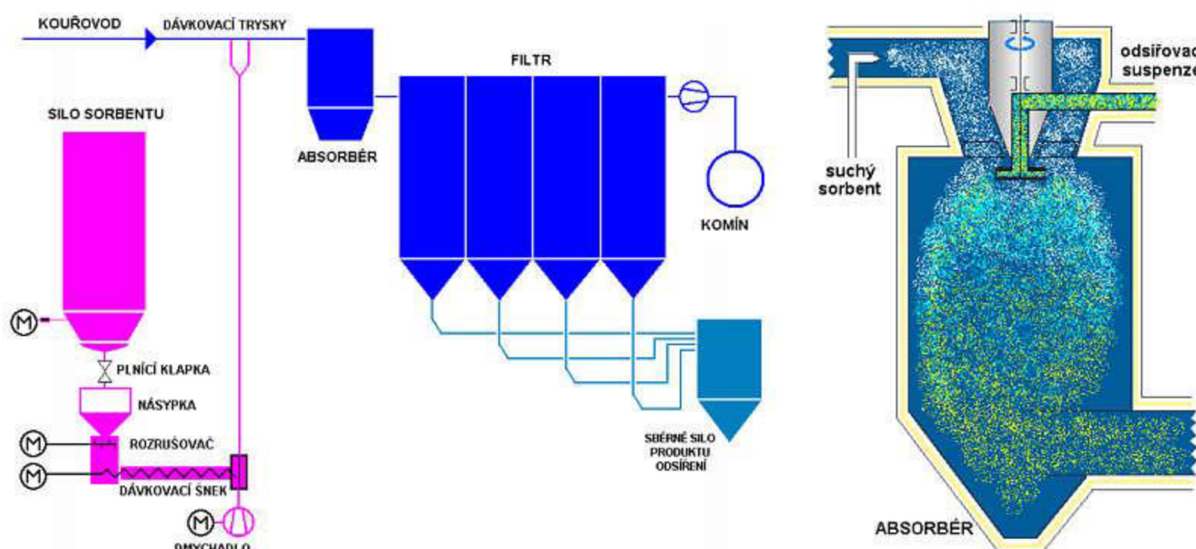
Metoda souběžného odsiřování byla vyvinuta s cílem dosáhnout většího toku sorbentu, než umožňuje maximální tok odsiřovací suspenze. Principem metody je dávkování suchého mletého sorbentu do kouřovodu před odsiřovací absorbér. Proces odsíření začíná jako suchý již před vstupem do absorbéru.

Teplota spalin v kouřovodu se obvykle pohybuje v rozmezí 150 až 160°C a není moc příznivá pro odsiřovací reakce. Také doba kontaktu aditiva se spalinami je malá, proto se suchý stupeň odsíření podílí na celkové účinnosti jen málo. Hlavní odsiřovací proces nastává až v absorbéru. Doba pobytu částic v absorbéru se pohybuje kolem 10 až 15 sekund, teplota klesá pod vlivem vodní suspenze k hodnotám polosuchého procesu (cca 80°C) a zvyšuje se vlhkost spalin. Také dochází ke kontaktu suchého sorbentu s kapénkami suspenze, čímž se suché aditivum přidává do polosuchého procesu. Pokud je zařazen tkaninový filtr probíhá odsíření ještě na filtrační textilií.

Přidávání suchého sorbentu není vázáno na tok vody rozprašované v podobě suspenze v odsiřovacím reaktoru, lze tak podstatným způsobem zvyšovat stechiometrický poměr dávkování Ca/S a tím účinnost odsíření. Ovšem zvýšené dávky aditiva mají ekonomický i technologický dopad na provoz. Z technického hlediska se zvyšuje riziko tvorby nánosů a ucpávání kouřovodných tras, snižuje se tak provozní spolehlivost zdroje. [11]

Experimenty s touto metodou probíhaly v letech 2002 až 2007 na energetických zdrojích v řádném provozu. Při žádném pokusu se neobjevily komplikace se stávajícím polosuchým odsiřováním, potvrdil se předpoklad, že výskyt suchého sorbentu v odpařovací zóně absorberu zvětšuje odpařovací povrch a proces odpařování vody a sušení produktu odsiřování probíhá intenzivněji.

Také byly zkoušeny různé druhy sorbentů od několika producentů. Ukázalo se, že jejich vývoj vedl k nabídce výrazně lepších sorbentů než je klasický (stavební) vápenný hydrát, dosud běžně užívaný ve většině odsiřovacích systémů. Jako nejlepší se ukázal sorbent Sorbacal SP speciálně vyvinutý pro potřeby čištění spalin. Je velmi pórovitý a jeho měrný povrch dosahuje až $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Hojně je využíván v západní Evropě u energetických zdrojů a spaloven komunálních odpadů. [11]



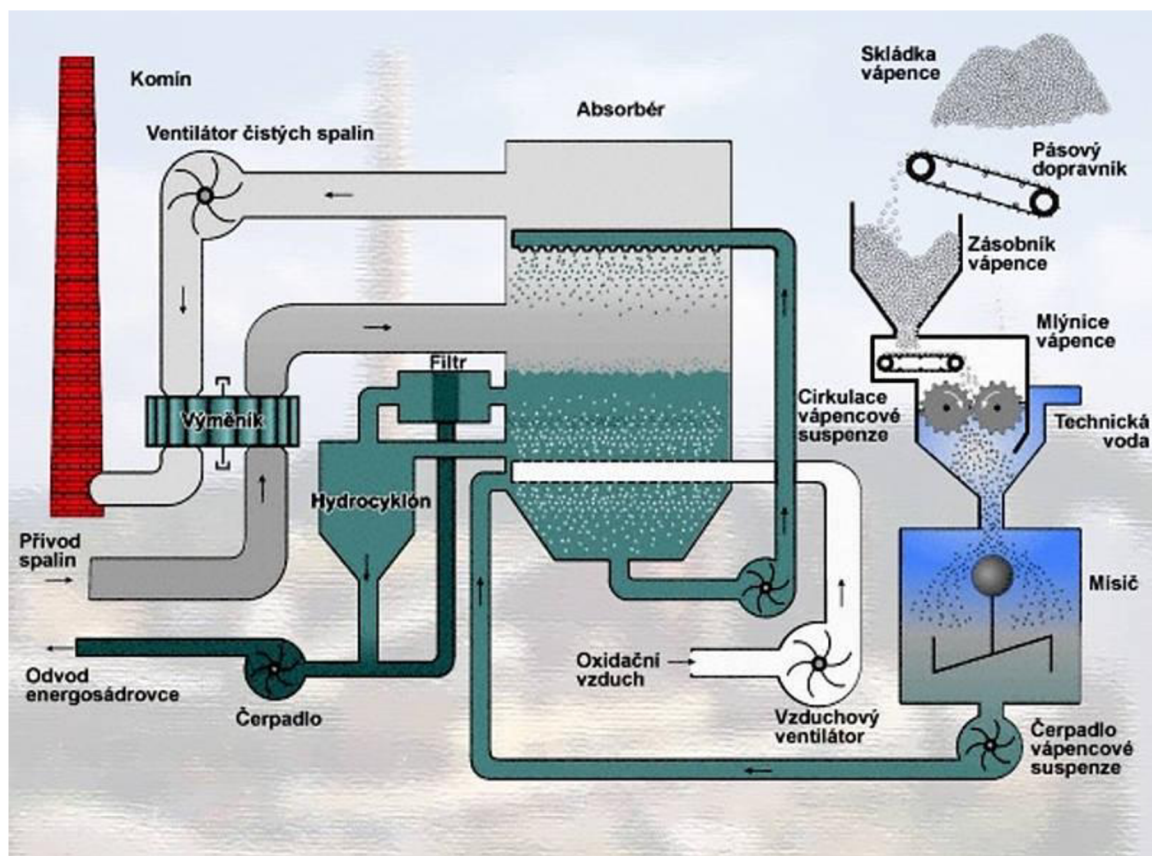
Obr. 3.9 Schéma souběžného odsiřování [11]

3.5 Mokrý metody

Mokrý metody dnes představují 80 % ze všech instalovaných odsiřovacích zařízení. Instalují se z důvodů vysoké účinnosti odsiřování a spolehlivosti provozu u velkých užitkových kotlů. Nejčastěji používaným sorbentem je vápence (CaCO_3), z důvodů jeho snadné dostupnosti, existují i jiné sorbenty na bázi hořčíku, sodíku či čpavku. Principem mokrych metod je, že probíhají v mokré pračce. Při použití vápence lze získat jako produkt odsiřování, takzvaný energosádrovec, jehož prodej snižuje provozní náklady zařízení. [3]

3.5.1 Mokrý vápencová vypírka

Principem mokré vápencové vypírky je vypírání SO_2 a dalších kyselých složek (HCl , HF) ze spalin vápencovou suspenzí, jejich následná neutralizace a tvorba konečného produktu oxidací a krystalizací. Jako reakčního činidla se dříve používalo vápna, jelikož má větší reaktivnost s SO_2 . Produktem pak byl siřičitan vápenatý, který je těžko odvodnitelný, tyto kaly bylo nutné deponovat. Výzkum však prokázal, že SO_2 je možné zachytávat i v mírně kyselém prostředí tvořeném vápencem. Vzhledem k menší rozpustnosti vápence je nutno jeho velmi jemné mletí a prodloužení reakční doby, čehož se docílí zvětšením zásobníku kalu pod pračkou. [1] [2]



Obr. 3.10 Schéma mokré vápencové vypírky [13]

Spaliny z kotle nejprve prochází systémem odloučení pevných částic (není zobrazen ve schématu). Takto vyčištěný plyn proudí přes výměník tepla plyn-plyn, kde předává teplo odcházejícím spalinám a poté vstupuje do absorberu s odsiřovacím činidlem. Zde probíhá odsíření přímým kontaktem s vodnou suspenzí jemně mletého vápence, ten má obsahovat více než 95 % CaCO_3 . Vápencová břečka se do absorberu dávkuje nepřetržitě. Vyčištěné spaliny dále procházejí odlučovačem mlžných kapek (demisterem) a jsou vypouštěny do atmosféry prostřednictvím komína nebo chladicích věží. Produkt odsíření se odsává z absorberu, odvoďuje se a dále zpracovává. [3]

Chemické procesy při odsíření lze popsat následovně:

- Rozpuštění SO_2 a CO_2 ve vodě a tvorba kyselin



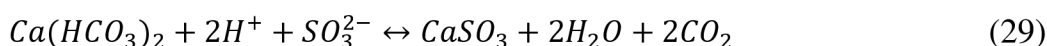
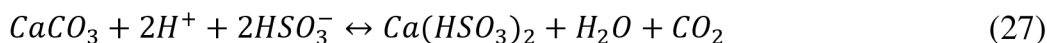
- Disociace kyseliny siřičité a uhličitě





Při disociaci se uvolňují kationty vodíku, které snižují hodnotu pH. To má za následek snížení absorpční schopnosti suspenze. Odstranění kationtů probíhá v následující neutralizaci. [2]

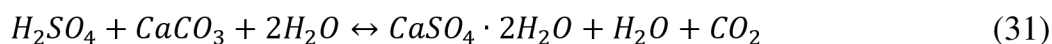
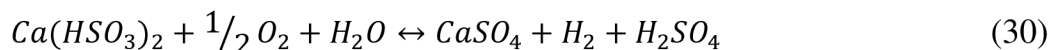
- Neutralizace



Rychlost pohlcování SO_2 a tvorby siřičitanu vápenatého závisí na reakčním povrchu mezi spalinami a roztokem sorbentu a také na koncentraci a rozpustnosti vápence. Rychlost rozpouštění vápence je funkcí koncentrace vodíkových kationtů a pH roztoku. Negativní vliv na rychlost štěpení vápence mají ionty vápníku, chloridů a siřičitanů. S ohledem na klesající rozpustnost vápence s poklesem pH je nutné dbát na optimální hodnotu pH, která se pohybuje v absorpční zóně mezi 5 až 6 a v zóně oxidační mezi 4,5 až 5,5. [2]

- Oxidace

Sádrovec, výsledný produkt odsíření, vzniká v oxidační zóně absorbéru oxidací hydrogensířičitanu vápenatého. Pro vznik sádrovce je potřeba způsobit nucenou oxidaci vháněním přídavného vzduchu do oxidační zóny.



Pokud se do oxidační zóny nevhání další vzduch, probíhá přirozená oxidace kyslíkem obsaženým ve spalinách. Produktem pak není sádrovec, ale siřičitan vápenatý (CaSO_3). [2] [3]

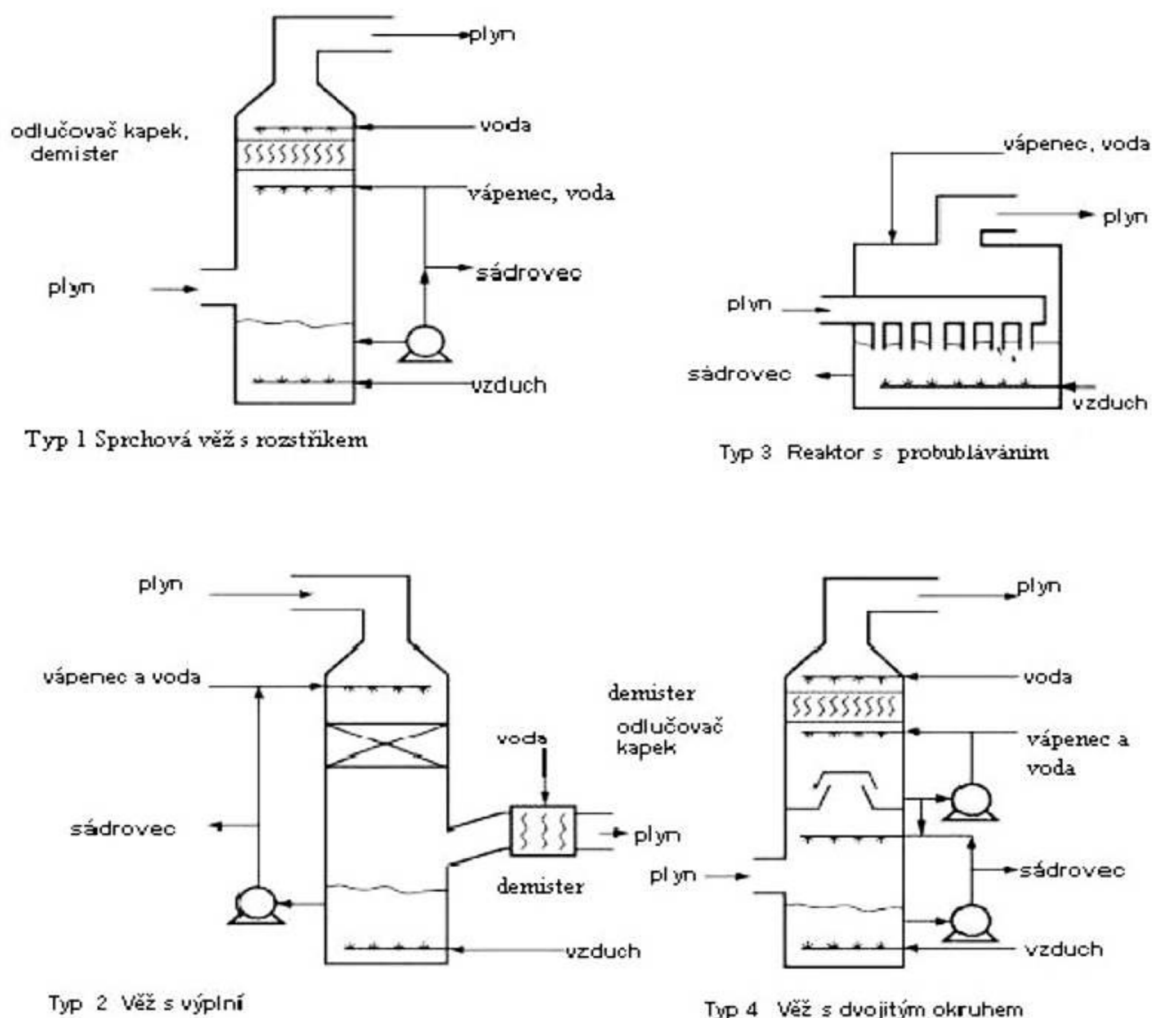
- Krystalizace

Pod oxidační zónou je umístěna zóna krystalizační. Zde narůstají krystalky sádrovce, a tím se stávají lépe filtrovatelnými. Optimální podmínky pro krystalizaci nastávají při koncentraci sádrovce kolem 100g/l. Do krystalizační zóny je také přidáván vápenec, aby rozstříkovaná suspenze byla schopna další absorpce. Krystalizací se získává čistý sádrovec vhodný pro průmyslové využití. [2]

Před zužitkováním produktu je potřeba provést některé úpravy. Nejprve se provádí odvodnění na hydrocyklonech, poté na odvodňovacích filtrech. Prodejný energosádrovec se při sekundárním odvodnění ještě proplachuje, aby se odstranily nežádoucí soli. Po úpravě obsahuje konečný produkt asi 90 % pevné fáze, je tedy snadno manipulovatelný. Největší využití nachází jako sádra do omítky, do cementu, obkladových desek kde nahrazuje přírodní sádrovec. Prodejem vyprodukovaného sádrovce se snižují provozní náklady zařízení.

Označení energosádrovec se používá pro odlišení přírodního sádrovce od sádrovce vzniklého v odsiřovacích procesech. [3]

Absorbér je nejdůležitější součástí mokrých metod. Je to místo, kde probíhají všechny odsiřovací reakce. Existují různé typy absorbérů, čtyři nejčastěji používané jsou zobrazeny na obrázku 3.11. [3]



Obr. 3.11 Typy absorbérů [3]

- Typ 1 je sprchový absorbér věžového typu, je nejčastěji užívaným typem absorbéru. Věž má tři až čtyři rozstříkové hladiny s řadami trysek, které rovnoměrně rozptylují vodnou suspenzi mletého vápence. Spaliny vnikají do spodní části absorbéru a proudí bez překážek proti proudu suspenze, při tom jsou v bezprostředním kontaktu s volně padajícími kapkami. Takovéto uspořádání se nazývá protiproudé. Jemné kapičky unášené proudem spalin vzhůru jsou zachytávány v demisteru. Tento projekt byl vyvinut kvůli problémům s první generací systémů odsiřování, které měly vnitřek absorbéru členitý.
- Typ 2 je věžový absorbér s výplní. Jako výplně se používají plastové mřížky. Smyslem výplňového absorbéru je prodloužení kontaktu plynu s vápenným mlékem, a tím zvýšení účinnosti odstranění SO₂. Důležitou charakteristikou souprůdného uspořádání s vysokou průtokovou rychlostí plynu je projekt kompaktního velkorozměrového absorbéru.

- Typ 3 je proudový reaktor s probubláváním. Spaliny se vhánějí ponornými trubkami do suspenze, přičemž se turbulentní probublávané lože reaktoru plní vápennou suspenzí, do které se vhání vzduch za účelem nucené oxidace. Výhodou tohoto typu absorberu je absence čerpadel pro recirkulaci, rozstřikových hubic a sběrného potrubí, samostatných oxidačních nádrží a zhušťovačů. Eliminace těchto složek minimalizuje provozní potíže, stejně jako spotřebu energie.
- Typ 4 využívá konceptu dvojitého okruhu. Tento absorber se popisuje jako sprchové zařízení a absorber. Každá část pracuje při jiném pH. Používá se v USA a Kanadě. [3]

Průchod absorberem výrazně snižuje teplotu spalin. V závislosti na použitém absorberu se teplota ochlazených spalin pohybuje v rozmezí 45 až 80°C. Nízká teplota spalin způsobuje špatný rozptyl komínové vlečky do okolí a také kondenzování vlhkosti obsažené ve spalinách. V některých zemích jsou také předepsány minimální teploty vypouštěných spalin. Řešením těchto problémů je opětovný ohřev vyčištěných plynů po průchodu pračkou. Tento lze zabezpečit různými způsoby: [1] [3]

- Cizí energií, zpravidla přitápěním zvláštním hořákem nebo tepelným výměníkem ohřevaným parou. Do studených spalin se přimíchávají horké, vzniklé spalováním zemního plynu nebo jiného bezsírného paliva. Metoda s hořákem je navzdory dobré regulovatelnosti a nízkým investičním nákladům méně užívaná. Častěji se využívá tepelného výměníku ohřevaného parou. Výměník bývá z hladkých nebo žebrovaných trubek. Konstrukce s hladkými trubkami musí být z koroziivzdorného materiálu z důvodu nánosů a je tedy dražší.
- Tepelným výměníkem spaliny/spaliny typu Ljungström. Tento způsob je nejběžnější. Ve speciálním výměníku se teplo horkých spalin předává čistým ochlazeným plynům jdoucím z absorberu. Konstrukce výměníku musí mít vysokou úroveň těsnění mezi surovou a čistou stranou, jinak by mohlo docházet ke snížení stupně odsíření.
- Přimícháváním ohřátého vzduchu. Vzhledem k celkové bilanci vzduchu a nárokům na vzduchový ventilátor se užívá jen výjimečně. [1]

Koncepce mokré vápencové vypírky může mít několik podob. Liší se většinou podle toho, zda se odsiřovacím zařízením dovybavuje starší blok, nebo se staví a projektuje společně s novým výrobním zařízením. [2]

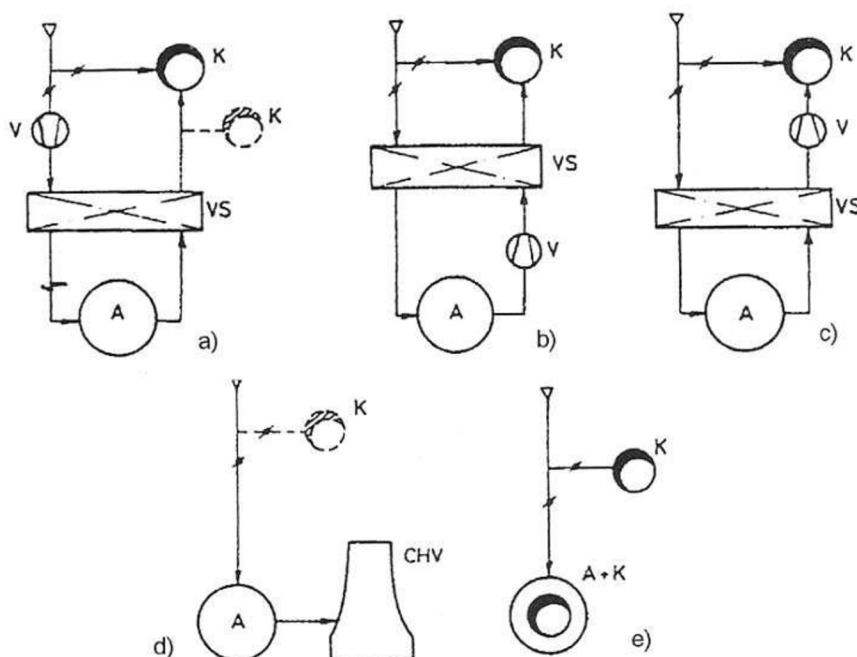
Při dostavbě mokrého odsíření do již existujícího provozu je nutno uhradit tlakovou ztrátu vzniklou v odsiřovacím zařízení, se kterou původní projekt nepočítal. Lze to provést buď nahrazením stávajícího ventilátoru za výkonnější, nebo instalací dalšího samostatného ventilátoru, který hradí pouze ztrátu z odsíření. Přídavný ventilátor může být řazen ve třech polohách. [2]

- Mezi původním ventilátorem a tepelným výměníkem spaliny/spaliny
- Za absorberem a před výměníkem spaliny/spaliny
- Mezi výměníkem spaliny/spaliny a komínem

Lepší než instalace nového ventilátoru je rekonstrukce původního. Dosahuje se tak větší spolehlivosti zařízení a snižuje se počet zařízení, ve kterých hrozí nízkoteplotní koroze.

Zároveň může být potřeba postavit nový komín nebo vyvločkovat starý, protože plyny z odsiřovacího zařízení jsou mnohem koroziivnější, než byly původní bez odsíření. Moderní

komíny lze vybavit vyzdívkami, které omezují kyselý kondenzát, také se většinou rychleji vyhřejí, a tím zlepšují rozptyl. [2] [3]



Obr. 3.12 Zjednodušená schémata odsiření mokrou vápencovou vypírkou V – spalinový ventilátor, K – komín, A – absorbér, VS – výměník spaliny/spaliny, CHV, – chladicí věž [2]

Různé druhy uspořádání mokré pračky jsou zobrazeny na obrázku 3.12. U všech uspořádání můžeme vidět bypass odsiřovacího zařízení. Ten je zaveden, proto aby bylo možné kotel provozovat i při poruše systému čištění spalin. Na schématech a) až c) jsou znázorněny různé polohy pomocných ventilátorů.

Vyústění kouřovodů do chladicích věží (Obr. 3.12d) je jedním ze způsobů vypouštění vyčištěných spalin. Při využití mokrého komína odpadá potřeba tepelného výměníku spalin a přidavných ventilátorů. Navíc díky vysokým tepelným tokům je rozptyl věží účinnější než třikrát vyšším obyčejným komínem.

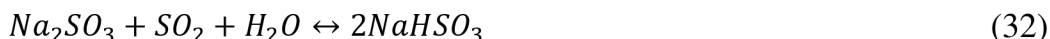
Progresivním řešením mokré vápencové metody je umístění komína přímo na absorbér (Obr. 3.12e). Dosahuje se tak malé zastavěné plochy oproti klasickému řešení. [2] [3]

Investiční náklady na mokrou vápencovou vypírku jsou poměrně velké. Vzhledem k automatizaci procesů a vysoké spolehlivosti jsou však nízké provozní náklady. Ty také záleží na kvalitě produktu odsiření a jeho prodejnosti. Náklady na prvotní investici však mohou kolísat v závislosti na technických i ekonomických podmínkách, jako je velikost zařízení, vstupní koncentrace SO_2 , emisní limity, strategie zásob, provozní hodiny za rok, stáří provozu atd. Investiční náklady nejvíce ovlivňuje objemový průtok spalin. Dovybavovat zařízení odsiřováním bývá podstatně dražší než stavba nového.

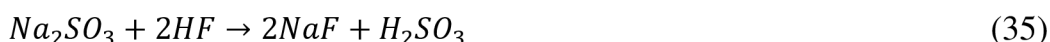
Mokrá vápencová vypírka nachází uplatnění zejména u velkých tepelných či elektrárenských zdrojů s trvalým provozem. [3]

3.5.2 Metoda Wellman–Lord

Wellman–Lord je obchodní označení pro natriumsulfitový proces odsiřování. Patří mezi regenerační metody a jako reakční činidlo zde slouží hydroxid sodný (NaOH) nebo uhličitan sodný (Na₂CO₃). Tato metoda byla poprvé použita začátkem 70. let v USA a Japonsku. Základní chemické děje při tomto typu odsiřování lze popsat několika rovnicemi. [3] [12]



Zároveň při odstraňování SO₂ probíhají reakce s halogenidy.



Celý proces se skládá z prachového odlučovače, protiproudé pračky, systému zpětného ohřevu spalin a pomocného ventilátoru. Kapalina, která již zreagovala s SO₂, je skladována v oddělených nádržích, což umožňuje oddělení regenerační a absorpční části.

Základem regenerace je odpařovací krystalizátor. Zde za vyšší teploty probíhá opačná reakce než v absorberu. Konečným produktem je krystalický Na₂SO₃ a velmi koncentrovaný SO₂. Regenerační pochod můžeme popsat rovnicí. [1] [4]

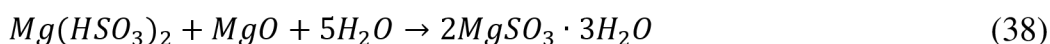


Koncentrovaný SO₂ se zpracovává na kyselinu sírovou (H₂SO₄) nebo na elementární síru. Krystalky Na₂SO₃ putují zpět do odsiřovacího zařízení. [4]

Metoda Wellman–Lord je nejpoužívanější regenerativní metodou. Její účinnost je přes 90 % a také se vyznačuje vysokou spolehlivostí. Nevýhodou je však velká spotřeba energie při regeneraci, která může činit až 18 % tepla vyprodukovaného kotlem. [4]

3.5.3 Magnezitová vypírka

Magnezitová metoda je postavena na oxidu hořečnatém (MgO), který se získává buď kalcinací přírodního minerálu magnezitu (MgCO₃), nebo častěji přidáním vápenného hydrátu do mořské vody. Tato metoda se řadí mezi regenerativní a byla populární počátkem 80. let, kdy nahrazovala dražší vypírání sodíkovými činidly. Chemismus odsiřování lze popsat následovně. [3] [12]



Oxidací se částečně tvoří síran hořečnatý



Technologický postup je podobný mokré vápencové vypírce. Spaliny napřed procházejí prachovým odlučovačem, poté jdou do předřazené vodní pračky, kde jsou odstraněny zbytky tuhých nečistot. Takto vyčištěné plyny vstupují do absorberu, kde je z nich vyprán SO_2 vodní suspenzí MgSO_3 a MgO . Po odsiření jsou spaliny opět ohřáty a vyvedeny do komína. [1]

Produktem při magnezitové vypírce je siřičitan hořečnatý ve formě vodní suspenze, která se zahušťuje a vysušuje až do formy prášku. Prášek je poté skladován v silech a převezen do chemického závodu, kde probíhá jeho regenerace žiháním v rotační válcové nebo fluidní žihací peci. Chemicky lze regeneraci popsat ve dvou krocích. [1] [12]

- Sušení za teploty cca 170°C



- Žihání



Po regeneraci je MgO opět použit pro odsiření. Plyn ze žihací pece obsahující 16 až 18 % SO_2 je dále zpracováván na kyselinu sírovou.

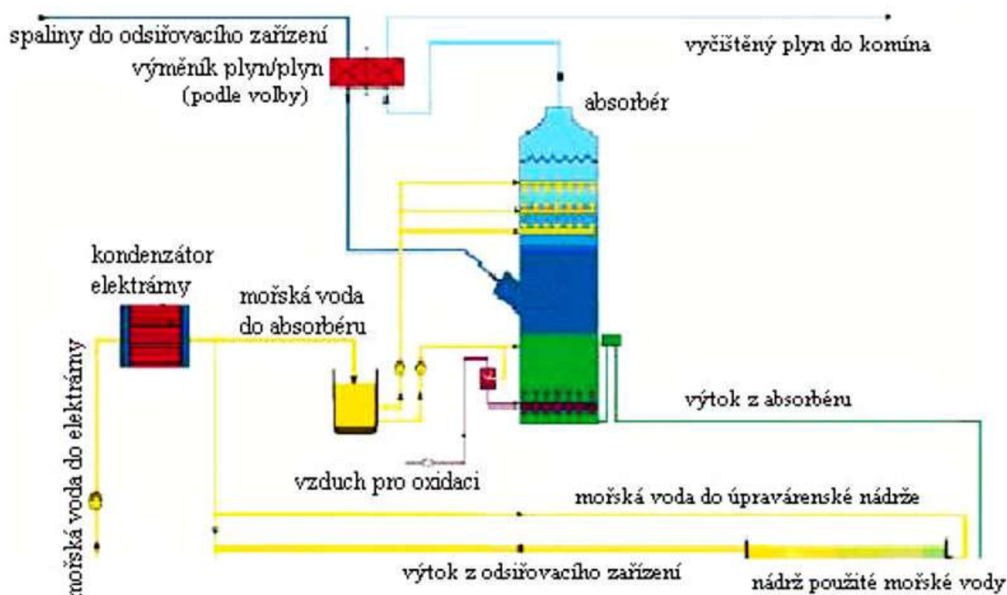
Nežádoucím vedlejším produktem je síran hořečnatý (MgSO_4). Jeho odstraňování probíhá při vysokých žihacích teplotách (980°C) tepelným rozkladem nebo žiháním za přídavku uhlíku při teplotách nad 700°C . [12]

Mokré magnezitvé pračky jsou provozovány hlavně na menších zdrojích spalujících mazut. Jejich investiční náklady jsou nízké, ale provozní náklady jsou vysoké. Výhodné jsou pro zařízení ležící blízko pobřeží. Jejich účinnost odsiření přesahuje 90 %. [3] [4]

3.5.4 Vypírání mořskou vodou

Princip vypírky mořskou vodou je založen na vlastnosti mořské vody absorbovat a neutralizovat SO_2 obsažený ve spalinách. Pokud je zařízení poblíž zdroje mořské vody, nejpravděpodobněji ji využívá jako chladicí médium v kondenzátorech parní turbíny. Instalované zařízení kondenzátoru pak může posloužit i účelům odsiřování.

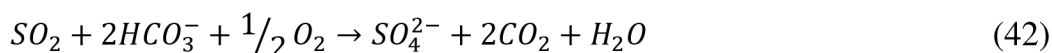
Technologické řešení je podobné jako u všech mokrých metod, pouze je do procesu zahrnuta úprava použité mořské vody. Schéma vypírky mořskou vodou můžeme vidět na následujícím obrázku. [3]



Obr. 3.13 Schéma vypírky mořskou vodou [3]

Spaliny z kotle procházejí prachovými odlučovači a vstupují do absorbéru. Zde přicházejí do styku s mořskou vodou odebíranou z okruhu kondenzátoru. Oxid siřičitý se absorbuje v důsledku přítomnosti kyselých i normálních uhličitánů v mořské vodě. Kyselý výtok z absorbéru se poté mísí s přídavnou mořskou vodou v čelním úseku úpravní vody. Dalším krokem je oxidace kdy se do směsi kyselé a přídavné mořské vody vhání okolní vzduch. Oxid siřičitý při tom přechází na síran (SO_4^{2-}) voda se sytí kyslíkem a její pH se upravuje na hodnotu 6. Po vyčištění je použitá voda vypuštěna zpět do moře. [3]

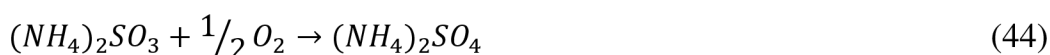
Celý proces je založen na této reakci.



Hlavní výhodou této metody je bezodpadové hospodářství, protože se do vody používané pro odsíření nepřidávají žádná aditiva. Lze ji však využívat pouze v dostupnosti moře.

3.5.5 Metoda Walther

Principem procesu je mokrá amoniakální vypírka. Produktem této metody je síran amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), který lze využít jako umělé hnojivo. Chemický průběh této metody můžeme zapsat takto. [3]



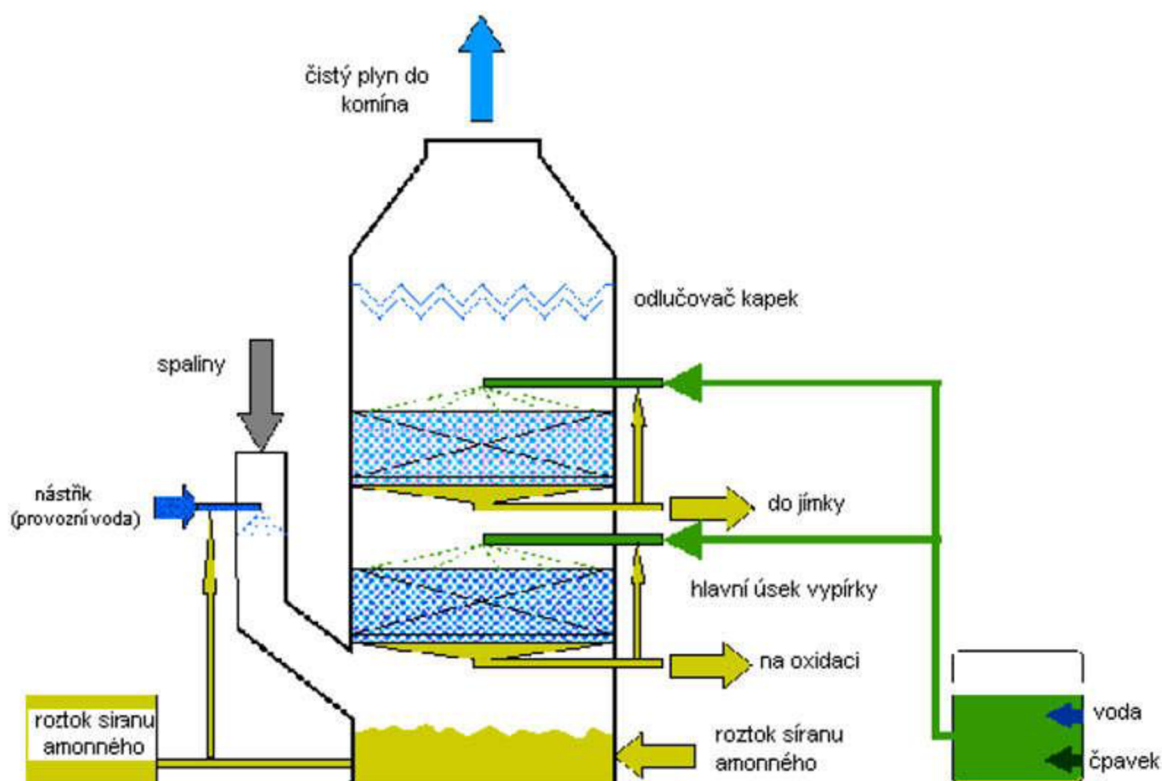
Při reakcích s SO_2 se odstraňují také chloridy a fluoridy





(46)

Vypírka probíhá ve dvoustupňových protiproudých absorbérech. V prvním stupni probíhá větší část pohlcení SO_2 čpavkovou vodou. Druhý stupeň slouží k odstranění plynného amoniaku. Roztok zachycený na dně absorbéru se oxiduje vzduchem na síran a poté se nastříkuje do rozprašovací sušárny, kde se vysuší voda vlivem teplých nevyčištěných spalin. Suchý práškový síran se zachycuje na elektrostatických odlučovačích nebo filtrech a dále se zpracovává granulací. [4]



Obr. 3.14 Schéma metody Walther [3]

Hlavní nevýhodou je nutnost velkého ochlazení spalin cca na $30^{\circ}C$. Také se objevují problémy se vznikem aerosolu síranu amonného, který barví kouřovou vlečku do bíla.

Využití této metody je malé, zejména z důvodů nadbytku hnojiv a nezájmu o výsledný produkt. Proces je provozován v Německu celkem na třech jednotkách s poměrně vysokou spolehlivostí a dostatečnou účinností. [4]

Závěr

Tato práce je zpracována jako rešerše v oblasti odsiřování spalin a je rozdělena do tří částí.

První část se zabývá obsahem síry v různých druzích paliva a vznikem oxidů síry při spalování těchto paliv. Zároveň je zmíněn negativní dopad sirných polutantů na lidské zdraví a životní prostředí. Můžeme vidět, že existují různá paliva s poměrně rozdílným množstvím síry. V tomto směru je nejhorším palivem hnědé uhlí, naopak ekologickou alternativou může být zemní plyn či biomasa.

Druhá část je věnována zdrojům emisí SO_2 , emisní situaci v České republice a emisním limitům pro oxid siřičitý. Ze zpracovaných dat vyplývá, že dochází k celkovému poklesu emisí oxidu siřičitého, který je způsoben neustálým zpřísnováním emisních limitů pro velké a střední stacionární zdroje. Problém v tomto směru mohou představovat lokální topeniště, pro která nejsou stanoveny emisní limity.

Třetí část shrnuje možnosti snižování emisí oxidu siřičitého. V první řadě lze emise snížit spalováním nízkosirných paliv. Dále pak nastupují metody odsiřování spalin, které jsou nejčastější formou omezování sirných emisí. Existují metody suché, polosuché a mokré. Suché metody fungují na principu nástřiku suchého aditiva do ohniště nebo kouřovodu, popřípadě lze aditivum přidávat přímo do palivové směsi. Polosuché metody využívají zlepšených vlastností zvlhčeného vápenného aditiva, představují přechodový stupeň mezi suchými a mokkými metodami, jelikož výsledný produkt odsíření je suchý prach. Mokré metody pracují s vodnou suspenzí aditiva a dosahují tak nejvyšší účinnosti. Mokrá vápencová vypírka je nejpoužívanější odsiřovací metodou, zejména pro svou účinnost a také možnost prodeje produktu odsíření – energosádrovce.

Volba správné odsiřovací metody závisí na mnoha faktorech a každá metoda se hodí pro jiný typ zařízení.

Byť by se mohlo zdát, že problémy s oxidem siřičitým jsou již dávno vyřešeny, je třeba se tomuto tématu i nadále věnovat. Zejména zdravotní dopady na populaci v nejexponovanějších částech republiky, jako jsou Ostravsko a Mostecko, nelze brát na lehkou váhu.

Řešením může být instalace účinných odsiřovacích jednotek na všechny zdroje znečištění a modernizace stávajících odsiřovacích zařízení. Dále je vhodné investovat do výzkumu stále dokonalejších a šetrnějších metod odstraňování SO_2 a jejich rychlého uvedení do praxe. Jinou cestou je větší využívání alternativních zdrojů energie, kdy se jako nejrealnější pro naše zeměpisné podmínky jeví jaderné elektrárny. Také je vhodné snížit emise ze sektoru vytápění domácností, nejlépe nahrazením uhlí biomasou či zemním plynem.

Seznam zdrojů

- [1] SKÁLA, Zdeněk. *Ekologie v energetice*. 1. vyd. Brno: PC-DIR, spol. s r. o. Brno, 1994. 141 s. ISBN 80-214-0477-9
- [2] IBLER, Zbyněk a kol. *Technický průvodce energetika*. 1. vyd. Praha: BEN Praha, 2002. 616 s. ISBN 80-7300-026-1.
- [3] *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení* [online]. [cit. 2013-04-01]. Dostupné z: <<http://www.ippc.cz/index.php?m=docs&a=getActiveFile&ffid=357>>
- [4] Znečišťování ovzduší a energetika. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 2007 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <<http://www.vscht.cz/uchop/velebudice/ovzdusi/energetika.htm>>
- [5] Kotle – 2. část. In: *TZB-info - stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov* [online]. 2012 [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: <<http://vytapeni.tzb-info.cz/zdroje-tepla/8438-kotle-2-cast>>
- [6] E220 - Oxid siřičitý. *Éčka v potravinách, emulgátory, konzervanty, barviva, přídavné látky* [online]. © 2010 [cit. 2013-04-05]. Dostupné z: <<http://www.emulgatory.cz/seznam-ecek?prisada=E220>>
- [7] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie*. Praha, 1972.
- [8] Směsný komunální odpad. *Vítejte na Zemi - multimediální ročenka životního prostředí* [online]. © 2013 [cit. 2013-05-05]. Dostupné z: <http://www.cittadella.cz/cenia/index.php?p=smesny_komunalni_odpad&site=odpady>
- [9] Fólie pro dataprojektor. *Skupina ČEZ* [online]. © 2013 [cit. 2013-04-03]. Dostupné z: <<http://www.cez.cz/cs/vyzkum-a-vzdelavani/pro-zajemce-o-informace/materialy-ke-studiu/tiskoviny/8.html>>
- [10] Alstom, *Systém pro odsíření spalin NID*. Publikace firmy ALSTOM Power. 2005, 7 s. [online]. Dostupné z: <<http://www.alstom.com/Global/Czech%20Republic/Resources/Documents/NID%20Alstom%20cz.pdf>>
- [11] SLEZÁK, P. – MÁNEK, O. – JULÍNEK, P. Vybrané možnosti snižování emisí SO₂ u stávajících uhelných zdrojů. *Energie z biomasy VII*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Odbor energetického inženýrství, 2007, s. 179-185. ISBN 978-80-214-3542-1.
- [12] VEJVODA J., MACHAČ, P., BURYAN, P. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2003. 226 s. ISBN 80-7080-517-X. Dostupné z: <www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/skriptaOOaCOP/87-164.doc>

- [13] Mokrý vápencová vypírka spalin. *Kde jinde než v ČEZ* [online]. © 2013 [cit. 2013-04-20]. Dostupné z: <http://www.kdejinde.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html>
- [14] ČERNÝ, V. – JANEBA, B. – TEISSLER, J. Parní kotle. 1. vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury Praha. 1983. 858 s. TK-0216.951.
- [15] Topné oleje. *Petroleum.cz* [online]. © 2007-2013 [cit. 2013-05-10]. Dostupné z: <<http://www.petroleum.cz/vyroby/topne-oleje.aspx>>
- [16] [EDITOŘI MARTIN LISÝ, Marek Baláš]. *Energie z biomasy V: sborník příspěvků ze semináře*. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2006, 134 s. ISBN 80-214-3310-8. Dostupné z: <http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/05-Balas.pdf>
- [17] *Odpadové fórum: odborný měsíčník o odpadech a druhotných surovinách*. Praha: České ekologické manažerské centrum, 2008, roč. 9, 4/2008. ISSN 1212-7779. Dostupné z: <<http://www.odpadoveforum.cz/2008/4.pdf>>
- [18] *Portál ČHMÚ* [online]. 2013 [cit. 2013-05-11]. Dostupné z: <www.chmi.cz>
- [19] *Ministerstvo životního prostředí* [online]. © 2008 - 2012 [cit. 2013-05-22]. Dostupné z: <www.mzp.cz>
- [20] Vyhláška o přípustné úrovni znečištění a jejím zjištění a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *415 / 2012*. 2012. Dostupné z: <[http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/emisni_vyhlaska/\\$FILE/000-415_2012-23012013.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/emisni_vyhlaska/$FILE/000-415_2012-23012013.pdf)>