



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

EMISE OXIDU SIŘIČITÉHO

SULFUR DIOXIDE EMISSIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Václav Borýsek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Václav Borýsek**
Studijní program: Strojirenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

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

Emise oxidu siřičitého

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Spalování sirnatých paliv je jedno ze slabin klasické energetiky. S jejich negativním dopadem na životní prostředí, zejména formou kyselých dešťů, byly v minulosti velmi negativní zkušenosti. Náplní práce bude popis vzniku a vlastností oxidu siřičitého při spalování fosilních paliv. Další částí práce bude popis technologií eliminace těchto emisí a základní bilanční výpočty.

Cíle bakalářské práce:

- vznik oxidů síry při spalovacích procesech fosilních paliv a přehled jejich vlastností a dopadu na zdraví člověka a ŽP
- přehled metod eliminace koncentrací
- bilanční výpočty
- experimentální měření emisí oxidu siřičitého

Seznam doporučené literatury:

BALÁŠ, Marek. Kotle a výměníky tepla. Vyd. 2. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2013. ISBN 978-80-214-4770-7.

VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-708-0517-X.

HEMERKA, Jiří, Pavel VYBÍRAL. Ochrana ovzduší. Praha: ČVUT v Praze, 2010. ISBN 978-80-1-04646-3

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá emisemi oxidů síry. Nejdříve jsou popsány jejich vlastnosti, vliv na zdraví člověka a jejich působení na okolní životní prostředí. Dále se věnuje současné emisní situaci a emisním limitům. Následně jsou popsány vybrané metody snižování produkce emisí oxidu siřičitého a provedena hmotnostní bilance vybrané technologie. Poslední část popisuje provedená měření a prezentuje jejich výsledky.

Klíčová slova

Emise, oxid siřičitý, síra, odsiřování, emisní limit

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with emissions of sulphur oxides. First are described their properties, influence on human health and their impact on the environment. Next thesis deals with present situation of emissions and emission limits. After that selected methods of reduction of sulphur dioxide emissions are described and for representative technology mass balance has been made. Last part describes taken measurements and presents their results.

Key words

Emissions, sulphur dioxide, sulphur, desulphurization, emission limits

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

BORÝSEK, V. *Emise oxidu siřičitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 51 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma **Emise oxidu siřičitého** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 24. Května 2018

Václav Borýsek

PODĚKOVÁNÍ

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

OBSAH

ÚVOD	15
1 Oxidy síry.....	16
1.1 Oxid siřičitý.....	16
1.1.1 Využití.....	16
1.1.2 Vznik.....	17
1.1.3 Reaktivita	17
1.2 Oxid sírový.....	18
1.3 Působení oxidů síry	18
1.3.1 Působení na člověka.....	19
1.3.2 Působení na životní prostředí	19
1.3.3 Působení na neživé objekty.....	19
2 Emise SO ₂	21
2.1 Legislativa	21
2.2 Emisní limity	21
2.2.1 Stacionární zdroje 50 MW a výše.....	21
2.2.2 Stacionární zdroje 0,3 MW až 50 MW	23
2.2.3 Ostatní zdroje	25
2.3 Současná emisní situace	25
2.4 Historický vývoj	26
2.5 Současná imisní situace.....	27
3 Metody snižování emisí SO ₂	29
3.1 Snižování síry a palivu	29
3.1.1 Odsiřování plynů a ropy.....	29
3.1.2 Odsiřování uhlí.....	29
3.2 Odsiřování spalin.....	29
3.2.1 Mokrý vápencová vypírka.....	30
3.2.2 Suché způsoby.....	32
3.2.3 Polosuchá vápenná metoda	33
3.2.4 Natriumsulfitový proces.....	34
3.2.5 Magnezitový proces	35
3.2.6 Přehled metod odsiřování společnosti ČEZ	35
4 Bilanční výpočet mokré vápencové metody	36
5 Experimentální měření emisí SO ₂	38
5.1 Kotel Dakon	38

5.2	Kotel Gemos	39
5.3	Siemens ULTRAMAT	40
5.4	Průběh měření	40
5.5	Vyhodnocení měření	41
6	Závěr	45
	Seznam použitých zdrojů	46
	Seznam použitých zkratk a symbolů	49
	Seznam tabulek	50
	Seznam obrázků	51

ÚVOD

Naše zdraví je asi to nejcennější, co člověk má. Proto je nutné, abychom ho chránili a nezhoršovali náš zdravotní stav spalováním fosilních paliv. Jejich používáním vypouštíme do ovzduší velké množství škodlivin, které právě poškozují nejen naše zdraví, ale ovlivňují i okolní životní prostředí. Toto téma není jen záležitostí minulosti, kdy byla situace skutečně kritická, ale týká se i současnosti, zvláště pak třeba v rozvojových zemích. I přes současný velký rozmach různých čistých technologií a obnovitelných zdrojů, tak pořád naše společnost je vysoce závislá na spalování fosilních paliv.

Oxidy síry patří mezi tradiční hlavní vypouštěné emisní škodliviny při používání fosilních paliv, zvláště pak uhlí. V minulosti bylo množství vypouštěného oxidu siřičitého skutečně obrovské. Způsobovaly těžké dýchací problémy a poškozovaly vegetaci. Známé jsou zejména kyselá deště, které spolu s oxidy dusíku měly na svědomí právě oxidy síry. Snižování jejich emisí do ovzduší je složitý ovšem nezbytný technologický proces. Pro velké zdroje na našem území byl již použit v 90. letech minulého století, dodnes ovšem přetrvává snaha současné prostředky zlepšovat a tak snižovat tak množství vypouštěných škodlivin.

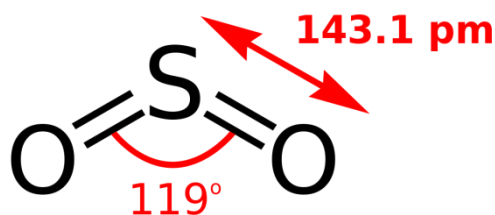
Tato práce má podávat přehled o emisích oxidů síry a možnostech snižování jejich vypouštěného množství.

1 Oxidy síry

Síra je jeden z častějších a známějších prvků. Oxidů síry existuje celé množství. Méně známé (a důležité) oxidy jsou často nestálé a běžně se prakticky nevyskytují. Patří mezi ně např. S_2O či S_2O_2 . Z hlediska ochrany ovzduší a průmyslu je nejdůležitější oxid siřičitý SO_2 a poté také i oxid sírový SO_3 .

1.1 Oxid siřičitý

Je bezbarvá plynná látka, ostrého štiplavého zápachu s bodem tání $-72,5\text{ }^\circ\text{C}$ a varu $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Rozpouští se ve vodě (8,5g/100g při $25\text{ }^\circ\text{C}$), alkoholu, etheru a chloroformu.[1] Molekula je polární s atomy kyslíku stavěnými pod úhlem 119° (viz obr. 1). Vazby mezi kyslíky a sírou v molekule jsou kratší, než je standardní délka dané vazby. Je to zřejmě díky podílu vyšších orbitalů na hybridizaci¹. [2]



Obr. 1 Strukturální vzorec oxidu siřičitého [3]

Nebezpečnost a pokyny pro manipulaci s SO_2 určují následující H-² a P-věty³:

Tab. 1 P- a H-věty oxidu siřičitého[4]

H-věty	P-věty
314, 331	260, 280, 301+330+331, 303+361+353, 363, 304+340, 310, 305+351+338, 261, 271, 284, 403+233

1.1.1 Využití

V průmyslu se vyskytuje především jako meziprodukt při výrobě kyseliny sírové. Vzhledem k jeho schopnosti usmrcovat mikroorganismy se používá jako desinfekční a konzervační prostředek.[1]

V potravinářství se používá jako konzervant pro uchování ovoce a zeleniny, zvláště pak sušeného ovoce, díky jeho účinkům proti bakteriím a proti změnám barvy potravin. Pro tyto účely musí být označen jako potravinový alergen – E220. [5] Ovšem jeho asi nejznámější využití v potravinářství je síření sudů na víno. [1] Zabraňuje oxidaci kyseliny askorbové (vitamín C) v džusech, ovocných nápojích. Přidává se jako antioxidant při výrobě vína, octa či výrobků z brambor. [6]

¹ Jev, při kterém různě energeticky významné a tvarově odlišné orbitály přecházejí na stejnou podobu.

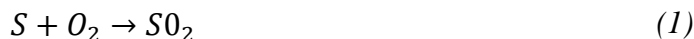
² Věty o nebezpečnosti látek, nahradily dřívější R-věty, jejich výčet lze nalézt na: <https://www.mpo.cz/cz/prumysl/chemicke-latky-a-smesi/clp-klasifikace-oznacovani-a-baleni/seznamy-h-vet-a-p-vet-podle-narizeni-clp--58129/>

³ Pokyny pro bezpečné zacházení, nahradily původní S-věty

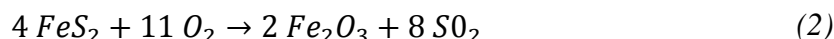
Díky jeho silným redukčním vlastnostem se také využívá v přítomnosti vody jako bělidlo papíru, různého textilu, želatiny či lepidel. [7]

1.1.2 Vznik

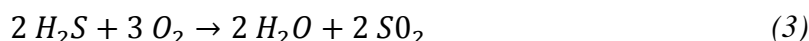
Jeho nejčastější způsob vzniku je spalování síry přítomné v palivech v podobě elementární a organické síry



pyritu



sulfanu



popřípadě jiných sirnatých rud jako cinabarit (rumělka) HgS a sfalerit ZnS. [8][9]

Přírodním zdrojem SO₂ jsou sopečné erupce, které kromě velmi vysokého množství popela, CO₂ vypouštějí právě také oxid siřičitý ve velkém množství (milióny tun). Jeho přítomnost je způsobena přítomností síry a sirnatých rud v lávě a magmatu.[9]

1.1.3 Reaktivita

Pro následující text byl použit zdroj[10].

Oxid siřitý postupně reaguje s atmosférickým kyslíkem za vzniku oxidu sírového:



Rychlost této reakce se zvyšuje s rostoucí teplotou. V průmyslové praxi se při výrobě kyseliny sírové využívají katalyzátory – oxid vanadičitý V₂O₅ a kovová platina Pt.

Ve vodě se exotermicky rozpouští na kyselinu siřičitou.



Reaguje s chlórem na sulfurylchlorid:



Za vysokých teplot ho lze redukovat na síru či sulfan:

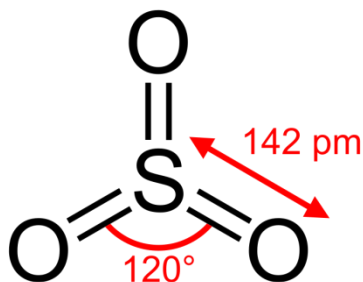


Volnou síru lze dostat jeho vedením přes rozžhavený koks



1.2 Oxid sírový

V plynné podobě se vyskytuje v podobě monomeru (obr. 2). V kapalně formě se vyskytuje jako směs monomeru a tak cyklicky uspořádaného trimeru⁴. Pevný oxid sírový se vyskytuje ve třech modifikacích. Prvním typem je γ -SO₃ tvořený krystalickými trimery, snadno podléhá polymeraci na α - a β -formu. β -SO₃ se vyskytuje v podobě bílých jehlic. V α -modifikaci polymerní řetězové molekuly vytvářejí vrstvy, které jsou navzájem spojeny. Tato forma je také nejstabilnější. Teploty tání jsou od 16,9 °C u γ -SO₃ do 62 °C pro α -modifikaci. [2][11]



Obr. 2 Strukturální vzorec oxidu sírového[12]

Oxid sírový je silné oxidační činidlo a má výrazné dehydratační účinky. Organické látky zuhelnjuje. [2]

Vzniká z oxidu siřičitého podle rovnice 4 a při spalování sirnatých paliv. Ve spalinách dosahuje poměr SO₃:SO₂ hodnot 1:40 až 1:80 (příčinou tak vysokého poměru je posunutí rovnováhy reakce ve prospěch oxidu siřičitého při vysokých teplotách). Na vzduch okamžitě reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku aerosolu kyseliny sírové:[1][2]



Jeho hlavním využitím je výroba kyseliny sírové. [2]

Pro oxid sírový pak platí také následující H-a P-věty:

Tab. 2 P- a H-věty oxidu sírového[13]

H-věty	P-věty
314, 318, 335	260, 261, 264, 271, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340, 305+351+338, 310, 312, 321, 363, 403+233, 405, 501

1.3 Působení oxidů síry

Oxidy síry mohou působit na nás a naše okolí jak přímo (např. inhalací), tak prostřednictvím kyselých dešťů či spadu siřičitých a sirnatých solí, které vznikají reakce sirnatých kyselin s dalšími znečišťujícími látkami nebo i také reakcí se solí z mořské vody [14]

⁴ Uspořádání, při kterém jsou navzájem vázány tři standardní molekuly.

Vzhledem k tomu, že oxid sírový prakticky ihned reaguje se vzdušnou vlhkostí za vzniku kyseliny sírové, tak ovlivňování životního prostředí probíhá především právě přes tuto kyselinu a její soli. [14]

1.3.1 Působení na člověka

Oxid siřičitý způsobuje podráždění očí a horních částí dýchacích cest. Již menší koncentrace SO₂, že i mírní astmatici nebo také malé děti mohou na jeho výskyt citlivě reagovat. Při koncentracích vyšších jak 0,5 až 0,7 mg.m⁻³ se zvyšuje úmrtnost chronicky nemocných lidí, zvláště pak trpících srdečními a plicními chorobami. Oxid sírový působí mnohem dráždivěji, protože absorbuje vlhkost z tkání a mění se na kyselinu sírovou.[15]

Názorným příkladem nebezpečnosti vysokých koncentrací oxidu siřičitého byl tzv. londýnský velký smog. Ten nastal v prosinci roku 1952. Vysoký nárůst koncentrace SO₂ a navýšení prachových částic z domů a místních elektráren způsobil smrt přibližně 4000 lidí. To bylo způsobeno právě toxickým působením složek ovzduší. Podobné situace se zvýšeným obsahem oxidu siřičitého, sazí a popílku se právě nazývají londýnské mlhy či smog londýnského typu. [15][16]

1.3.2 Působení na životní prostředí

Ovlivnění životního prostředí mají na svědomí především tzv. kyselé deště. Ty se vytváří především z emisí SO₂ a NO_x, které reagují se vzdušnou vlhkostí, srážkami a dalšími znečišťujícími látkami. Vznikají tak srážky s nízkou hodnotou pH a obsahem různých solí. Jejich působení nemusí být navíc lokální, jako nastává u čistých plynů. Kyselé deště mohou putovat i na velké vzdálenosti a ovlivňovat tak životní prostředí i ve vzdálených zemích. Tento jev se týká například Švédska, které samo nemělo velké zdroje znečišťování, ale přesto na jeho území docházelo ke kyselým srážkám.[16]

Přímé poškození rostlin probíhá pronikáním síranových aniontů do buněk a jejich vnitřních částí, kde blokují působnost některých enzymů a negativně tak ovlivňují fotosyntézu. Dále také mohou u stromů nastávat změny struktur jehlic. Vysoké koncentrace síry v jehličí způsobují poruchy metabolismu buněk díky jejich zvýšené kyselosti. Dochází také ke změně fotosyntetických pigmentů a problémů s vodním režimem rostlin. Nepřímé působení mají na svědomí zejména právě kyselé deště, které způsobují zvýšenou kyselost půd. Ta způsobuje poškození kořenů, zhoršuje se přístupnost živin a horší jsou také i podmínky pro mikroorganismy. Změna kyselosti půd způsobuje změnu skladby rostlinstva. [16][17]

Zvýšená kyselost se projevuje také ve vodách, kde ovlivňuje vodní živočichy. V jejím důsledku vymizely v Norsku ryby z velké oblasti a na dalších územích byl pozorován úbytek jejich populace. V dalších zemích byl také pozorován úbytek vodního ptactva.[16]

1.3.3 Působení na neživé objekty

Znečištění prostřednictvím oxidů síry nepůsobí je na živé organismy, ale také na např. infrastrukturu. Na oxid siřičitý jsou citlivé pískovce, vápence či mramory. Ve vlhkém prostředí reaguje přítomný SO₂ s uhličitanem vápenatým (CaCO₃), který je součástí kamenů, při tomto procesu vzniká sádra. Ta se rozpouští v dešťových srážkách, které ji následně smývají. Kolísání teploty také může způsobit, že se ve vzniklé vrstvě sádry vytvoří puchýře, které následně odpadnou. Poškození probíhá i prostřednictvím solí, které když se dostanou do např. uměleckých děl, tak se roztahují a vytvářejí trhliny v materiálu. Těmito způsoby byly poškozeny např. Taj Mahal v Indii, Akropolis v Aténách nebo katedrály v Německu. [16]

Oxid siřičitý také napomáhá urychlování koroze různých kovů. Také je pohlčován spolu s oxidy dusíku papírem, který následně křehne. Dále také sloučeniny síry reagují s vydělanou

kůží, vytvářejí se kyseliny, které napomáhají stárnutí, praskání a následnému rozpadu kůže. Podobným způsobem působí také na bavlnu či hedvábí. [16]

2 Emise SO₂

V dnešní době se v laické veřejnosti na území naší republiky se na emise SO₂ poněkud pozapomnělo. Diskutuje se především o emisích CO₂ a o tuhých znečišťujících látkách (TZL). Díky kauze Dieselgate pak také NO_x. Emise SO₂ (a dalších látek) tedy byly posunuty do pozadí těmito „horkými tématy“. Vzhledem k zaměření této práce jsou popsány pouze limity pro emise SO₂.

2.1 Legislativa

V České republice je základním prostředkem ochrany ovzduší Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší. K tomu se váže Vyhláška č. 415/2012 Sb. o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší, Vyhláška č. 330/2012 Sb. o způsobu posuzování a vyhodnocení úrovně znečištění, rozsahu informování veřejnosti o úrovni znečištění a při smogových situacích a Nařízení č. 351/2012 Sb. o kritériích udržitelnosti biopaliv.

Upravují jednotlivé limity, zavádí a upravuje klasifikaci zdrojů znečištění, jejich kontrolování, povinnosti jejich provozovatelů, vyhodnocení a přípustnou úroveň znečištění a také opatření k nápravě pro jednotlivé druhy emisí. [18]

2.2 Emisní limity

I když existují obecné emisní limity (viz tab. 3), tak se používají tzv. specifické emisní limity. Ty jsou specifikovány pro jednotlivé druhy, stáří a velikost tepelného příkonu zdrojů.

Tab. 3 Obecné emisní limity[19]

Název znečišťující látky	Hmotnostní tok [g/h]	Hmotnostní koncentrace [mg/m ³]
oxidy síry vyjádřené jako oxid siřičitý	>20 000	2 500

2.2.1 Stacionární zdroje 50 MW a výše

Zdroje lze v této oblasti rozdělit do dvou skupin:

- Novější zdroje - spalovací stacionární zdroje s podanou žádostí před 7. lednem 2013 a uvedeny do provozu nejpozději 7. ledna 2014
- Starší zdroje - Spalovací stacionární zdroje s podanou žádostí 7. ledna 2013 nebo později nebo uvedeny do provozu po 7. lednu 2014.

Tab. 4 Emisní limity pro novější zdroje nad 50 MW[19]

Druh paliva	Specifické emisní limity ⁵ [mg.m ⁻³]		
	50-100 MW	100-300 MW	nad 300 MW
Pevné palivo obecně	400	250	200
Biomasa podle § 2 písm. a)	200	200	200
Rašelina	300	300	200
Kapalné palivo obecně	350	250	200
Zkapalněný plyn	5	5	5
Plynné palivo obecně	35	35	35
Zemní plyn	35	35	35
Koksárenský plyn	400	400	400
Vysokopecní plyn	200	200	200
Plyn ze zplyňování rafinérských zbytků	35	35	35

Tab. 5 Emisní limity pro starší zdroje nad 50 MW[19]

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m ⁻³]		
	50-100 MW	100-300 MW	nad 300 MW
Pevné palivo obecně	400	200	150 200 ⁶
Biomasa	200	200	150
Rašelina	300	300 250	150 200
Kapalné palivo obecně	350	200	150
Zkapalněný plyn	5	5	5
Plynné palivo obecně	35	35	35
Zemní plyn	35	35	35
Koksárenský plyn	400	400	400
Vysokopecní plyn	200	200	200
Plyn ze zplyňování rafinérských zbytků	35	35	35

⁵ V některých specifikovaných případech je dovolený vyšší limit.

⁶ V případě více hodnot, spodní hodnota platí pro spalování ve fluidním loži.

Specifické emisní limity jsou vztaženy k celkovému jmenovitému tepelnému příkonu a na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 6% v případě pevných paliv a 3 % v případě kapalných a plynných paliv. [19]

2.2.2 Stacionární zdroje 0,3 MW až 50 MW

V této oblasti vyhláška č. 415/2012 Sb. rozděluje zdroje do 3 skupin:

1. spalovací stacionární zdroje s výjimkou pístových spalovacích motorů a plynových turbín
2. pístové spalovací motory
3. plynové turbíny

Dále pak uvádí jednotlivé specifické emisní limity pro jednotlivá období:

- 1) Specifické emisní limity platné do 19. prosince 2018
Zde existují pouze limity pro první skupinu zdrojů a to pouze pro příkony 5 – 50 MW.
- 2) Specifické emisní limity platné od 20. prosince 2018 do 31. prosince 2024
Zpřísňují se již existující limity a pro všechny typy zdrojů s příkonem 1 – 50 MW uvedených do provozu 20. prosince 2018 nebo později limity zavádí. Dále jsou také více specifikovány pro jednotlivé druhy paliv.
- 3) Specifické emisní limity platné od 1. ledna 2025
U pístových spalovacích motorů a plynových turbín začínají platit limity i pro zdroje uvedené do provozu před 20. prosincem 2018 a příkonem 1 – 50 MW.
Pro ostatní spalovací zdroje uvedené do provozu před 20. prosincem 2018 a příkonem 1 - 5 MW zavádí limity až od 1. ledna 2030. [19]

Příklad vývoje emisních limitů pro spalovací stacionární zdroje s výjimkou pístových spalovacích motorů a plynových turbín a příkonem 5 – 50 MW:

Tab. 6 Emisní limity do 20. prosince 2018, kotle 5 – 50 MW [19]

Druh paliva	Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	
	novější zdroje ⁷	starší zdroje
Pevné palivo	1 500 ⁸	2 500 1 500 ⁹
Kapalné palivo	1 500 ¹⁰	1 700
Plynné palivo a zkapalněný plyn	-	900 ¹¹

⁷ Platí stejná definice jako u zdrojů na 50 MW

⁸ Existuje výjimka pro zdroje na hnědém uhlí fungující pod 3200 h ročně – 2000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

⁹ Pro spalování ve fluidním loži.

¹⁰ Pro těžký topný olej a podobné kapaliny.

¹¹ Spalování paliv dodávaných mimo veřejné distribuční sítě.

Tab. 7 Emisní limity od 20. prosince 2018, kotle 5 – 50 MW [19]

Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]			
Druh paliva	nově spuštěné zdroje ¹²	Druh paliva	existující zdroje ¹³
Pevné palivo s výjimkou biomasy	400	Pevné palivo	1 500
Pevné palivo -biomasa	133 ¹⁴		
Kapalné palivo s výjimkou plynového oleje	350	Kapalné palivo	1 500
Plynné palivo s výjimkou zemního plynu	35 ¹⁵		

Tab. 8 Emisní limity od 1. ledna 2025, kotle 5 – 50 MW [19]

Druh paliva	Specifické emisní limity [$\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$]	
	existující zdroje	nové zdroje
Pevné palivo s výjimkou biomasy	400	400
Pevné palivo -biomasa¹⁶	133 ¹⁷	133
Kapalné palivo s výjimkou plynového oleje	350 ¹⁸	350
Plynné palivo s výjimkou zemního plynu¹⁹	35	35

Specifické emisní limity jsou vztaženy na normální stavové podmínky a suchý plyn při referenčním obsahu kyslíku v odpadním plynu 6 % v případě pevných paliv s výjimkou biomasy, 11 % v případě biomasy a 3 % v případě kapalných a plyných paliv. [19]

Jak jde na předcházejících tabulkách vidět, tak celkovým trendem je zpřísnování emisních limitů, snižování množství výjimek a celkovému srovnávání podmínek pro již existující a nově vznikající zdroje.

¹² Vztaženo k 20. prosinci 2018.

¹³ Platí stejné výjimky a upřesnění jako u novějších zdrojů v tabulce výše.

¹⁴ Neplatí pro dřevní biomasu.

¹⁵ Pro bioplyn platí $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$

¹⁶ Neplatí pro dřevní biomasu

¹⁷ Pro slámu platí emisní limit $200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

¹⁸ Do 1. ledna 2030 pro zdroje o příkonu 20 MW a nižším platí limit $850 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ při spalování těžkého topného oleje.

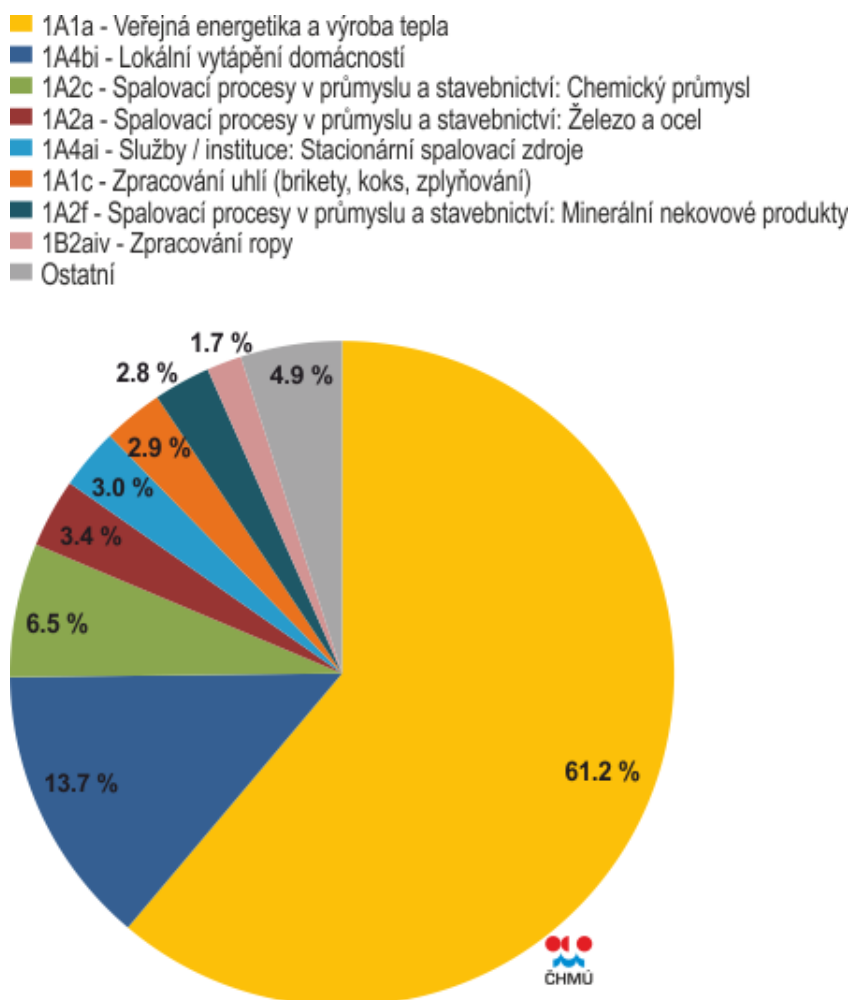
¹⁹ Pro bioplyn platí limit $170 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ u stávajících zdrojů a $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ u nových zdrojů.

2.2.3 Ostatní zdroje

Dále jsou ještě specifikovány limity emisí pro zdroje spalující více typů paliv či tepelně zpracující odpad. Vyhláška také uvádí i omezení pro výrobní provozy, při jejichž fungování mohou vznikat emise SO₂. Jedná se o např. výrobu koksu, železa, energetických plynů a minerálních olejů. Dále také u např. u výroby kyseliny sírové, různých sulfátových procesů či výroby hnojiv. [19]

2.3 Současná emisní situace

Největší podíl na současných emisích SO₂ na našem území má energetický a teplárenský průmysl (viz obr. 3). Tomu se ale vzhledem k vysokému procentu produkce elektrické energie z fosilních paliv nelze divit. Určitě alarmující je relativně vysoké procento příspěvku topenišť v domácnostech. Tento jev je nejspíše způsoben používáním nekvalitních paliv (i když zvláště v poslední době se proti tomu bojuje, objevují se i návrhy na možnost zakázat určité druhy paliv[20]) Právě spalování nekvalitních paliv a často také odpadu z domácností má za důsledek lokální zhoršení ovzduší, zvláště pak při nepříznivých rozptylových podmínkách a geografii terénu.



Obr. 3 Podíl sektorů na emisích SO₂ v roce 2015[21]

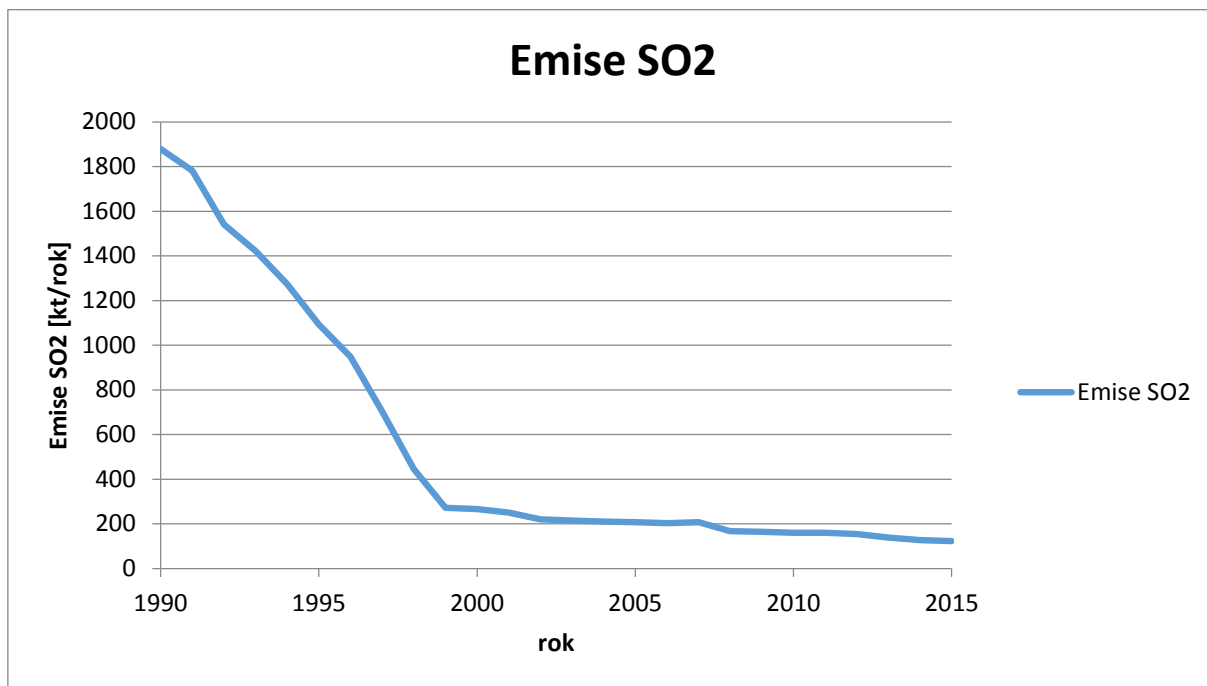
Vysoký podíl energetiky na produkci emisí SO₂ lze také vidět v tab. 9, která ukazuje rozložení emisí na kraje. Velké podíly Ústeckého, Moravskoslezského a Středočeského kraje má právě za důsledek koncentrace elektráren a tepláren na území těchto krajů. [21]

Tab. 9 Emise v roce 2015 dle krajů[22]

Kraj	SO ₂	
	[t/rok]	%
Hlavní město Praha	247,8	0,2
Středočeský kraj	19 664,00	16
Jihočeský kraj	6 193,00	5
Plzeňský kraj	6 507,10	5,3
Karlovarský kraj	9 757,70	7,9
Ústecký kraj	33 350,00	27,2
Liberecký kraj	1 476,30	1,2
Královéhradecký kraj	4 307,90	3,5
Pardubický kraj	11 738,20	9,5
Vysočina	1 993,60	1,6
Jihomoravský kraj	1 732,00	1,4
Olomoucký kraj	3 899,90	3,2
Zlínský kraj	4 224,00	3,4
Moravskoslezský kraj	17 961,90	14,6
CELKEM	123 053,60	100

2.4 Historický vývoj

K razantní změně v množství emisí oxidu siřičitého došlo v 90. letech (viz obr. 4) v souvislosti se schválením zákona č. 309/1991 Sb. a změnou přístupu k ochraně životního prostředí. Dosáhlo se toho zavedením odsiřovacích zařízení, změnou paliv a přetransformováním výroby. V posledních letech sice již nedochází k tak prudkému poklesu (viz obr. 4), avšak přetrvává postupné snižování emisí SO₂. Současný trend se dá očekávat i do budoucna zvláště pak díky zavedení nových emisních limitů a investicím do tzv. čistých technologií a obnovitelných zdrojů.



Obr. 4 Graf vývoje emisí SO₂ v ČR v období 1990-2015[23][24]

Jak bylo razantní snížení v 90. výrazné lze poznat z tab. 10, která porovnává vývoj emisí oxidu siřičitého na našem území a v Polsku za toto období. Česká republika za tu dobu dokázala snížit množství emisí SO₂ na přibližně 1/7 (z 1 879 kt/rok na 251 kt/rok), kdežto na území Polska došlo ke snížení pouze na 1/2 (z 3 327 kt/rok na 1 564 kt/rok).

Tab. 10 Emise SO₂ v 90. letech v ČR a Polsku[23]

Emise SO ₂ [kt/rok]												
Rok	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
ČR	1 879	1 782	1 541	1 422	1 273	1 093	949	703	446	272	267	251
Polsko	3 327	3 063	2 879	2 774	2 654	2 428	2 417	2 225	1 943	1 768	1 551	1 564

2.5 Současná imisní situace

V současnosti platí na našem území tyto imisní limity:

- 350 µg.m⁻³ pro jednohodinové koncentrace
- 125 µg.m⁻³ pro 24hodinové koncentrace

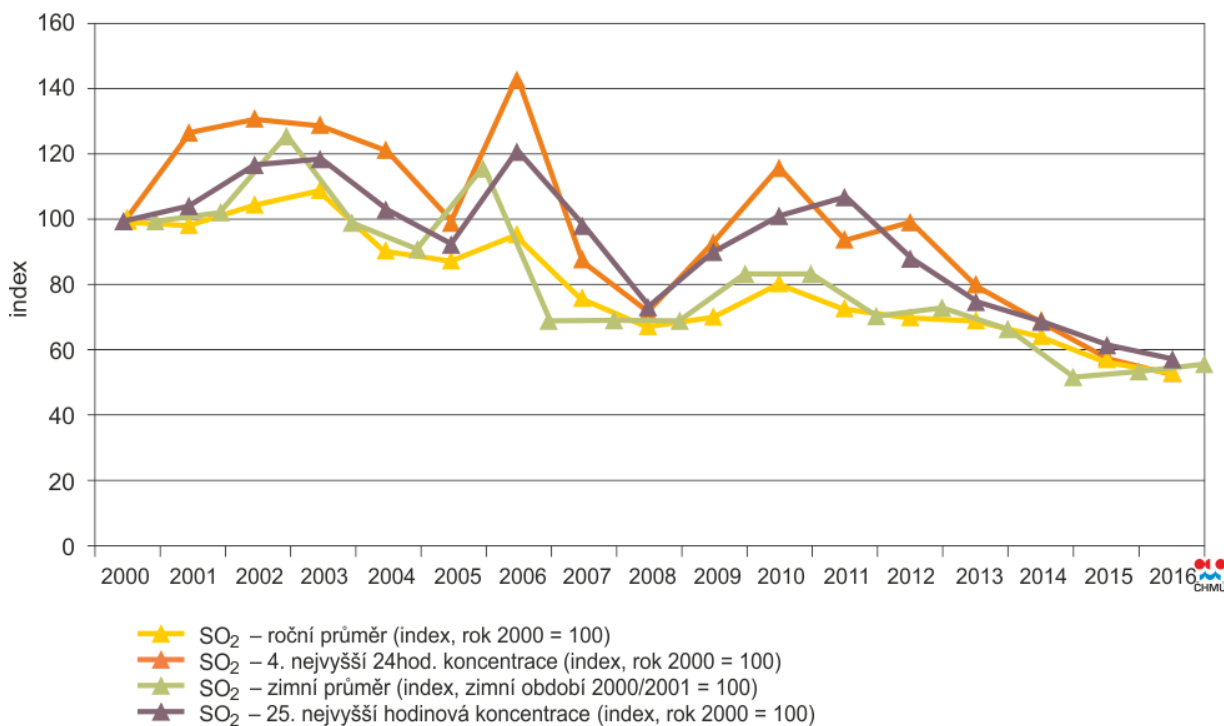
Dále pak platí ještě roční a zimní imisní limit 20 µg.m⁻³ pro ochranu ekosystémů a vegetace. [15]

Na většině území ČR (63,5 %) nepřesahují koncentrace SO₂ 24hodinovou hodnotu doporučenou WHO pro ochranu lidského zdraví - nebyla na našem území v roce 2016 ani jednou překročena 24hodinová průměrná koncentrace 20 µg.m⁻³. [25]

V roce 2016 došlo k překročení normálních imisních limitů pouze na stanici Lom²⁰ a to dne 21. 5. 2016 k jednorázovému překročení jednohodinového limitu ($371 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Na stejné stanici došlo i k jednomu překročení 24hodinové koncentrace a to dne 31. 12. 2016 hodnotou $143 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Nedošlo však k překročení povoleného množství přesáhnutí emisních limitů a to 24 pro jednohodinové koncentrace a 3 pro 24hodinové koncentrace. Vzhledem k poloze stanice se dá předpokládat ovlivnění průmyslovými a energetickými zdroji v oblasti. [25]

Další stanice s vysokými naměřenými koncentracemi jsou: Nová Víska u Domašína, Sokolov, Ostrava- Radvanice ZÚ, Dolní Rychnov a Teplice. Na nich ovšem k překročení limitů pro koncentrace nedošlo. [25]

Vzhledem ke snižování emisí SO_2 dochází i ke snižování imisí. Jak jde z obr. 5 vidět, tak se jednotlivé vybrané imisní statistické charakteristiky snížily na přibližně 50% hodnoty oproti roku 2000.



Obr. 5 Graf trendů vybraných imisních charakteristik v období 2000-2016[26]

²⁰ Nachází se u obce Lom nedaleko Litvínova v Ústeckém kraji.

3 Metody snižování emisí SO₂

Pro ochranu zdraví, životního prostředí a pro splnění emisních limitů bylo nutné vyvinout technologie, které nám umožní snížit množství vypouštěných emisí do ovzduší.

Jako možnost se určitě nabízí přechod na bezsírnaté či méně sírnaté palivo. To však v praxi často není možné realizovat a to hlavně kvůli ekonomickým důvodům, samotnou dostupností paliva či použitou technologií. [27]

Podle místa, kde síru z procesu odstraňujeme, můžeme způsoby rozdělit do následujících dvou skupin:

- Snižování obsahu síry přímo v palivu
- Odsiřování spalin

3.1 Snižování síry a palivu

3.1.1 Odsiřování plynů a ropy

U plyných paliv se síra nejčastěji vyskytuje v podobě sulfanu H₂S. Ten se dá zachytit za studena pomocí rozpouštědel, ze kterých se lze poté dostat zpětným zahřátím. Takto získaný sulfan se často zpracovává Clausovým procesem. Jinou možností je přímá oxidace sulfanu na síru a to jímáním do kapaliny obsahující příslušný katalyzátor (např. vanadičnany). [28]

Ropa obsahuje síru jak v elementární formě, tak v organických sloučeninách. Nejběžnější způsobem je v dnešní době katalyzovaná hydrodesulfurace vodíkem. Odsiřování ropy je důležité i kvůli následnému zpracování a korozi zařízení. [28]

3.1.2 Odsiřování uhlí

První možností je mechanická separace pyritické, při které se využívá rozdílné melitelnosti pyritu a uhlí. Pyrit je pouze jedna část výskytu síry v uhlí, takže tato metoda neodstraní veškerou síru. Pyrit je odolnější a zůstává v původní podobě. Poté následuje oddělení namletého uhlí od částic pyritu. Tento způsob se však pro většinu uhlí nacházející se na našem území nepoužitelný, pyrit je obsažen v malých částicích. [27]

Dalším způsobem odstranění pyritické síry je Myersův způsob. Při něm se pyrit v uhlí vylouhovává pomocí roztoku síranu železitého za zvýšeného tlaku a teploty. [27]

Biologické odstraňování síry je možné pomocí desulfuračních bakterií, které se běžně vyskytují v důlních vodách v blízkosti pyritických hornin. Tento proces má nízkou účinnost a je závislý na teplotě. [15]

3.2 Odsiřování spalin

Je průmyslově využívaný proces nezbytný pro dodržování emisních limitů. Tyto technologie jsou schopny čistit velké množství spalin.

Z hlediska průběhu činidla použitého pro odsiřování se dají metody dělit na:

- průtočné – činidlo se při procesu spotřebovává a odchází z procesu ve formě produktu
- regenerační – činidlo absorbuje oxid siřičitý a následně se regenerátoru a vrací zpět do procesu

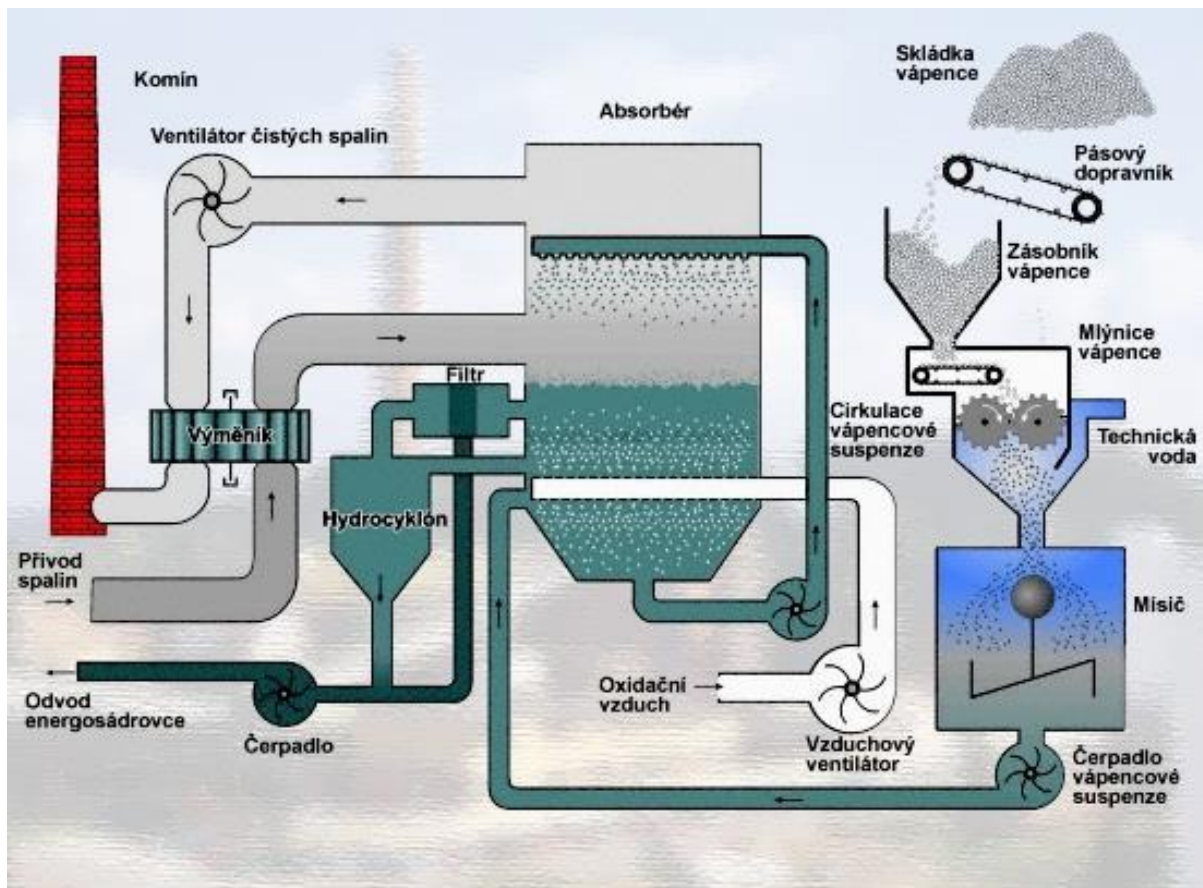
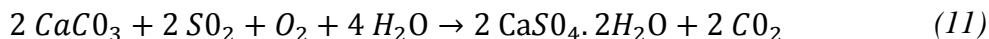
Dalším kritériem pro rozdělení je pozice vody v procesu. Pak můžeme technologie rozdělit do následujících kategorií:

- suché
- polosuché

- mokré

3.2.1 Mokrý vápencová vypírka

Patří mezi nejpoužívanější způsoby čištění odpadních plynů. Jedná se o průtočný proces. Funguje na principu pohlcování oxidu siřičitého pomocí vodní suspenze vápna nebo vápence. Proces se dá shrnout do následující reakce:[27]



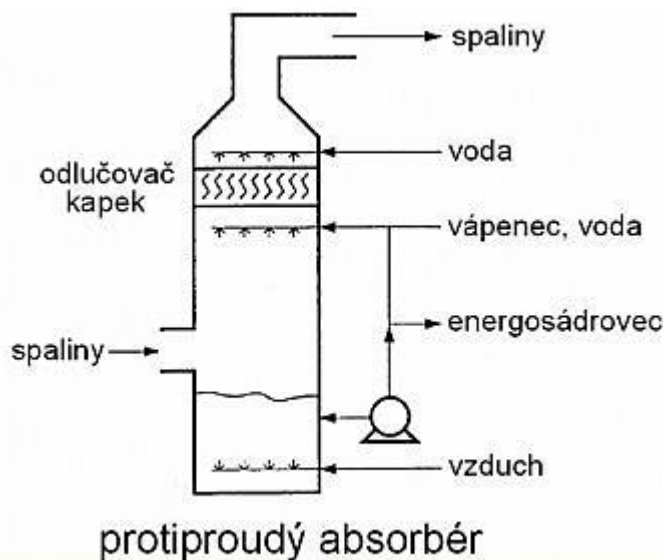
Obr. 6 Schéma mokré vápencové vypírky[29]

Spaliny z kotle se nejdříve zbaví většiny popílku v elektrostatickém odlučovači (EO) a dále vstupují ve velkých provozech do výměníků tepla. Ty jsou umístěny, protože přicházející spaliny mají teplotu 120 – 170 °C, kdežto ideální teplota pro odsířování je přibližně 60 °C. Teplo je předáváno do již odsířených spalin. Do nich přidané teplo pomáhá rozptýlu do ovzduší. Ve výměnících se teplota nesníží až na požadovanou, zbývající teplo se odstraňuje adiabatickým odpařováním vody v absorbéru.[27]

Dále spaliny vstupují přímo do absorbéru, kde proběhne samotné odsíření. Vystupující čisté spaliny jsou nejčastěji přes ventilátor a výměník tepla (pokud je instalován, jinak se často spaliny dohřívají např. pomocí páry nebo horkého vzduch), dále už odcházejí do komína a odtud do ovzduší. [27]

Absorbér je zařízení, ve kterém dochází k samotné reakci. Skládá se většinou ze tří částí. Těmi jsou samotná absorpční zóna, jímka na vypírací suspenzi a odlučovač kapek. Existuje mnoho typů konstrukcí absorbéru v závislosti na průtoku spalin a vypíracího činidla. [27]

Dnes je nejčastějším typem protiproudý bezvýplňový absorbér. Jeho schéma můžeme vidět na obr. 7. Suspenze se v něm rozstříkává tryskami proti proud spalin. Ty unášejí kapky vody do odlučovače kapek. Ten je většinou složen ze dvou částí, jeden pro hrubé odloučení a druhý pro dočištění. Obvyklá rychlost spalin dosahuje $3,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. [27]

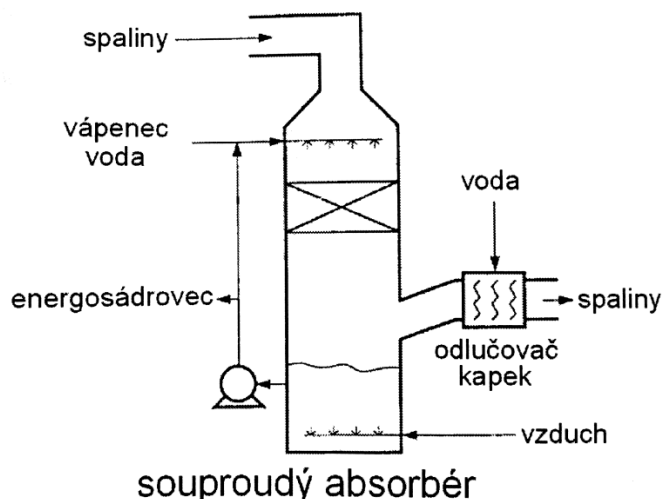


Obr. 7 Schéma protiproudého absorbéru[30]

Další konstrukcí je sou proudý absorbér (obr. 8). Spaliny jsou přiváděny vrchem. Proti nim vytéká reakční činidlo. To se spalinami klesá přes umělohmotnou výplň, která zvyšuje účinnost procesu. Výhodou tohoto typu je možnost vyšší rychlosti průtoku spalin (až $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Díky tomu mají menší konstrukční rozměry. Dále se suspenze nemusí rozstříkávat na kapičky, ale místo toho volně vytéká. Ovšem díky větším rychlostem se vzniká i vyšší tlaková ztráta než u protiproudých absorbérů. Tento typ je instalován například v elektrárně Dětmarovice. [27][31]

Zajímavou konstrukcí jsou tzv. bublinové absorbéry, ve kterých jsou spaliny přiváděny do jímky a následně probublávají vzhůru suspenzí. Mají menší rozměry, ale zato vysokou tlakovou ztrátu. [27] [31]

Vzhledem k vysoké koroziivě neodsířených spalin musí být proti ní také chráněny. Protože samotná stavba bývá z konstrukčních ocelí, která se chrání pomocí pryže, sklolaminátových pryskyřic a legovaných ocelí. Také odlučovače kapek a trysky se vyrábějí z korozi odolných materiálů např. umělých hmot.[27]



Obr. 8 Schéma soproudého absorbérů[15]

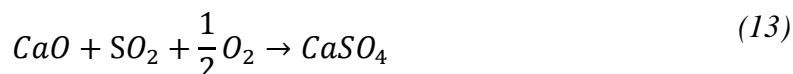
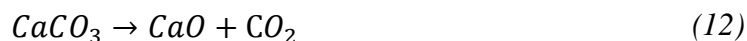
Důležitou součástí celého systému jsou čerpadla pro dopravu suspenze. Vzhledem k vysokému průtoku mívají také vysokou spotřebu. Umístění ventilátoru spalín má vliv na účinnost odsiřování a celkovou energetickou náročnost.[27]

Zreagovaná suspenze přivádí ho hydrocyklónu, ve kterém se zahustí, a poté odvodní ve filtru. Dále se ještě čistí a upravuje a výsledný produkt se nazývá energosádrovec. Ten má využití hlavně v stavebním průmyslu např. jako přísada do cementu nebo na výrobu sádrových omítek.[27]

Celý proces lze vylepšit přidáním aditiv do suspenze. Ty mohou být jak anorganická (např. hořečnaté nebo sodné soli) tak organická (patří mezi ně hlavně kyseliny, např. octová či mravenčí). Aditiva působí pozitivně na průběh procesu a zvyšují úroveň odsíření, snižují celkové náklady. Organické kyseliny také mění pH, čímž mohou zabránit vzniku látek blokujících rozpouštění vápence a tedy snížení úrovně odsíření. Aditiva také umožňují zmenšit množství potřebného průtoku suspenze a tím šetří provozní náklady. Dále také snižují vznik usazenin a zanášení odlučovačů kapek. [27]

3.2.2 Suché způsoby

Tyto průtočné technologie fungují principu reakce mezi pevnou a plynnou fází. Vápenec se vlivem teploty rozkládá a produkty reagují s oxidem siřičitým. Celý proces probíhá podle následujících rovnic: [15]



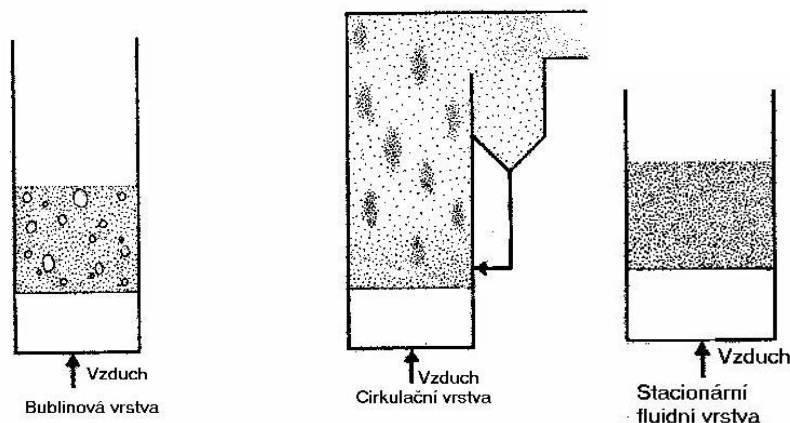
Tyto reakce jsou silně závislé na teplotě. [27]

Tohoto způsobu se využívá u dvou typu kotlů a to u práškového²¹ a fluidního.

²¹ Typ kotle, ve kterém se jemně namleté uhlí hořáky nastříkuje do proudícího vzduchu.

U práškového kotle probíhá proces pomocí nastříkávání rozemletého vápence do spalín v kotli nebo přidáváním mletého vápence k uhlí již před jeho mletím. Doba styku reagujících částic je krátká, obvykle v rozsahu několika sekund v závislosti na konstrukci. Vzhledem ke krátké době setrvání v kotli nedokáže SO_2 řádně proreagovat s částicemi CaO a účinnost tohoto procesu je tedy nízká. Výhodou tohoto způsobu je nízká nákladovost na potřebná zařízení. Mezi nevýhody patří nízké využití vzniklého CaO , velké nároky na elektrostatický odlučovač a velké množství odpadního produktu. Ten navíc není příliš kvalitní, proto se používá většinou pouze na zakládání stěn a dna skládek. [27]

Fluidní kotel je zařízení, ve kterém namleté všechno uhlí buď „plave“ na polštáři proudícího vzduchu = stacionární či bublinová fluidní vrstva, anebo jemné částičky cirkulují díky zachytávání v odlučovači a následnému vrácení do spalovací komory = cirkulační vrstva. (viz obr. 9). U fluidních kotlů se mletý vápenec přidává přímo do hořícího uhlí. Doba setrvání ve fluidní vrstvě je řádově větší než u kotlů práškových a dosahuje tisíců sekund. Díky tomu dochází k proreagování částic CaO do hloubky. Celému procesu přispívá charakter fluidního spalování, při kterém dochází k vzájemnému oteru vzniklého $CaSO_4$ na částicích a tedy i k urychlení reakce. Ideální teplota ve vrstvě se pohybuje mezi 800 a 850 °C. [27]



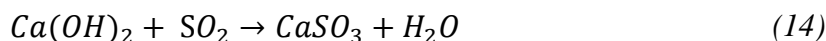
Obr. 9 Typy fluidních vrstev[27]

Praktické hodnoty odsíření u fluidního spalování: [27]

- stacionární vrstva: 40 – 60 %
- cirkulující vrstva: 90 – 98 %

3.2.3 Polosuchá vápenná metoda

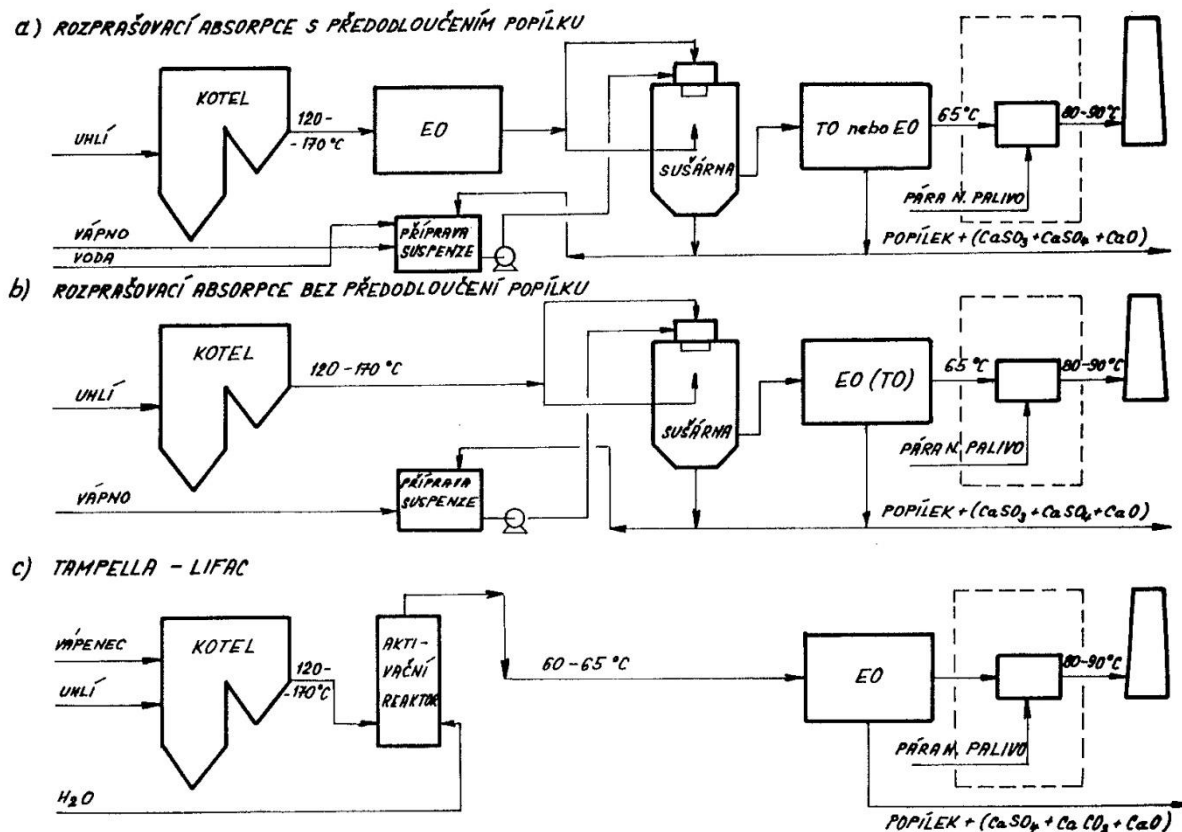
Tato průtočná metoda funguje na principu vstříkování vodní suspenze vápna do speciálního reaktoru, který se nazývá rozprašovací sušárna. V ní dochází k odpařování vody a dosáhnutí optimální teploty reakce: [15]



Dále mimo siřičitan vzniká také určité množství síranu oxidací: [27]



Tato technologie existuje ve třech variantách zobrazených na obr. 10.



Obr. 10 Varianty polosuchého vápenného způsobu[27]

U první dvou metod dochází k částečné recirkulaci produktu. Odlišují se existencí elektrostatického odlučovače za kotlem a tedy vstupem popílku do sušárny. Třetí způsob je hybridem mezi polosuchou vápencovou metodou a suchou vápencovou technologií. Jako u suché metody se vápencec vstříkuje do kotle na práškové palivo a dochází k částečnému odsíření. V aktivačním reaktoru se spaliny ochlazují nastříkovaním vody, kde probíhá reakce polosuché metody.[27]

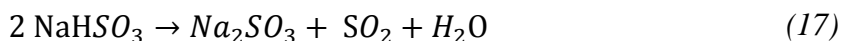
U této metody velmi záleží na teplotě spalin. Ta by se měla co nejvíce blížit rosnému bodu ve spalinách. Nejlepších hodnot dosahuje v rozmezí $\Delta T = 5 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Toho lze dosáhnout i přidáváním čisté vody do reaktoru. [27]

3.2.4 Natriumsulfitový proces

Jedná se o regenerativní metodu. Je průmyslově využívána a je známá pod názvem Wellmann-Lord. Vstupní surovinou do procesu je NaOH nebo Na_2CO_3 . Ty reagují s SO_2 za vzniku siřičitanu sodného Na_2SO_3 . Ten dále absorbuje oxid siřičitý podle rovnice:



Roztok NaHSO_3 se sbírá v nádrži a poté odchází do regenerátorů, který je tvořen výměníkem tepla. V něm dojde k ohřevu a následující reakci:



Dále také dochází ke vzniku síranu sodného:

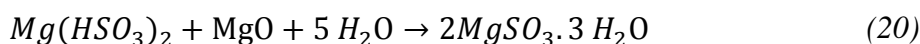


Ten je však nežádoucí a je nutné jeho vznik potlačovat.

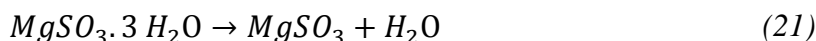
Tento proces je vysoce energeticky náročný. Použitím vícestupňového regenerátoru lze energetickou náročnost výrazně snížit. Vzhledem k velkému výskytu korozivních látek se některé části zařízení budují z vysoce legovaných ocelí. Tato metoda poskytuje jako produkt koncentrovaný SO_2 , který se nejčastěji používá na výrobu kyseliny sírové nebo elementární síry. [27]

3.2.5 Magnezitový proces

Jde o regenerativní technologii s mechanismem podobným natriumsulfitovému procesu. Vstupní surovinou je MgO , který se buď připravuje tepelným rozkladem magnezitu MgCO_3 nebo izoluje z mořské vody. Ten absorbuje SO_2 za vzniku Na_2SO_3 , který dále reaguje:



Regenerace se provádí v dvou stupních. Nejdříve se siřičitan vysušuje a poté za vysoké teploty rozkládá.



Dále se také v průběhu procesu vytváří síran:



Ten je nechtěným vedlejším produktem a je nutné ho odstraňovat. [27]

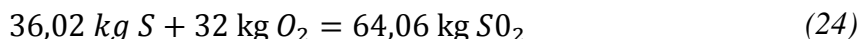
3.2.6 Přehled metod odsiřování společnosti ČEZ

Tab. 11 Metody odsiřování u jednotlivých elektráren společnosti ČEZ[32]

Elektrárna	Bloky	Metoda
Elektrárna Dětmorovice	4 x 200 MW	mokrý vápencový
Elektrárna Hodonín	50 MW, 55 MW	fluidní spalování
Elektrárna Ledvice	110 MW 660 MW	fluidní kotel mokrý vápencový
Elektrárna Mělník II	2 x 110 MW	mokrý vápencový
Elektrárna Mělník III	500 MW	mokrý vápencový
Elektrárna Počerady	5 x 200 MW	mokrý vápencový
Elektrárna Poříčí II	3 x 55 MW	fluidní spalování
Elektrárna Prunéřov I	4 x 110 MW	mokrý vápencový
Elektrárna Prunéřov II	3x 250 MW	mokrý vápencový
Elektrárna Tušimice II	4 x 200 MW	mokrý vápencový

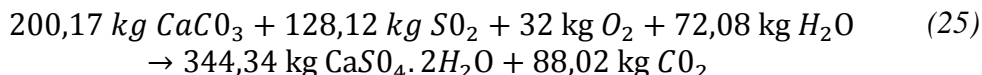
4 Bilanční výpočet mokré vápencové metody

Vyjádríme-li rovnici vzniku oxidu siřičitého pomocí molárních hmotností, tak dostaneme:

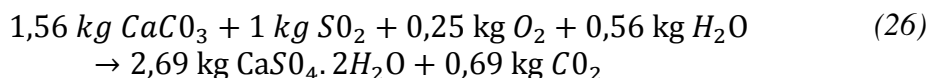


Z této rovnice vidíme, že při dokonalém spálení 1 kg síry vzniknou přibližně 2 kg oxidu siřičitého.

Pokud stejnou metodu aplikujeme i na rovnici 11, dostaneme hmotnostní bilanci



Po přepočtu na 1 kg SO₂ také v podobě:



Z těchto bilancí dostáváme, že při dokonalém procesu bychom z každého spáleného 1 kg síry dostali při použití mokré vápencové metody 5,38 kg čistého CaSO₄·H₂O a spotřebovali bychom 3,12 kg vápence.

V praxi se ovšem veškerá síra v uhlí nepřemění na oxid siřičitý. Část síry zůstane v popílku (asi 5 %). [15] Také proces odsířování není dokonalý a dosahuje pouze určité, ale přesto vysoké úrovně.

Náročnost tohoto procesu na vstupní a výstupní suroviny ovšem nejvíce ovlivňuje typ paliva. Zejména tedy obsah síry a také výhřevnost, která ovlivňuje množství spotřebovaného paliva. Přehled středních hodnot pro vybraná naše fosilní paliva můžeme vidět v následující tabulce:

Tab. 12 Obsah síry a výhřevnost pro česká uhlí[8]

	Obsah síry [%]	Výhřevnost [MJ.kg-1]
Černé uhlí (Ostrava)	0,6	24
Hnědé uhlí (Most)	1,2	9,6
Hnědé uhlí (Sokolovo)	1,2	9

Pro množství vyprodukovaných či spotřebovaných látek za jeden den můžeme napsat následující vztah:

$$m = m_p \cdot 0,95 \cdot f_{SO_2} \cdot k \cdot S_m \quad (27)$$

kde:

m	Množství látky za den
m_p	Spotřeba paliva za den
0,95	Množství síry přeměněné na oxid siřičitý
f_{SO_2}	Účinnost odsíření
k	Hmotnostní bilance mezi sírou v palivu a danou látkou
S_m	Obsah síry v palivu

A pro roční množství platí tedy:

$$m_r = m \cdot b \cdot 365 \quad (28)$$

kde:

m_r	Množství látky za rok
m	Množství látky za den
b	Počet bloků
365	Počet dní v roce

Pro představu surovinové náročnosti můžeme požit následující modelový příklad. V něm jako model použijeme elektrárnu Dětmarovice. Ta jako palivo požívá černé uhlí. Z tab. 11 vidíme, že elektrárna disponuje čtyřmi bloky po 200 MW. Spotřeba paliva pro jeden blok je přibližně 1600 t/den. [33]

Pokud budeme uvažovat stupeň odsíření 90 %, černé uhlí a danou spotřebu, tak dostaneme následující množství vyprodukovaného sádrovce:

$$m_s = 1600 \cdot 0,95 \cdot 0,9 \cdot 5,38 \cdot 0,006 = 44,16 \text{ t/den/blok} \quad (29)$$

Pro celou elektrárnu za celý rok by pak byla produkce:

$$m_{s,r} = 44,16 \cdot 4 \cdot 365 = 64\,474 \text{ t/rok} \quad (30)$$

Spotřeba vápence by byla:

$$m_v = 1600 \cdot 0,95 \cdot 0,9 \cdot 3,12 \cdot 0,006 = 25,61 \text{ t/den/blok} \quad (31)$$

$$m_{v,r} = 25,61 \cdot 4 \cdot 365 = 37\,391 \text{ t/rok} \quad (32)$$

Pro hnědouhelnou elektrárnu stejného výkonu, dostaneme vzhledem k nižší výhřevnosti a vyššímu obsahu síry (viz tab. 12) daleko vyšší hodnoty. Pro stejný stupeň odsíření a spotřebu uhlí na blok elektrárny přibližně 200 t/hod [34] by byla produkce sádrovce:

$$m_s = 200 \cdot 24 \cdot 0,95 \cdot 0,9 \cdot 5,38 \cdot 0,012 = 264,95 \text{ t/den/blok} \quad (33)$$

A za rok tedy:

$$m_{s,r} = 264,95 \cdot 4 \cdot 365 = 386\,827 \text{ t/rok} \quad (34)$$

Mokrý vápencová metoda je tedy náročná na množství potřebných surovin a vzniká velké množství produktu. Tento příklad však ukazuje jen řádovou náročnost této metody. Reálné hodnoty v provozu budou záviset především na přesném množství spotřebovaného paliva, jeho skutečném obsahu síry a účinnosti odsíření.

5 Experimentální měření emisí SO₂

Tato kapitola se bude zabývat měřeními emisí oxidu siřičitého. Ty proběhly v budově D5 Fakulty strojního inženýrství ve dnech 13. 3. a 14. 3 2018 v laboratoři pod dohledem Ing. Otakara Štelcra. První měření bylo provedeno na kotli Dakon Damat Pyro 20 G a jako palivo byly použity černouhelné brikety. Druhé měření probíhalo na kotli Gemos KWH 110 se zplyňovací komorou ZKG a palivem byl digestát²².

5.1 Kotel Dakon

Jedná se o kotel Dakon Damat Pyro 20 G. Jde o zplyňovací teplovodní kotel na tuhá paliva. V horní části kotle se nachází zásobník paliva. Ten je oddělen keramickou tryskou od spalovací komory s keramickými tvarovkami ve spodní části. V zadní části kotle se nachází sběrač spalin s odtahovým ventilátorem. Na přední straně se nacházejí horní (příkládací) dvířka a spodní dvířka. Přívod vzduchu je realizován ze zadní strany sběrače spalin. Primární vzduch je veden do příkládací komory, sekundární pak do trysky.[35]



Obr. 11 kotel Dakon Damat Pyro 20 G

²² Vzniká jako odpad při fermentaci biomasy.

Tab. 13 Základní údaje kotle Dakon Damat Pyro 20 G

Jmenovitý výkon	20 kW
Pracovní přetlak	4 bar
Třída kotle	3
Maximální teplota vody	90 °C
Vodní objem	68 l

5.2 Kotel Gemos

Jedná se spalovací zařízení složené z teplovodního kotle KWH 110 doplněného zplyňovací komorou ZKG. Vnitřek zplyňovací komory je tvořen šikmým schodovitým roštem. V něm je systém štěrbin, které umožňují přívod a distribuci vzduchu pro zplyňování. Sekundární vzduch je přiváděn do trysek, které se nacházejí v otvoru pro vývod zplyňování. Ten vstupuje do spalovací komory kotle. Celý systém je doplněn zásobníkem paliva se šnekovými podavači.[36][37]



Obr. 12 Kotel Gemos KWH 110 se zplyňovací komorou ZKG

Tab. 14 Základní údaje kotle Gemos KWH

Jmenovitý výkon	110 kW
Maximální pracovní tlak	3 bar
Třída kotle	3
Maximální teplota vody	95 °C
Vodní objem	350 l

5.3 Siemens ULTRAMAT

Pro měření emisí byly použity měřicí přístroje Siemens ULTRAMAT 21 pro měření koncentrace O_2 (měřitelný rozsah kyslíku je 0-25 %), který dále ještě dokáže měřit CO a Siemens ULTRAMAT 22 pro změřeni koncentrací SO_2 (měří v rozsahu 0-5000 mg/m^3), který také může měřit i emise NO_x . Aktuální hodnoty vypisuje na displeji. Přístroj každých 20 vteřin zaznamená hodnotu koncentrace a každou minutu zapíše hodnotu do paměti jako aritmetický průměr 3 zaznamenaných hodnot za danou minutu.



Obr. 13 Siemens Ultramat 21/22

5.4 Průběh měření

Obě měření probíhaly obdobně. Nejdříve bylo nutné provést zátop, aby se kotle dostaly na svou provozní teplotu. Ten u kotle Dakon probíhal pomocí dřeva s pozdějším přidáním černouhelných briket. Měření začalo ve chvíli přidání paliva. U zařízení Gemos se zátop realizoval pomocí dřevěné štěpky. Vzhledem k automatickému kontinuálnímu podávání paliva do zplyňovací komory bylo pro začátek měření nutné počkat, až se palivo dostane podavači do místa spalování.

Spaliny byly odebírány sondou ze spalínovodu (obr. 14 a obr. 15) a přes otopnou hadici (použitou, aby nedocházelo ke kondenzaci), do zařízení na úpravu spalin (obr. 16). Tam byly vysušeny a odvedeny do měřicího přístroje ULTRAMAT, který poté údaje zaznamenával do textového souboru v počítači.



Obr. 14 Umístění sondy a hadice u kotle Dakon



Obr. 15 Umístění sondy a hadice u zařízení Gemos

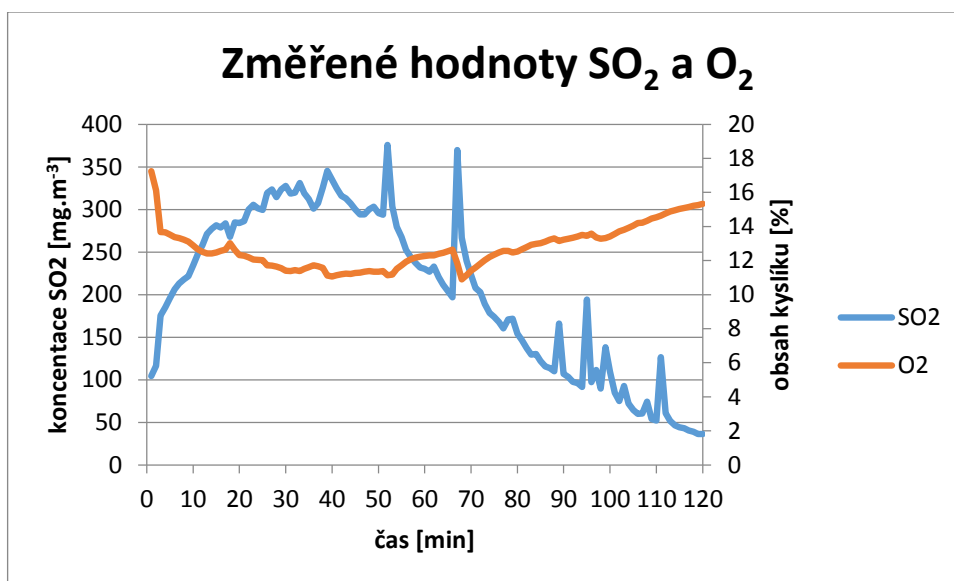


Obr. 16 Zřízení na úpravu spalin

V obou případech bylo měřeno 2 h a bylo tedy získáno 120 hodnot koncentrací pro každý kotel. Měření probíhaly vždy při jmenovitých výkonech daných zařízení (tj. 20 kW a 110 kW). Chlazení bylo realizováno pomocí chladicího okruhu s nádrží a chladicí věží.

5.5 Vyhodnocení měření

Při spalování černouhelných briket na kotli Dakon byly změřeny následující průběhy:



Obr. 17 Graf změřených hodnot pro uhlí

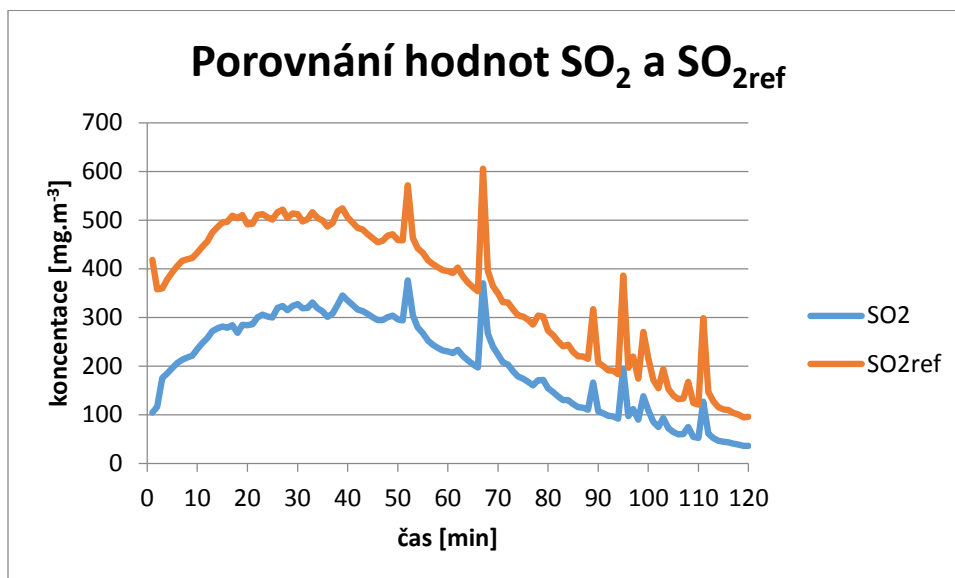
Je však ještě potřeba změřené koncentrace přepočítat k referenčnímu obsahu kyslíku. Pro uhlí je tato hodnota 6 %. To se provede podle následujícího vzorce: [27]

$$SO_{2ref} = SO_{2nam} \cdot \frac{(21 - O_{2ref})}{(21 - O_{2nam})} \quad (35)$$

kde symboly znamenají:

SO_{2ref}	koncentrace přepočtená na referenční obsah O_2
SO_{2nam}	změřená koncentrace
O_{2ref}	referenční obsah kyslíku
O_{2nam}	změřený obsah kyslíku

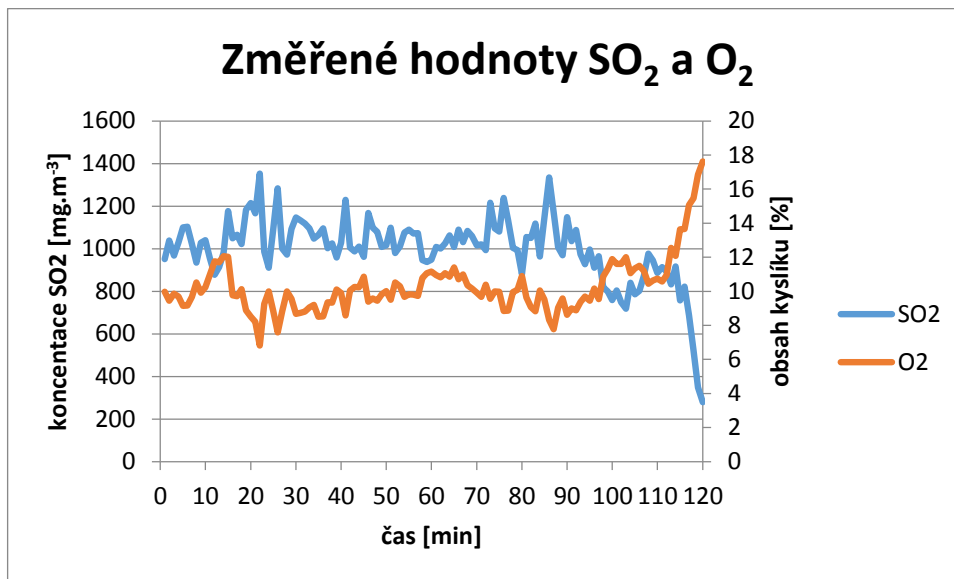
Poté dostáváme následující průběh:



Obr. 18 Graf změřených a referenčních hodnot SO_2 pro uhlí

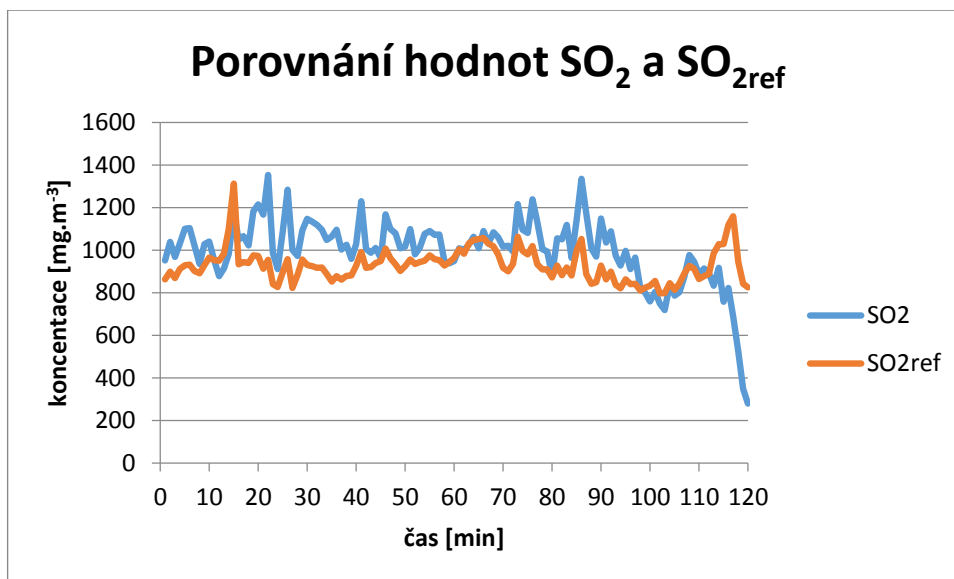
Z obr. 18 jde vidět, že s postupným ubýváním paliva v násypce kotle se snižují také emise oxidu siřičitého. Vzhledem k způsobu a možnosti nerovnoměrnosti výskytu síry v uhlí lze předpokládat, že v oblastech prudkých nárůstů koncentrací došlo k odkrytí a spálení větších sirnatých částic.

Při spalování digestátu na zařízení od společnosti Gemos byly naměřeny následující koncentrace:



Obr. 19 Graf změřených hodnot pro digestát

Po použití vzorce na přepočítání na referenční obsah kyslíku (v tomto případě je jeho hodnota 11 %) pak dostaneme následující průběh koncentrací:



Obr. 20 Graf změřených a referenčních hodnot SO2 pro digestát

Na obr. 20 jde vidět relativně rovnoměrný průběh koncentrací oxidu siřičitého po celou dobu měření, což je způsobeno typem paliva a jeho kontinuálním přidáváním pomocí automatických podavačů ze zásobníku.

Tab. 15 Průměrné hodnoty SO_{2ref} pro jednotlivá paliva

palivo	Průměrná hodnota SO_{2ref} [$mg \cdot m^{-3}$]
uhlí	354,6
digestát	928,8

Hodnoty průměrných koncentrací v tab. 15 jsou ale uvedeny pro rozdílné referenční obsahy kyslíku (6 % pro uhlí a 11 % pro digestát). Pro porovnání je potřeba je přepočítat na stejnou úroveň kyslíku ve spalinách. (zvoleno 6 %)

Pro digestát dostaneme tedy koncentraci:

$$SO_{2ref} = 928,8 \cdot \frac{(21 - 6)}{(21 - 11)} = 1393,2 \text{ [mg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (36)$$

a hodnoty:

Tab. 16 Průměrné hodnoty SO_{2ref} při 6 % kyslíku

palivo	Průměrná hodnota SO_{2ref} [$mg \cdot m^{-3}$]
uhlí	354,6
digestát	1 393,2

6 Závěr

První část této bakalářské práce se zabývá popisem vlastností a vlivů oxidů síry. Zvláště pak oxidem siřičitým, který je primárním produktem při spalování paliv obsahujících síru. Vliv oxidů síry na životní prostředí a zdraví člověka je značný. Jejich zvýšená koncentrace v ovzduší způsobuje dýchací problémy. Velkým problémem jsou také kyselé deště, jejichž dopad na faunu a flóru byl v minulosti velmi negativní. Vzhledem k jejich povaze navíc také nepůsobí jen v místě znečištění, ale mohou ovlivňovat organismy i ve velkých vzdálenostech

V druhé části byly popsány současné emisní limity pro oxid siřičitý. Ty existují v současnosti hlavně pro relativně velké zdroje (desítky MW tepelného příkonu), ale jsou zaváděny i pro menší zdroje (jednotky MW). Celkově dochází ke zpřísnování emisních limitů. Dále byl uveden podíl jednotlivých typů zdrojů na emisích síry. Dle očekávání nejvyšší podíl má výroba elektřiny a tepla. Zvláště pak znepokojující je vysoký podíl místních topenišť. Uveden je také historický vývoj emisí oxidu siřičitého.

Další kapitola podává přehled o možnostech snižování emisí SO₂. To probíhá nejčastěji prostřednictvím čištění spalin. Metody jejich čištění můžeme podle vratnosti použitého činidla rozdělit na průtočné a regenerativní. Nejpoužívanější průtočnou metodou je mokrá vápencová vypírka, kde se spaliny čistí vodnou suspenzí vápence. Dále byly také popsány principy suché vápencové metody včetně fluidního spalování s aditivou, polosuchá vápenná metoda a dva vybrané regenerativní procesy. Použití těchto metod v elektrárnách společnosti ČEZ na našem území ukazuje tab. 11.

Dále byl proveden bilanční výpočet mokré vápencové metody na modelovém příkladu. Ten názorně ukazuje řádovou náročnost této technologie na množství vstupní suroviny a výstupního produktu.

V praktické poslední části jsou pak popsány experimentální měření emisí oxidu siřičitého. Jako první byly spalovány černouhelné brikety na zplyňovacím kotli Dakon 20 G. Druhé měření probíhalo spalováním digestátu na kotli KWH 110 s připojenou zplyňovací komorou ZKG. Změřené hodnoty bylo následně nutné přepočítat na hodnoty při referenčním obsahu kyslíku (jeho okamžité hodnoty byly měřeny spolu s oxidem siřičitým). Po přepočtu jsme dostali následující průměrné hodnoty: pro černé uhlí byly emise 354,6 mg.m⁻³ (referenční obsah kyslíku 6 %) a pro digestát 928,8 mg.m⁻³ (referenční obsah kyslíku 11 %).

Seznam použitých zdrojů

- [1] POPL, Milan a Jan FÄHNRIK. *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 218 s. ISBN 8070803363.
- [2] PETRŮ, František. *Anorganická chemie: Nekovy*. Praha: SNTL, 1967, 160 s.
- [3] *The structure and bonding of the sulfur dioxide*. [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Sulfur-dioxide-2D.svg>
- [4] Oxidy síry (SO_x/SO₂). *Integrovaný regist znečišťování* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Oxidy_s%C3%ADry.pdf
- [5] *DTest: E 220 - Oxid siřičitý* [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <https://www.dtest.cz/ecka/82/e-220-oxid-siricity?section=6>
- [6] E 220 - Oxid siřičitý. *FÉR potravina* [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <https://www.ferpotravina.cz/seznam-ecek/E220>
- [7] Sulfur Dioxide. *U.S. National Library of Medicine* [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: https://toxtown.nlm.nih.gov/text_version/chemicals.php?id=29
- [8] BALÁŠ, Marek. *Kotle a výměníky tepla*. Vydání druhé. Brno: Akademické nakladatelství CERM®, s.r.o. Brno, 2013, 119 stran. ISBN 978-80-214-4770-7.
- [9] Sulfur dioxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_dioxide
- [10] Oxid siřičitý. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_si%C5%99i%C4%8Dit%C3%BD
- [11] Sloučeniny síry. *Is.muni.cz: Masarykova univerzita* [online]. Brno, 11. 7. 2005 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola0805.html>
- [12] Sulfur-trioxide-2D-dimensions. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-, 23.12. 2010 [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Sulfur-trioxide-2D-dimensions.svg>
- [13] Sulfur trioxide. *National Center for Biotechnology Information: OPEN CHEMISTRY DATABASE* [online]. Bethesda [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/24682#section=GHS-Classification>
- [14] LOUČKA, Tomáš. *Chemie životního prostředí*. Ústí nad Labem: Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Fakulta životního prostředí, 2014. ISBN 978-80-7414-751-7.
- [15] HEMERKA, Jiří a Pavel VYBÍRAL. *Ochrana ovzduší*. V Praze: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04646-3.
- [16] SAWYER, J. *Kyselá deště: Publ. Světového fondu pro ochranu přírody, dopl. stručným přehledem problematiky v Čes. republice*. Praha: SZN, 1990. Studijní podklady a informace k životnímu prostředí.
- [17] VACEK, Stanislav, Iva ULBRICHOVÁ, Vilém PODRÁZSKÝ, et al. *Obhospodařování antropogenně poškozených lesů*. V Praze: Česká zemědělská univerzita, Fakulta lesnická a dřevařská, 2015. ISBN 978-80-213-2595-1.
- [18] Zákon č. 201/2012 Sb.: Zákon o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 2012, ročník 2012, částka 69, číslo 201. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201/zneni-20180101#p1>
- [19] Vyhláška č. 415/2012 Sb.: Vyhláška o přípustné úrovni znečišťování a jejím zjišťování a o provedení některých dalších ustanovení zákona o ochraně ovzduší. In: *Sbírka zákonů*. 2012, ročník 2012, 151/2012, číslo 415. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-415/zneni-20180101>

- [20] BENDA, Leopold a Boris ŠLAPOTA. *Komentáře k novele Zákona 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší*. In: *TZB-info* [online]. 15.4.2018 [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/17223-komentare-k-novele-zakona-201-2012-sb-o-ochrane-ovzdusi>
- [21] Obr. IV.7.9 Podíl sektorů NFR na celkových emisích SO₂, 2015. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/png/oIV7-9.png>, upraveno
- [22] REZZO 1-4 souhrnně - 2015: Emise hlavních znečišťujících látek v České republice podle krajů. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/embil/15embil/rezzo1_4/rezzo1_4_CZ.html
- [23] AP1 – EEA31 emissions of SO₂. *European Environment agency* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: http://vitejtenazemi.cenia.cz/archiv/vzduch_cs/ap1_emiss_so2_fnldrft_2003.pdf
- [24] Úsek ochrany čistoty ovzduší: Emisní bilance České republiky. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/emisnibilance_CZ.html
- [25] Grafická ročenka 2016: IV.7 OXID SIŘIČITÝ. *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/IV7_SO2_CZ.html
- [26] Trendy vybraných imisních charakteristik, 2000-2016. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/16groc/gr16cz/png/oIV7-4.png>, upraveno
- [27] VEJVODA, Josef, Pavel MACHAČ a Petr BURYAN. *Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů*. Praha: VŠCHT, 2003, 226 s. ISBN 80-7080-517-X.
- [28] WICHTERLE, Kamil a Ivan KOUTNÍK. *TECHNOLOGIE A ANALÝZA PALIV*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2013, 138 s. ISBN 978-80-248-3344-6. Dostupné také z: http://katedry.fimmi.vsb.cz/Modin_Animace/Opory/01_Procesni_inzenyrstvi/05_Technologie_a_analyza_paliv/Wichterle_Technologie_a_analyza_paliv.pdf
- [29] Schéma odsíření mokrou vápencovou cestou. In: *ČEZ : MOKRÁ VÁPENCOVÁ VYPÍRKA SPALIN* [online]. [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/vypirka_5.html
- [30] ŠKUMÁT, Tomáš. Protiproudý absorbér. In: *Technológia odsírenia v slovenských TE* [online]. 2014 [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: <https://inzinierska-ekologia4.webnode.sk/odsirenie/>
- [31] STAF, Marek. *TECHNOLOGIE OCHRANY OVZDUŠÍ: Přednáška č. 4* [online]. In: . Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší [cit. 2018-05-06]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/17755328-Technologie-ochrany-ovzdusi.html>
- [32] ODSÍŘOVÁNÍ SPALIN V ELEKTRÁRNÁCH SKUPINY ČEZ. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/investori/odsirovani.pdf>
- [33] Elektrárna Dětmárovice. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2018-05-18]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/vyroba-elektriny/uhelne-elektrarny/cr/detmarovice.html>

- [34] UHELNÉ ELEKTRÁRNY SKUPINY ČEZ. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2018-05-18]. Dostupné z:
https://www.cez.cz/edee/content/micrositesutf/odpovednost/content/pdf/cez_group_and_coal_power_plants.pdf
- [35] Stacionární kotel na pyrolýzu DAKON DAMAT PYRO G. *Dakon* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: <https://www.dakon.cz/wp-content/uploads/2014/06/DAMAT-PYRO-G-navod-k-instalaci-obsluze-a-udrzbe.pdf>
- [36] Popis zplyňovací komory Gemos. *Gemos* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: www.gemos.net/file/2/komora-zkg-popis-cz--.pdf
- [37] Popis kotle KWH. *Gemos* [online]. [cit. 2018-05-05]. Dostupné z: www.gemos.net/file/2/komora-zkg-popis-cz--.pdf

Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratka	Popis	
WHO	Světová zdravotnická organizace	
EO	Elektrostatický odlučovač	
TO	Tkaninový odlučovač	

Symbol	Veličina	Jednotka
b	Počet bloků elektrárny	–
f_{SO_2}	Účinnost odsíření	–
k	Hmotnostní bilance mezi sírou v palivu a danou látkou	–
m	Množství látky za den	t/den/blok
m_p	Spotřeba paliva za den	t/den/blok
m_r	Množství látky za rok	t/rok
m_s	Denní produkce sádrovce	t/den/blok
$m_{s,r}$	Roční produkce sádrovce	t/rok
m_v	Denní spotřeba vápence	t/den/blok
$m_{v,r}$	Roční spotřeba vápence	t/rok
$O_{2\text{nam}}$	Změřený obsah kyslíku	%
$O_{2\text{ref}}$	Referenční obsah kyslíku	%
S_m	Obsah síry v palivu	–
$SO_{2\text{nam}}$	změřená koncentrace	mg.m ⁻³
$SO_{2\text{ref}}$	koncentrace přepočtená na referenční obsah O ₂	mg.m ⁻³

Seznam tabulek

Tab. 1 P- a H-věty oxidu siřičitého[4]	16
Tab. 2 P- a H-věty oxidu sírového[13]	18
Tab. 3 Obecné emisní limity[19]	21
Tab. 4 Emisní limity pro novější zdroje nad 50 MW[19]	22
Tab. 5 Emisní limity pro starší zdroje nad 50 MW[19]	22
Tab. 6 Emisní limity do 20. prosince 2018, kotle 5 – 50 MW [19]	23
Tab. 7 Emisní limity od 20. prosince 2018, kotle 5 – 50 MW [19]	24
Tab. 8 Emisní limity od 1. ledna 2025, kotle 5 – 50 MW [19]	24
Tab. 9 Emise v roce 2015 dle krajů[22]	26
Tab. 10 Emise SO ₂ v 90. letech v ČR a Polsku[23]	27
Tab. 11 Metody odsiřování u jednotlivých elektráren společnosti ČEZ[32]	35
Tab. 12 Obsah síry a výhřevnost pro česká uhlí[8]	36
Tab. 13 Základní údaje kotle Dakon Damat Pyro 20 G	39
Tab. 14 Základní údaje kotle Gemos KWH	39
Tab. 15 Průměrné hodnoty SO _{2ref} pro jednotlivá paliva	44
Tab. 16 Průměrné hodnoty SO _{2ref} při 6 % kyslíku	44

Seznam obrázků

Obr. 1	Strukturální vzorec oxidu siřičitého [3]	16
Obr. 2	Strukturální vzorec oxidu sírového[12]	18
Obr. 3	Podíl sektorů na emisích SO ₂ v roce 2015[21]	25
Obr. 4	Graf vývoje emisí SO ₂ v ČR v období 1990-2015[23][24]	27
Obr. 5	Graf trendů vybraných imisních charakteristik v období 2000-2016[26]	28
Obr. 6	Schéma mokré vápencové vypírky[29]	30
Obr. 7	Schéma protiproudého absorbéru[30]	31
Obr. 8	Schéma souprroudého absorbéru[15]	32
Obr. 9	Typy fluidních vrstev[27]	33
Obr. 10	Varianty polosuchého vápenného způsobu[27]	34
Obr. 11	kotel Dakon Damat Pyro 20 G	38
Obr. 12	Kotel Gemos KWH 110 se zplyňovací komorou ZKG	39
Obr. 13	Siemens Ultramat 21/22	40
Obr. 14	Umístění sondy a hadice u kotle Dakon	40
Obr. 15	Umístění sondy a hadice u zařízení Gemos	40
Obr. 16	Zřízení na úpravu spalin	41
Obr. 17	Graf změřených hodnot pro uhlí	41
Obr. 18	Graf změřených a referenčních hodnot SO ₂ pro uhlí	42
Obr. 19	Graf změřených hodnot pro digestát	43
Obr. 20	Graf změřených a referenčních hodnot SO ₂ pro digestát	43