

**ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA
V PRAZE**

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA APLIKOVANÉ EKOLOGIE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Technologie odsíření emisí ze spalovacích zařízení

Autor: Denisa Novotná

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jaroslav Dvořák

2016

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Denisa Novotná

Územní technická a správní služba

Název práce

Technologie odsíření emisí ze spalovacích zařízení

Název anglicky

Technologies for desulfurization emissions from combustion plants

Cíle práce

1. zhodnotit dopady emisí SO₂ na životní prostředí
2. nalézt pomocí rešerše známé metody pro odsíření spalin ze spalovacích procesů
3. porovnat jednotlivé způsoby odsíření podle dopadů na životní prostředí, množství vstupů surovin a výstupů zbytků po spalování paliv

Metodika

1. Na základě rešerše budou zhodnoceny dopady produkce emisí SO₂ na životní prostředí. Jejich význam pro jednotlivé kategorie dopadu bude hodnocen dle příslušných indikátorů.
2. Na základě rešerše a dostupných dat budou nalezeny metody pro odsíření emisí z různých typů spalovacích zdrojů, které se používají ve světě a v ČR.
3. Na základě rešerše a dostupných dat budou porovnány jednotlivé způsoby odsíření z hlediska vlivu na životní prostředí, množství a typu vstupních surovin a vystupujících zbytků po spalování uhlí.

Doporučený rozsah práce

40 stran textu

Klíčová slova

Emise SO₂, výroba energie a tepla, zbytky po spalování uhlí, vstupy a výstupy síry

Doporučené zdroje informací

ČÍHAL, V., 2011: Flue gas desulphurisation corrosion control. 2nd, expanded ed. Praha. ISBN 8087444108.

KOČÍ, V.: Posuzování životního cyklu – Life Cycle Assessment – LCA. Ekomonitor, Chrudim 2009, ISBN 978-80-

Vědecká a odborná literatura v dané problematice

VEJVODA, J., 2003: Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů. 1. vyd. Praha: VŠCHT. ISBN 80-708-0517-X.

WILLIAMS, P. T. , 2005: Waste treatment and disposal. 2nd ed. Chichester: Wiley, x, 380 s. ISBN 978-0-470-84912-5

Předběžný termín obhajoby

2015/16 LS – FŽP

Vedoucí práce

Ing. Jaroslav Dvořák

Garantující pracoviště

Katedra aplikované ekologie

Elektronicky schváleno dne 19. 3. 2015

prof. Ing. Jan Vymazal, CSc.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 26. 3. 2015

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 02. 02. 2016

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem samostatně vypracovala tuto bakalářskou práci pod vedením Ing. Jaroslava Dvořáka a v práci uvádím všechny použité literární zdroje a prameny.

V Hostivici dne 29. 3. 2016

.....

Denisa Novotná

Poděkování:

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práce panu Ing. Jaroslavu Dvořákovi za jeho odbornou pomoc, konzultace, udání směru mé práce a za poskytnutí řady cenných rad při jejím zpracování.

**Technologie odsíření emisí ze spalovacích
zařízení**

**Technologies for desulfurization
emissions from combustion plants**

Abstrakt

Cílem této práce je zpracování informací z oblasti odsiřování spalin a emisních limitů oxidu siřičitého. Práce je rozdělena do několika částí. První část se zabývá emisní situací a emisními limity oxidu siřičitého v České republice. Druhá část je věnována dopadům oxidů síry na lidské zdraví a životní prostředí. Oxid siřičitý způsobuje okyselování půd a to má za následek defoliaci lesů. Okyselování vod způsobuje úhyn některých druhů ryb. Oxid siřičitý v ovzduší poškozuje dýchací ústrojí. Ve třetí části jsou popisovány metody snižování emisí oxidu siřičitého, především metody odsiřování spalin, jejich výhody a nevýhody. Metody lze rozdělit na regenerativní a neregenerativní, nebo na mokré, suché a polosuché odsiřování. Výsledek práce je porovnání popisovaných metod dle různých hledisek. Práce je zpracována na základě informací z odborné literatury a dat poskytnutých českou informační agenturou životního prostředí.

Klíčová slova

Emise SO₂

Spalovací procesy

Síra

Spaliny

Oxid siřičitý

Abstract

The aim of this thesis is elaboration of information in the field of flue gas desulfurization and sulfur dioxide emission limits. The thesis is divided into several parts. First part is about emissions situation and emissions limits for sulfur dioxide in the Czech republic. Second part is dedicated to effects of sulfur dioxide on human health and the environment. Sulphur dioxide causes acidification of soil and this results in defoliation of forest. Water acidification causes death of certain species of fish. Sulfur dioxide in atmosphere damages respiratory tract. Third section describes methods how to reduce sulfur dioxide emissions, especially flue gas desulfurization methods, their advantages and disadvantages. Methods can be divided into regenerative and non-regenerative or on wet, dry and semi-dry scrubber. Outcome is comparing described methods according to various criteria. The thesis is based on information from scientific literature and data provided by the Czech Environmental Information Agency.

Keywords

SO₂ emissions

Combustion processes

Sulfur

Flue gas

Sulfur dioxide

Obsah

1. Úvod	11
2. Cíle práce:	12
3. Literární rešerše	13
3.1 Znečištění ovzduší – Historie.....	13
3.2 Právní předpisy	14
3.3 Indikátory dopadu na životní prostředí	15
3.3.1 Systém indikátorů a klasifikace	15
3.3.2 DPSIR	15
3.3.3 Vyhodnocení indikátoru.....	16
3.3.4 Metodologie pro výpočet indikátoru	18
3.4 Dopady produkce emisí SO ₂ na životní prostředí	18
3.4.1 Účinky na zdraví a lidský organizmus.....	18
3.4.2 Atmosférické depozice.....	19
3.4.3 Okyselování půd.....	20
3.4.4 Okyselování vod	21
3.4.5 Účinky na vegetaci	22
3.4.6 Koncentrace SO ₂ kritické pro vegetaci	25
3.5 Spalování.....	26
3.5.1 Dokonalé spalování tuhých paliv – Spalování za přebytku vzduchu.....	26
3.5.2 Nedokonalé spalování paliv – Spalování za nedostatku vzduchu	27
3.6 Metody používané pro omezování emisí plyných škodlivin	27
3.7 Možnosti snižování emisí SO ₂	28
3.8 Zdroje síry.....	28
3.9 Vývoj emisí ze spalovacích zařízení.....	29
3.10 Odsíření spalin.....	30
3.11 Regenerativní metody.....	31
3.11.1 Proces Wellmann-Lord.....	31
3.11.2 Magnezitový proces	33
3.11.3 Metoda Walther.....	34

3.11.4	Proces Double Alkali.....	35
3.12	Neregenerativní metody.....	36
3.12.1	Mokrý vápencová vypírka.....	36
3.12.2	Metoda vypírání mořskou vodou.....	39
3.12.3	Suché odsiřování spalin.....	40
3.12.4	Polosuchý způsob odsiřování.....	42
4.	Metodika.....	44
4.1	Dopady SO ₂ na životní prostředí.....	44
4.2	Metody odsiřování spalin.....	45
4.3	Porovnání jednotlivých metod odsiřování.....	45
5.	Výsledky.....	46
5.1	Dopady SO ₂ na životní prostředí.....	46
5.2	Metody odsiřování spalin.....	47
5.3	Porovnání jednotlivých metod odsiřování.....	50
5.3.1	Výhody a nevýhody popisovaných metod.....	50
5.3.2	Vedlejší energetické produkty (VEP).....	51
5.3.3	Nákladové srovnání odsiřovacích metod rozdělených podle fázového hlediska.....	53
6.	Diskuze.....	54
7.	Závěr.....	56
8.	Seznam použité literatury.....	57
9.	Seznam obrázků a tabulek.....	61

1. Úvod

Ovzduší a životní prostředí v České republice bylo v období před rokem 1989 jedno z nejhorších v Evropě. Proto je nutné vytvořit odpovídající informační základny, které jsou krokem k zajištění zlepšování kvality ovzduší a životního prostředí. V současné době se v České republice pravidelně a celoplošně sledují a následně vyhodnocují emisní a imisní data. Toto má na starosti Český hydrometeorologický ústav (ČHMÚ), který spolupracuje s dalšími institucemi (MŽP ČR, hygienická služba aj.). Výsledky jsou také dostupné široké veřejnosti.

K pozitivnímu obratu došlo až v uplynulém desetiletí, a to přijetím nového zákona na ochranu ovzduší 309/1991 Sb., který zavedl emisní limity a další podmínky ochrany ovzduší.

Ochrana ovzduší je problém, kterým se člověk dlouhodobě zabývá. Ačkoliv je člověk ten, který se ve velké míře podílí na jeho složení, protože je velkým producentem škodlivých látek. Ve své práci jsem se zaměřila především na negativní účinky oxidu siřičitého. Množství síry ze spalování fosilních paliv je dnes dokonce vyšší než přirozený únik oxidu siřičitého z činných sopek a horkých minerálních pramenů. V práci jsou popisovány jednotlivé technologie odsíření, to je spojeno v ČR se spotřebou vápence a produkcí vedlejších produktů a odpadů. Některé vedlejší produkty odsíření jsou prodejné.

Oxid siřičitý však není jediná škodlivina, kterou člověk produkuje. Mezi další patří oxid dusičitý nebo prachové částice. Všechny tyto látky mají negativní účinky na ekosystémy, ale i na člověka samotného. Vlivem těchto látek vznikají kyselé deště, které negativně ovlivňují vegetaci, ohrožují živočichy a mění kvalitu a složení půdy. Pro člověka jsou nejnebezpečnější prachové částice, které způsobují alergie nebo respirační potíže

2. Cíle práce:

V této bakalářské práci budou na základě rešerše zhodnoceny dopady oxidu siřičitého (SO₂) na životní prostředí a jak SO₂ působí na člověka a na vegetaci. Na základě studia historických dat bude zjištěno, jaký byl vývoj emisí ze spalovacích procesů na našem území. Na základě rešerše budou popsány známé metody pro odsíření spalin. Hlavním cílem je zhodnotit jejich výhody a nevýhody, porovnat jednotlivé způsoby odsíření z hlediska ekonomického a zhodnotit jejich dopad na životní prostředí.

Cílem práce je tedy:

- zhodnotit dopady emisí SO₂ na životní prostředí,
- nalézt pomocí rešerše známé metody pro odsíření spalin ze spalovacích procesů,
- porovnat jednotlivé způsoby odsíření podle dopadů na životní prostředí, množství vstupů surovin a výstupů zbytků po spalování paliv.

Přínosem práce je zdokumentování současného stavu emisí SO₂ a nalezení vhodných metod odsíření spalin.

3. Literární rešerše

3.1 Znečištění ovzduší – Historie

Problematika ochrany ovzduší byla zařazena do náplně činnosti ČHMÚ v 60. letech. V roce 1967 byla na HMÚ v Praze zřízena složka čistoty ovzduší jako základna sledování, hodnocení a vývoje znečištění ovzduší pro orgány státní správy (ministerstva atd.).

Hlavním problémem kvality ovzduší v tehdejší Československu, stejně jako ve většině států Evropy, byly exhalace ze spalovacích procesů. Sledovanými ukazateli čistoty se proto staly oxid siřičitý a prašný aerosol. Měřily se ale i oxidy dusíku, oxid uhelnatý aj. (Vysoudil 2002).

Česká republika spolu s dalšími zeměmi střední Evropy patří mezi státy pověstné velmi špatnou kvalitou ovzduší. Znečištění ovzduší u nás postupně narůstalo v 50. – 70. letech a kulminovalo v letech 80. Kolem roku 1989 se stalo terčem silné kritiky veřejnosti, i když v té době už se vzestup znečišťování tehdy nejsledovanějšími znečišťujícími látkami zastavil, nebo v některých místech nepatrně klesal. Vývoj úrovně znečištění v dalších deseti letech až do současnosti má u jednotlivých sledovaných látek rozdílný průběh. Koncentrace znečišťujících látek je měřena rozsáhlou sítí měřících stanic. Nejvíce sítí provozuje ČHMÚ a hygienická služba. Nejvíce stanic v ČR bylo v 80. letech, kdy jich bylo registrováno více než 600. Od té doby počet stanic klesá. Jednotlivé stanice měří různý počet látek. Data jsou následně shromažďována v centrální databázi ISKO (Informační systém kvality ovzduší) spravované Českým hydrometeorologickým ústavem (Vysoudil 2002).

Druhy měřených látek se postupně měnily. Nejdříve byl měřen na většině stanic jen oxid siřičitý a polétavý prach, později se přidává i sledování oxidů dusíku. Později bylo sledování rozšířeno o měření hmotnostních koncentrací vybraných kovů v polétavém prachu. Následně se zavedlo měření oxidu uhelnatého. Rozvoj použití automatických analyzátorů umožnil samostatné měření oxidu dusnatého a dusičitého a v posledních letech pak ozónu (Kazmarová 2000).

3.2 Právní předpisy

Základním právním předpisem v oblasti ochrany ovzduší je Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., v platném znění (dále jen: Zákon o ochraně ovzduší) a Zákon o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, a o fluorovaných skleníkových plynech č. 73/2012 Sb., v platném znění.

Ochranou ovzduší se rozumí předcházení znečišťování ovzduší a snižování úrovně znečišťování tak, aby byla omezena rizika pro lidské zdraví způsobená znečištěním ovzduší, snížení zátěže životního prostředí látkami vnášenými do ovzduší a poškozujícími ekosystémy a vytvoření předpokladů pro regeneraci složek životního prostředí postižených v důsledku znečištění ovzduší.

Tento zákon zpracovává příslušné předpisy Evropské unie a upravuje:

- a) přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší,
- b) způsob posuzování přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší a jejich vyhodnocení,
- c) nástroje ke snižování znečištění a znečišťování ovzduší,
- d) práva a povinnosti osob a působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší,
- e) práva a povinnosti dodavatelů pohonných hmot a působnost orgánů veřejné správy při sledování a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot v dopravě (Zákon o ochraně ovzduší).

Právní předpisy EU:

- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích, v platném znění.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1005/2009 o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, v platném znění.
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/50/ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu, v platném znění.

3.3 Indikátory dopadu na životní prostředí

Indikátor je nástroj, který popisuje pozitivní nebo negativní trendy v souhrnné formě a jeho klíčovou funkcí je sdělit krátkou a jasnou zprávu srozumitelným způsobem. Indikátor zmenšuje komplexnost, zaměřuje se na relevantní aspekty a je obrazem neustále se měnící situace. Právě toto činí indikátor nástrojem hodnocení životního prostředí (CENIA 2005).

3.3.1 Systém indikátorů a klasifikace

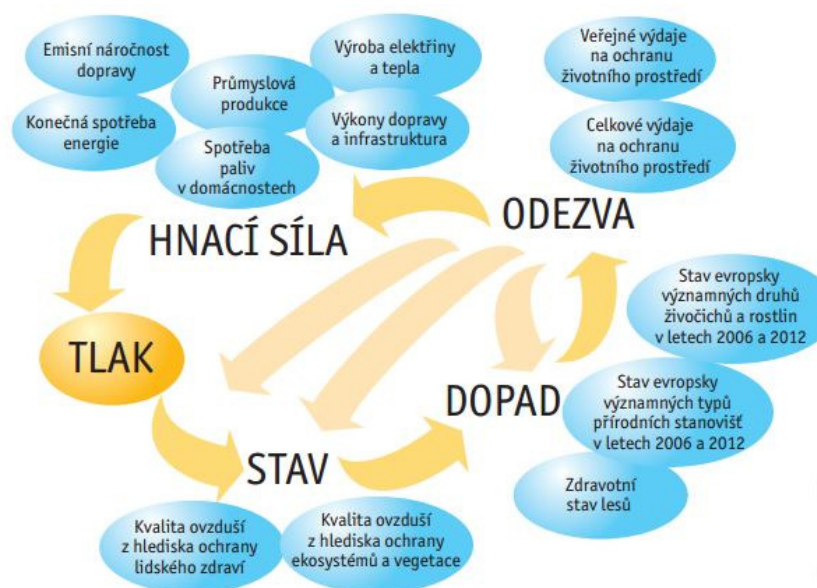
Každý indikátor by měl být klasifikován podle typologie (A-E), která určuje, jakou informaci indikátor poskytuje. Většina v současnosti používaných indikátorů jsou indikátory úrovně A, které však nejsou dostatečným podkladem pro rozhodování a tvorbu politiky.

- úroveň A – *indikátory popisné*, popisují stav jednotlivých složek životního prostředí (např. znečištění ovzduší prachovými částicemi)
- úroveň B – *indikátory pokroku a plnění*, popisují, zda vývoj stavu životního prostředí je v souladu se stanovenými cíli (např. plnění emisních stropů)
- úroveň C – *indikátory účinnosti*, vyhodnocují efektivitu určitého regulačního zásahu (např. vliv výše poplatků za ukládání odpadu)
- úroveň D – *indikátory efektivity*, sledují, zda dochází k plnění politiky
- úroveň E – *indikátory celkové prosperity*

(CENIA 2005)

3.3.2 DPSIR

Model DPSIR znázorňuje závislosti mezi faktory ovlivňujícími stav životního prostředí a nástroji, které jsou používány k jejich regulaci. Pod indikátory stavu (S) se rozumí stav (kvalita) jednotlivých složek životního prostředí (vzduch, voda, půda), zátěže (P) přímo ovlivňující stav (např. emise apod.). Hnací síla (D) je faktorem zátěží (tj. například energetická náročnost hospodářství). Dopady (I) jsou škody na životním prostředí a lidském zdraví, odezvy (R) jsou opatření (CENIA 2005).

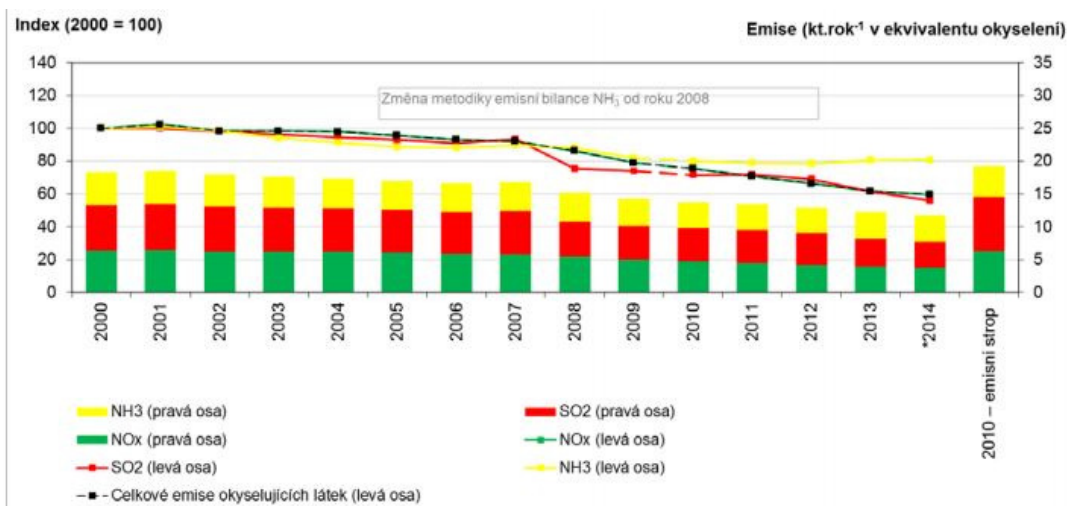


Obrázek č. 1: Schéma modelu DPSIR pro emise oxidujících látek a jednotlivé indikátory (CENIA 2005).

3.3.3 Vyhodnocení indikátoru

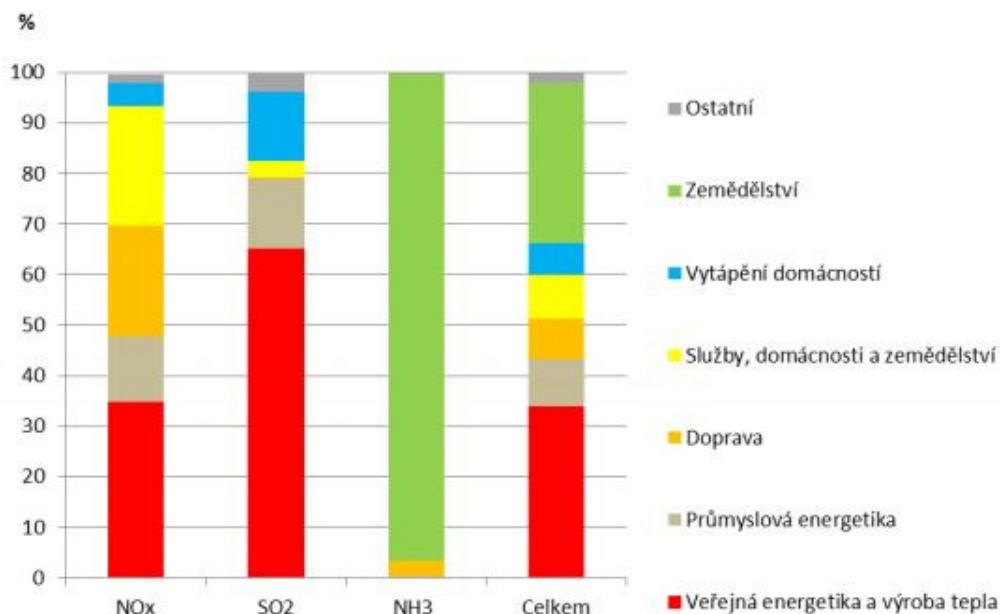
Emise oxidujících látek, tedy látek, které se podílí na okyselování klimatu (SO_2 , NO_x a NH_3) v dlouhodobém období klesají, mezi lety 1990-2014 klesly celkově o 85,1 %. V tomto období byl zaznamenán největší pokles emisí SO_2 , a to o 93,2 %.

Na obrázku č. 2 lze vidět, že mezi lety 2000-2014 se emise oxidujících látek snížily o 35,9 %. Nejvýraznější pokles byl zaznamenán u emisí SO_2 o 44 %. K nejvýraznějšímu meziročnímu poklesu v tomto období došlo mezi lety 2007 a 2008, a to o 10,1 %, to bylo způsobeno hlavně poklesem národního hospodářství v důsledku ekonomické krize.



Obrázek č. 2: Vývoj emisí okyselujících látek v ČR (CENIA 2014).

Hlavními zdroji emisí okyselujících látek v ČR byla na základě dat z roku 2013 veřejná energetika a výroba tepla, zemědělství a průmyslová energetika. Emise SO₂ pocházejí především ze spalovacích procesů, z fosilních paliv obsahujících síru, proto bylo hlavním zdrojem v roce 2013 odvětví veřejné energetiky a výroby tepla, průmyslová energetika a vytápění domácností. To lze vidět na obrázku č. 3 (CENIA 2014).



Obrázek č. 3: Zdroje emisí okyselujících látek v ČR, 2013 (CENIA 2014).

3.3.4 Metodologie pro výpočet indikátoru

Jedná se o celkové roční národní emise znečišťujících látek, které mají nejvýznamnější potenciál pro acidifikaci: NO_x , NH_3 a SO_2 . Hodnota agregované emise okyselujících látek se získá součtem celkových ročních emisí jednotlivých látek v tunách násobených jejich faktorem potenciálu acidifikace.

Faktory potenciálu acidifikace jsou pro uvedené znečišťující látky následující: pro $\text{NO}_x = 0,02174$; pro $\text{SO}_2 = 0,03125$ a pro $\text{NH}_3 = 0,05882$ (CENIA 2014).

3.4 Dopady produkce emisí SO_2 na životní prostředí

Zákon o ochraně ovzduší definuje znečišťující látky jako látky tuhé, kapalné a plynné, které přímo nebo po chemickém nebo fyzikálním procesu v ovzduší nebo ve styku s jinou látkou nepříznivě ovlivňují ovzduší a tím ohrožují a poškozují zdraví lidí, negativně působí na rostliny a zvěř a zhoršují jejich životní prostředí.

Především ve střední Evropě byl, a stále zůstává zátěž oxidem siřičitým, největší problém. Tato látka je charakteristická mnoha nepříznivými účinky na biotickou i abiotickou složku krajinné sféry. Působením SO_2 se urychluje koroze kovů, poškozování papíru, textilu a stavebních hmot. Oxid siřičitý má nejhorší dopad na vegetaci, hlavně na lesní, zejména jehličnaté porosty. Jeho nejvyšší přípustná koncentrace pro jehličnany je dokonce 3x nižší než pro člověka (Vysoudil 2002).

3.4.1 Účinky na zdraví a lidský organizmus

Vysoká koncentrace oxidu siřičitého nad $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ může vyvolat vážné poškození, jako je zúžení průdušek, zánět průdušek nebo zánětlivé akutní nebo chronické onemocnění průdušnice. Koncentrace v rozsahu $2600\text{-}2700 \mu\text{g}/\text{m}^3$ způsobují klinické změny spojené se zúžením průdušek u astmatiků (Vallero 2014).

Nejzávažnější dopady SO_2 z hlediska krátkodobého působení se týkají dýchacího ústrojí. Nejvíce jsou citliví astmatici, kteří mají dýchací ústrojí velmi citlivé. Dalšími dopady na dýchací systém je zvýšení rychlosti dýchání a snížení maximálního objemu při nádechu i výdechu. Při dlouhodobém působení se vyvíjí alergická astmatická bronchitida (zánět průdušek).

Dlouhodobé účinky vyskytujícího se oxidu siřičitého na zdraví se projevují výkyvy úmrtnosti všech možných příčin a zvláště v důsledku kardiorespiračních chorob (Vysoudil 2002).

Podle průzkumu Světové zdravotnické organizace se zvyšuje náchylnost lidí na tyto choroby tam, kde průměrná roční koncentrace oxidu siřičitého přesáhne $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Schwela 1996).

3.4.2 Atmosférické depozice

Kyseliny v deštích pochází ze zemského povrchu a do atmosféry se dostávají prostřednictvím lidské činnosti. Nejvýznamnější z nich jsou kyselina sírová a dusičná. Obě vznikají chemickými a fotochemickými reakcemi v atmosféře z oxidu siřičitého a oxidů dusíku (Hruška a Kopáček 2005).

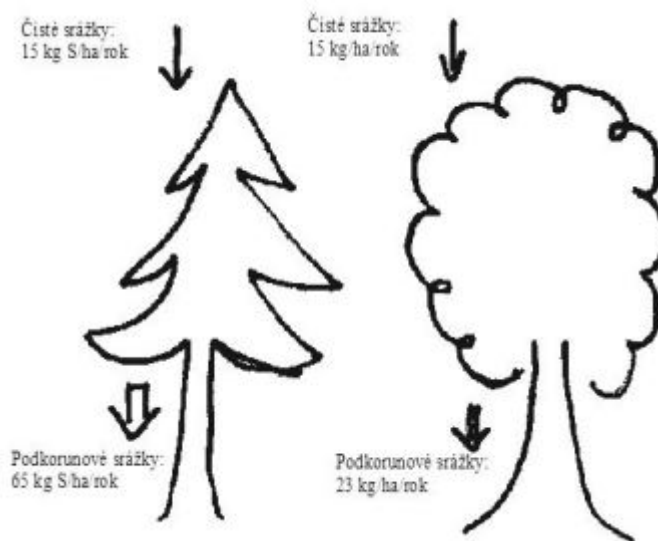
Přirozeným zdrojem SO_2 na Zemi je sopečná činnost a oxidace sulfanu (H_2S), vznikajícího při mikrobiálním rozkladu odumřelé biomasy v půdách a sedimentech. Hlavním zdrojem SO_2 je však spalování fosilních paliv. Při spalování se značná část síry oxiduje a ve formě SO_2 uniká do atmosféry. Díky tomu, že je doba setrvání SO_2 v atmosféře až několik dnů a průměrná transportní vzdálenost SO_2 se pohybuje ve stovkách km za den, mohou relativně izolovaná emisní ohniska v okolí průmyslových světových center ovlivňovat kvalitu srážek i ve velmi odlehlých oblastech (Hruška a Kopáček 2005).

Oxidy dusíku se do atmosféry dostávají přirozeně jako produkt mikrobiálních pochodů v půdách, při lesních a stepních požárech a vznikají také při elektrických výbojích v atmosféře. Hlavními zdroji NO_x jsou podobně jako u SO_2 spalovací procesy. Na rozdíl od SO_2 však není hlavním zdrojem NO_x dusík, který je součástí paliv, ale oxidace vzdušného N_2 při vysokých teplotách (Jacobson 2002).

Na zemský povrch nedopadají jen kyselina sírová a dusičná, ale také jejich soli. Nejdůležitější z nich je síran a dusičnan amonný.

Kyseliny z atmosféry se na zemský povrch dostávají dvěma způsoby. Prvním je kyselý déšť, tzv. mokrá depozice, druhým je takzvaná "suchá depozice". Ta funguje tak, že plyny a aerosol z atmosféry se zachycují na povrchu vegetace, tam se reakcí přemění na kyseliny a ty jsou při nejbližším dešti opláchnuty do půdy. Suchá depozice síry tvoří dnes na území České republiky zhruba 50 – 70 % její celkové hodnoty a je rozhodujícím faktorem okyselování zalesněných oblastí. U dusíku tvoří suchá depozice asi 10 – 50 % celkové depozice. Nejvyšší atmosférická depozice je ve smrkových lesích, kde také dochází k největšímu poškození půd a jejich

největšímu okyselení. Je to způsobeno tím, že jehličnany mají ve srovnání s listnatými stromy větší specifický povrch a mají jehličí po celý rok (Hruška a Kopáček 2005).



Obrázek č. 4: Schematické vyjádření rozdílu celkové depozice síry ve smrkovém a bukovém lese (Planeta 2005).

Z obrázku č. 4 vyplývá, že depozice do půdy je v případě smrkového lesa trojnásobná než v bukovém lese za stejných klimatických, atmosférických a stanovištních podmínek. Tento příklad je z povodí Jezeří v Krušných horách a pochází z poloviny 90. let 20. století. Podobná je situace na celém území České republiky.

3.4.3 Okyselování půd

Okyselení půd má za následek defoliaci lesů. Kyseliny, které se do půdy dostávají kyselým deštěm, vyplavují z půdy prvky, které jsou důležité pro udržení vyvážené hodnoty půdní kyselosti a které jsou současně nezbytnými živinami pro vegetaci. Jedná se především o vápník a hořčík, menší roli hraje draslík. Společně se sodíkem je souhrnně nazýváme bazickými kationty, ty jsou schopny po nějakou dobu vyrovnávat přísun kyselin z atmosféry. Při této reakci jsou ale nenávratně odnášeny z půd do podzemních a povrchových vod. Čím víc je v půdách bazických kationtů, tím jsou půdy odolnější, protože mohou déle neutralizovat přísun kyselin z atmosféry. Nejméně odolné jsou mělké horské půdy na kyselých horninách (žuly, křemeneč), které pomalu zvětrávají. Lépe jsou na tom půdy v nižších

polohách, kde vyšší teploty podporují zvětrávání, a také půdy vzniklé na horninách bohatých na bazické kationty (např. vápence a čediče).

V kyselých půdách je hlavním mechanismem poškozujícím stromy otrava hliníkem, který je v rozpuštěném stavu účinným buněčným jedem (Synáčková 2000).

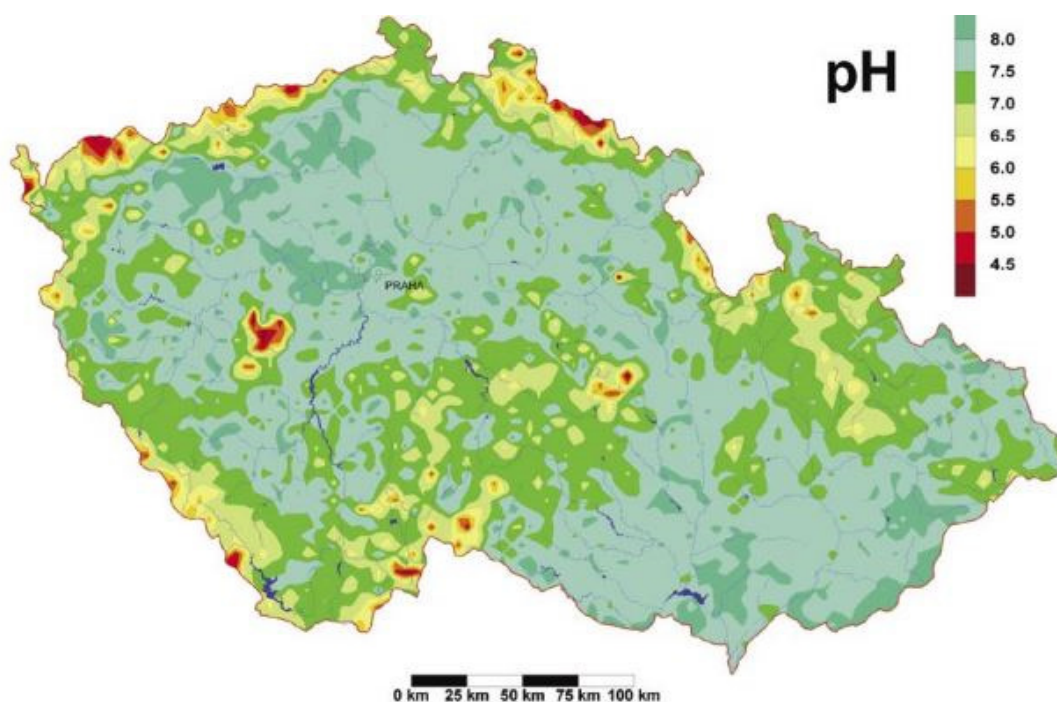
Zatímco v roce 1990 bylo v oblasti Krušných hor průměrně více než 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_2 , v roce 2003 už to bylo jen okolo 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, stejně jako ve většině horských oblastí. Průměrné koncentrace SO_2 v ovzduší jsou dnes na 98 % území ČR nižší než 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, což je Evropskou komisí stanovená hodnota imisního limitu na ochranu vegetace a ekosystémů (Hruška a Kopáček 2005).

3.4.4 Okyselování vod

Způsob obhospodařování půdy může snižovat ale i zvyšovat kyselost půdy a tím také povrchových a podzemních vod.

Stejně jako se účinkem kyselého deště okyselily půdy, došlo i k okyselení povrchových vod. Protože ve střední Evropě jsou půdy poměrně mocné, nedošlo u nás ke značnému okyselení vod jako například ve Skandinávii, kde jsou velmi chudé a málo mocné půdy. To vedlo i k postupnému uhynutí ryb a dalších živočichů a rostlin. Kyselé znečištění protéklo půdami, aniž by se v nich akumulovalo. Většina středoevropských půd byla extrémně acidifikována ve svrchních vrstvách, kde se vytvořily toxické podmínky pro stromy (Hruška a Kopáček 2005).

I v ČR jsou oblasti, kde neutralizační kapacita půd nestačila, a povrchové vody jsou kyselé. Jedná se zejména o horské oblasti, kde je vysoká kyselá zátěž a kde jsou půdy méně mocné a podloží tvoří špatně zvětrávající kyselé horniny. Patří sem oblasti Krušných hor, Jizerských hor, Krkonoš, Orlických hor, Jeseníků, části Žďárských hor, Brd, Šumavy, Českého a Slavkovského lesa, jak lze vidět na obrázku č. 5.



Obrázek č. 5: pH povrchových vod v ČR (Živa 2009).

Hodnoty pH se pohybují v rozmezí 5,5 až 6,5 a při této hodnotě se do vody dostává z půd významné množství toxického hliníku. Ten je toxický jak pro kořenové systémy, tak i pro ryby a jiné vodní živočichy. Hliník ryby hubí tím, že se sráží a usazuje se na žábrách, kde je vyšší pH v porovnání s okolní vodou a ryby se pak v podstatě udusí. Hubí také jikry nakladené na dně jezer a potoků. Různé druhy ryb jsou k této toxicitě různě odolné. Velmi citlivou rybou je losos, pstruh a kaprovité ryby. Poměrně odolný je okoun. V ČR okyselení vod vyhubilo ryby v šumavských jezerech a v horských potocích Jizerských hor, Krkonoš, Jeseníků, Krušných a Orlických hor (Hruška a kol. 2009).

3.4.5 Účinky na vegetaci

Plocha listů, resp. jehličí obstarává nejen životadárný příjem CO_2 a výdej O_2 , ale zadržuje i prach a přijímá škodliviny, jako je SO_2 , ale i NO_x nebo ozon. Les má tedy významnou funkci filtru škodlivých látek. Zároveň je tato životně důležitá funkce touto činností ohrožena, jestliže koncentrace škodlivin nabývá dlouhodobě příliš vysokých hodnot.

Poškození vegetace je způsobeno převážně plynnými a pevnými látkami, které padají zpět na zem a jsou vyprodukované především domácnostmi, elektrárnami a motorovými vozidly. Rozeznáváme:

- suché spady (suché depozice), k nimž patří pevné látky (saze, prach, aerosoly), které se usazují na listech i na půdě. Řadíme sem i škodlivé látky přijímané rostlinami přímo v plynném stavu. Sem patří právě SO_2 , NO_x i ozon.
- mokré spady (mokré depozice), ke kterým počítáme oxidační produkty SO_2 a NO_x rozpuštěné v dešťové vodě, sněhu nebo v mlze, tedy kyselinu sírovou, kyselinu dusičnou a stejně i sírany a dusičnany. Patří sem i okapová voda, což je dešťová voda stékající nebo odkapávající ze stromů. Ta smývá do půdy škodlivé látky usazené na listech a větvích v důsledku suchého spadu (Heintz a Reinhardt 1991).

K nejdůležitějším účinkům suché depozice SO_2 na rostliny patří:

- změny v jemné struktuře (buněčné membrány),
- přímé zasažení buněk a tkání až do odumření (nekróza),
- poruchy uzavíracího mechanismu průduchů v listech,
- ovlivnění transpiračních pochodů (Heintz a Reinhardt 1991).

Působení SO_2 na rostliny může být rozděleno do dvou kategorií: viditelné působení a mírné působení. Viditelné účinky jsou rozpoznatelné pigmentové nebo nekrotické listové vzory, které vyplývají z hlavních fyziologických poruch rostlinných buněk. Mírné účinky SO_2 na rostliny jsou ty, které nejsou viditelně identifikovatelné, ale za následek mají fyziologické změny v rostlině, např. zpomalení růstu (Lefohn a Jones 1986).

Viditelné působení na vegetaci

Viditelné účinky na rostliny mohou být dále klasifikovány na akutní a chronické následky. Akutní jsou ty, ke kterým dochází během několika hodin po působení SO_2 a projevují se kolapsem buněk a jejich následným odumíráním. To je spojeno s vysokým, krátkodobým působením SO_2 . Příznaky působení SO_2 jsou výsledkem rychlé absorpce toxické koncentrace plynu. Listnaté rostliny se mohou zbarvit do hnědé až červenohnědé barvy, proto jsou poškozené oblasti od těch zdravých, zřetelně oddělené (EPA 1973).

Nízká koncentrace oxidu siřičitého naopak vyžaduje několik dnů nebo týdnů, aby způsobila žloutnutí nebo chlorotické skvrny, které jsou výsledkem

chronických následků. Chlorotické skvrny často způsobují předčasné stárnutí rostlin. V některých rostlinách se také může vyvinout nekróza, která způsobuje zblednutí některých částí nebo červené až hnědé zbarvení. Dále může následovat opadávání listů. Velké množství síranu se nachází v listech s chronickými symptomy, zatímco listy, které jsou akutně poškozeny, vykazují pouze malé zvýšení obsahu síranu. Avšak velké množství síranu se může hromadit v listové tkáni bez viditelných příznaků (EPA 1973).

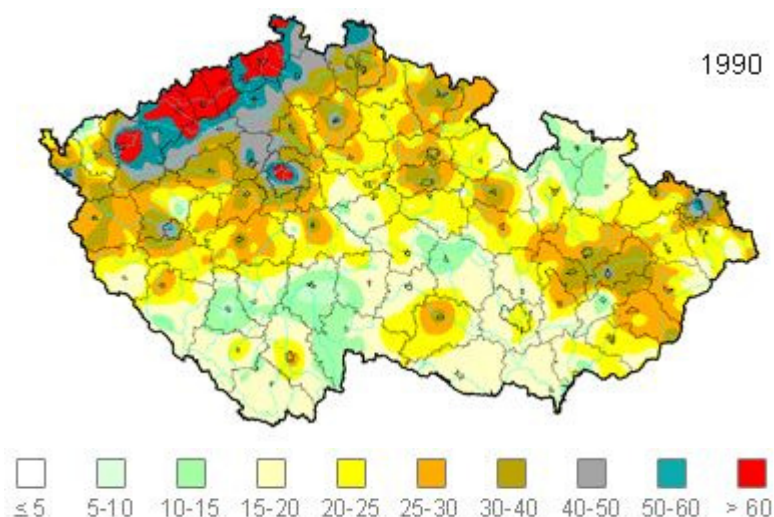
Mírné působení na vegetaci

Mírné účinky SO₂ mohou narušit fyziologické a biochemické procesy bez viditelných příznaků. Tyto procesy jsou mikroskopické a molekulární povahy. Proto, aby se zjistila jejich existence, se musí dokázat měřitelné změny v rychlosti fotosyntézy (EPA 1973).

Oxid siřičitý je vzhledem ke své fytotoxicitě a širokému rozšíření považován v mnoha částech Evropy včetně ČR za nejvýznamnější látku znečišťující ovzduší z hlediska poškozování rostlin. K rostlinným druhům vysoce citlivým na oxid siřičitý patří fazole, jetel, bobulové křoviny a některé jehličnany (jedle bělokorá, smrk ztepilý). Středně citlivá je většina travin včetně obilných druhů, borovice lesní a buk lesní. Borovice černá a duby se ukazují jako relativně odolné. Geneticky podmíněný stupeň odolnosti se mění podle stadia vývoje a závisí na vnějších podmínkách růstu, např. půdě a klimatu (Vysoudil 2002).

Rostliny, které mají mělký kořenový systém, jsou více náchylné na účinky oxidů síry, než rostliny s hlubokým kořenovým systémem. Ty nasávají vlhkost z velmi velkého objemu zeminy (Wesley a Hicks 1977).

Přesto, že se koncentrace SO₂ v ovzduší snížily, stav lesů v ČR se nijak nezlepšil. Nedochozí již k jednorázovým velkoplošným úhynům, ale chřadnutí lesů pokračuje. Průměrná defoliace smrku a buku se v celé ČR mírně zhoršila. Defoliace je ztráta jehlic nebo listů. Je mírou zdravotního stavu stromů. Protože se zdravotní stav stromů v ČR nezlepšil, je zřejmé, že existuje i jiný mechanismus poškozování stromů než jen přímé ovlivnění vysokými koncentracemi SO₂. Navíc v mnoha horských oblastech vykazujících defoliaci nebyly koncentrace SO₂ nijak vysoké. Například v Orlických horách a Jeseníkách nepřekračovaly 20 µg/m³ ani v roce 1990 (obrázek č. 6). To je způsobeno právě okyselením půd a ztrátou bazických kationtů, jak bylo zmíněno v kap. 3. 4. 3 Okyselení půd (Hruška a Kopáček 2005).



Obrázek č. 6: Průměrná koncentrace SO_2 v roce 1990 (Planeta 2005).

3.4.6 Koncentrace SO_2 kritické pro vegetaci

Pro většinu znečišťujících látek se používá dvoustupňové vyhodnocování. První stupeň vyhodnocení představuje nejjednodušší metodu, která vyžaduje základní minimum vstupních údajů. Vyhodnocení druhého stupně zahrnuje větší množství údajů týkajících se citlivých rostlinných druhů, klimatických faktorů, půdních podmínek a působení směsí škodlivin a jejich interakce (Vysoudil 2002).

Receptory citlivé na SO_2

Stupeň vyhodnocení I rozlišuje 4 vegetační typy, které významně reagují na změnu koncentrace SO_2 v ovzduší a vztahuje se na působení SO_2 bez příměsí. Stupeň vyhodnocení II upravuje hodnoty směrem dolů podle teploty.

Druh vegetace	Kritická koncentrace	Časové období
Lišejníky	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Roční průměr
Lesní ekosystém*	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Průměr za rok a měsíce X-III
Přirozená vegetace	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Průměr za rok a měsíce X-III
Polní kultury	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Průměr za rok a měsíce X-III

*zahrnuje také odezvu přizemní vegetace

Tabulka č. 1: Koncentrace oxidu siřičitého kritické pro vegetaci (Vysoudil 2002).

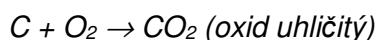
3.5 Spalování

Spalování je chemický proces, při kterém probíhá oxidace látek, které jsou obsaženy v palivu se vzdušným kyslíkem. Při tomto procesu se uvolňuje teplo, které je důležité k výrobě páry. Je ovlivněno palivem, které se využívá, především jeho složením, poměrem tohoto paliva a kyslíku a také zařízením určeném ke spalování (kotel) (Warnatz a kol. 1996).

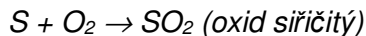
Spalovací proces lze sledovat staticky – pomocí hmotnostní bilance spalování, kde se sledují pouze vstupní a výstupní produkty procesu, nebo dynamicky, kde se zkoumají spalovací pochody v časovém a prostorovém průběhu.

K výpočtu hmotové bilance spalování se používají stechiometrické rovnice, podle kterých se řídí oxidace hořlaviny a kyslíku. Nejdůležitější exotermické reakce probíhající při spalování hořlaviny palivy jsou:

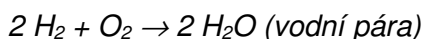
Spalování uhlíku C:



Spalování síry S:



Ostatní látky – Oxidace vodíku H:



(Svoboda a Kepák 1998)

3.5.1 Dokonalé spalování tuhých paliv – Spalování za přebytku vzduchu

Dokonalé spalování je proces, při kterém se spalují všechny hořlavé látky beze zbytku CO_2 a H_2O . Nutnou podmínkou dokonalého spalování je hodnota stechiometrického objemu vzduchu, ten bude větší než 1 ($n > 1$).

Ve spalinách dokonale spáleného paliva je vedle CO_2 , N_2 a H_2O obsažen i kyslík O_2 , který pochází z nadbytečného objemu spalovacího vzduchu ($n > 1$). V praxi je za dokonalé spalování považováno takové spalování, při kterém obsah oxidu uhelnatého ve spalinách nepřekročí limitní hodnoty (Jiřík 2011).

3.5.2 Nedokonalé spalování paliv – Spalování za nedostatku vzduchu

Nedokonalé spalování představuje proces, při kterém se palivu dodává menší stechiometrický objem kyslíku, respektive spalovacího vzduchu. Spalování probíhá při hodnotě násobku stechiometrického objemu vzduchu $n < 1$.

Ve spalinách při nedokonalém spalování, vedle CO_2 , N_2 a H_2O , jsou obsaženy i nespálené složky paliva. Projevuje se zejména přítomností většího množství CO , sazí a nespálených uhlovodíků. Přítomnost látek signalizující nedokonalé spalování snižuje ekonomické využití paliva a zatěžuje životní prostředí (Jiřík 2011).

3.6 Metody používané pro omezování emisí plynných škodlivin

- 1) Absorpce fyzikální, absorpce s chemickou reakcí: škodlivina je absorbována do kapaliny nebo do roztoku vhodného činidla, se kterým reaguje.
- 2) Adsorpce: škodlivina je zachycována na porézním povrchu tuhých látek.
- 3) Katalytické oxidační a redukční pochody: využívají katalyzovaných chemických reakcí např. k nízkoteplotní oxidaci nízkých koncentrací uhlovodíků v odpadních plynech.
- 4) Kondenzace: je využitelné k separaci plynné složky, pokud tato složka má výrazně vyšší bod varu než ostatní složky a ke kondenzaci není nutná příliš nízká teplota.

Volbu vhodné separační metody ovlivňují hlavně tyto parametry:

- chemické a fyzikální vlastnosti separovaného plynu,
- koncentrace škodlivin,
- teplota plynu a teplota rosného bodu,
- obsah dalších tuhých kapalných a plynných složek,
- obsah vlhkosti,
- objemový průtok čistěného plynu,
- dostupnost a cena pomocných látek,
- požadovaný stupeň odstranění škodlivin,

(Svoboda a Kepák 1998).

3.7 Možnosti snižování emisí SO₂

Existuje celá řada možností jak omezit emise oxidů síry ze spalovacích procesů. Jsou to např.:

- a) snižování spotřeby energie (optimalizace technologických procesů, vícenásobné využívání tepla na různých teplotních hladinách, lepší tepelné izolace atd.)
- b) zvýšení účinnosti výroby energie (kombinovaná výroba tepla a elektřiny, paroplynové cykly, parní cyklus se superkritickou parou)

Tyto první dvě metody jsou univerzální pro zmenšování všech měrných emisí vztažených na jednotku vyrobené elektrické energie.

- c) používání paliv s nižším obsahem síry – např. zemní plyn nebo dřevo.
- d) odsířování paliv (provádí se u topných olejů a u zemního plynu)
- e) zachycování SO₂ přímo ve spalovacím prostoru přidáním vhodného aditiva (nejčastěji vápence nebo dolomitického vápence) přímo do ohniště nebo přidáním aditiva do paliva
- f) odsíření spalin (dělí se na regenerativní a neregenerativní procesy a podle podmínek odstraňování SO₂ se dělí na suché, polosuché a mokré procesy)
- g) zplyňování uhlí, odstraněním vzniklého H₂S a spalováním relativně čistého plynu

(Svoboda a Kepák 1998).

3.8 Zdroje síry

Hlavním zdrojem znečišťujících látek v dnešní době představují spalovací procesy a to jak při spalování fosilních paliv, tak i spalování pohonných hmot. Při spalování paliv se produkují především tuhé emise, oxidy síry, dusíku a uhlíku. Na našem území jsou největším problémem nespalitelné složky hnědého uhlí (popílek a síra). Zdrojem oxidu siřičitého jsou také těžké topné oleje.

Oxidace sulfanu (H₂S), který vzniká při mikrobiálním rozkladu odumřelé biomasy v půdách a usazeninách, je spolu se sopečnou činností přirozeným zdrojem SO₂. V minulém století však hlavním zdrojem SO₂ bylo spalování fosilních paliv, které síru obsahují. Např. v černém uhlí se vyskytuje přibližně 1 % síry, ropa obsahuje 1 – 3 % a palivové dříví 0,1 %. Nejvíce síry (většinou jako minerál pyrit)

obsahuje hnědé uhlí. V České republice je to 1 – 8 %. Při spalování se značná část této síry oxiduje a ve formě SO₂ uniká do atmosféry (Hruška a Kopáček 2009).

Až 80 milionů tun emisí síry za rok se vyprodukovalo v 80. letech 20. stol. a to pouze na 5 % zemského povrchu. V Evropě se emitovalo 60 milionů tun a v bývalém Československu 1,5 milionu tun S za rok (Hruška a Kopáček 2009).

3.9 Vývoj emisí ze spalovacích zařízení

V tabulce č. 2 lze vidět vývoj emisí hlavních znečišťujících látek v období 2000 - 2012. Jedná se o znečišťující látky, které jsou mezinárodně sledovány, tj. SO₂, NO_x a TZL. Došlo ke značnému poklesu všech sledovaných látek oproti roku 2000, a to hlavně v případě SO₂ (36 %). U zbývajících dvou látek je pokles přibližně stejný (31 %) (ČHMÚ 2013).

Rok Year	Emise [kt.rok ⁻¹] / Emissions [kt.year ⁻¹]		
	TZL / TSP	SO ₂	NO _x
2000	5.28	166.49	110.08
2001	5.97	153.59	106.77
2002	5.42	155.02	108.47
2003	5.06	152.98	109.26
2004	5.43	158.69	116.13
2005	5.13	158.44	105.98
2006	4.83	156.36	108.20
2007	4.97	149.20	112.08
2008	3.85	126.26	100.38
2009	3.56	122.97	94.78
2010	3.86	119.13	92.93
2011	3.85	115.80	85.10
2012	3.64	106.95	76.15

Tabulka č. 2: Vývoj emisí ze spalovacích zařízení (ČHMÚ 2013).

K významnému poklesu došlo především mezi roky 2007 a 2008, kdy vznikla povinnost plnit plán snížení emisí.

Hrozbou především pro uhelnou energetiku jsou nové přísnější emisní limity dle návrhu 2007/0286 směrnice EU o průmyslových emisích, které vstoupily v platnost v roce 2016, viz tabulka č. 3. Téměř ve všech případech to vyvolá nutnost instalace účinných denitrifikačních zařízení. Pro mnoho uhelných zdrojů to bude dále znamenat nutnosti investice do nového odsíření (Gavor 2010).

Palivo	ukazatel	emisní limit		
		50–100MW	100–300MW	> 300MW
ZP	TZL	5 mg/m ³		
TTO		30 mg/m ³	25 mg/m ³	20 mg/m ³
Uhlí		30 mg/m ³	25 mg/m ³	20 mg/m ³
ZP	SO ₂	35 mg/m ³		
TTO		350 mg/m ³	250 mg/m ³	200 mg/m ³
Uhlí		400 mg/m ³	250 mg/m ³	200 mg/m ³
ZP	NO _x	100 mg/m ³		
TTO		450 mg/m ³	200 mg/m ³	150 mg/m ³
Uhlí		300* mg/m ³	200 mg/m ³	200 mg/m ³

* 450 mg/m³ pro spalování práškového hnědého uhlí

Tabulka č. 3: Nové emisní limity dle návrhu EU o průmyslových emisích s platností od roku 2016 (PRO-ENERGY MAGAZÍN 2010).

3.10 Odsíření spalin

Proces odsířování spalin je již zavedeným procesem, na rozdíl od odsířování uhlí, které závisí na odlišném chování jednotlivých forem síry v něm obsažené.

Tuto technologii odsíření spalin lze charakterizovat:

- značnými objemy čištěných spalin,
- nízkými koncentracemi znečišťujících látek ve spalinách, kterými jsou SO₂, SO₃, Cl⁻ a F⁻,
- obrovskými hmotnostními toky těchto látek.

Produkce spalin závisí i na druhu spalovaného paliva a na přebytku spalovacího vzduchu. Nejčastější hodnoty pro výrobu elektřiny na 200 MW v přepočtu na standardní podmínky jsou pro:

hnědé uhlí

cca 1,0 – 1,2 mil. m³/hod

černé uhlí

cca 0,7 mil. m³/hod

kapalná paliva

cca 0,5 – 0,6 mil. m³/hod

Čištění velkého objemu spalin je nevýhodné z hlediska finančních nákladů, protože vyžaduje větší přístroje. Čím je vyšší obsah síry v uhlí, tím jsou i vyšší emise oxidů síry, které je nutno ze spalin odloučit (Vejvoda a kol. 2003).

Za míru emise oxidů při spalování paliv se považuje měrná sirnatost paliva. Ta je definována jako hmotový obsah síry v uhlí vztažený na jednotku výhřevnosti paliva:

$$S_m = S_h^r * (Q^r)^{-1}$$

S_m = měrná sirnatost paliva

S_h^r = obsah síry v 1 kg paliva v původním stavu

Q^r = výhřevnost paliva v původním stavu

(Vejvoda a kol. 2003).

Bylo vyvinuto asi 100 různých odsiřovacích postupů. Existence takového počtu různých konstrukcí je důsledkem toho, že se spalují různá fosilní paliva s různým obsahem síry, který silně závisí na regionálním původu paliva. Podle obsahu síry se zpravidla volí i různé naplně odsiřovacích zařízení.

Nejčastěji využívané metody odsiřování jsou ale vypírky (mokrý způsob), rozprašování suchého aditiva (suchý způsob) a pomocí rozstříku s absorpcí (polosuchá metoda).

U mokrého způsobu odsiřování rozlišujeme v zásadě dva druhy metod. K prvnímu druhu náleží ty, při nichž se absorpční činidlo znovu zužitkovává. Nazývá se *regenerativní*. Druhý druh metod se vyznačuje tím, že absorpční činidlo se po použití už do procesu nevrací. Nazýváme je *neregenerativní* nebo také *oxidační* (Heintz a Reinhardt 1991).

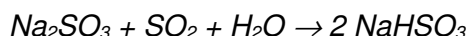
3.11 Regenerativní metody

3.11.1 Proces Wellmann-Lord

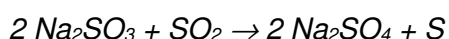
Toto je velice účinný proces, který se používá spíše v ocelářských závodech, než v elektrárnách. Může dosáhnout až 97 % účinnosti při vysokých vstupních hodnotách SO_2 . Tento proces se považuje za regenerativní, protože absorpční látky

mohou být regenerovány a znovu využívány v absorpčním kruhu. Principem této metody je absorpce SO₂ do roztoku Na₂SO₃. Tím vzniká hydrogen siřičitan sodný, který se při tepelné regeneraci rozkládá na siřičitan sodný a plynný SO₂ (Gound a kol. 2015).

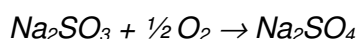
Absorpce:



Desorpce:



Bohužel při absorpci a regeneraci se část Na₂SO₃ oxiduje na síran sodný podle reakcí:



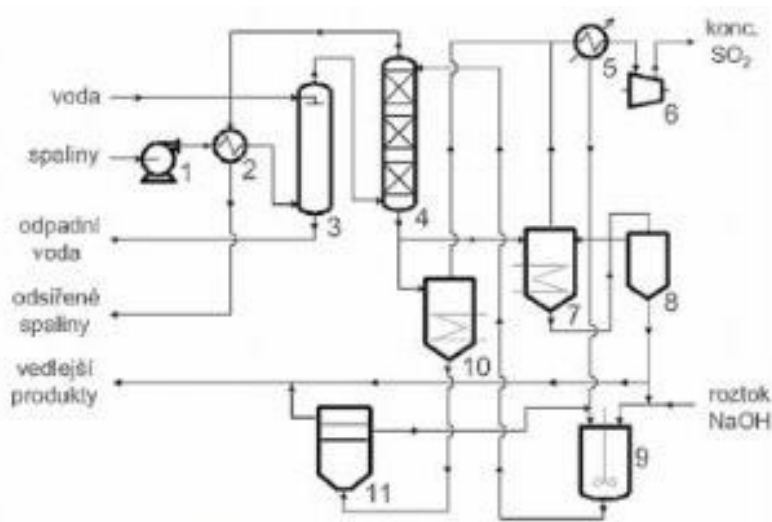
Vstupními surovinami pro přípravu absorpčního roztoku jsou hydroxid sodný NaOH nebo soda Na₂CO₃, potřebné i pro krytí ztrát vlivem vzniku nežádoucího vedlejšího produktu, síranu sodného Na₂SO₄ (Gound a kol. 2015).

Odsiřování se skládá z protiproudé pračky, ze systému opětného ohřevu spalin a ventilátoru za pračkou. Absorpční a regenerační část jsou odděleny. Základem regenerační části je odpařovací krystalizátor. Krystaly Na₂SO₄ se odstraňují pomocí odstředivky (Richter 2004).

Procesu škodí také obsah SO₃ (oxid sírový), HF (kyselina fluorovodíková), HCl (kyselina chlorovodíková) a popílků ve spalinách. Proto v případě uhelných elektráren není dnes prakticky tento proces aplikován.

Hlavním problémem tohoto procesu je to, že nemůže dobře fungovat s vysokým obsahem chloridů ve spalinách. Je zapotřebí mít oddělenou pračku plynu. Spaliny jsou ochlazovány absorpčním procesem, takže ohříváč musí být instalován mezi absorpční nádoby a komín (Matthews 1998).

Celkové schéma tohoto procesu je na obrázku č. 7. Proces je energeticky velmi náročný. Tato náročnost souvisí s nutností regenerace absorpčního roztoku a s krystalizací dekahydrátu síranu sodného. Roztoky mají silně korozivní účinky. Proto musí být vyrobeno technologické zařízení z drahých nerezavějících ocelí.



Obrázek č. 7: Schéma procesu Wellmann-Lord (Hovorka 2005).

1 - spalínový ventilátor, 2 - spalínový výměník, 3 - vodní pračka, 4 – absorpční kolona, 5 - kondenzátor, 6 - kompresor na SO₂, 7 - krystalizační odparka, 8 - separace krystalů, 9- příprava absorpčního roztoku, 10 - krystalizační odparka, 11 - krystalizační odstředivka

Mezi regenerativními metodami je tato metoda nejrozšířenější, zejména v Japonsku, USA a Německu. Účinnost odsiřování dosahuje přes 90 % při velmi dobré spolehlivosti, ale technologie je značně nákladná a energeticky náročná a vedlejší produkt síran sodný je obtížně využitelný (Müller 1999).

3.11.2 Magnezitový proces

Z dalších metod odsiřování spalin je zajímavá regenerativní metoda magnezitová. Spaliny po vyčištění tuhých látek v elektrofiltrech mohou pro tuto metodu obsahovat maximálně 50 mg/m³ popílku. Před vstupem do absorberu se částečně ochladí a zvlhčí nástřikem vody. V absorberu jsou zkrápkěny vypírací suspenzí, která obsahuje oxid hořečnatý. Při vypírce se oxid siřičitý ze spalin váže na oxid hořečnatý a vzniká reakční produkt siřičitan hořečnatý ve formě jemného kalu. Kapkový únos se zachycuje v horní části kolony lamelovým odlučovačem. Vytvořené krystalky se oddělí v usazováku sedimentací a nastříkují se do fluidní sušárny, v ní se zbaví vlhkosti i krystalické vody. Ze sušárny odchází krystalky do fluidní pece, kde se při teplotě 900 až 950 °C tepelně rozloží na oxid siřičitý a oxid hořečnatý. Oxid siřičitý se odebírá pro výrobu kyseliny sírové a oxid hořečnatý se vrací zpět do absorpčního okruhu (Matoušek 2004).

Princip metody tedy spočívá ve vypírání kouřových plynů suspenzí obsahující oxid hořečnatý (MgO). Reakcí s oxidem siřičitým vzniká málo rozpustný siřičitan hořečnatý. Vedlejší reakcí vzniká také nežádoucí síran hořečnatý.

Neutralizace SO₂:



Regenerace:



(Hovorka 2005)

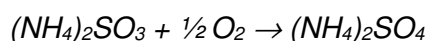
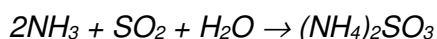
Nežádoucí vedlejší produkt, síran hořečnatý MgSO₄, se odstraňuje také tepelným rozkladem. Absorpční roztok je také třeba průběžně čistit od popílku a nečistot z magnezitu. Účinnost odsíření je nad 90 % s prakticky bezodpadovým provozem při dobré spolehlivosti. Ovšem proces je značně energeticky náročný s potřebou kvalitního magnezitu, problémem je rovněž eroze a koroze materiálů (Hemerka a Vybíral 2010).

Tento proces byl neúspěšně aplikován v ČR v elektrárně Tušimice. V USA je však několik elektráren odsiřováno touto metodou.

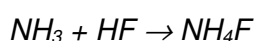
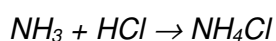
3.11.3 Metoda Walther

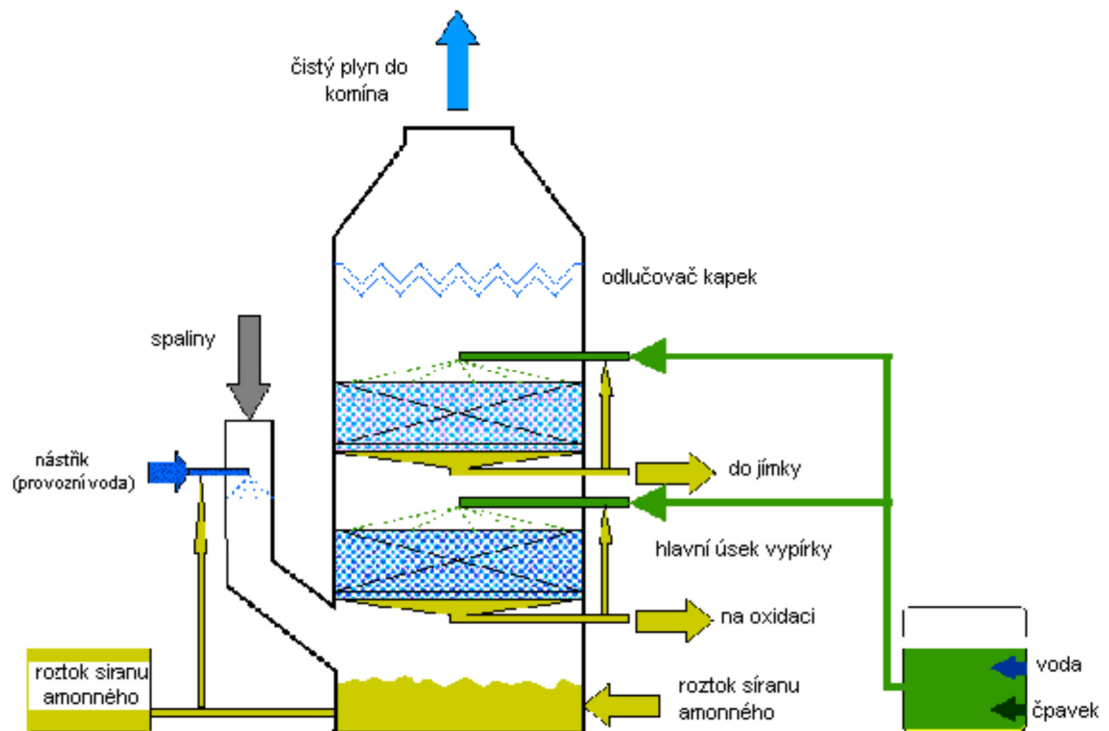
Amoniakální proces Walther vyvinutý v Německu je dvoustupňový, SO₂ se odstraňuje rozprašovací sušárnou se směsí síranu, siřičitanu a uhličitanu amonného před elektrofiltry a pomocí vypírky ochlazených spalin za elektrofiltry se amoniakální vodou dočišťuje. Výstupním produktem může být síran amonný nebo síran vápenatý. Proces byl také upraven pro současné odstraňování NO po oxidaci na NO₂ pomocí ozonu. Metoda je vhodná také pro odsiřování spalin uhelných elektráren (Slack 1975).

Chemický proces této metody lze vyjádřit těmito rovnicemi:



Při reakcích s SO₂ se odstraňují také chloridy a fluoridy.





Obrázek č. 8: Schéma metody Walther (IPPC 2010).

Proces se provozuje v Německu při spalování uhlí. Nevýhodou je nutnost velkého ochlazení spalin cca na 30°C. Také při tomto procesu vzniká aerosol síranu amonného, který lze využít jako umělé hnojivo (Schulte 1991).

3.11.4 Proces Double Alkali

Tento proces patří mezi kombinované sodno-vápenaté procesy vypírky. Je založen na reakci SO_2 s roztokem uhličitanu a hydroxidu sodného za vzniku siřičitanu sodného. Ve druhém stupni se pomocí hydroxidu vápenatého vysráží a oddělí CaSO_3 a CaCO_3 . Ze sodných solí se tím regeneruje vodný roztok NaOH . Konečným produktem po oxidaci siřičitanu vápenatého je sádra CaSO_4 znečištěná CaSO_3 , popílkem a sodnými solemi. Nevýhodou této metody je nutnost velmi účinného odprašení spalin a poměrně obtížná regenerace sodného roztoku srážením (Broeke a kol. 1988).

Další regenerativní metody jsou např.: vodně-karbonátový proces nebo citrátový proces.

3.12 Neregenerativní metody

Většina mokrých metod odsiřování patří mezi neregenerativní metody, přičemž dnes je hlavní snahou vyrobit těmito procesy použitelnou sádra.

Vývoj mokrých metod odsiřování procházel vývojovými stupni přes procesy vápno – kal, vápenec – kal na později zvládnuté procesy vápno – sádra a dnes nejpoužívanější způsob vápenec – sádra. Většina instalovaných metod odsiřování u velkých energetických zařízení v ČR i jinde ve světě používá mokrý proces vápenec – sádra. Tento proces je dnes na velmi vysoké technické úrovni (Svoboda a Kepák 1998).

3.12.1 Mokrý vápencová vypírka

Tento proces je založen na odstraňování SO₂ ze spalin, zejména u velkých elektrárenských zdrojů, sloučeninami vápníku. Spaliny po odloučení popílku, především elektroodlučovači, jsou ochlazeny a procházejí absorbérem jedno- nebo vícestupňovým. Zde jsou promývány roztoky nebo suspenzemi sloučenin vápníku a poté znovu ohřívány na teplotu přes 85 °C. Vypírkou vzniklé produkty – převážně CaSO₃ jsou oxidovány na sádrovec. Ten se zahušťuje, odvodňuje, suší a buď upravuje pro další použití, nebo deponování. První jednotky v USA, Japonsku i Německu používaly vápno. Pozdější zařízení pracují téměř výhradně s vápencem, protože je podstatně levnější. Rozdíl mezi těmito sloučeninami vápníku je v jejich rozpustnosti a alkalitě (Kústka a Prášek 1987).

V současné době představuje mokrý vápencová vypírka nejužívanější metodu při odsiřování spalin z velkých zdrojů. Vývojově se metoda rozdělila podle získávaného produktu. Zatímco v Evropě a Japonsku vedla k získávání využitelného energosádrovec, v USA k produkci nevyužitelného kalu. Vzhledem k problémům při skládkování tohoto kalu v současnosti převládá způsob produkující energosádrovec (Gerbec a kol. 1995).

Chemické procesy lze popsat následovně:

Vznik neutralizačního činidla z vápenné suspenze:

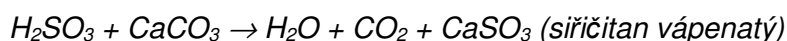


Absorpce SO₂:



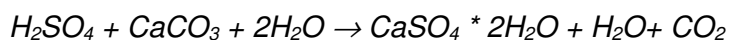
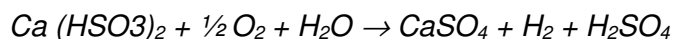
Kyselina siřičitá je neutralizována reakcí s vápencovou suspenzí pro zajištění neustálého absorbování SO₂.

Neutralizace:



Hydrogensiřičitan vápenatý Ca (HSO₃)₂ je dobře rozpustná sůl, kterou můžeme snadno oxidovat již v odsiřovacím reaktoru a tak získat dihydrát síranu vápenatého, energosádrovec. Pro vznik sádrovce je potřeba způsobit nucenou oxidaci vhněním přídavného vzduchu do oxidační zóny.

Oxidace:

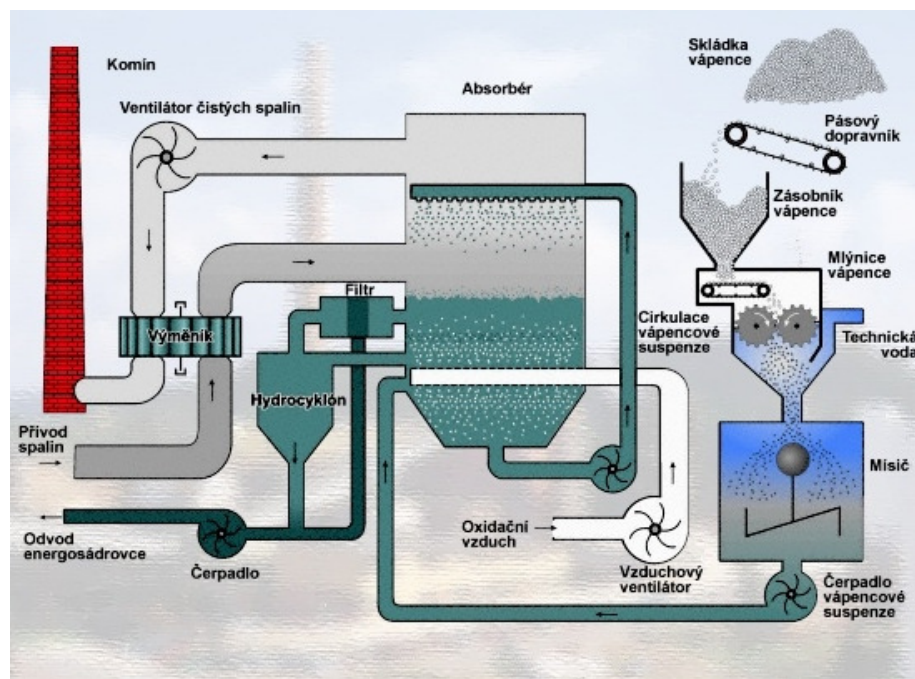


Krystalizací se získává čistý sádrovec vhodný pro průmyslové využití.

Krystalizace:



Produktem odsíření je hydrát síranu vápenatého (CaSO₄ · 2H₂O), tzv. energosádrovec. Účinnost zachycení SO₂ je vysoká, dosahuje až 96 % při současně vysokém využití reakčního činidla vápence. Produkt odsíření, energosádrovec, je velmi dobře využitelný zejména ve stavební výrobě, kde plně nahradí používaný přírodní sádrovec. Energosádrovec je využívám jako přísada při výrobě cementu a sádry (Polák 2011).

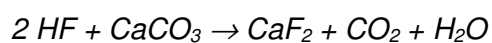
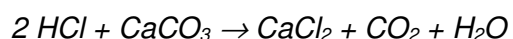


Obrázek č. 9: Schéma odsíření mokrou vápencovou cestou (Skupina ČEZ 2011).

Jako sorbent se v naprosté většině případů používá vápenec nebo vápenec s hořečnatou příměsí, který musí být dostatečně jemně namletý pro dosažení dobré účinnosti procesu. Kompromisem z finančního hlediska je taková zrnitost, že 90 % částic vápence je < 90 μm. Vápenec se dodává již namletý nebo je většinou u velkých zdrojů připravován ze šterku v drtičích a mlýnech (Hemerka a Vybíral 2010).

Pro omezení tvorby usazenin, zvětšení účinnosti odsířování zvýšením koncentrace vápenatých iontů ve vypírací suspenzi i zlepšení kvality energosádrovce se k suspenzi vápence přidávají anorganická (hořečnaté a sodné sole) a organická aditiva (organické kyseliny). Přebytek aditiva bývá jen o málo vyšší, než odpovídá stechiometrii, $a = \text{CaCO}_3 : \text{SO}_2 = 1,02 \div 1,07$ a dosahovaná účinnost odsířování je 95 % a více (Meij 1989).

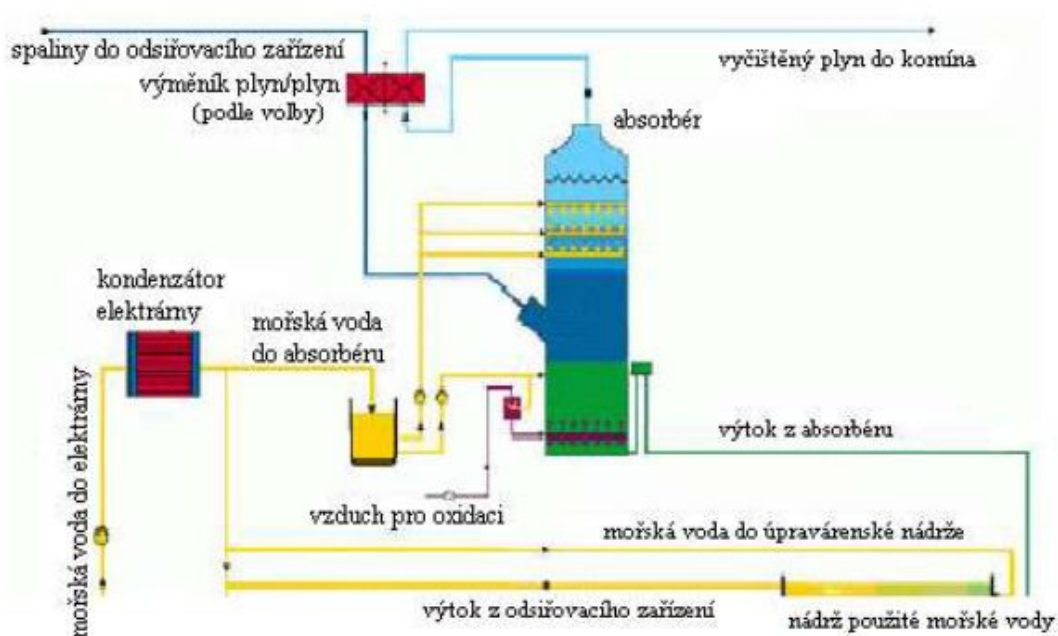
Podobně jako u polosuché vápenné metody jsou účinně zachytávány i jiné kyselé složky spalin, jako např. chlorovodík, resp. fluorovodík s účinnostmi nad 90 %.



Vznikající chlorid vápenatý CaCl_2 je dobře rozpustný ve vodě a odchází s odpadní vodou, fluorid vápenatý CaF_2 je nerozpustný a odstraňuje se s energosádrovcem (Hemerka a Vybíral 2010).

3.12.2 Metoda vypírání mořskou vodou

Vypírání mořskou vodou využívá vlastností mořské vody absorbovat a neutralizovat oxid siřičitý obsažený ve spalinách. Pokud je v blízkosti elektrárny k dispozici velké množství mořské vody, je nejpravděpodobnější, že se použije jako chladicí prostředek v kondenzátorech. Následné zařazení kondenzátorů s mořskou vodou se může použít také pro účely odsiřování spalin.



Obrázek č. 10: Schéma vypírání mořskou vodou (IPPC 2010).

Základní postup tohoto procesu lze vidět na obrázku č. 10. Spaliny z elektrárny opouštějí odlučovač prachu, běžně tkaninový filtr nebo elektrostatický odlučovač. Potom spaliny vstupují do absorberu SO_2 , kde přicházejí do kontaktu s regulovaným podílem mořské vody odebraným z výtoku chladící vody kondenzátoru parní turbíny. Oxid siřičitý ze spalin se absorbuje v důsledku přítomnosti kyselých i normálních uhličitánů v mořské vodě (Chen a kol. 1994).

Některé lokality jsou velmi citlivé na tmavost kouře. To je nevýhoda mokrého praní, protože to tmavost kouře zvyšuje a také zvyšuje vlhkost spalin. Když je

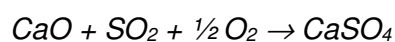
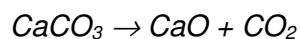
teplota vzduchu nižší a vlhkost vyšší, je větší riziko kondenzace oblak páry a tím se zvyšuje tmavost kouře. Tím, že se sníží obsah vlhkosti ve spalínách, se sníží i tmavost kouře. Toho lze dosáhnout použitím kondenzačních praček plynu pro odstranění vody ze spalín anebo výběrem alternativního způsobu čištění spalín (např. vyloučením mokrých metod) (IPPC 2010).

3.12.3 Suché odsiřování spalín

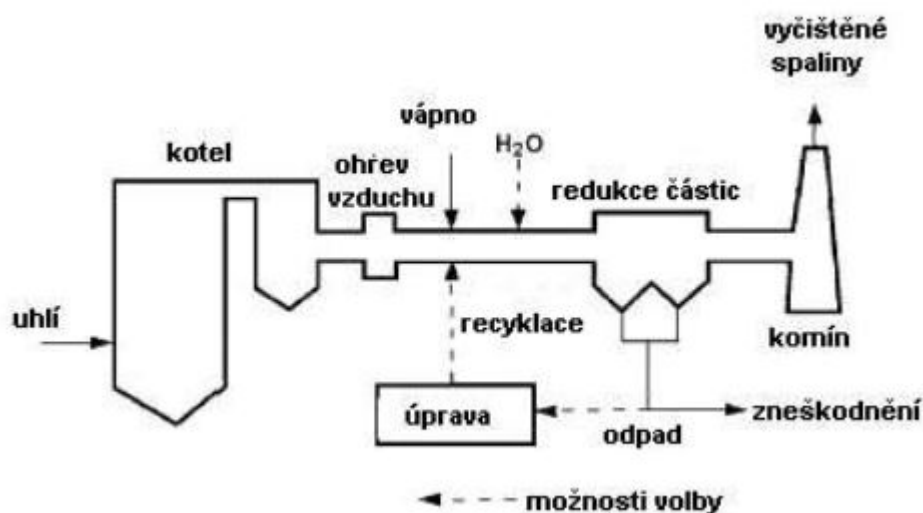
K nejjednodušším metodám odsíření spalín patří suchá aditivní vápencová metoda. Konstruktivní řešení je jednoduché a sestává se v podstatě ze zásobníku mletého vápence a z dávkovacího zařízení. Dávkovací zařízení přidává mletý vápenec buď přímo do uhlénohřevného proudu, nebo se vápenný prach pneumaticky rozprašuje do vybrané části kotelního prostoru (Neathery 1996).

Jako aditivum se používá jemně mletý vápenec (CaCO_3), případně dolomitický vápenec (CaO). Vzhledem k ceně je nejčastější použití vápence (Kaminski 2003).

Do spalovacího prostoru kotle se společně dávkuje pevné palivo (práškové uhlí) a mletý vápenec. Při teplotách 600 až 1 000 °C dochází nejprve k rozkladu vápence a potom k následné reakci s oxidem siřičitým:



Vznikající síran vápenatý (částečně i siřičitan vápenatý) se oddělí z kouřových plynů současně s popílkem v elektrostatických odlučovačích a ukládají se na skládku (Hovorka 2005).



Obrázek č. 11: Schéma suché odsiřovací metody (TENZA 2006).

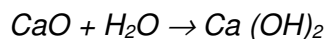
Účinnost metody je závislá na dodržení vhodné teploty, dostatečné době setrvání, dobrém promísení vápence se spalinami, dostatečně jemném mletí vápence (hrubé mletí snižuje měrný povrch zrn, příliš jemné mletí způsobuje vyšší únik zrn a nižší dobu setrvání) a přebytku aditiva, tj. podíl skutečné hmotnosti aditiva přivedeného do procesu a teoretického minimálního množství aditiva dle stechiometrie. Při pneumatickém dávkování jemně mletého vápence ve stechiometrickém poměru Ca:S = 1,2 až 2,4 jsou dosahovány stupně odsíření 33 až 60 %. Další zvyšování spotřeby vápence je neefektivní. Velký přebytek vápence a CaO zhoršuje funkční vlastnosti a odlučivost prachu v elektrofiltrech. Je možné používat také hydrát vápenatý k odsířování za poměrně nižších teplot. Při stechiometrickém poměru Ca:S = 2 bývá dosažitelný stupeň odsíření spalin až okolo 90 %.

V současnosti se tato metoda dále nevyvíjí a uplatňuje se pouze pro menší zdroje nebo jako první stupeň odsíření spalin v kombinaci s mokrou vápencovou vypírkou (Svoboda a Kepák 1998).

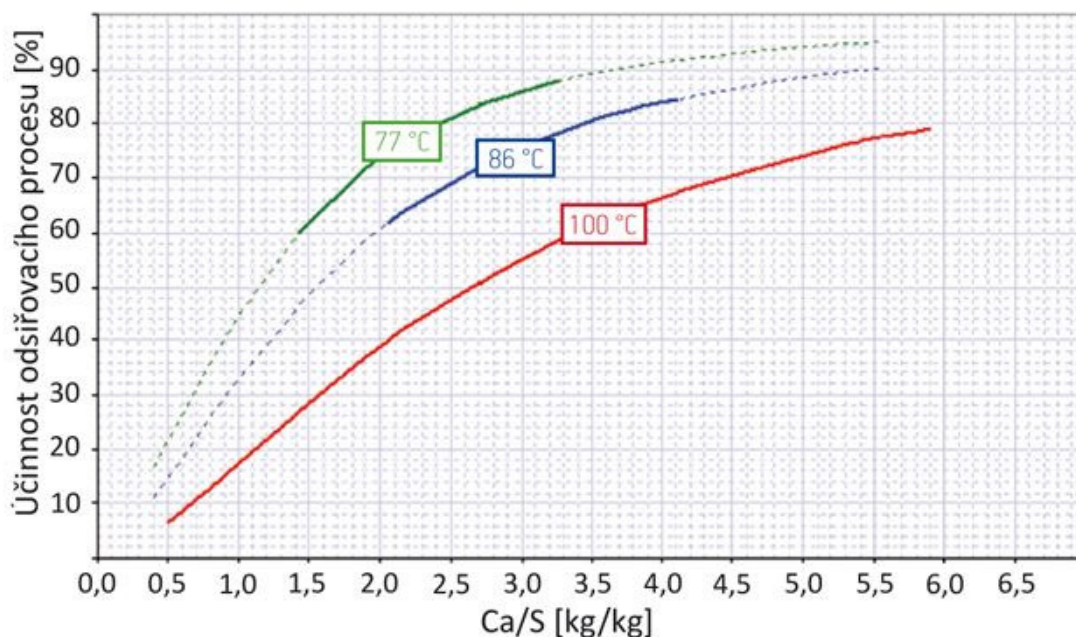
3.12.3.1 Intenzifikace suché aditivní metody

Jednou z nevýhod suché aditivní metody je, že proces opouští velké množství nevyužitelného nezreagovaného oxidu vápenatého CaO. Při intenzifikaci se vychází ze schopnosti hydratovaného CaO, tj. hydroxidu vápenatého (vápenného mléka) Ca(OH)₂, vázat oxid siřičitý při nízkých teplotách (Hemerka a Vybíral 2010).

Praktická realizace spočívá v rozprašování vody v odsířovací komoře umístěné za kotlem jako druhý stupeň odsíření spalin. Zde probíhá hydratace nezreagovaného CaO, který spolu se siřičitanem vápenatým a popílkem uniká z kotle.



Vzniklý Ca(OH)₂ pak reaguje s oxidy síry a současně dochází k odpařování vody. Výsledné produkty jsou suché a jsou pak spolu s nezreagovaným oxidem vápenatým a popílkem zachycovány v elektroodlučovači (Hemerka a Vybíral 2010).



Obrázek č. 12: Výsledky testu intenzifikace suchého odsiřování (TENZA 2006).

V rámečcích uvedená teplota představuje výstupní teplotu spalin ze zádržného objemu spalin, do něhož proudí spaliny s rozprašeným suchým sorbentem a v němž je rozprašována voda. Tímto ochlazením a zvlhčením spalin lze dosáhnout zvýšení účinnosti.

3.12.4 Polosuchý způsob odsiřování

Oproti suché metodě odsíření, dosahuje polosuchý způsob odsíření vyšší účinnosti. Je to dáno tím, že vlhká částice aditiva intenzivněji absorbuje oxid siřičitý.

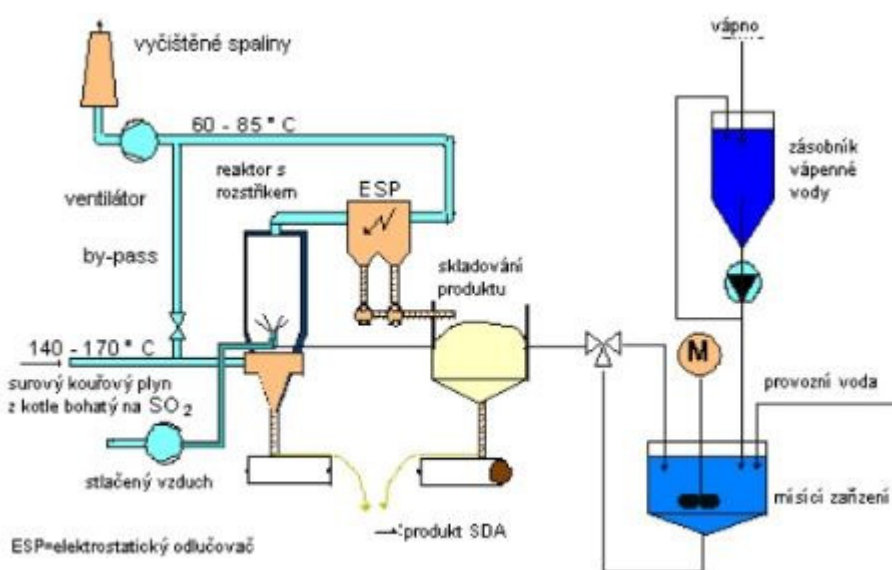
Suchá rozprašovací metoda je druhá nejvyžívanější metoda odsiřování spalin. Při této metodě odsiřování se k odstraňování SO_2 ze spalin obvykle používá vápenná kaše. Pomocí této technologie se vylepšila účinnost odstraňování SO_2 a spolehlivost provozu. Pro polosuchý způsob odsiřování jsou charakteristické nižší investiční náklady, ale vyšší provozní náklady, než má mokřý způsob odsiřování. To je způsobeno tím, že se používá dražšího sorbentu, tj. vápna (IPPC 2010).

Princip této metody spočívá v tom, že horké spaliny jsou přivedeny do rozprašovací komory, v níž je rozstříkována suspenze vápenného mléka shora do prostoru do proudu horkých odsiřovaných spalin. Z kapek suspenze je během jejich pádu odpařena voda, takže se vytvoří suchý sypký produkt. Ten je unášen

spalinami nejčastěji do látkových filtrů, kde se pevné částice zachytí a oddělí se od spalin. V absorpci je nutné zajistit přebytek kyslíku, aby proběhla reakce vedoucí k energosádře, která je nerozpustná ve vodě. Na výstupu z absorpce je dosažitelná koncentrace SO_2 pod 400 mg/m^3 i když vstupní koncentrace přesahuje 4000 mg/m^3 . S vápenným mlékem zároveň reaguje přítomný CO_2 a páry HCl i HF , což jeho spotřebu zvyšuje (Peterson 1975).

Produktem této metody je obvykle směs síranu a siřičitanu vápenatého a popílku. Využitelnost produktu je dost omezená, určité využití je při výrobě cementu, je-li před rozprašovací sušárnou zařízení pro odlučování popílku, a při stavbě stěn skládek odpadů, ale většinou se ukládá na skládky (Svoboda a Kepák 1998).

Metoda klade značné nároky na provoz textilních filtrů, ve kterých jsou produkty reakce zachycovány. Dosahovaná účinnost je při přebytku aditiva $\text{Ca:S} \approx 1,5$ okolo 75 %, při $\text{Ca:S} \approx 1,7$ dosahuje až 80 % (Xu a kol. 2000).

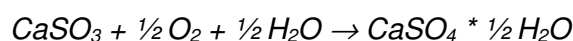
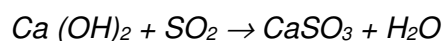


Obrázek č. 13: Technologické schéma rozprašovací sušárny (IPPC 2010).

Vápno se smísí s přebytkem vody, nebo se vyhasí, aby se získala vápenná suspenze, která se také nazývá vápenné mléko. Vápenná kaše se rozprašuje do mraku jemných kapek v absorberu k suchému rozprašování, kde se také odstraňuje SO_2 ze spalin. Voda se teplem spalin odpaří obvykle při dostatečné časové prodlevě (asi 10 vteřin), aby mohl SO_2 a ostatní kyselé plyny jako je SO_3 a HCl zareagovat současně s hydrátem vápenatým na siřičitan a síran vápenatý a chlorid vápenatý.

U tohoto pochodu není nutné upravovat odpadní vody, protože voda se v absorberu se suchým rozprašováním zcela odpaří (IPPC 2010).

Chemický proces spojený s odstraňováním SO₂ ze spalin je jednoduchou reakcí mezi SO₂ a hydroxidem vápenatým:



(Svoboda a Kepák 1998).

4. Metodika

4.1 Dopady SO₂ na životní prostředí

Úvodní část práce je zpracována jako rešerše formou deskripce k problematice dopadů SO₂ na životní prostředí. Emise SO₂ neustále klesají, zejména v důsledku odsíření uhelných elektráren v 90. letech 20. století. Začaly se používat paliva s nižším obsahem síry a snižuje se energetická náročnost hospodářství. Množství produkovaných emisí v sektoru vytápění domácností výrazně závisí na teplotních podmínkách topného období v jednotlivých letech. Emise okyselujících látek SO₂ a NO_x rovněž mírně klesají z důvodu snižování spotřeby pevných paliv ve veřejné energetice a při výrobě tepla a také z důvodu legislativní povinnosti plnit emisní stropy. Pro výpočet indikátoru podle CENIE jsem použila hodnotu agregované emise SO₂ pro rok 2014, kterou jsem získala na základě dat získaných z ČHMÚ a vynásobila jsem ji faktorem potenciálu acidifikace. Pro SO₂ se jedná o hodnotu 0,03125. Dále jsem použila data získaná se Zprávy o životním prostředí České republiky 2014.

4.2 Metody odsíření spalin

Druhá část se zabývá popisem jednotlivých metod odsíření. Metody byly rozděleny podle toho, zda se absorpční činidlo znovu zužitkovává, nebo ne, na regenerativní a neregenerativní. Mezi regenerativní patří proces Wellmann-Lord, magnezitový proces, metoda Walther a proces Double Alkali. Mezi neregenerativní metody odsíření patří mokrá vápencová vypírka, metoda vypírání mořskou vodou, suché odsíření a polosuché odsíření. Na základě rešerše z tuzemské i zahraniční citované literatury byly popsány procesy odehrávající se v jednotlivých metodách odsíření a jejich chemické reakce.

4.3 Porovnání jednotlivých metod odsíření

Na základě dostupných dat jsem vytvořila tabulku s přehledem všech popisovaných metod. Metody jsou porovnány z hlediska účinnosti, materiálové náročnosti a je uvedeno, zda se konkrétní metoda využívá v ČR. Dále jsem vytvořila tabulku, kde uvádím metody odsíření používaných na elektrárnách v ČR. Data byla získána z portálu ČEZ, a.s. Informace o metodách používaných na českých teplárnách jsem dále zjišťovala z portálů jednotlivých tepláren a to: Teplárna Strakonice a.s., Teplárna Planá, Teplárna Kyjov a.s., Klatovská teplárna a.s., Teplárna Písek a.s. a z publikace Valašský chemik. Dále jsou zpracovány výhody a nevýhody metod odsíření. Data byla získána z informačního portálu IPPC (Integrovaná prevence a omezování znečištění) a z citované odborné literatury. Na základě informací získaných z ČEZ Energetické produkty, s.r.o. a z portálu ECOBA jsem vytvořila tabulku vedlejších produktů jednotlivých metod odsíření a jejich využití. Porovnála jsem metody odsíření dle nákladů. Data byla získána z časopisu All for Power.

5. Výsledky

5.1 Dopady SO₂ na životní prostředí

Na celkovém úhrnu emisí okyselujících látek se v roce 2014 podílely emise SO₂ z 33,4 %.

Nejvýznamnějšími zdroji SO₂ pro rok 2014 byly sektory, které lze vidět v tabulce č. 4.

	Veřejná energetika a výroba tepla (%)	Průmyslová energetika (%)	Vytápění domácností (%)
Emise SO₂	65,1	14	13,6

Tabulka č. 4: Nejvýznamnější zdroje SO₂ pro rok 2014

Pro rok 2014 byly celkové národní emise SO₂ v ČR 138,5 kt/rok. Pro výpočet indikátoru se použije faktor potenciálu acidifikace pro SO₂.

$$138,5 * 0,03125 = 4,32 \text{ kt/rok v ekvivalentu okyselení}$$

Emisní strop pro SO₂ je 265 kt/rok, tj. 8,28 kt/rok v ekvivalentu okyselení. Z výsledku vyplývá, že nedošlo k překročení tohoto emisního stropu.

Podle státní politiky životního prostředí 2012 – 2020 by se do roku 2020 mělo dojít ke snížení emisí TZL, SO₂, NO_x a NH₃. V případě SO₂ se k roku 2020 předpokládá snížení emisí o více než 40 % v porovnání s rokem 2009.

5.2 Metody odsíření spalin

Na základě rešerše byly popsány jednotlivé metody odsíření, jejich účinnost, využití v České republice a jejich výhody a nevýhody. V tabulce č. 5 lze vidět souhrnný přehled všech popisovaných metod.

	Účinnost (%)	Materiálová náročnost (Ca:S)	Využití v ČR	Regenerativní/neregenerativní
Mokrý vápencová vypírka	95	1,2	ano	neregenerativní
Proces Wellmann-Lord	90		ne	regenerativní
Magnezitový proces	> 90		ne	regenerativní
Metoda Walther	90		ne	regenerativní
Proces Double Alkali	95		ne	regenerativní
Vypírání mořskou vodou	95		ne	neregenerativní
Suché aditivní vápencová metoda	30	1,2	ano	neregenerativní
	90	2		
Polosuché odsiřování	75	1,5	ano	neregenerativní
	80	1,7		

Tabulka č. 5: Přehled popsanych metod odsiřování

Z tabulky vyplývá, že nejvíce účinná metoda je mokrá vápencová vypírka. Tato metoda patří mezi neregenerativní metody odsiřování. V současné době představuje mokrá vápencová vypírka nejužívanější metodu při odsiřování spalin z velkých zdrojů. V České republice se nejvíce využívá polosuché odsiřování, suché odsiřování a mokrá vápencová vypírka. V současné době některé teplárny v ČR modernizují svá odsiření. Jako například Plzeňská energetika a.s., kde se v roce 2008 začalo s výstavbou nového mokrého odsiření. V roce 2015 proběhlo uvedení do provozu nových odsiřovacích linek na třech kotlích Teplárny Karviná. V rámci

projektu byla za stávajícími tkaninovými filtry instalována nová polosuchá vápenná odsiřovací technologie. Odsiřovací jednotka je projektována na vstupní koncentraci emisí SO₂ až 3000 mg/Rm³. Maximální výstupní koncentrace SO₂ činí 190 mg/Rm³.

V tabulce č. 6 můžeme vidět přehled metod odsíření používaných v ČR na elektrárnách.

Elektrárna	Bloky	Metoda
Dětmarovice	4 x 200 MW	Mokrá vápencová
Hodonín	50 MW, 55 MW	Fluidní spalování
Chvaletice	4 x 200 MW	Mokrá vápencová
Ledvice	3 x 110 MW	2 x polosuchá metoda 1 x fluidní kotel
Mělník II	2 x 110 MW	Mokrá vápencová
Mělník III	500 MW	Mokrá vápencová
Počerady	5 x 200 MW	Mokrá vápencová
Poříčí II	3 x 55 MW	Fluidní spalování
Prunéřov I	4 x 110 MW	Mokrá vápencová
Prunéřov II	5 x 210 MW	Mokrá vápencová
Tisová I	2 kotle pro 3 x 57 MW + 1 x 12,8 MW	Fluidní spalování
Tisová II	112 MW	Mokrá vápencová
Tušimice II	4 x 200 MW	Mokrá vápencová

Tabulka č. 6: Instalovaná odsíření na elektrárnách v ČR

Z tabulky vyplývá, že nejvíce využívanou metodou odsíření na elektrárnách v ČR je mokrá vápencová vypírka. Je to způsobeno tím, že tato metoda dosahuje nejvyšší účinnosti. Investiční náklady jsou oproti ostatním metodám vyšší, za to provozní náklady jsou naopak nižší. Výsledným produktem této metody je tzv. energosádrovec, který má široké využití např. ve stavebnictví. To je další důvod, proč je tato metoda nejvíce používaná.

Teplárna	Metoda
Písek	Suché odsíření
C-Energy Bohemia	Mokrá vápencová vypírka
Valašské Meziříčí	Polosuchá vápenná metoda
České Budějovice	Mokrá vápencová vypírka (ve výstavbě)
Strakonice	Polosuchá vápenná metoda
Kyjov	Bez odsíření
Klatovy	Bez odsíření

Tabulka č. 7: Odsíření na některých teplárnách v ČR

Z tabulky č. 7 vyplývá, že nejvíce používané metody odsíření na českých teplárnách jsou mokrá vápencová vypírka a polosuchá vápenná metoda. Stále se ale vyskytují i teplárny, které odsíření nemají. Patří mezi ně i zmíněné teplárny, Klatovská teplárna a.s. a Teplárna Kyjov a.s. Pro snižování emisí používají např. tkaninové filtry.

5.3 Porovnání jednotlivých metod odsíření

5.3.1 Výhody a nevýhody popisovaných metod

	VÝHODY	NEVÝHODY
Proces Wellman-Lord	Vysoká účinnost, spolehlivost	Energeticky náročný, silně korozivní účinky roztoků, vedlejší produkt obtížně využitelný
Magnezitový proces	Vysoká účinnost, bezodpadový provoz	Energeticky náročný, potřeba kvalitního magnezitu, eroze a koroze materiálů
Metoda Walther	Vedlejší produkt lze využít jako hnojivo	Nutnost velkého ochlazení spalin
Proces Double Alkali	Vedlejší produkt je sádra	Nutnost odprášení spalin, obtížná regenerace sodného roztoku
Mokrý vápencová vypírka	Vysoká účinnost odsíření, současně se odstraňují další škodliviny (HF, HCl, NOx), adsorbent je vápenec (levný, snadno dostupný), odpadním produktem je energosádrovec (využití ve stavebnictví), vysoká provozní spolehlivost	Odpadní voda obsahuje chloridové a síranové ionty (nutno vyčistit před vypuštěním), tvorba usazenin a nánosů v absorberu, vyšší investiční náklady
Proces vypírání mořskou vodou	Vysoká účinnost, žádné dodávání reakčních činidel, žádný pevný vedlejší produkt	Nutnost mořské vody (nelze využít v ČR)
Suché odsířování	Jednoduché zařízení, malé investiční náklady, snadná instalace, není nutné chlazení spalin, není problém s odpadními vodami	Nízká účinnost, velké množství přídavného aditiva a jeho malé využití, zatěžování kotle a odlučovače, množství nevyužitelného produktu
Polosuchý způsob odsířování	Jednoduchá technologie, spolehlivý provoz, nevznikají odpadní vody, nenáročná údržba, neobsahuje chlazení a ohřev spalin, současně se zachycuje chlor, fluor a rtuť	Velké spotřeba aditiva, vyšší provozní náklady (vápno je dražší než vápenec), málo využitelný odpadní produkt

Tabulka č. 8: Výhody a nevýhody popisovaných metod

5.3.2 Vedlejší energetické produkty (VEP)

Vyrobená elektřina a teplo jsou hlavními energetickými produkty. Tuhé zbytky po spalování uhlí (struska a popílek) a z čištění spalin (energosádrovec) jsou tzv. vedlejší energetické produkty (VEP). Využití vyprodukovaných VEP má podle platného zákona o odpadech přednost před jejich odstraněním jako odpadů. Využití VEP při rekultivaci nebo ve stavebnictví nahrazuje přírodní neobnovitelné zdroje. Za odpady se pak považují jen nevyužitá VEP, které se musí v souladu se zákonem odstranit uložením na skládky.

Z tabulky č. 9 vyplývá, že nejvýznamnějším VEP je energosádrovec, který je produktem odsíření kouřových spalin. Vyskytuje se ve formě jemnozrnného prášku, na rozdíl od přírodního sádrovce. Nejvíce se užívá ve stavebním průmyslu, kde zcela nahrazuje těžžený přírodní sádrovec. Dále se používá jako přísada při produkci sádry a cementu.

	VEP	Využití
Proces Wellmann-Lord	Síran sodný	Obtížně využitelný
Magnezitový proces	Téměř bezodpadový provoz	
Metoda Walther	Síran amonný	Umělé hnojivo
Proces Double Alkali	sádra	Stavební výroba, výroba cementu
Mokrý vápencová vypírka	energosađrovec	Stavební výroba, výroba cementu
Proces vypírání mořskou vodou	Bezodpadový provoz	
Suché odsířování	energosađrovec	Stavební výroba, výroba cementu
Polosuchý způsob odsířování	REA produkt (směs síranu a siřičitanu vápenatého, popílků a nezreagovaného vápna)	Silniční stavitelství

Tabulka č. 9: Vedlejší energetické produkty a jejich využití

Produkce VEP v ČR lze odhadnout na přibližně 13,7 miliónů tun za rok 2014. Největší část produkce tvoří popílek a to více jak 50 %. Druhé místo zaujímá již zmiňovaný energosádrovec, téměř 20 % z celkové produkce VEP.

Produkt	t	%
Popílek ze spalování uhlí	7 884 527	57,5
Struska	1 690 319	12,3
Popílek z fluidního spalování	1 407 713	10,3
Popílek ze spalování biomasy	12 942	0,0
REA produkt	202 965	1,5
Energosádrovec	2 524 335	18,4

Tabulka č. 10: Produkce VEP v ČR v roce 2014

Na obrázku č. 14 lze vidět, v jakých oblastech se VEP nejčastěji využívají. Největší procento VEP se používá na vyplňování prázdných prostor ve vytěžených dolech, pro sanaci důlních výsypek a k revitalizaci krajiny



Obrázek č. 14: Oblasti využití energetických produktů v ČR (2014)

5.3.3 Nákladové srovnání odsiřovacích metod rozdělených podle fázového hlediska

Metoda	Účinnost (%)	Investiční náklady
Mokrá metoda odsíření	90 - 99	vysoké
Polosuchá metoda odsíření	90 - 97	středně vysoké
Suchá metoda odsíření	70 - 95	nízké

Tabulka č. 11: Nákladové srovnání odsiřovacích metod

Z tabulky č. 11 vyplývá, že nejvyšší investiční náklady připadají na mokrou metodu odsíření. Tato metoda je však nejvíce účinná, jak bylo zmiňováno výše. Investiční náklady na mokrou vápencovou metodu jsou poměrně vysoké, ale na druhou stranu nejsou velké provozní náklady a navíc, vedlejší produkty procesu jsou prodejné. Investiční náklady se mohou lišit. Jsou závislé na charakteristikách místa a technických i ekonomických podmínkách, jako je velikost zařízení, emisní limity pro SO₂, vstupní koncentrace SO₂, provozní hodiny za rok, hospodaření s odpady a se sádrovcem atd. Investiční náklady na proces mokré vápencové technologie se pohybují mezi 35 – 50 EUR/kW_{el.} a náklady na provoz a údržbu jsou mezi 0,2 – 0,3 EUR/kWh (spotřebovaná energie).

Investiční náklady na systém suchého rozprašování pro velké spalovací zařízení jsou asi o 30 – 50 % nižší než investiční náklady na mokré vápencový proces, ale provozní náklady jsou vyšší a to proto, že jsou vyšší náklady na sorpční činidlo. Systémy suchého rozprašování jsou levnější pouze u jednotek menší velikosti a malých provozů. Investiční náklady na rozprašovací sušárnu se odhaduje na 18 – 25 EUR/MW_{el.} a na provoz a údržbu 0,5 až 0,7 EUR/MWh (tepelného příkonu).

Metody suchého odsíření jsou ekonomicky konkurenceschopné u malých energetických zařízení. Investiční náklady jsou nízké a toto opatření je snadné postavit u stávajícího energetického závodu.

6. Diskuze

Ve většině případů spalování fosilních paliv jsou emitovány oxidy síry vlivem oxidace síry obsažené v palivu. Od počátku 70. let se používala opatření k odstraňování oxidů síry, hlavně SO₂ z kouřových plynů během nebo po spálení nejdříve v USA a Japonsku, potom počátkem 80. let v Evropě.

V bakalářské práci popisují metody odsiřování spalin, to je tzv. sekundární opatření ke snížení emisí oxidu siřičitého. Existuje však i primární opatření ke snižování emisí SO₂, jak uvádí Vejvoda a kol. (2003). Jedná se především o využití nízkosírného paliva nebo paliva se zásaditými sloučeninami v popelu s odsiřením uvnitř kotle. Je to opatření, které může značně omezit emise SO₂. V případech, kde je k dispozici možnost dodávek, může být realizovatelnou volbou záměna paliva, což může znamenat paliva s vysokým potenciálem odsiření uvnitř kotle v důsledku obsahu vápence (nebo jiných aktivních sloučenin) v popílku. U černého uhlí je běžný obsah 5 % vápence. U hnědého uhlí a rašeliny může být vyšší, s účinkem snížení až 80 % síry v závislosti na palivu a systému spalování. Také biomasa může při spalování přispět. Příměs biomasy do uhlí se dá posuzovat z různých hledisek. Například vápník a hlavně draslík z biomasy má příznivý vliv na celkové emise síry, takže příměs biomasy do uhlí tak šetří další neobnovitelnou surovinu – vápenec na odsiřování. Na druhé straně jsou tyto a jiné biogenní prvky z biomasy nenávratně ztraceny, protože se uloží v popelu z této uhelné směsi na skládku. Případně draslík a další rozpouštějící prvky zvyšují vyluhovatelnost těchto skládkovaných popelů a tím znečištění odpadních vod produkovaných skládkou, které je třeba likvidovat. Otázkou také je, jak příměs biomasy ovlivní spalovací proces například z hlediska odstraňování popela ze zařízení. Obecně draslík snižuje tavitelnost popela. Pokud se tedy v zařízení popel z paliva odstraňuje ve formě pevné látky, může se stát, že příměs biomasy zvýší tavitelnost popela a následně napékání popela na rošty a na další zařízení, což minimálně zvýší frekvenci technologických odstávek, nebo dokonce způsobí nemožnost použít v konkrétním spalovacím zařízení přídavek biomasy, dokud nebude tavitelnost popela korigována přídavkem jiného druhu uhlí s vyšší tavitelností popela. To ale zase může být s velmi malou výhřevností, tudíž z technických, ekologických nebo ekonomických důvodů by bylo toto uhlí ke spalování prakticky nepoužitelné. Toto opatření však značně závisí na typu paliva a použitého zařízení. Problémem jsou různé formy síry, které se různě vyskytují v uhlí. Především jde o finančně náročnou činnost a užívání této metody je v současné době nepravděpodobné.

Dalším způsobem je použití fluidního kotle, který nepotřebuje odsiřovací jednotku při aplikaci vápence přímo do ohniště.

Co se týká emisních limitů, dle vlastního názoru, při zvýšení emisí nedojde ke snížení výkonu, ale k zaplacení určité pokuty a proces pokračuje dál. Žádné tepelné zařízení nemá emise jako vstupní signál do regulačního procesu.

Požadavky k využití VEP jsou v české legislativě vloženy v Zákoně o odpadech č. 185/2001 Sb., v platném znění (dále jen: Zákon o odpadech), kde se uvádí povinnost producentů využívat tyto látky před jejich odstraněním jako odpady. Dle Zákona o odpadech má VEP přednostní využití jako materiálu před jakýmkoliv jiným využitím. Ekologické požadavky na VEP jsou ale velmi přísné, proto se musí postupovat podle platných právních předpisů z oblasti životního prostředí.

Odsiřováním spalin, jako jednou z metod snižování emisí SO_2 , lze snížit emise až o 95 %. Nevýhodou odsiřovacích linek je, jak popisuje Svoboda a Kepák (1998), že jde o finančně náročnou investici. Pro provozovatele jsou pak tyto částky nevratné. Na druhou stranu se podařilo díky těmto technologiím snížit emise SO_2 až o 90 % v nejpostiženějších krajích.

O některých metodách odsíření se zmiňují méně než o ostatních. Je to dáno tím, že metody jsou méně využívané a v České republice spíše neznámé. Například metoda vypírání mořskou vodou, kterou bych zvolila, kdybych navrhovala odsiřovací linku. Metoda má bezodpadový provoz a účinnost až 95 %. Postup s mořskou vodou nezahrnuje žádné dodávání reakčních činidel. Využívá pouze mořskou vodu, která se již použila v procesu výroby elektřiny jako voda chladící u kondenzátoru parní turbíny. V ČR bohužel tuto metodu nelze využít, protože je k ní zapotřebí mořské vody.

7. Závěr

Exhalace SO₂ patří mezi nejdůležitější ukazatele degradace životního prostředí průmyslové společnosti. Zatímco dříve převážná většina SO₂ pocházela z přírodních zdrojů, růst průmyslové produkce a zvláště spotřeby energie učinil hlavním zdrojem těchto exhalací lidskou výrobní činnost. Bilance škod v oblasti degradace technických materiálů v rostlinné a živočišné říši i na zdraví obyvatelstva vedla k uzákonění limitních koncentrací SO₂ ve spalínách. Tento nátlak na výrobce měl za následek značnou výzkumnou aktivitu zaměřenou na techniku a technologii preventivních opatření. Jejich nákladnost je hlavní překážkou. Přesto se postupně stalo odsiřování běžnou technologií.

Úkol, zastavit růst emise SO₂ do ovzduší, se stal celoplošným problémem prosazovaným proti ekonomickým zájmům výrobců, pro které jsou metody nákladné a složité. Faktory, které hrají roli při rozhodování, kterou z metod odsiřování použít, jsou např. cílový obsah síry ve spalínách, volný prostor, který je pro odsiřovací zařízení k dispozici, výrobní a investiční náklady, skutečnost, zda je podnik v provozu nebo teprve projektovaný, dosažitelnost materiálů, chemikálií apod. Různých způsobů odstraňování nebezpečných oxidů síry ze spalin byla ve světě navržena celá řada (více jak 100 metod). Pouze některé z nich však byly realizované v průmyslovém měřítku a našly uplatnění v energetice.

Znamé metody odsíření spalin jsou založeny na principu dodání vhodných přísad, které s oxidem siřičitým reagují a takto vzniklé sloučeniny jsou zachycovány. Přísadami mohou být: vápenec, dolomit, hořčík, čpavek atd. V dosud instalovaných odsiřovacích zařízeních převládají procesy používající jako přísadu vápenec nebo vápno. Mokrý vápencová vypírka je nejvíce používanou odsiřovací metodou, hlavně pro svou účinnost a také možnost prodeje vedlejšího produktu odsíření – energosádrovce.

Ačkoliv by se mohlo zdát, že problémy s oxidem siřičitým jsou již vyřešeny, je nutné se nadále tomuto tématu věnovat. Především dopady na lidské zdraví v nejohroženějších částech republiky, jako jsou Mostecko nebo Ostravsko, nemůžeme brát na lehkou váhu.

Nadále je nutné investovat do modernizace stávajících odsiřovacích zařízení a instalovat účinné odsiřovací jednotky na všechny zdroje znečištění.

8. Seznam použité literatury

Odborné publikace:

BROEKE W. F., KETTELARIJ A., LEFERS J. B., 1988: The double-alkali gypsum flue-gas desulphurisation process. N. V. Tot keuring van elektrotechnische Materialen, Arnhem.

CENIA, 2005: Příručka hodnocení životního prostředí, přístupy, prostředky a postupy, Praha.

CENIA, 2013: Zpráva o životním prostředí České republiky 2013, Praha.

CENIA, 2014: Zpráva o životním prostředí České republiky 2014, Praha.

ČESKÝ HYDOMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV, 2013: Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2012, Praha, 16 s.

HEINTZ A., REINHARDT G., 1991: Chemie und Umwelt, Braunschweig, 158 - 165.

HEMERKA J, VYBÍRAL P., 2010: Ochrana ovzduší. České vysoké učení technické v Praze, Praha, 88-98.

HOVORKA F., 2005: Technologie chemických látek. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 139-143.

JACOBSON M. Z., 2002: Atmospheric Pollution: history, science and regulation. Cambridge university press, Cambridge.

KAZMAROVÁ H., 2000: Vývoj znečištění ovzduší v ČR. Státní zdravotní ústav, Praha.

KŮSTKA M., PRÁŠEK K., 1987: Příprava odsiřování spalin mokkými absorpčními postupy. In: Kolektiv autorů (ed.): Odsiřování kouřových plynů se zaměřením na bezodpadovou technologii pro elektrárnu Počeradý. Dům techniky ČSVTS Ústí nad Labem, Ústí nad Labem: 54-64.

MATOUŠEK A., 2004: Ekologie v elektroenergetice. Vysoké učení technické v Brně, Brno.

MATTHEWS C., 1998: Case studies in engineering design. Great Britain, 223 s.

MEIJ R., 1989: Tracking trace elements at a coal-fired power plant equipped with a wet flue-gas desulphurisation facility. N. V. Kema, Arnhem.

- MÜLLER K. P., 1999:** Umweltschutz in der metallverarbeitenden Industrie. Wiesbaden, 33-56.
- PETERSON H. C., 1975:** The reclamation of sulfuric acid from waste streams. EPA, Cincinnati.
- POLÁK M., 2011:** Ve stínu komínů. Encyklopedie energetiky, Praha, 40 s.
- RICHTER M., 2004:** Technologie ochrany životního prostředí. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí na Labem, 85 s.
- ROZMAN J., SADOVSKÝ P., ČERMÁK D., 2000:** Diagnostika životního prostředí, Brno.
- SCHWELA D., 1996:** Exposure to environmental chemicals relevant for respiratory hypersensitivity: global aspects. Toxicology letters, 86.2: 131-142.
- SLACK A. V., 1975:** Sulfur dioxide removal from waste gases. Park Ridge.
- SVOBODA K., KEPÁK F., 1998:** Energetika a životní prostředí. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí nad Labem, 29 - 34.
- SYNÁČKOVÁ M., 2000:** Voda a ovzduší 40: Ochrana vody a ovzduší, Praha, 66 s.
- U. S. Environmental Protection Agency (EPA), 1973 RESEARCH TRIANGLE PARK, 1973:** Effects of sulfur oxides in the atmosphere on vegetation: revised chapter 5 for Air Quality Criteria for Sulfur Oxides. National Environmental Research Center, Research triangle park, North Carolina, 43 s.
- VALLERO D. A., 2014:** Fundamentals of air Pollution. Academic Press, Amsterdam.
- VEJVODA J., MACHAČ P., BURYAN P., 2003:** Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 53 - 54.
- VYSOUDIL M., 2002:** Ochrana ovzduší. Univerzita Palackého, Olomouc, 78 - 91.
- WARNATZ J., MAAS U., DIBBLE R. W., 1996:** Combustion: physical and chemical fundamentals, modelling and simulation, experiments, pollutant formation. Springer-Verlag, Berlin.
- WESLEY M. L., HICKS B. B., 1977:** Some Factors that Affect the Deposition Rates of Sulfur.

Články v odborných a vědeckých publikacích:

CHEN Q. Z., GU Y. Y., ZHANG D. N., 2001: Stack gas desulfurization by seawater in Shanghai. *Water, Air, and Soil Pollution* 130: 271-276.

GAVOR J., 2013: Jak přežít s limity. *PRO-ENERGY MAGAZÍN* 2010/3: 14-17.

GERBEC M., STERGARŠEK A., KOCJANČIČ R., 1995: Simulation model of wet flue gas desulphurization plant. *Computer and Chemical Engineering* 1995/19: 283-286.

GROUND T. U., RAMACHANDRAN V., KULKARNI S., 2015: Various methods to reduce SO₂ emission. *Interantional Journal of advanced Research foundation* 2015/2: 11-17.

HRUŠKA J., KOPÁČEK J., 2005: Kyselý déšť stále s námi – zdroje, mechanismy, účinky, minulost a budoucnost. *Planeta* 2005/5: 4-24.

HRUŠKA J., KOPÁČEK J., 2009: Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy, I. Emise a depozice okyselujících sloučenin. *Živa* 2009/2: 93-96.

HRUŠKA J., MAJER V., KRÁM P., OULEHLE F., KOPÁČEK J., VRBA J., FOTTOVÁ D., 2009: Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy III. Okyselení potoků a jezer. *Živa* 2009/4: 189-192.

JIRÍK F., 2011: Spalování pevných a plynných paliv. *Kominický Věstník* 2011/4.

KAMINSKI J., 2003: Technologies and costs of SO₂ emissions reduction for the energy sector. *Applied Energy* 2003/75: 165-172.

LEFOHN A. S., JONES C. K., 1986: The characterization of ozone and sulfur dioxide air quality data for assessing possible vegetation Effects. *Journal of the Air Pollution Control Association* 36: 1123-1129.

NEATHERY J. K., 1996: Model for flue-gas desulfurization in circulating dry scrubber. *AIChE Journal* 1996/42: 259-268.

SCHULTE W., 1991: Walther Process. *Eurocourses: Chemical and Environmental science* 1991/3: 167-181.

XU G., GOU Q., KANEKO T., KATO K., 2000: A new semi-dry desulfurization process using a powder-particle spouted bed. *Advances in Environmental Research* 2000/1: 9-18.

Platné právní předpisy:

Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., v platném znění.

Zákon o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, a o fluorovaných skleníkových plynech č. 73/2012 Sb., v platném znění.

Zákon o odpadech č. 185/2001 Sb., v platném znění.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích, v platném znění.

Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 1005/2009 o látkách, které poškozují ozonovou vrstvu, v platném znění.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/50ES o kvalitě vnějšího ovzduší a čistším ovzduší pro Evropu, v platném znění.

Internetové zdroje:

ALL FOR POWER, 2015: Odsíření teplárny Karviná sníží emise minimálně o 546 tun ročně. AF Power Agency, online: <http://www.allforpower.cz/clanek/odsireni-teplarny-karvina-snizi-emise-minimalne-o-546-tun-rocne/> ,cit. 27. 2. 2016.

CENIA, 2014: Metodika sestavování klíčových indikátorů životního prostředí pro oblast klimatu a ovzduší, online: http://www1.cenia.cz/www/sites/default/files/klima_ovzdusi.pdf , cit. 9. 3. 2016.

ECOBA, 2015: European coal combustion products Association, online: <http://www.ecoba.com/ecobaccpspec.html> , cit. 10. 3. 2016.

Integrovaná prevence a omezování znečištění, 2010: Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro velká spalovací zařízení. Informační portál Ministerstva průmyslu a obchodu, online: <http://www.ippc.cz/index.php?m=docs&a=getActiveFile&ffid=357> ,cit. 2. 1. 2015

SKUPINA ČEZ, 2011: Encyklopedie energetiky. ČEZ a.s., online: <http://www.kdejinde.cz/edee/content/file/pro-media-2014/05-kveten/encyklopedie-fosilni-paliva-e.pdf> ,cit. 2. 12. 2014.

TENZA, 2006: Suché metody odsiřování. TENZA a.s., online: <http://www.tenza.cz/cz/aktivity/energetika/technologie/zarizeni-pro-cistenispalin/suche-metody-odsirovani/> , cit. 2. 12. 2014.

9. Seznam obrázků a tabulek

Obrázek č. 1: Schéma modelu DPSIR pro emise okyselujících látek a jednotlivé indikátory

Obrázek č. 2: Vývoj emisí okyselujících látek v ČR

Obrázek č. 3: Zdroje emisí okyselujících látek v ČR, 2013

Obrázek č. 4: Schematické vyjádření rozdílu celkové depozice síry ve smrkovém a bukovém lese

Obrázek č. 5: pH povrchových vod v ČR

Obrázek č. 6: Průměrná koncentrace SO₂ v roce 1990

Obrázek č. 7: Schéma procesu Wellmann-Lord

Obrázek č. 8: Schéma metody Walther

Obrázek č. 9: Schéma odsíření mokrou vápencovou cestou

Obrázek č. 10: Schéma vypírání mořskou vodou

Obrázek č. 11: Schéma suché odsiřovací metody

Obrázek č. 12: Výsledky testu intenzifikace suchého odsiřování

Obrázek č. 13: Technologické schéma rozprašovací sušárny

Obrázek č. 14: Oblasti využití energetických produktů v ČR (2014)

Tabulka č. 1: Koncentrace oxidu siřičitého kritické pro vegetaci

Tabulka č. 2: Vývoj emisí ze spalovacích zařízení

Tabulka č. 3: Nové emisní limity dle návrhu EU o průmyslových emisích s platností od roku 2016

Tabulka č. 4: Nejvýznamnější zdroje SO₂ pro rok 2014

Tabulka č. 5: Přehled popsaných metod odsiřování

Tabulka č. 6: Instalovaná odsíření na elektrárnách v ČR

Tabulka č. 7: Odsíření na některých teplárnách v ČR

Tabulka č. 8: Výhody a nevýhody popisovaných metod

Tabulka č. 9: Vedlejší energetické produkty a jejich využití

Tabulka č. 10: Produkce VEP v ČR v roce 2014

Tabulka č. 11: Nákladové srovnání odsiřovacích metod