

# Československý program snižování emisí oxidu siřičitého

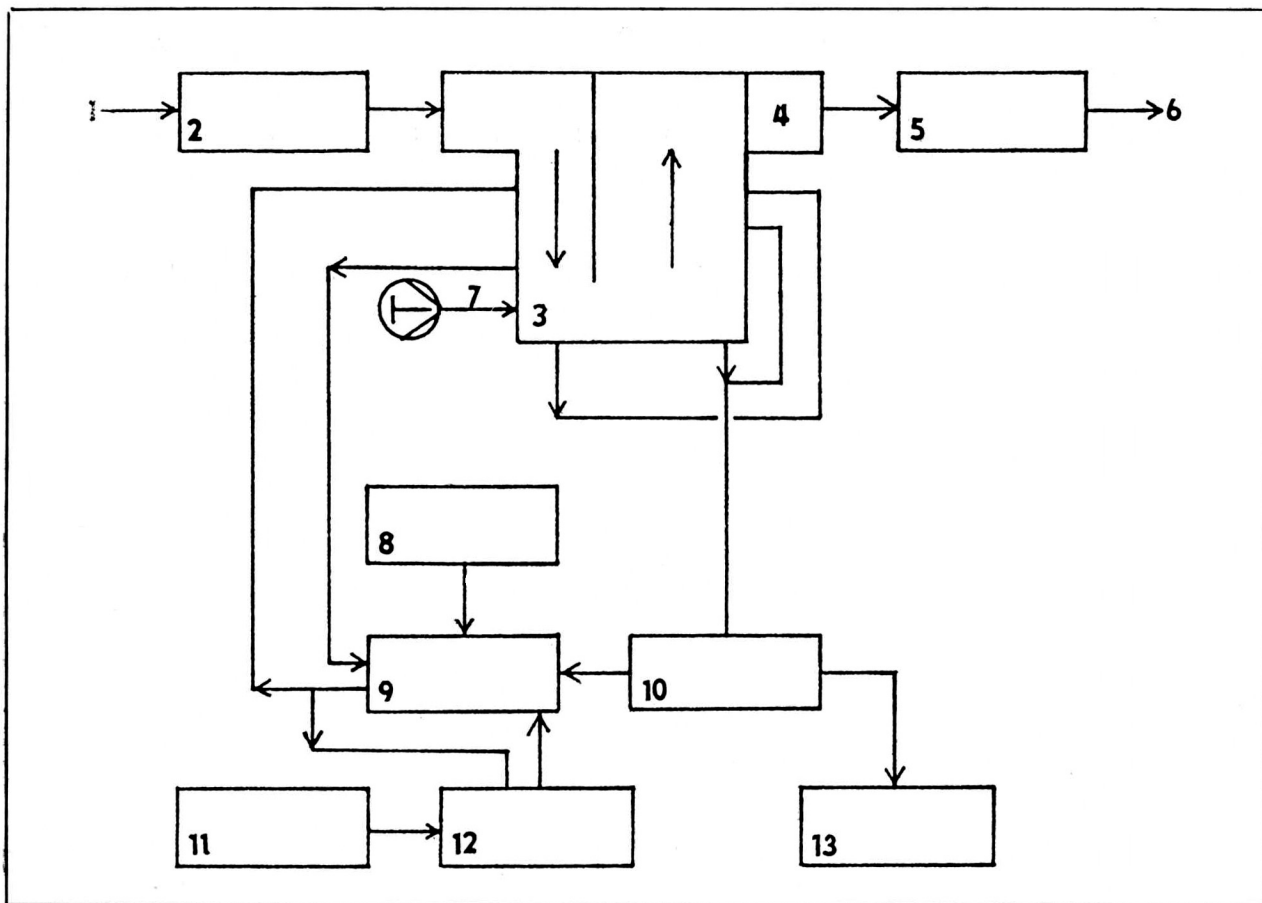
JAN ŠTĚPÁN, PETR ŠTĚPÁN

Rozšíření mezinárodní spolupráce v Evropě po helsinské konferenci r. 1975 zahrnuje i oblast životního prostředí. Tato oblast vstoupila v uplynulých dvaceti letech do středu pozornosti všech evropských států pro trvalé zhoršování stavu životního prostředí i jeho jednotlivých složek. Jednou z nejzávažnějších otázek je znečišťování ovzduší a škody jím způsobené. Naznačené okolnosti ovlivnily r. 1984 na konferenci Evropské hospodářské komise o životním prostředí v Mnichově jednání evropských států a navržení Úmluvy o dálkovém znečišťování ovzduší přecházejícím hranice států. Úmluva byla doplněna prováděcím protokolem o snížení emisí oxidu siřičitého o 30 % do r. 1993 ve srovnání se stavem v r. 1980.

Československá socialistická republika na základě usnesení předsednictva federální vlády č. 111/1985 podepsala Protokol r. 1985. Místopředseda vlády ČSSR při podpisu Protokolu v Helsinkách informoval ve svém projevu ostatní účastnické státy, že ČSSR vzhledem k pětiletým obdobím svého celostátního hospodářského plánování sníží emise v průběhu 9. pětiletky, tj. do r. 1995.

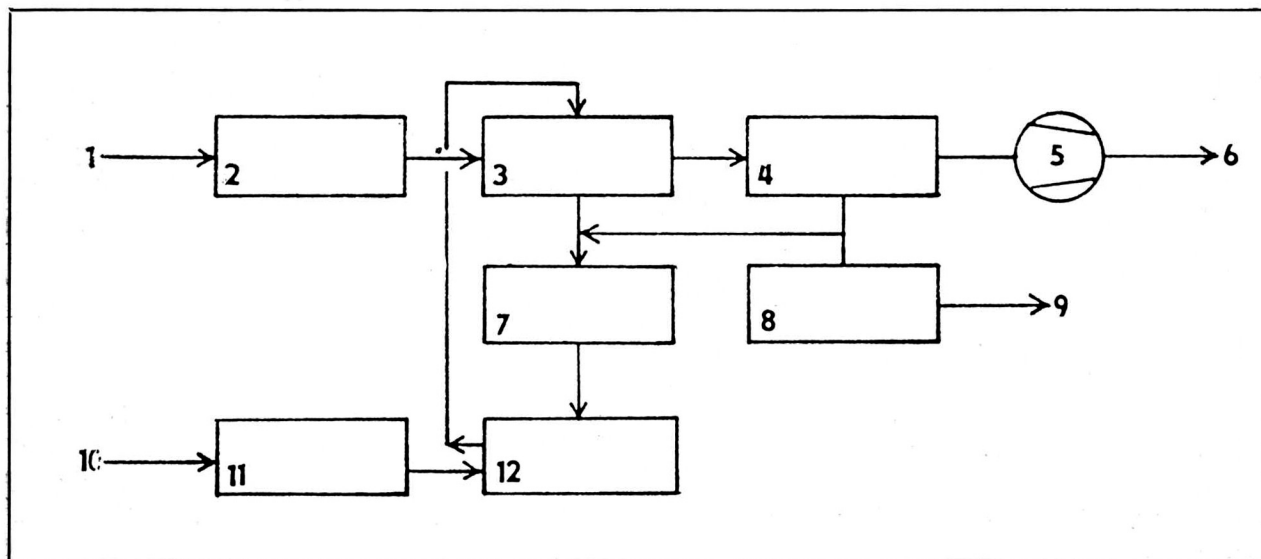
Ve státní koncepci tvorby a ochrany životního prostředí a racionálního využívání přírodních zdrojů (usnesení vlády ČSSR č. 219/1988) stanovila vláda ČSSR mezi základními koncepčními cíli do r. 2000 v ochraně čistoty ovzduší snížit celkové emise oxidu siřičitého pod 1,9 mil. t/rok (z toho v ČSR 1,5 mil. t/rok a v SSR 0,4 mil. t/rok) a emise tuhých látek pod 1 mil. t/rok (0,7 mil. t/rok v ČSR a 0,3 mil. t/rok v SSR). Pro jednotlivá pětiletá plánovací období bylo uloženo stanovit objektivizované cílové limity vypouštěného znečištění, a to v resortním a krajším členění.

Z těchto údajů vyplývá, že snižování emisí oxidu siřičitého bude v ČSSR aktuálním problémem minimálně do r. 2000. Vzhledem k tomu, že těžební opatření bude spočívat zejména v souběžném snižování energetické náročnosti čs. národního hospodářství a realizaci technických opatření odsiřování spalin u vybraných velkých zdrojů znečišťování ovzduší, rozšiřováním centralizovaného zásobování teplem, plynofikací, aplikací techniky fluidního spalování s odsiřováním a sníženou produkcí oxidů dusíku, výstavbou jaderných elektráren, racionalizačními opatřeními na snížení spotřeby paliv a energie, tlakovým zplyňováním paliv atd., na jejichž realizaci se bude podílet projekční a výrobní základna ČSSR, je úkol uložený v usnesení vlády ČSSR č. 220/88 (kterým byla celá problematika snížení emisí SO<sub>2</sub> posouzena a byla přijata konkrétní opatření pro splnění mezinárodního závazku v rámci ryseh rozveden v koncepčním pojetí k časovému horizontu do r. 2000.



Obr. 1. Schéma procesu vápenec-sádra (Saarberg-Hölder-Lurgi) [1 – neodsířené spaliny, 2 – elektrodolučovač, 3 – absorbér S – H – L, 4 – odlučovač mlhy, 5 – ohřev odsířených spalin, 6 – odsířené spaliny (komín), 7 – oxidace (vzduch), 8 – aditivace CO<sub>2</sub>, 9 – neutralizační nádrž, 10 – odvodňování sádry, 11 – zásobník vápence, 12 – mísicí zásobník, 13 – meziklad sádry].

Obr. 2. Schéma procesu s rozprašovací sušárnou. [1 – neodsířené spaliny, 2 – předodlučovač, 3 – rozprašovací sušárna absorpce, 4 – tkaninové filtry (absorpce), 5 – ventilátor, 6 – odsířené spaliny (komín), 7 – zásobník absorbentu, 8 – zásobník produktu, 9 – produkt (deponie), 10 – vápno, 11 – hašení vápna, 12 – dávkovací nádrž].



Pro výstavbu odsiřovacích zařízení byla stanovena zásada, že žádný z odsiřovacích procesů v ČSSR realizovaných se nesmí stát zdrojem odpadních, ekologicky závadných produktů. Zřejmě i z tohoto důvodu byla počátkem 80. let doporučena a schválena jako jedna z přijatelných řešení, recyklická—regenerační magnezitová technologie s výrobou kyseliny sírové jako produktem odsiřovacího procesu. Tato technologie byla podle sovětské dokumentace (výzkum Niigaz a projekt Giprogazočistka) použita pro výstavbu odsiřovacího zařízení v elektrárně Tušimice II na jednom bloku 200 MW.

Realizace magnezitové regenerační metody odsiření spalin v elektrárně Tušimice II je zčásti realizována jako úkol rozvoje vědy a techniky, jehož ukončení, včetně ověření technologie, předpokládá se do konce r. 1990. Následně bude rozhodnuto o metodách odsiření na dalších blocích elektrárny Tušimice II a elektrárny Pruněřov II.

Usnesením vlády ČSSR č. 101/89 o řešení ekologických problémů Severočeského kraje bylo uloženo kromě jiného zařadit do státního plánu na 9. pětiletku jako jmenovité úkoly čtyři soubory staveb: a to odsiření spalin elektrárny Počerady (1. a 2. stavba), odsiření elektrárny Tušimice II (2. stavba), odsiření elektrárny Pruněřov II (1.—3. stavba) a odsiření teplárny T 700 CHZ ČSSP Litvínov (1. a 2. stavba).

Z řady technických a ekonomických důvodů nelze koncepci odsiřování spalin v ČSSR založit na využití jen jediné technologie. Proto v minulých letech byla vedena jednání s několika zahraničními výrobci odsiřovacích zařízení. Pro tato jednání a pro výběr vhodných nabídek byly stanoveny tyto vstupní podmínky: —dispoziční umístění a dopravní napojení, zajištění provozu tuzemskými surovinami, velikost vyvolaných investic, využití produktů odsiření, vliv odpadních produktů na životní prostředí a náročnost jejich příp. likvidace, minimalizace nároků na dovoz zařízení se zajištěním kooperace čs. strojírenství, provozní ověřenost technologie na srovnatelném energetickém zařízení, investiční náročnost, energetická náročnost provozu jednotlivých technologií a jejich časové využití, měřítko provozních nákladů.

Opatření přijatá vládou ČSSR k řešení plynofikace a ekologických problémů Severočeského kraje (usnesení č. 101/89) a hlavního města Prahy (usnesení č. 100/89) mají kromě globálního významu ve smyslu celkového snižování emisí škodlivin ze zdrojů resortu paliv a energetiky zásadní dopad do omezení emisí v přízemní vrstvě ovzduší v těchto nejzatíženějších sídelních a průmyslových aglomeracích.

Podle usnesení vlády ČSSR č. 220/88 byly v ČSSR vytvořeny předpoklady pro výrobu části technologie odsiřovacího zařízení s mokrou vápencovou metodou pro 1. stavbu odsiření spalin v elektrárně Počerady, pro ověření funkce zónových hořáků se

sníženou produkcí oxidů dusíku v elektrárně Chvaletice s tím, že v případě získání kladných výsledků bude v rámci generálních oprav toto řešení realizováno u dalších bloků.

Pro urychlení zvládnutí technologie odsiření mokrou vápencovou metodou byl u 1. stavby v elektrárně Počerady zvolen způsob dodávky ze zahraničí od firmy Saarberg—Hölter—Lurgi s podmínkou minimálně 50 % účasti dodávek od československých výrobců. Největší měrou se na těchto dodávkách podílejí Přerovské strojírnny, jejichž sortiment výroby je blízký nebo odpovídá dodanému zařízení.

Pro zajišťování dalších staveb byl v červnu 1989 založen společný podnik našich organizací v čele s Přerovskými strojírnami s firmou Saarberg—Hölter—Lurgi. Tento způsob zajišťování dodávek technologie minimalizuje vývojovou etapu, urychluje projektovou a konstrukční přípravu staveb, snižuje náklady na devizové zajištění a umožňuje rychlé osvojení technologie našimi výrobci.

V únoru 1990 byla připravována pro federální vládu další zpráva FMPE a SKUTRI o celém čs. odsiřovacím programu. V jedné z příloh jsou hodnoceny příčiny značného zpoždění odsiřovací jednotky v elektrárně Tušimice II.

## Odsiřování spalin připravované v ČSSR

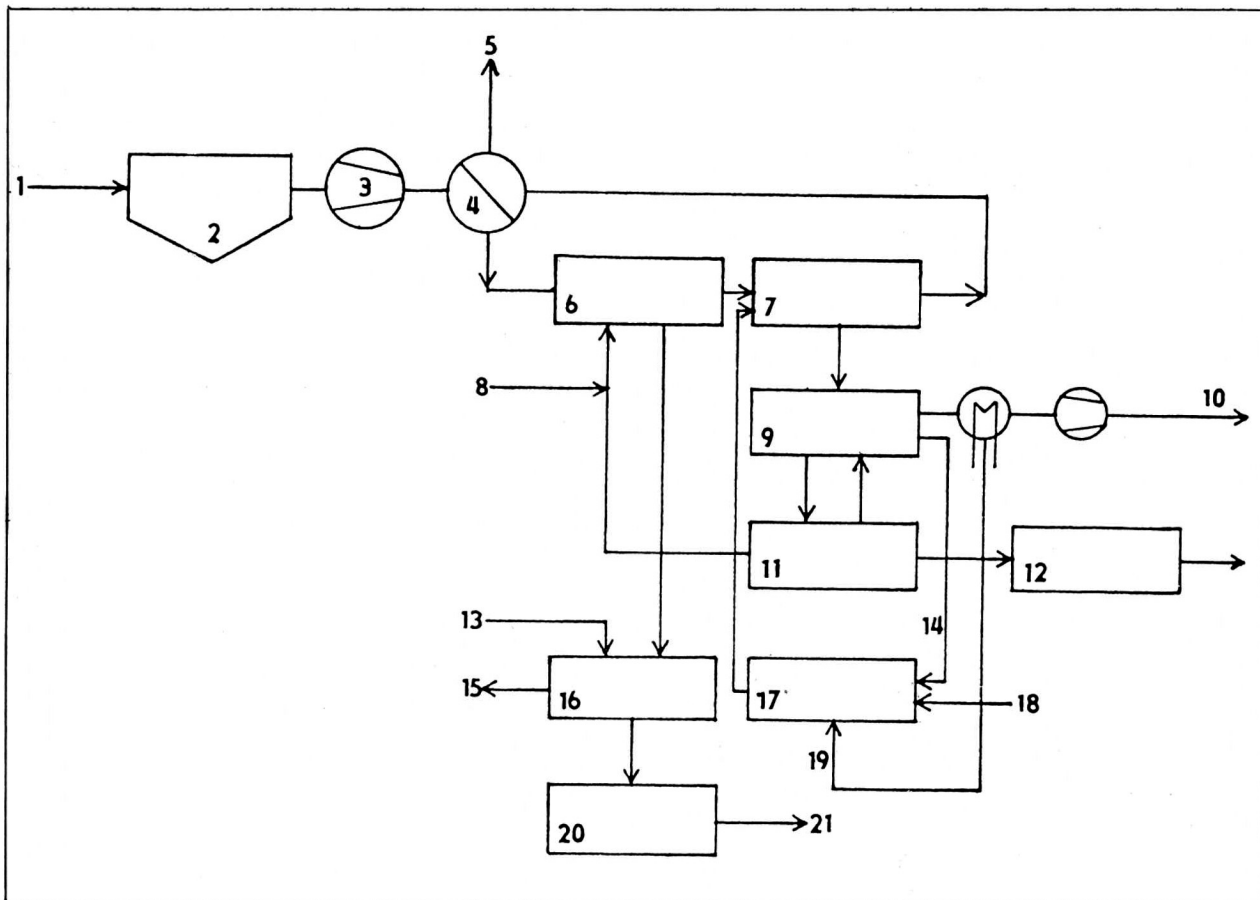
Vzhledem k tomu, že nemáme pro spalování v elektrárnách kvalitní nízkosírnaté uhlí a náročné technologie odsiřování uhlí se v širším měřítku neuplatnily, zůstává odsiřování spalin důležitou cestou vedoucí k omezení emisí škodlivin ze spalování našich hnědých uhlí.

Existuje také možnost snížení emisí škodlivin celkovým omezením spalování nekvalitního uhlí. S tím by úzce souviselo snížení jeho těžby, popř. nutnost jeho zušlechťování zplynováním apod. Toto řešení by znamenalo zároveň výrazně snížit spotřebu energie při výrobě, využívat v širokém měřítku jadernou energii a v neposlední řadě se snažit o náhradu uhlí dovozem ušlechtilých paliv.

Jak ukazují zkušenosti mnoha vyspělých států, uspokojivých výsledků při snižování celkového množství emisí nelze dosáhnout orientací pouze na jeden směr řešení.

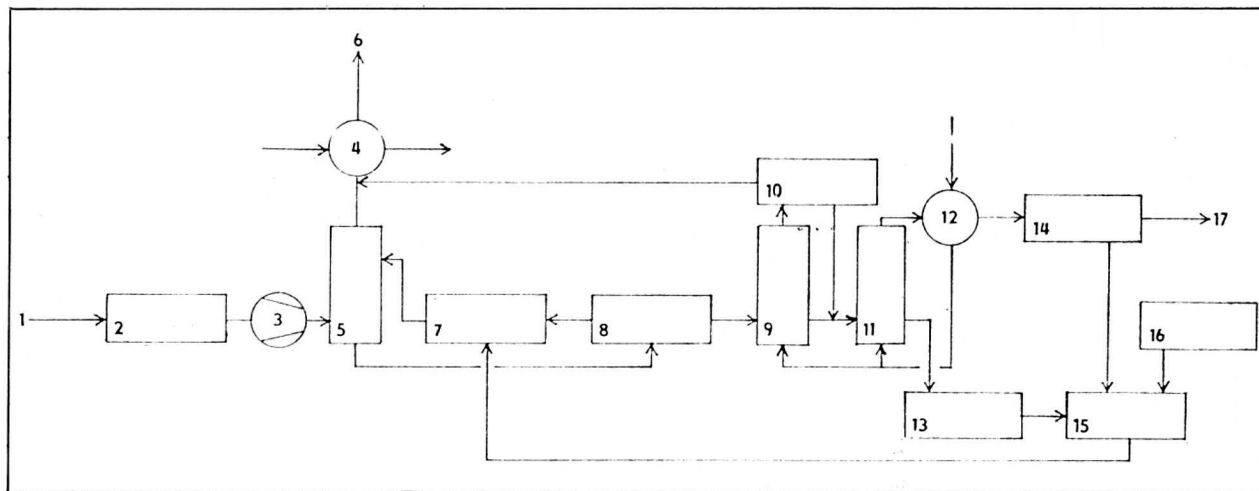
I když jsou způsoby odsiřování spalin z fosilních paliv poměrně složité a nákladné technologie, je řada z nich dnes již uspokojivě průmyslově zvládnuta a provozována v širokém měřítku.

Výběr odsiřovacích procesů pro konkrétní podmínky československé energetiky je snížen nejen specifickými vlastnostmi seve-



Obr. 3. Schéma procesu se siřičitanem sodným (proces Wellman—Lord) [1 — neodsířené spaliny, 2 — odlučovač, 3 — ventilátor, 4 — výměník tepla, 5 — odsířené spaliny (komín), 6 — předpírka, 7 — absorbér, 8 — prací voda, 9 — regenerační odparka, 10 — SO<sub>2</sub> ke zpracování, 11 — sulfátová odparka, 12 — zásobník vedlejšího produktu, 13 — vápno, 14 — siřičitan sodný, 15 — odpad z předpírky, 16 — neutralizace, filtrace, 17 — rozpouštěcí nádrž, 18 — roztok sody (hydroxidu), 19 — brýdové páry (vodní kondenzát z par SO<sub>2</sub>), 20 — dočišťování vody, 21 — odpadní voda].

Obr. 4. Schéma procesu s oxidem hořečnatým (proces NIIOGAZ). [1 — neodsířené spaliny, 2 — odlučovač, 3 — ventilátor, 4 — výměník tepla, 5 — absorbér, 6 — odsířené spaliny (komín), 7 — cirkulační (reakční) nádrž, 8 — separace krystalů, 9 — sušení krystalů, 10 — zachycení úletů, 11 — rozklad krystalů, 12 — výměník tepla, 13 — oddělení regenerovaného MgO, 14 — dočišťování SO<sub>2</sub>, 15 — zásobník MgO, 16 — dávkování čerstvého MgO, 17 — SO<sub>2</sub> ke zpracování].



ročeského hnědého uhlí a podmínkami jeho spalování, ale také zajištěním vhodných surovin pro provoz odsiřovacích jednotek.

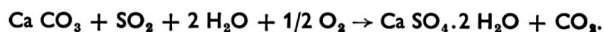
V první etapě se má realizovat v ČSSR odsiřování spalin na 2500—3000 MW instalovaného výkonu elektráren. Pro jednotlivé elektrárny jsou navrhovány odlišné odsiřovací procesy, které odpovídají specifice daných provozů. Zastoupeny mají být jak ve světě rozšířené neregenerační procesy, tak doposud provozně méně uplatňované postupy regenerační. Jak již ze samotného názvu vyplývá, u prvního typu se aktivní činidlo (většinou vápenec nebo vápno) použité pro zachycení oxidu siřičitého neregeneruje a odchází z procesu ve formě využitelného produktu (např. energosádrovce) nebo deponovatelného odpadu. Podíl neregeneračních technologií v zemích s široce rozvinutým systémem odsiřování činí 80—90 % z celkového počtu odsiřovacích jednotek. U regeneračních (tj. cyklických) procesů se aktivní činidlo po reakci s oxidem siřičitým znovu získává a vrací zpět do procesu. Spotřeba nového činidla je dána jeho ztrátami během provozu. Konečné produkty jsou žádanými chemickými surovinami (elementární síra, kyselina sírová). Tento typ technologií je všeobecně investičně náročnější a zvláště regenerace činidla představuje technologicky složitější a energeticky náročnější proces. Přesto je těmto postupům připisována značná perspektivnost hlavně díky ekologicky příznivému téměř bezodpadovému provozu.

## Přehled procesů odsiřování spalin z tepelných elektráren připravovaných pro realizaci v ČSSR

### A. Neregenerační procesy

**1. Mokré vápencové (vápenné) technologie.** V současné době je to ve světě nejčastěji realizovaný typ odsiřovacího procesu. Vstupní surovinou je jemně mletý vápenec nebo vápno ve formě vodné suspenze. Reakcí s oxidem siřičitým při teplotě 50—60 °C vzniká produkt, nejlépe síran vápenatý dihydrát (tzv. energosádrovec). Z některých zařízení, převážně starších technologií, vystupují jako konečný produkt odpadní kaly, ve kterých převládá směs siřičitanu a síranu vápenatého.

Hlavní reakci probíhající v procesu lze vyjádřit zjednodušeně takto:



Velkou předností produkce síranu vápenatého ve formě dihydrátu jsou široké možnosti jeho využití při výrobě stavebních

hmot. Jejich výroba ze sádry pocházející z odsiřovacích procesů je dnes v zahraničí široce se rozvíjejícím a prosperujícím odvětvím. Tato skutečnost je aktuální také v podmínkách čs. stavebnictví, neboť omezené zásoby málo kvalitního přírodního sádrovce nedovolují rozvoj výroby stavebních hmot s použitím sádry.

Postupně se mokré vápencové (vápenné) procesy vyvinuly v značně dokonalé technologie s velkými objemy zpracovávaných spalin (1—2 mil.m<sup>3</sup>/h) a s poměrně nízkou energetickou náročností. Dosahované účinnosti těchto technologií jsou udávány nad 95 %.

Schéma typického mokrého vápencového procesu je na obr. 1. Modifikací „klasické“ vápencové (vápenné) metody je absorpce oxidu siřičitého vápennou suspenzí v rozprašovací sušárně (tzv. polosuchý proces). Voda v suspenzi se stykem se spalinami odpaří a reakcí s oxidem síry vzniká směs s hlavním podílem siřičitanu vápenatého. Dále je v ní kromě dalších reakčních produktů obsažen popílek a nezreagované vápno. Odloučený, vysušený produkt je tedy nutné deponovat. Běžně garantovaná účinnost odsiřování spalin je 80 % při určitém přebytku vápna. Pro dosažení vysoké účinnosti je důležitá regulace teploty spalin přicházejících do procesu. Jako výhoda postupu se udávají nižší investiční náklady a nižší spotřeba energie proti „klasickým“ mokřím technologiím, ovšem ve spojení s nižším stupněm odsiřování a s problémy s likvidací pestré směsi produktů. Zajímavostí této technologie je, že základní patent vznikl před mnoha lety v Československu. Mezitím ovšem tento proces vyvinula do provozní podoby řada zahraničních firem. Zjednodušené schéma procesu s rozprašovací sušárnou je na obr. 2.

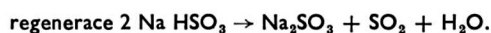
**2. Suché aditivní vápencové technologie.** Zvláštním případem neregeneračních procesů odsiřování spalin je metoda, při které se dávkuje vápenec přímo do spalovaného uhlí. Za teploty spalování dochází ke kalcinaci vápence a následné reakci s oxidem siřičitým. Produkt obsahuje síran a siřičitan vápenatý, nezreagovaný oxid vápenatý a popílek. Nespornou předností této metody je investiční nenáročnost a možnost poměrně snadného využití v současných kotelnách. Na druhé straně je nutno řešit vedle zachycení značně zvýšeného množství úletů také deponování velkých objemů produktu. Účinnost odsiřování je poměrně nízká i při značném přebytku vápence vzhledem k obsahu oxidu ve spalinách (max. 30—50 % při trojnásobné stechiometrii vápence). V posledních letech byly vyvinuty intenzifikované metody, které podle firemních údajů dílčími úpravami v technologii dosahují účinnosti až 90 %.

Faktem zůstává, že tyto procesy vyžadují velké množství dosti kvalitního vápence, jehož cena tvoří hlavní položku pro-

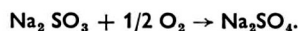
vozních nákladů. Jsou doporučovány pro menší zdroje emisí, hlavně jako procesy intervenční, tj. v období nepříznivých meteorologických podmínek.

## B. Regenerační procesy

**1. Proces se siřičitanem sodným.** Za provozně nejčastěji realizovaný regenerační proces je považován postup se siřičitanem sodným (proces Wellman—Lord). Jádrem procesu je absorpce zředěného oxidu siřičitého ze spalin do roztoku siřičitanu a následný tepelný rozklad vzniklého hydrogensiřičitanu zpět na siřičitan a koncentrovaný oxid siřičitý:



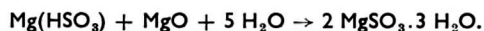
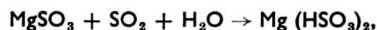
Vedlejší reakcí při absorpci vzniká síran sodný, který se odděluje jako vedlejší produkt:



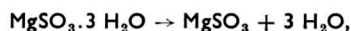
Ztráty aktivní složky se doplňují přidávkem sody nebo hydroxidu sodného. Bohatý oxid siřičitý se dále zpracovává na elementární síru, koncentrovanou kyselinu, nebo se zkapaňuje. Schematicky je celý postup znázorněn na obr. 3.

Podle literárních údajů lze dosáhnout postupně celkové konverze na síru až 99,5 %. Metoda je využitelná pro odsíření kouřových plynů ze spalování všech typů fosilních paliv. Její předností je nezávislost procesu na silném kolísání obsahu oxidu siřičitého ve spalinách.

**2. Procesy s oxidem hořečnatým.** Podstatou magnezitových regeneračních procesů je vypírka spalin suspenzí oxidu hořečnatého, který absorbuje obsažený oxid siřičitý. Následnou reakcí vzniká siřičitan hořečnatý, který se ve formě trihydrátu (u některých postupů hexahydrátu) izoluje. Mechanismus tvorby krystalů lze popsat takto:



Izolovaný krystalický produkt se suší a tepelně rozkládá za teplot až 1000 °C zpět na oxid hořečnatý a koncentrovaný oxid siřičitý:



Koncentrace oxidu siřičitého v plynu po rozkladu siřičitanu postačuje pro návazné zpracování na kyselinu nebo elementární síru. Vedlejšími reakcemi vzniklý síran hořečnatý se za vysokých teplot rozkladu siřičitanu také částečně rozkládá a navíc se používá k jeho odstranění redukční činidlo (např. koks).

Účinnost odsiřování se udává nad 90 %. Proces je ověřen jak pro čištění spalin z topných olejů, tak spalin z uhlí.

V ČSSR je magnezitový proces instalován ve formě zkušebně-průmyslového zařízení na 200 MW bloku v elektrárně Tušimice II. Proces označený jako NIIOGAZ byl zpracován ve spolupráci se sovětskými organizacemi. Zjednodušené schéma procesu NIIOGAZ ukazuje obr. 4.

Hořečnatý proces se dále vyvíjí, zejména z hlediska snížení značné energetické náročnosti. Uvažuje se např. o možnostech absorpce oxidu siřičitého pomocí rozprašovacích sušáren používaných v dříve zmíněných odsiřovacích procesech.

### Literatura:

- Kotíšek, J., 1987: Neregenerativní způsoby odsiřování spalin z kapacitních zdrojů spalujících uhlí. Chem. Průmysl, 37, 3, p. 153—158.  
Kurfürst, J. a spol., 1988: Alternativní možnosti snížení znečištění ovzduší do roku 2000. ČHMÚ, Praha, ms.  
Macek, L., Raab, P., 1985: Omezování emisí oxidu siřičitého. SZN, Praha.  
Vejvoda, J., 1987: Odsiřování spalin připravované v čs. elektrárnách a principy použitých procesů. ÚVP, Praha, ms.  
Verein Deutscher Ingenieure, 1985: Dokumentation Rauchgasreinigung. Düsseldorf, p. 1—84.