

Odsiřování spalin v České republice

Josef Vejvoda¹, Petr Buryan¹ a Peter Svrček²

Desulphurisation of waste gases in Czech Republic

The paper deals with the problem of the decreasing sulphur dioxide emission in the Czech Republic. In 1991 a new Clean Air Act has been accepted. Emission limit values based on the best available technology not entailing cost. All sources of pollution will have to comply the emission limit values up to December 31, 1998 at the latest. At the present time the last units in the power plants and heating plants are under construction, many of them are on the scale. The prevailing system is the wet limestone technology producing gypsum. Differences in the installed systems, in particular power plants, are described. In a lesser extent the wet dry lime technology will be used. Old boilers are replaced by the atmospheric fluidized bed combustion. At the end of the paper the proposal of the amendment to the Europe Union Directive 608/87 EEC, is discussed. Differences in the systems in the particular power plants are described.

Key words: sulphur dioxide emission, desulphurisation, power plants.

Snižování emisí oxidů síry a dusíku bylo vyvoláno přijetím zákona o ovzduší 309/91 Sb., resp. jeho novely zákonem 218/92 Sb. Zákon zavedl emisní limity pro nové zdroje, přičemž tyto střední byly vyhlášeny jen pro střední a velké zdroje znečišťování. Za velký zdroj považuje zákon pro zařízení na spalování paliv o tepelném výkonu od 0,2 do 5 MW, za velký zdroj o tepelném výkonu nad 5 MW. Zákon uložil dosáhnout emisní limity nejpozději do 7 let, tj. do konce roku 1998. Každý existující střední a velký zdroj měl stanoven emisní limit pro stávající zdroje, který vycházel z minima dosažitelných emisí na daném zdroji. Ten stanovila individuálním posouzením Česká inspekce životního prostředí. Součástí správního rozhodnutí o emisním limitu pro stávající zdroje byla i doba pro dosažení emisního limitu pro zdroje nové, která nesměla překročit 31. 12. 1998.

Převažujícím palivem ve velkých a středních zdrojích zůstává severočeské hnědé uhlí. Obsah síry se obvykle pohybuje v rozmezí od 0,8 do 1,5 % v původním palivu. Dosažení emisních limitů buď vyžaduje přechod na spalování nízkosírných či bezsírných paliv, nebo použití procesů odsiřování spalin. V r.1998 končí doba pro splnění emisních limitů pro nové zdroje a možné uvažovat o předběžném hodnocení použitých odsiřovacích metod.

Použité odsiřovací metody

Aplikace konkrétní metody závisí především na velikosti zdroje a na místních podmínkách. U středních zdrojů, jejichž tepelné výkony jsou nevelké, se nejvíce uplatnila změna paliva, zejména plynofikace měst, obcí a průmyslových závodů. Rovněž velké zdroje o výkonech blízkých k hranici pro zdroje střední, uplatnily buď změnu uhlí za zemní plyn, nebo jednoduché odsiřovací metody, na př. dávkování vápna před tkaninový odlučovač. Teprve u energetických jednotek o vyšším výkonu se uplatnila metoda odsíření vápnem v rozprašovacích sušárnách a u převážné většiny elektrárnenských bloků pak zejména mokrá vápencová metoda, spočívající v odsiřování spalin vodní suspenzí vápence s produkcí energosádrovce. Současně bylo započato s výstavbou nových fluidních kotlů spalujících uhlí za atmosférického tlaku s odsiřováním vápencem za sucha ve fluidní vrstvě.

Mokrá vápencová metoda

V elektrárnách České republiky se stala převažujícím odsiřovacím systémem mokrá vápencová metoda s produkcí energosádrovce. Výstavba těchto zařízení v současné době končí a některé elektrárny jsou již v provozu. Jednotlivé systémy se liší podle jejich dodavatelů, jak vyplývá z tab.1.

¹ Doc. Ing. Josef Vejvoda, CSc. a Prof. Ing. Petr Buryan, DrSc., Vysoká škola chemicko - technologická, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, 166 28 Praha 6, Technická ul. č. 5

² Ing. Peter Svrček, Prešov, Růžová ul. 7

(Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

Tab.1: Elektrárny odsiřující mokrou vápencovou metodou.

Elektrárna	Jmenovitý výkon odsiřovacího zařízení, [Mw _e]	Koncepce odsiřování	Rok uvedení do provozu
Počerady II	2 x 200	Saarberg-Holter-Lurgi	1 996
Počerady I	3 x 200	Hoogoven group (GEESI)	1 997
Tušimice II	4 x 200	Chiyoda Chemical	1 998
Pruněřov I	4 x 110	Bishoff	1 996
Pruněřov II	5 x 210	Mitsubishi Heavy Industry	1 996
Mělník II + III	2 x 110 + 1 x 500	GEESI	1 998
Mělník I	6 x 55	Asea - Brown Boveri	1 998
Tisová	2 x 110		
Chvaletice	4 x 200	Hitachi (Tampela)	1997-98
Opatovice	6 x 55	Mitsubishi Heavy Industries	1996

Koncepce jednotlivých systémů se značně liší co do uspořádání technologické linky i co do typu používaných aparátů. Dále jsou uvedeny zásadní rozdíly mezi jednotlivými systémy, které vyplývají vesměs z know - how jednotlivých dodavatelů.

Absorbéry

Srdcem odsiřovacího zařízení jsou reaktory, v nichž probíhá zachycení oxidu siřičitého, respektive jeho přeměna na konečný produkt. U mokrých procesů jsou to absorbéry, jejichž pořizovací náklad činí okolo 40 % všech investičních nákladů na odsiřovací zařízení. Absorbéry instalované v elektrárnách České republiky se liší jak tokem spalin a absorpční kapaliny, tak i vnitřním vybavením, zejména systémem protikorozi ochrany.

Nejvíce absorbérů je založeno na protiproudém uspořádání toků spalin a absorpční suspenze. Absorbéry tohoto typu jsou instalovány v elektrárně Počerady I (EPOČ) na 3 blocích o výkonu 200 MW, v elektrárně Mělník (2 x 110 MW a 1 x 500 MW), v elektrárně Chvaletice (4 x 200 MW) a dalších. Protiproudé absorbéry jsou instalovány v elektrárnách Pruněřov II (EPRU) a Dětmárovice. Ojedinelé jsou souprouto - protiproudé absorbéry podle koncepce Holter - Lurgi na dvou blocích o výkonu 200 MW v EPOČ II a dále tzv. bublinově - tryskové absorbéry spol. Chiyoda (Japonsko), instalované v elektrárně Tušimice II (ETU). U nich jsou spaliny zaváděny trubkami několik centimetrů pod hladinu absorpční suspenze v jímcce absorbéru, čímž se vytváří pásma směsi spalin a kapaliny ve formě bublin, v nichž probíhá intenzivněji oproti jiným absorbérům výměna hmoty. Z tohoto důvodu jsou absorbéry menší a lacinější.

Protikorozi ochrana absorbérů se liší nejčastěji podle know - how dodavatele. Většina německých absorbérů je pogumována, japonské používají převážně sklovláknité a sklovločkové materiály na bázi polymerů a absorbéry americké převážně tapetování vysocelegovanými slitinami. Rozdíly jsou v životnosti. Plasty a guma přežívají optimálně 10 let, životnost legovaných materiálů je odhadována na 25 let.

Výměníky tepla

Téměř všechny instalace používají pro první fázi ochlazení spalin rotační výměníky typu Ljungstrom, založené na přenášení tepla z neodsířených spalin do ochlazených po odsiřování pomocí teplosměnných ploch umístěných na rotoru ve skříni, jíž protékají spaliny (REGAVO). Odlišné aparáty jsou nainstalovány v EPOČ II, kde na 2 x 200 MW jsou výměníky tzv. ECOGAVO. Jedná se o systém dvou oddělených výměníků tepla, v nichž se teplo z horkých ochlazovaných spalin odvádí vodou do chladných odsířených spalin a dále tzv. GAGAVO, které je výměníkem typu spaliny - spaliny.

Separace CaSO₄ · 2 H₂O

Většina systémů používá k separaci CaSO₄ · 2 H₂O od kapalné fáze kombinace hydrocyklonů s pásovými vakuovými filtry. Výjimkou je použití odstředivek v elektrárnách Počerady a Mělník.

Rozptyl spalin chladícími věžemi

Technologicky odlišné je zařízení v elektrárně Chvaletice, kde jsou odsířené spaliny vypouštěny do ovzduší přes chladící věže. Dva absorbéry, každý o prosazení jednoho bloku 200 MW,

jsou vždy vyústěny do jedné chladicí věže. Při tomto uspořádání se ušetří investiční náklad za regenerativní výměníky a posilovací ventilátor, který napomáhá překonávat tlakovou ztrátu odsiřovací linky.

Nakládání s energosádrovcem

Přírodní minerál - sádrovec - je cenným stavebním materiálem ve většině vyspělých zemí. Je laciný a dobře se s ním pracuje. Lze jej využívat při výrobě cementu jako regulátoru tuhnutí, dále na výrobu sádrových stavebních materiálů jako na př. sádrokartonových desek, sádrových deskových materiálů, na výrobu sádrových omítek pro strojní omítání a také do jisté míry i při výstavbě parkovacích ploch a silnic jako podsypový materiál.

V uplynulém desetiletí bylo využívání sádrových stavebních materiálů v ČR velice nízké a činilo cca 2 - 3 kg na obyvatele za rok, zatím co ve vyspělých zemích činí 30 - 52 kg na obyvatele za rok. Využití sádrovce pro výrobu sádrových stavebních materiálů bránila především nízká kvalita českého sádrovce u Kobeřic, který je znečištěn příměsmi a pro zpracování na sádrové materiály není vhodný.

Odborné kruhy bývaly velice skeptické k jeho zavedení do stavební praxe v uplynulých letech. Zdá se, že s odsiřováním došlo k rozvoji jeho využití. Tak na př. elektrárna Počerady, která na svých pěti blocích o celkovém výkonu 1000 MW produkuje ročně 240 - 250 tis. tun sádrovce, který se prakticky úplně prodá zákazníkům. Převážnou část odebere závod na výrobu sádrokartonových desek Knauf Počerady.

Také další elektrárny počítají s odbytem vyrobeného "energosađrovce". V EPRU I se počítá se stavbou závodu na výrobu sádrových omítkových směsí, s částečným využitím se počítá v elektrárně Mělník. Produkce ETU II a EPRU II není využívána, ale produkuje se stabilizát pro ukládání ve vytěžených prostorách dolů.

Je jasné, že produkce energosađrovce nebude moci být zužitkována v plném objemu, avšak jeho deponování v dolech není hygienicky závadné.

Vápenec pro odsiřování

Většina elektráren odebírá vápencový štěrk, který v elektrárně drtí a poté rozemílá za mokra v kulových mlýnech. Připravená suspenze se skladuje v míchané nádrži, odkud se přivádí do absorberů.

Většinou se používají horizontální kulové mlýny, které jsou náročné na prostor. Výjimkou jsou vertikální kulové mlýny v ETU II, které vyrobily Přerovské strojírny v americké licenci.

Samotný vápenec se v současné době odebírá převážně z oblasti lokality Čertovy schody (Královův dvůr - Beroun). K dispozici jsou však vápence z lomů ve vlastnictví ČEZ, Mořina (Barandien) a lom ve Štramberku.

Omezení tvorby úsad v absorbérech

Výraznou vlastností všech systémů odsiřování spalin mokrou vápencovou metodou je sklon k tvorbě úsad na stěnách absorberů a vestavbách, které se vyskytují zejména při uvádění zařízení do provozu. Tyto nánosy vyžadují pracné odstraňování podle místa vzniku buď ostřikem tlakovou vodou, nebo i vysekáváním.

Tyto potíže způsobují odstavování zařízení z provozu, kladou neúnosné požadavky na údržbu, jsou provázeny nedostatečným proreagováním vypíracího činidla - vápence - a to i navzdory skutečnosti, že proces je veden v kyselé oblasti.

Tvorba nánosů v absorbérech a odlučovačích kapek může být zapříčiněna nezvládnutím buď konstrukčními nedostatky, nebo nezvládnutím procesu krystalizace dihydrátu síranu vápenatého. Dále tvorba nánosů může být vyvolána komplexním iontem fluoridu hlinitého, vznikajícího z fluoru obsaženého ve spalinách, a z hliníku vyloučeného z popílku zachyceného v absorberu. Tento iont pak blokuje rozpouštění vápence a nerozpuštěné jádro částice je zárodkem pro tvorbu nánosů.

Konstrukční nedostatky

Mezi konstrukční nedostatky náleží nedostatečné omývání povrchu absorberů nebo jeho předchladiče v chladicí zóně absorberu. Spaliny, které přicházejí z výměníku tepla mírají teplotu v me-zích 110 -140 °C a na teplotu absorpce, která bývá 55 - 60 °C se chladí adiabatickým odpařováním vody, ať již samotné nebo ze suspenze. Při nedostatečně zkrápěném povrchu dochází k

odpařování vody ze suspenze na povrchu aparátu a k jeho k zarůstání úsadami, tvořenými především dihydrátů síranu vápenatého nebo, v případě zkrápění vodou, i zbytkovým popílkem neodloučeným ze spalin v elektroodlučovačích. Tyto nedostatky lze odstranit dodatečným zabudováním ostřiků stěn, po případě i usměrněním toku spalin tak, aby byl rovnoměrný po celém průřezu aparátu

Krystalizace $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Při absorpci oxidu siřičitého vápencovou suspenzí bez použití aditiv se vždy pracuje ve stavu přesycenosti vůči rozpustnosti dihydrátu síranu vápenatého. Stupeň přesycení suspenze η

$$\eta = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{K_{\text{CaSO}_4}}$$

kde $a_{\text{Ca}^{2+}}$ a $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ značí aktivity příslušných iontů, K_{CaSO_4} pak součin rozpustnosti, který by se měl pohybovat v mezích 1,3 - 1,4. Je-li přesycenost suspenze dihydrátu síranu vápenatého vyšší, dochází k tvorbě velkého počtu zárodečných krystalů, které se usazují na stěnách absorberů, na jejich vestavbách a na odlučovačích kapek. Je-li nižší, pak se tvoří drobné krystaly, které se špatně odvodňují.

Krystalizační chemii lze zvládnout vhodnou mírou recirkulace zárodečných krystalů. Má-li dojít k omezení tvorby nadměrného množství zárodečných krystalů $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a pokud se dodrží výše citovaný koeficient přesycení η , pak dochází k ukládání přesyceného roztoku na již vytvořených zárodcích. Důsledkem je jejich narůstání a tím snadnější odvodňování a separace větších krystalů od matečného roztoku.

Vliv fluoru a hliníku na tvorbu úsad

Jiným důvodem pro tvorbu nánosů ve skrubrech a odlučovačích kapek může být blokáce rozpouštění vápence v důsledku tvořícího se komplexního fluorohlinitanového iontu, který způsobuje "oslepnutí" vápence. Ten, jak už bylo dříve uvedeno se tvoří z fluoru ve spalinách, do nichž se dostává při spalování uhlí. Při aplikaci moderních absorberů se fluor vypírá v samotné absorpční suspenzi. Zatím co aparáty první generace měly samostatný chladicí okruh pro spaliny, obvykle spojený s předpíráním spalin vodou a poté následovala samotná pračka, moderní absorberů mají tyto funkce spojeny v jediném aparátu, kde vespod je jímka a nad ní samotná absorpční zóna. Tím se ovšem fluor zachycuje do prací suspenze a společně s ním i zbytkový popílek, nezachycený v elektroodlučovači. Hliník obsažený v popílků se tak dostává do absorpční suspenze, kde se v kyselém prostředí postupně vyluhovává. Čím je pH absorpční suspenze nižší, tím je jeho vyluhování významnější. Provozovatelé se obvykle dopouští chyby, pokud při nálezu vápence v dihydrátu síranu vápenatého se pokouší snížit jeho obsah přechodem do kyselejší oblasti. Tím i narůstá množství rozpuštěného hliníkového iontu v suspenzi, kde vytváří s fluorem ze spalin fluorohlinitanový komplex, který zhoršuje stupeň využití vápence a tím i přispívá k tvorbě nežádoucích nánosů..

Z dřívějších prací, provedených v Ústavu pro výzkum paliv, byl shledán relativně vysoký obsah fluoru ve spalinách z uhlí z lomů situovaných v chomutovské části severočeské hnědouhelné pánve. Rozbory, prováděné v letech 1982-85 prokazovaly, že obsah fluoru ve spalinách se pohybuje na úrovni okolo $30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Obvykle ve spalinách z uhlí spalovaného v západní Evropě bývá obsah fluoru zhruba okolo $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Právě u elektráren situovaných v této oblasti se vyskytly první problémy s úsadami.

Nedávno provedené rozbory, které byly provedeny na VŠCHT, v Ústavu koksochemie, plynárenství a ochrany ovzduší atomovou absorpční spektrometrií a iontovou chromatografií prokázaly u odsiřovacího zařízení na jedné z elektráren spalujících chomutovské uhlí, že cirkulační voda obsahuje vysoký obsah fluoru v obíhající vodné fázi a také určité koncentrace rozpuštěného Al. Analýza sedimentu ze vzorku cirkulační vody pak po rozpuštění v lučavce královské prokázala obsah hliníku a fluoru, jak jsou uvedeny v tab 2:

Tab.2. Příklady rozboru vod z odsiřovacího zařízení.

Vzorek	F [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]	Al [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]
Blow tank	34,9	pod 0,6
Return wather	30,2	pod 0,6
Sediment Return Wather	0,76 % hm.	2,6% hm.

Tyto rozbory naznačují, že vysoký obsah fluoru zachycený v absorpčních mediích je příčinou i postupného rozpouštění Al z popílků v kyselých oblastech (tj. při pH pod 5,0), který s iontem F^- tvoří

fluorohlinitanové komplexy. Zamezit "slepnutí" vápence a tím i snížení jeho využití a omezení tvorby úsad, lze dosáhnout několika způsoby:

1. Zlepšením odlučivosti popílku v elektroodlučovači. Běžná hodnota EO provozovaných u velkých bloků v Evropské Unii je $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. Je třeba prověřit odlučivost EO a v případě, že neplní projektové parametry, pak jej opravit.

2. Předpíráním popílku ve vodních pračkách, předřazených absorbérům. Tím lze zabránit vstupu jak fluoru, tak i hliníku do absorbéru.

3. Rozrušením fluorohlinitého komplexu. To lze realizovat neutralizací vypírací suspenze NaOH na pH 6, při kterém se vyloučí CaF_2 .

4. Přídavkem aditiv, jimiž jsou v tomto případě jako nevhodnější organické kyseliny, které tvoří rozpustné soli vápenaté, nejčastěji však dikarbonové kyseliny. Při jejich použití se však pracuje v roztoku nenasyceném co do obsahu $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Takto vzniklé krystaly se však hůře odvodňují a při zpracování na sádrové stavební materiály se zvyšují nároky na jejich vysušení. Nespornou předností jejich použití je výrazné snížení spotřeby elektřiny na pohon oběhových čerpadel suspenze v důsledku možnosti snížit i skrápěcí poměr L:G (suspenze ku spalinám). Ten bývá u neaditivovaných procesů pracujících ve stavu přesycení $15\text{-}25 \text{ l} \cdot \text{m}^{-3}_n$, zatím co při použití aditiv postačují $2 - 3 \text{ l} \cdot \text{m}^{-3}_n$.

Dosavadní zkušenosti

Všechny instalace mokré vápencové metody v průběhu zkušebního provozu se potýkaly v menší či větší míře s tvorbou úsad a nánosů. Většinou, po zvládnutí optimálního režimu provozu technologie, se podařilo tyto problémy minimalizovat na úroveň běžnou v zahraničí, tj. čištění praček asi dvakrát do roka.

Mokrosuchá absorpce oxidu siřičitého vápnem

V elektrárně Ledvice je instalován způsob odsiřování spalin vápnem s použitím rozprašovacích sušáren na dvou blocích o instalovaném výkonu 110 MW. Elektrárna spaluje relativně kvalitní uhlí s nižším obsahem síry. Tento způsob bude použit u velkých tepláren, jako na př. Otrokovice.

Předností této metody je ve srovnání s mokrou vápencovou metodou jednoduchost a nižší investiční náročnost. Mezi nevýhody náleží vyšší náklady na vápno a omezená využitelnost produktu odsiřování (směs síranu a siřičitanu vápenatého s volným CaO a popílkem). Lze však zaznamenat jeho využívání při výrobě cementu a hlavně při výstavbě stěn a dna deponií komunálních odpadů

Ostatní odsiřovací systémy

Při použití fluidních kotlů se počítá s odsiřováním spalin suchou vápencovou metodou přímo ve fluidní vrstvě. S fluidními kotli se počítá v elektrárnách Tisová, Ledvice, Poříčí u Trutnova, Hodonín.

Většina tepláren za účelem plnění emisních limitů přešla na spalování zemního plynu. Větší teplárny uvažovaly o použití vápna buď v mokrosuchém způsobu, obdobném jako v elektrárně Ledvice, nebo o použití sorpce SO_2 vápnem za sucha ve fluidním absorbéru či o dávkování vápna před elektroodlučovače kotlů. Většina těchto instalací by měla být dokončena právě v tomto roce, kdy končí nejzazší lhůta pro splnění emisních limitů u středních a velkých zdrojů.

Další vyhlídky

V únoru 1996 byla dána do oběhu novela Direktivy Evropské unie 88/609/EEC, spočívající ve stanovení nových hodnot emisních limitů. Pokud vstoupí tato direktiva v platnost, pak by veškeré nové zdroje, měly používat zpřísněných hodnot emisních limitů pro prach, oxid siřičitý a oxidy dusíku u kotlů nad 50 MW elektrického výkonu, u které jsou presentovány v tab. 3. Jedná se o výrazná zpřísnění, zejména pro oxidy dusíku a pro prach. Vedle emisních limitů tato navržená Direktiva počítá se zavedením minimální tepelné účinnosti zařízení a dále elektrické účinnosti s preferencí na procesy kogenerace výroby tepla a elektřiny. Její závaznost pro stávající zdroje bude po asociaci následovat s vyjednaným časovým posunem.

Tab.3. Emisní limity pro spalování uhlí podle návrhu novely Direktivy 88/609/EEC.

Tepelný výkon zdroje, MW/zneč. látka	nad 300	300 - 100	100 - 50
oxid siřičitý	200	200 - 600	600
oxidy dusíku / NO_2 /	200	200 - 600 ^{+/}	400
prach	30	30	30

^{+/} lineární pokles