

Odsírovacie a denitrifikačné procesy v energetike

Edita Virčíková¹

Desulphurization and denitrification processes in the energy industry

The world's problem of environmental pollution is also an important problem in the Slovak Republic. One of the biggest sources of air pollution is the combustion of low quality fossil fuels. During the burning of coal, combustible types of sulfur, like organic and pyritic, are oxidized and form sulfur dioxide or trioxide. Nitrogen oxides in chimney gases are generally found in three forms: NO, NO₂ and N₂O. It is more difficult to remove NO_x than SO₂ because of the structure of NO_x. For this reason it is necessary to keep lower NO_x emissions in the system by various methods. This paper surveys the current status of the desulphurization and denitrification processes in the energy industry.

Key words: air pollution, desulphurization, denitrification, best available technology.

Úvod

V roku 1991 sa prijatím zákona č. 309/1991 Z. z. o ochrane ovzdušia pred znečisťujúcimi látkami (zákon o ovzduší), začala tvoriť nová právna úprava ochrany ovzdušia. V SR je tento zákon základným hmotnoprávnym predpisom vo veciach ochrany ovzdušia, z ktorého vychádzajú ďalšie zákony a všeobecne záväzné právne predpisy pre ochranu ovzdušia. Nový prístup k ochrane ovzdušia zohľadňuje voľbu najlepšie dostupnej technológie s prihliadnutím na primeranosť výdavkov (Best Available Technology - BAT), prípadne BATNEEC (Best Available Techniques Not Exceeding Excessive Costs). Pre nové energetické zdroje znečisťovania ovzdušia platia emisné limity, ktoré sú zosúladené so smernicou ES 88/609/1988 EEC. Porovnanie platných emisných limitov pre oxidy síry a oxidy dusíka pre jestvujúce a nové zdroje so smernicou ES pre spaľovanie tuhých palív je uvedené v tab. č. 1 a 2:

Tab.1. Emisné limity pre oxidy síry (SO₂).

Výkon [MW]	0,2-5	5-50	50-300	300 a viac
Jestvujúci zdroj - emisný limit [mg.m ⁻³]	2500	2500	1700	500
Výkon [MW]	0,2-40	40-140	140-400	400 a viac
Nový zdroj - emisný limit [mg.m ⁻³]	2500	1700	1700-400 ⁽¹⁾	400
Výkon [MW]	-	-	80-400	400 a viac
Smernica ES - emisný limit [mg.m ⁻³]	-	-	2000-400 ⁽¹⁾	400

⁽¹⁾emisný limit sa určuje podľa lineárnej závislosti $EL = 2400 - 5.MTV$, kde: MTV - menovitý tepelný výkon (MW).

Emisný limit pre nové zdroje o výkone 0,2 - 5 MW platí od hmotnostného toku 10 kg/hod a emisný limit pre jestvujúce zdroje rovnakého výkonu od hmotnostného toku 20 kg/hod.

Ak pre vysoký obsah síry v domácich palivách nie je možné dodržať emisný limit bez odsírenia, určuje sa emisný stupeň, ktorý nesmie byť prekročený.

Pre fluidné spaľovanie tuhých palív s cirkulujúcou alebo pretlakovou fluidnou vrstvou v zariadeniach s menovitým tepelným výkonom vyšším ako 2 MW je pre nové i jestvujúce zdroje určený emisný limit 400 mg.m⁻³ alebo emisný stupeň nesmie byť vyšší ako 15 %.

Tab.2. Emisné limity pre oxidy dusíka (NO_x).

Výkon [MW]	0,2-50	50 a viac
Jestvujúci zdroj - emisný limit [mg.m ⁻³]	650	550
Výkon [MW]	0,2-50	50 a viac
Nový zdroj - emisný limit [mg.m ⁻³]	650	550
Výkon [MW]	-	40 a viac
Smernica ES - emisný limit [mg.m ⁻³]	-	650

¹ Prof. Ing. Edita Virčíková, CSc., Hutnícka fakulta TU, Letná 9, 040 00 Košice
(Recenzovaná a revidovaná verzia doručená 30.10.1998)

Rozdielne je stanovený emisný limit pre spaľovanie palív vo výtavných kotloch (1100 mg.m^{-3}) a v zariadeniach na fluidné spaľovanie s cirkulujúcou fluidnou vrstvou alebo pretlakovou fluidnou vrstvou (400 mg.m^{-3}).

Všetky emisné limity pre nové a jestvujúce zdroje pre spaľovanie tuhých palív (s výnimkou dreva a inej hmoty rastlinného pôvodu) platia pre koncentrácie prepočítané na suchý plyn pri štandardných podmienkach ($101,325 \text{ kPa}$, 0° C a pre koncentráciu kyslíka v spalínach $6 \text{ obj. } \%$).

Obsah a charakteristika foriem síry v uhlí

Obsah síry v hnedom uhlí v rôznych krajinách je zosumarizovaný v tab. č. 3 (Bouška, Pešek, Pešková, 1994, 1995, 1998).

Tab.3. Obsah síry v hnedom uhlí v rôznych krajinách.

Krajina	Ložisko	Síra _{celk.} [hmot. %]	Síra _{org.} [hmot. %]
USA	Severná Dakota	0,3 - 1,1	
	Northern Great Plains	0,6	0,5 (z celk. S)
	Pacific Province	0,9	(0,6 z celk. S)
	Gulf Province	1,3	1,0 (z celk. S)
	Illinois	0,9-6,4	
Kanada	Hat Creek	0,22-0,65	
	Vancouver Island	0,47 - 14,94 (v popole)	
	Západná Kanada	0,81 - 1,59	
Austrália	Sydney	0,55 - 1,0	
Japonsko	Kado	0,17 - 7,09	
	Miike	5,7 - 9,3	
Mongolsko	Alugvachir	0,5	
	Šaryn-Gol	0,87	
	Nalajcha	0,9	
	Baga-Nur	0,9	
	Čandgantal	0,92	
	Ovdog-Chudag	2,5	
	Adun-Čulun	1,27	
	Tejšijm- Gobi	do 10,0	
Bulharsko	Elhova	5,67 - 6,33	
	Marica-Východ	3,57 - 6,12	
	Čukurovo	0,93	
Nemecko	Dolnorýnska pánva		0,19
	Rýnska pánva	0,3	
Rakúsko	Lunz	5,0	
Srbsko	Kolubara	0,72 (v popole)	
	Kostolac	3,06 (v popole)	
Španielsko	Samca	6,12	
	bez lokalizácie	8,7	
	bez lokalizácie	7,5	
Ukrajina	Dneperská pánva	0,7 - 11,3	
Argentína	Rio Negro, Rio Turbio	0,45	
Chile	Pupunahue	0,22 - 1,42	
	Pecket	0,42 - 2,79	
Čína	Yanshan Ganhe	11,3	10,3 (z S _{celk.})
	Dayan	0,44	
	Hong-Miao	0,03	2,48
Indonézia	Tanito-Harum	0,2 - 0,4	
Japonsko	Kushiro	0,16 - 3,76	
	Kado	0,22 - 0,27	
Pakistan	Lakhra	4,95	
	Badin	2,55	
	Tharparkar	1,44	
Turecko	Mengen	8,9 - 9,6	
	Goklerska pánva	6,9	
	Mugla-Yatagan	1,74	
	Manisa-Soma	0,8	
	Selimogla	4,14 - 8,92	

Z hľadiska charakteristiky foriem síry v uhlí sa jedná o dva základné typy (Ozbayoglu, 1996):

1) Organická síra - koncentrácia v uhlí môže byť až 5 %, je chemicky viazaná na uhľovodíkovú maticu uhlia. Kategorizuje sa na základe funkčných skupín na:

- alifatické alebo aromatické thioly (mercaptan, thiofenol),
- alifatické, aromatické alebo zmiešané sulfidy,
- alifatické, aromatické alebo zmiešané disulfidy,
- heterocyklické zlúčeniny.

Organickú síru nie je možné odstrániť, pokiaľ nedôjde k „rozpojeniu“ chemických väzieb, z čoho vyplýva, že koncentrácia tejto formy síry v uhlí predstavuje teoretický limit, pri ktorom je možné z uhlia odstraňovať síru fyzikálnymi metódami.

2) Anorganická síra:

- pyritická - dve dimorfne formy sulfidu železnateho (FeS_2), pyrit (FeS) a markazit,
- síranová - menej ako 0,1 %, sírany Ca alebo Fe,
- elementárna - menej ako 0,2 %.

Ekologizácia kotlov na tuhé palivá

V strategickom rozhodovacom procese o dodržaní emisných limitov oxidu siričitého je vhodné voliť tento postup (Rosa, Balajka, Judák, 1996):

- 1) Zhodnotenie potreby inštalovaného výkonu (s vyšším výkonom sa sprísňujú emisné limity) - je potrebná prevádzka starších kotlov?
- 2) Náhrada pevného paliva plynným (zariadenia s nízkym ročným využitím).
- 3) Vlastná ekologizácia zdroja (nie je možné meniť palivo, technicko-ekonomická analýza možných riešení jednoznačne preferuje ekologizáciu stávajúceho zdroja):
 - a) Zámena vysokosírnateho uhlia za nízkosírnaté, zvýšenie podielu spaľovania zemného plynu.
 - b) Rekonštrukcia zdroja - výstavba odsírovacieho zariadenia (postup „end of pipe“).
 - c) Fluidizácia zdroja - rekonštrukcia, resp. výstavba nového fluidného kotla.

Technické možnosti znižovania emisií

1. Predúprava paliva v súčasnosti predstavuje vo svete 15-20 %. Jedná sa v podstate o tri metódy:

- fyzikálna úprava (čistenie),
- chemické odsírenie,
- mikrobiologické odsírenie.

S výnimkou jednoduchého prania uhlia pre odstraňovanie hlušiny nie sú intenzifikované postupy zlepšovania kvality uhlia doteraz pripravené na bežné prevádzkové použitie, predovšetkým z týchto dôvodov:

- potreba jemného mletia uhlia,
- zníženie výhrevnosti vplyvom adsorpcie práce vody v jemných časticách,
- relatívne nízka účinnosť alebo vysoké náklady,
- pri dosiahnutí požadovaných účinností (nad 85 % odstránenia síry) sú zatiaľ náklady na primárne odsírenie uhlia príliš vysoké v porovnaní s nákladmi na sekundárne odsírovacie postupy.

2. Primárne opatrenia znižovania emisií oxidov síry a dusíka vychádzajú z poznatkov o správaní sa síry a zložiek dusíka pri spaľovaní.

a) Správanie sa síry pri spaľovaní:

- Organická síra sa oxiduje takmer kvantitatívne na SO_2 a čiastočne na SO_3 .
- Anorganická síra zostáva čiastočne viazaná v popole a v škváre (10-15 %). Modifikáciou spaľovacieho procesu je možné ovplyvniť pomer $\text{SO}_2 / \text{SO}_3$ v spalinách, ale na znižovanie množstva emisií síry tieto modifikácie nemajú prakticky žiadny vplyv.

b) Správanie sa oxidov dusíka pri spaľovaní:

V súčasnosti sú všeobecne známe tri mechanizmy tvorby oxidov dusíka pri spaľovaní:

- Termický (vysokoteplotný) - oxidy dusíka vznikajú z molekulárneho dusíka najmä zo spaľovacieho vzduchu pri vysokých teplotách v plameni (nad 1300°C). Tvorba oxidov dusíka závisí od teploty plameňa (exponenciálne), od doby zotrvania v oblasti vysokých teplôt a čiastočne od parciálneho tlaku kyslíka v plameni.

- Palivový (nízkoteplotný)- oxidy dusíka vznikajú čiastočnou oxidáciou chemicky viazaného dusíka v horľavine paliva. K ich tvorbe dochádza už pri nižších teplotách (cca od 800 °C) z dusíkatých zložiek paliva (hlavne z prchavej zložky horľaviny v počiatočných fázach horenia) v závislosti od parciálneho tlaku kyslíka v hlavnej zóne horenia a čiastočne od teploty.

- Promptný (okamžitý, rýchly) - oxidy dusíka vznikajú spaľovaním uhľovodíkov na okraji plameňa pri teplotách okolo 1300 °C, pričom ich koncentrácia je nízka.

Primárne opatrenia sa veľmi úspešne využívajú pri znižovaní emisií oxidov dusíka, pričom je možné dosiahnuť zníženie ich emisií o 40-50 % oproti pôvodnému stavu. Ich prednosťami v porovnaní so sekundárnymi opatreniami sú:

- nie sú potrebné žiadne aditíva,
- nízke investičné náklady,
- nízke prevádzkové náklady.

Klasifikácia metód primárnych opatrení znižovania tvorby oxidov dusíka je v súčasnosti nasledovná (Kabát, Malý, 1996):

a) Metódy, pri ktorých sa do priebehu spaľovania nezasahuje:

a1) Konštrukcia ohniska: Typ ohniska - ovplyvňuje tvorbu oxidov dusíka maximálnou teplotou v plameni:

- Výtavné a cyklónové - znižovanie teploty plameňa (koncentrácia NO_x 1200-2800 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$), vzniká hlavne termický NO_x .
- Granulačné - znižovanie parciálneho tlaku kyslíka v plameni, prevláda tvorba palivového NO_x .
- Plynové - znižovanie teploty horúceho vzduchu alebo recirkulácia spalín do horáku, vzniká výlučne termický NO_x .

a2) Umiestnenie horákov - emisie oxidov dusíka sú nižšie pri usporiadaní horákov oproti sebe v porovnaní s čelným usporiadaním na jednej stene ohniska. Pri väčšom rozstupe horákov je situácia priaznivejšia, optimálne je tangenciálne usporiadanie (pri spaľovaní hnedého uhlia a lignitu v prúdových horákoch).

a3) Merné tepelné zaťaženie horákového pásma (podiel tepla, uvoľneného v ohnisku/plocha horákového pásma, t.j. výška horáku x obvod ohniska) - súvisí s vertikálnym rozstupom plynových, mazutových alebo vírivých práškových horákov alebo s výškou prúdového horáka, resp. s počtom sekcií po výške jedného prúdového horáka.

b) Metódy, pri ktorých sa do priebehu spaľovania zasahuje:

b1) Konštrukcia horákov - je možné doceliť vysoký efekt znižovania emisií oxidov dusíka, pričom sa do priebehu spaľovania zasahuje väčšinou spomaľovaním spaľovacieho procesu, znižovaním koncentrácie kyslíka v primárnej zóne horenia, čím dochádza aj k poklesu maximálnej teploty v plameni. Jedná sa o nízkoemisné horáky, ktoré sa delia na tri základné druhy:

- Horák so stupňovitým prívodom vzduchu - hlavne vírivé horáky (zníženie emisií NO_x o cca 40 %).
- Horák so stupňovitým prívodom paliva - koncentrácia NO_x 440 - 200 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$.
- Horák s recirkuláciou spalín - znižuje sa tvorba palivového aj termického NO_x .

b2) Spôsob prevádzky - investične najvhodnejšia metóda, avšak výsledky závisia od konštrukcie spaľovacieho zariadenia. Spôsob prevádzky je možné ovplyvňovať:

- znižovaním prebytku vzduchu,
- znižovaním teploty vzduchu.

3. Sekundárne opatrenia znižovania emisií

3.1. Znižovanie emisií oxidov síry

Odsírovanie v energetike je založené predovšetkým na opatreniach sekundárneho charakteru, t.j. odstraňovaní emisií SO_2 zo spalín - „end of pipe“. Najčastejšie sa používajú prietočné procesy, pri ktorých sa absorpčné činidlo neregeneruje, ale vo forme produktu alebo odpadu odvádza z procesu (85-90 % odsírovacích technológií vo svete). V súčasnosti sú známe tieto metódy:

1) Vápno-vápenkové metódy:

a) Suchá metóda - odsírovanie v kotli dávkovaním vápenca alebo CaO do spalín alebo uhlia, pričom SO_2 sa viaže na CaSO_4 . V hlavnom produkte je prítomný tiež nezreagovaný vápenec, resp. CaO (problém odpadových vôd odpadá).

b) Polosuché (sorpčné vstrekovanie) a mokré vápenkové metódy (výpierka spalín) - používajú sa v rôznych modifikáciách, pričom stupeň odsírenia dosahuje až 85- 98 %. (Jedná sa napr. o procesy Kawasaki Heavy Ind., Searberg, Holter, Lurgi, Fujikasui Eng. Co., Mitsubishi Eng. Co., Mitsu Eng. Co., Ishikawajima - Harima Heavy Ind., Austrian Energy and Environment, SES Timače).

2) Regeneračné procesy (cyklické) - absorpčné činidlo sa po nasýtení SO_2 regeneruje a vracia späť do procesu, pričom produktami sú najčastejšie elementárna síra alebo kyselina sírová.

3) Sódne metódy -nátriumsulfitový proces absorpcie SO₂ (Wellman-Lord, USA, Niro Atomizer, Dánsko, ABB Flakt Industry, Švédsko, Brow Boweri, Švajčiarsko, Mitsubishi Kaisha, Japonsko).

4) Horečnaté metódy - regeneračné (Niogaz, Rusko, Chemico, USA, 150 MW kotol Tušimice) a neregeneračné (IHI, Japonsko, RCE, Rakúsko, Kimura Chemical Plants, Japonsko, Nissan, Japonsko)

5) Ostatné regeneračné metódy:

a) Citrátová metóda - overenie na 60 MW jednotke v elektrárni St. Joe Zinc.

b) Vodne-karbonátová metóda - Niigata Engineering Company.

6) Adsorpcia na uhlíkatých materiáloch - stupeň odsírenia 65-90 %.

7) Amoniakové procesy - suché alebo mokré .

8) Kombinácie jednotlivých systémov.

3.2. Znižovanie emisií oxidov dusíka

Sekundárnymi denitrifikačnými postupmi je možné znížiť redukciu oxidov dusíka prídavkom dusíkatých reagensov (čpavok, močovina), ktoré reagujú s oxidmi dusíka za tvorby molekulárneho dusíka a vody. Najčastejšie používané metódy sú:

1) Selektívna katalytická redukcia (SRC) - vyvinutá v Japonsku, zaisťuje vysokú účinnosť denitrifikácie (až 80 %), používa sa vo viac ako 350 zariadeniach. Nevýhodami sú vysoká cena, krátka životnosť katalyzátora, možnosť výskytu amoniaku v spalinách. Proces spočíva v redukcii oxidov dusíka vstrekaním čpavku do spalín pri teplotách 300 - 400 °C.

2) Selektívna nekatalytická redukcia (SNRC) - vyvinutá v USA (Nalco Fueltech) najmä pre spaľovne odpadov. Ako redukčný prostriedok sa používa vodný roztok močoviny s prípadnými aditívami. Je lacnejšia ako metóda SRC, vyžaduje jednoduchšiu obsluhu, možnosť výskytu amoniaku v spalinách je minimálna, prevádzkovanie je závislé od výkonu kotla. Nevýhodou je nižšia účinnosť denitrifikácie v porovnaní so SRC.

Medzi sekundárne opatrenia patrí tiež spaľovanie vo fluidnej vrstve, kde dochádza k odsíreniu prídavkom aditíva priamo do spaľovacieho procesu spolu so vstupujúcim uhlím. Prednosťami fluidného spaľovania v porovnaní s klasickým spaľovaním (v kotloch) sú pomerne vysoká účinnosť, spaľovanie palív s vyšším obsahom síry (možnosť odsírenia priamo v ohnisku), vysoký súčiniteľ prenosu tepla vo fluidnej vrstve, zníženie emisií NO_x, zníženie emisií tuhých znečisťujúcich látok, jednoduchá príprava paliva.

Trendy vývoja použitia odsírovacích a denitrifikačných technológií v krajinách OECD sú zrejmé z tab. č. 4. a niektoré charakteristiky odsírovacích a denitrifikačných technológií sú uvedené v tab. č. 5. (Janota, 1997)

Tab.4. Trendy vývoja vo výrobných kapacitách s použitím odsírovacích a denitrifikačných technológií európskych krajín OECD v rokoch 1981-1996 (103 MWth inštalovanej kapacity).

Rok	Počet inštal. jednotiek odsírenia	Počet inštal. jednotiek denitrifikácie
1981	0	0
1982	2	0
1983	4	0
1984	6	0
1985	18	0
1986	32	12
1987	62	18
1988	125	35
1989	130	67
1990	140	86
1991	148	92
1992	153	104
1993	167	114
1994	172	128
1995	178	136
1996	184	140

Tab.5. Niektoré charakteristiky odsírovacích a denitrifikačných technológií.

Technológia	Účinnosť odstraň. [%]	Koncentrácia na výstupe [mg/m ³]	Spotreba aditíva [kg/MWh]	Spotreba vody [kg/MWh]	Produkcia odpadnej vody [kg/MWh]	Produkcia vedľajších produktov [kg/MWh]	Spotreba energie z hrubej výroby[%]
Mokrú výpierka	nad 90	pod 400 (pod 200, 1 % S)	vápenec 5-7	75-110	sádrovec 9-45	17-19	1,5-2,5
Polosuchá rozpraš.	nad 90	pod 400 (pod 200, 1 % S)	vápno 5-7	50-80	žiadna	solí Ca, popolček, 16-18	0,5-1,5
Suché vstrekovanie	pod 50	400-4000	vápno 15-19	žiadna	žiadna	solí Ca, popolček, 26-28	0,1-1,0
Wellman - Lord	nad 97	pod 400 (pod 200, 1 % S)	NaOH 0,1-0,3	200-600	40-80	plyn SO ₂ , 6-8	2,5-3,5
Amoniakálna výpierka	nad 88	pod 400 (pod 200, 1 % S)	čpavok (100 %), 0,1-0,3	40-60	žiadna	amónne hnojivá, 13-14	1,0-2,0
Aktívne uhlie	nad 95 pre SO ₂ , 70-90 pre NO _x	pod 400 (pod 200, 1 % S)	čpavok (100 %), 1,1-1,5	žiadna	žiadna	plyn s SO ₂ (20-30%), 6-8	1,2-2,0
SNOX	nad 95 pre SO ₂ , 70-90 pre NO _x	pod 400 (pod 200, 1 % S)	čpavok (100 %), 1,1-1,5	20-40	žiadna	H ₂ SO ₄ (70 %), 13-14	1,0-2,0
SNCR	50 (-80)	(200)-400	čpavok (100 %), 1,3-2,4	žiadna	žiadna	žiadna	0,1-0,3
SCR	70-90	pod 200	čpavok (100 %), 1,1-1,5	žiadna	žiadna	žiadna	0,5-11,36

Literatúra

- Bouška, V., Pešek, J. a Pešková, J.: Obsahy stopových prvků v hnedém uhlí evropských a světových ložisek II. Ostatní světové pánve -1. část. In: *Uhlí - rudy*, č. 10, 1994, s. 363-491.
- Bouška, V., Pešek, J. a Pešková, J.: Obsahy stopových prvků v hnedém uhlí evropských a světových ložisek II. Ostatní světové pánve -3. část. - závěr. In: *Uhlí - rudy*, č. 1, 1995, s. 12-16.
- Bouška, V., Pešek, J. a Pešková, J.: Obsahy stopových prvků v hnedém uhlí evropských a světových ložisek III (1. část). In: *Uhlí - rudy*, č. 1, 1998, s. 21-49.
- Janota, J.: Poslední vývoj v oblasti technologií pro snižování kyselých emisí. In: *Inovace II*, 1997, s. 32-35.
- Kabát, V., Malý, S.: Palivovo-energetický priemysel. In: *Materiály pre prípravu odborných posudzovateľov. MŽP SR, Bratislava 1996.*
- Ozbayoglu, G.: Desulphurization of coals to protect the environment. In: *NATO Advanced Study Institute: Mineral Processing and Environment: Improving the Quality of our Life. Varna, Bulgaria, 18-30 August 1996*, s. 199-223.
- Rosa, B., Balajka, J., Judák, J.: Legislatíva a opatrenia ochrany ovzdušia v energetickom hospodárstve. In: *Energetický inštitút SE, Bratislava, 1995.*