

# Minimalizácia znečistenia ovzdušia priemyselnou činnosťou v ČSSR I

ŠTEFAN KACHAŇÁK

**V ČSSR ovzdušie znečisťujú exhaláty hlavne z energetických a ostatných priemyselných zdrojov. Imisné pozadie prehlbujú a rozširujú aj výrony spalín z výbušných motorov a z komunálnych kotolní. Vo viacerých, predovšetkým priemyselných a sídliskových oblastiach sa najvyššie prípustné koncentrácie toxických látok v ovzduší mnohonásobne prekračujú.**

V mernom množstve výronu oxidu siričitého a popolčeka, ktoré sa vzťahuje na jedného obyvateľa v jednotke plochy územia, zaraďuje sa ČSSR na jedno z popredných miest na svete. Tento devastálny vplyv exhalátov pôsobí predovšetkým nepriaznivo na zdravotný stav obyvateľstva, často až ireverzibilne poškodzuje základné prírodné zložky a celý ekosystém a koróziou prudko deštruuje kovové a betónové konštrukcie. Hoci celkové škody spôsobené exhalátmi nemožno priamo určiť, odhadujú sa na desiatky miliárd korún ročne. Preto operatívne a koncepčné riešenie tejto problematiky nadobúda stále významnejší celospoločenský charakter. Z týchto hľadísk sa tu hodnotia súčasné a perspektívne trendy na obmedzenie negatívneho vplyvu exhalátov na životné prostredie.

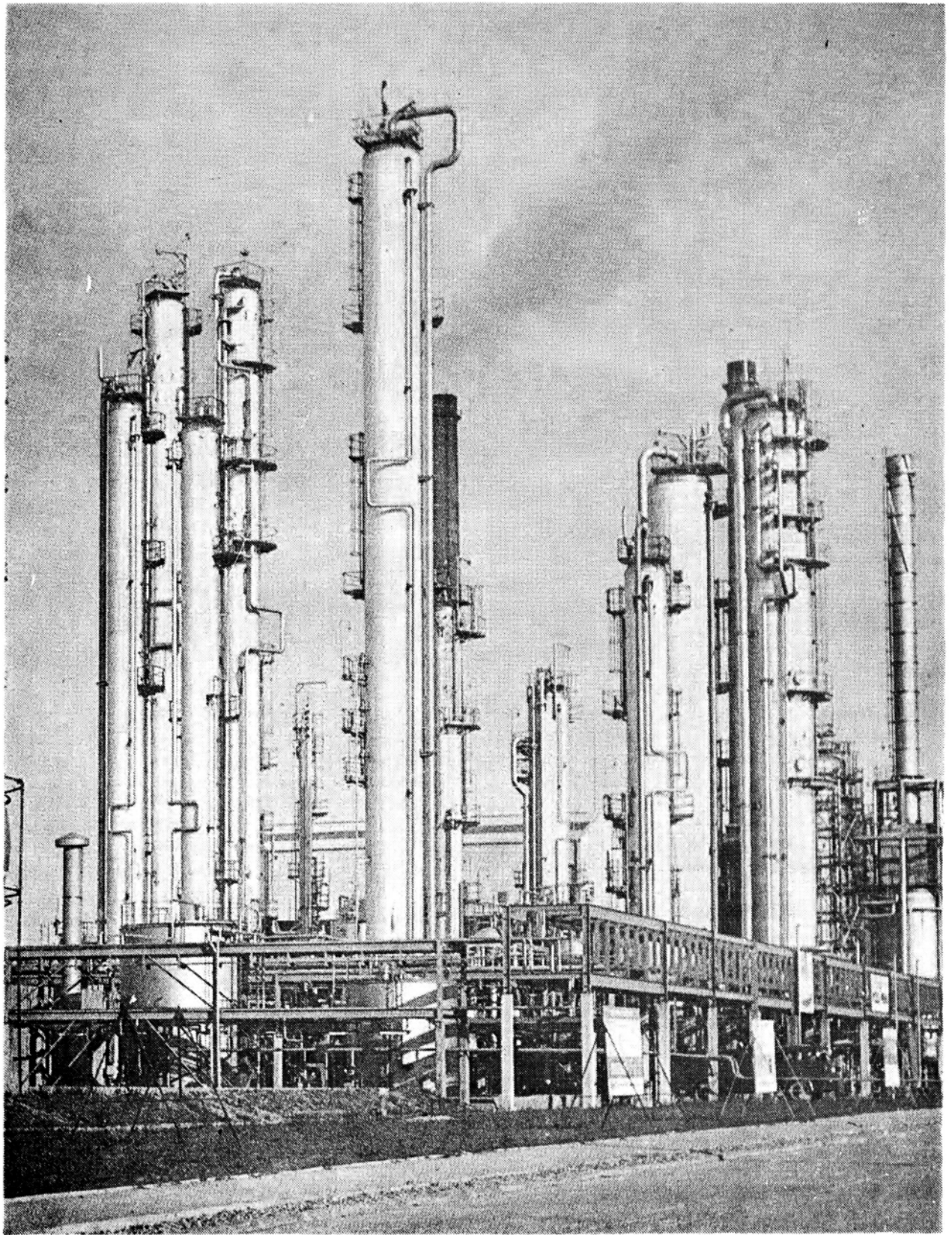
Exhaláty sú podstatnou zložkou odpadov z priemyslu. Do ovzdušia prechádzajú vo forme plynov, pár, aerosólov a tuhých častíc. Najväčšie množstvá sa emitujú z energetických zdrojov, hlavne ako oxid siričitý, oxidy dusíka, oxid uhľnatý a uhličité a popolček. Hoci z vlastných technologických procesov sa emituje menej exhalátov, sú zväčša podstatne toxickéjšie. Najvýznamnejšie okrem uvedených oxidov sú oxid sírový, aerosóly anorganických kyselín, chlór, chlorovodík, zlúčeniny fluóru, sírovodík, sírouhľik, kovy a ich oxidy, uhľovodíky, prašné úlety z praženia surovín a granulácie, ako aj sušenia produktov a ďalšie.

Po vyústení do atmosféry nastáva rozptyl exhalátov. Rýchlosť tohto rozptylu závisí hlavne od meteorologických podmienok, predovšetkým od charakteru a rýchlosti prúdenia vetra, od teploty a jej vertikálneho gradienta a od geografického členenia príslušnej lokality. Intenzita a veľkosť rozptylu významne závisí aj od výšky vyústenia exhalátov do ovzdušia.

Súčasne nastáva fyzikálna a chemická interakcia exhalátov. Pod vplyvom tepelného vrstvenia atmosféry a ďalších klimatických podmienok sa kondenzujú plyny a pary na hmlu a jemne dispergované aerosóly. Prebieha aj chemická interakcia zložiek exhalátov, v ktorej prevládajú oxidačné procesy. Ich intenzita závisí hlavne od skladby inverzného pozadia, intenzity slnečného žiarenia, od obsahu ozónu a vlhkosti, ako aj od obsahu povrchovo aktívnych tuhých častíc a prašných aerosólov, aktívizujúcich katalytické procesy.

Oxidačné procesy v atmosfére majú výrazný charakter reťazových reakcií. Ich iniciátorom sú oxidy dusíka, ktoré hlavne pod vplyvom ultrafialového žiarenia produkujú aktívny atomárny kyslík a ozón ako nositele reťazovitého cyklu. Vznikajú kyseliny sírová a dusičná, ktoré vo forme kyslých dažďov devastujú celý ekosystém.

V atmosfére sú však prítomné aj uhľovodíky a iné organické zlúčeniny z technologických procesov a automobilovej dopravy.



Pôsobením atomárneho kyslíka a ozónu nastáva ich oxidácia za tvorby veľmi toxických zlúčenín a ich aktívnych radikálov. Vzájomnou interakciou základných zložiek imisného pozadia a ich oxidačných spodín vzniká tzv. oxidačný (fotochemický smog). Okrem priameho ohrozenia respiračného systému spôsobuje prudkú devastáciu celej biosféry a rozsiahlu koróziu železných a silikátových konštrukcií.

V ČSSR je častejší tzv. „redukčný smog“, ktorý spôsobujú najmä exhaláty spalín z energetických zdrojov. Vyskytuje sa predovšetkým ráno pri nižších teplotách, pri inverznom tepelnom gradiente a veľkej vlhkosti. Nastáva veľmi stabilné vrstvenie atmosféry, ktoré bráni rozptylu exhalátov v ovzduší nielen v horizontálnom, ale aj vo vertikálnom prúdení, čím vzniká intenzívna devastácia v lokalite zdroja emisií.

Z tejto charakteristiky vyplýva, že exhaláty pôsobia na životné prostredie intenzívnejšie a v širšom rozsahu ako priemyselne odpadové vody, kaly a tuhé odpady. Čistenie exhalátov je ťažké a nákladné aj pre ich veľké objemy. Preto je dôležité zabezpečiť dôslednú hermetizáciu zariadení, čím sa zníži objem emisií a zvýši koncentrácia ich zložiek. Možnosti vzduchotechnických úprav starších prevádzok sú však obmedzené a investične veľmi nákladné. Preto pri výstavbe nových treba v projekte napriek zvýšeným nákladom dôsledne rešpektovať tieto aspekty. Exhaláty sa emitujú nielen z hlavných emisných vyústení, ale často aj z vedľajších tzv. bodových zdrojov. Tieto lokálne výrony emisií nastávajú najmä pri prevádzkových poruchách a odstávkach a permanentne sa aj zvyšujú postupnou koróziou zariadení. V prevádzke je preto potrebné porovnávať úhrnnú materiálovú bilanciu spotreby surovín s kapacitou produkcie a odpadov z ich hlavných vyústení. Rozdiely poukazujú na únik exhalátov bodovými výronmi.

Čistiaci efekt aj náklady na čistenie závisia od ich objemu a koncentrácie čistených zložiek v nich. Objem emisií treba čo najviac minimalizovať, čím sa súčasne zvyšuje koncentrácia, čo umožňuje podstatne znížiť nielen investičné náklady na výstavbu čistiacich zariadení, ale aj prevádzkové náklady. Ak nemožno prevádzku úplne hermetizovať, čo je časté u starých výrobní, treba emisné prúdy diferencovať tzv. primárnym a sekundárnym odsávaním. Primárnym odsávaním sa získajú exhaláty s vyššou koncentráciou, ktoré možno ešte s únosnými nákladmi čistiť. Sekundárnym odsávaním, ktoré sa nazýva aj náporovým vetraním, odvádzajú sa od bodových zdrojov i z celej výroby emisie vo veľkých objemoch a rozptyľujú sa cez komín vo vyšších vrstvách ovzdušia.

Voľba čistiacich alebo asanačných postupov závisí predovšetkým od fyzikálnej konzistencie zložiek exhalátov a od ich chemických vlastností a pre jednotlivé prípady sú veľmi špecifické. Čistenie exhalátov od tuhých častíc závisí aj od ich chemických a fyzikálnych vlastností, najmä granulity. Veľké častice sa odstraňujú najmä v cyklónoch alebo v ich batériách. Aj ich mokré vypieranie, najmä vo vežiach s výplňou je síce účinné, ale vzniknuté kaly sú ďalší ťažkospracovateľný odpad. Na odľučovanie mikročastíc sa používajú predovšetkým elektrostatické odľučovače.

Napriek vysokej spotrebe elektrickej energie sú najviac rozšírené pre veľkú čistiacu účinnosť a aj preto, že v nich zachytený úlet sa môže často priamo vracieť do základného výrobného procesu. Vždy viac ich však nahrádzajú tkaninové filtre, ktoré majú

často väčšiu čistiacu účinnosť pri relatívne malých investičných a prevádzkových nákladoch. Sú priestorovo nenáročné, a preto sú vhodné aj na staršie prevádzky. Nové typy tkaninových filtrov z plastov sa môžu použiť i pri vysokých teplotách, čo veľmi rozšírilo možnosti ich použitia. Nevýhodou tkaninových filtrov sú značné tlakové straty a sú nevhodné aj pre hydrokoptické materiály.

Na čistenie exhalátov od plynov a pár sa používajú hlavne adsorpčné a katalytické procesy. Voľba spôsobu závisí od chemických vlastností zachytávanej zložky. Na zachytávanie nepolárnych látok sú najvhodnejšie adsorpčné procesy. Ich prednosťou je prakticky 100-percentná čistiaca účinnosť a malé prevádzkové aj investičné náklady, pričom sa získava veľmi čistý produkt vracajúci sa zväčša späť do výrobného procesu, alebo je aj priamo produktom. Najčastejšie používané adsorbenty sú aktívne uhlie, molekulové sitá, prírodné zeolity, silikagél a aktívny oxid hlinitý.

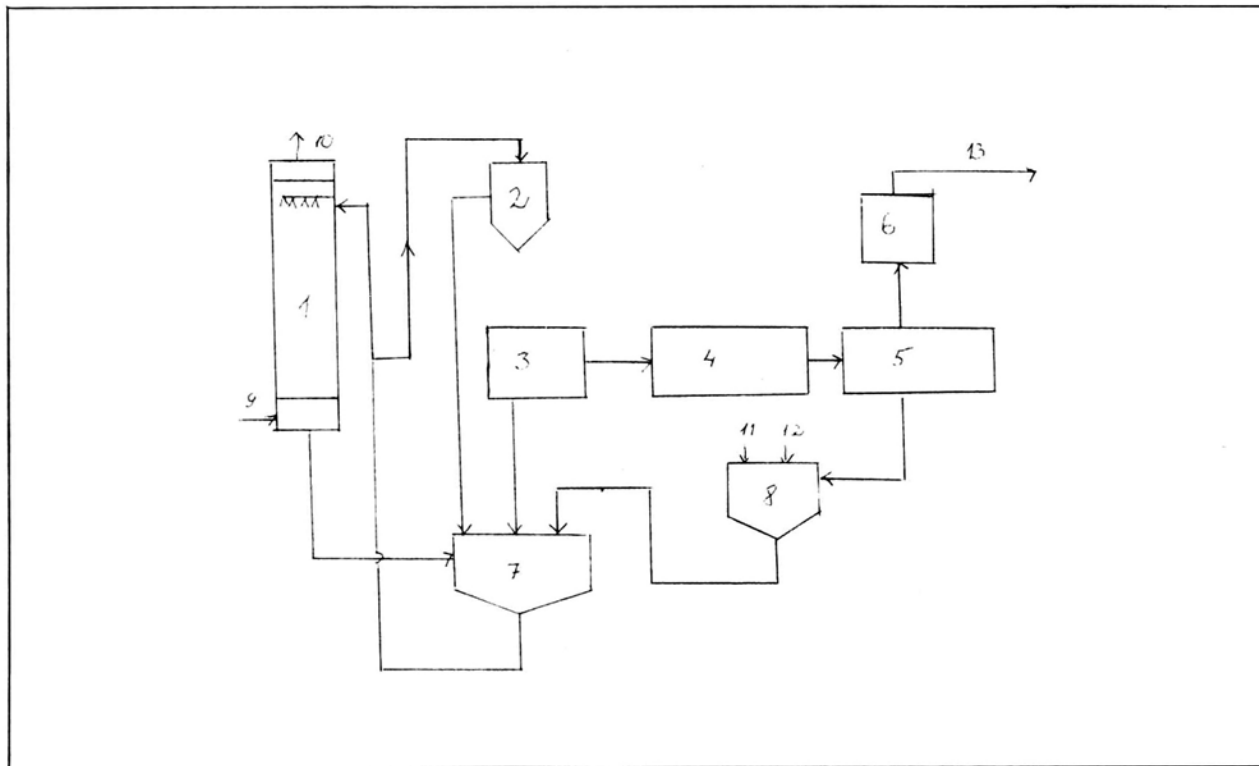
Stále viac sa rozširuje katalytické čistenie exhalátov, najmä pre nízku spotrebu energie a nízke investičné a prevádzkové náklady. Produkty sa získavajú v koncentrovanom stave a sú aj koncentrovanými surovinami alebo produktmi chemického priemyslu. Tieto procesy, ktoré prebiehajú v heterogénnych podmienkach tuhá fáza — plyn, sú však veľmi citlivé na kontaktné jedy a na malé množstvo tuhých častíc alebo prašného aerosólu, čo prudko pasivuje katalyzátor. Vyžadujú si preto často predchádzajúce čistenie plynov, predovšetkým s použitím elektrostatických odľučovačov alebo tkaninových filtrov. To značne zvyšuje prevádzkové náklady.

Absorpčné procesy pre ich relatívne nízky čistiaci efekt sa zväčša účinne uplatňujú len pri vyšších koncentráciách čistených zložiek v exhalátoch a len v prípadoch vysokej reakčnej aktivity medzi čistenou zložkou a absorpčným médiom. Limitujúcim faktorom účinnosti procesu sa potom stávajú hydrodynamické podmienky sústavy, ktoré sa dosahujú hlavne s použitím vírových odľučovačov. Často však aj v týchto prípadoch tvorba veľkého množstva ťažkospracovateľných kalov bráni širšiemu využitiu absorpčných procesov na čistenie exhalátov. Spätné použitie kalov vo výrobe alebo ich hospodárske využitie je vždy hlavnou podmienkou efektívnosti procesu.

### Exhaláty z energetických zdrojov

Hlavnou zložkou exhalátov z tepelných elektrární a priemyselných teplární je oxid siričitý zo spaľovania hnedého uhlia. Čisté palivá (zemný plyn, ľahký vykurovací olej) kryjú zväčša len špecifické surovinové a energetické dotácie vlastných technologických procesov. Veľkokapacitnosť a vysoká energetická náročnosť anorganických výrobní si vyžadujú podstatne obmedziť ich emisie, tým viac, že začiatkom 90. rokov sa má obsah síry v mosteckom uhli zvýšiť až na 8 %.

Jednou z možností je priame odsírenie uhlia, v ktorom je síra v rádovo vyššej koncentrácii ako v spalínach. Fyzikálnym rozdužovaním, elektrostatickou a magnetickou separáciou možno z uhlia odstrániť 30—60 % pyritickej síry. Súčasne sa z uhlia



Obr. 1. Schéma magnezitového procesu odsírenia spalín. (1 = absorbér, 2 = hydrocyklón, 3 = filter, 4 = sušiareň, 5 = kalcinačná pec, 6 = sušič plynu, 7 = kryštalizátor, 8 = zmiešovač, 9 = prívod čistého plynu, 10 = odvod vyčisteného plynu, 11 = prívod MgO, 12 = prívod vody, 13 = odvod SO<sub>2</sub> z kalcinácie.)

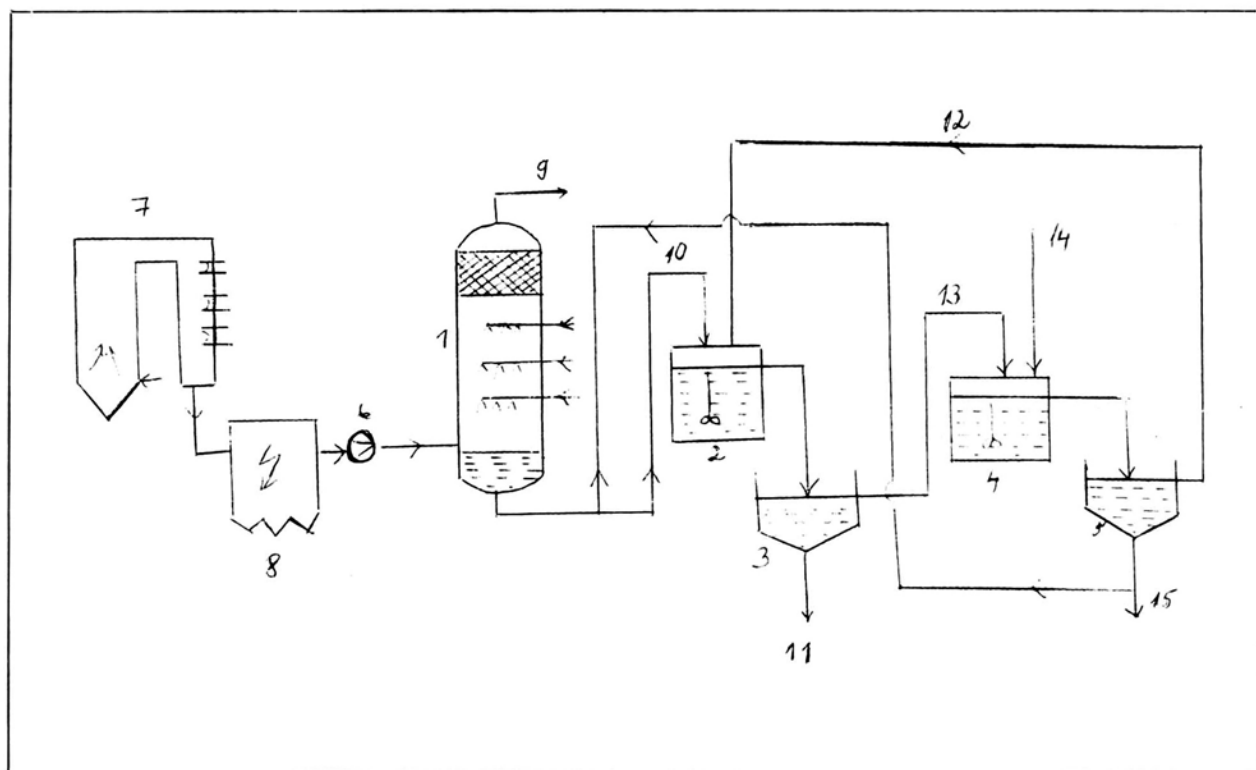
odstraňuje 20—40 % popolovín, čím sa zvyšuje jeho výhrevnosť. Koncentrát z tohto triedenia možno použiť ako druhotnú surovinu na výrobu kyseliny sírovej. Desulfuračný proces sa priemyselne uplatňuje predovšetkým v ZSSR a v Anglicku. V USA sa vyvinul Mayesov spôsob odsírenia pyritického uhlia. Uhlie sa vyluhuje vodným roztokom zo železitých solí. Vzniká síra, ktorú možno účelne spracovať na kyselinu sírovú. Účinnosť odsírenia je až 90 %. Uhlie z našich ložísk obsahuje síru organogénneho pôvodu, ktorú týmito postupmi nemožno separovať.

Pri desulfurácii uhlia sa skúmajú aj možnosti, ako využiť biotechnologické procesy. Jemne rozomleté uhlie sa skrúpa vodou s obsahom fermentačných baktérií. Ich pôsobením sa dosiahlo 50 % odsírenie uhlia. Rýchlosť procesu je, pravda, veľmi malá a možno ju zvýšiť použitím bioreaktorov s optimálnym tepelným a hydrodynamickým režimom. Na vyluhovanie možno však použiť len vody príslušných uhoľných ložísk. Pri použití čistej vody účinnosť procesu je veľmi malá a vyžaduje si veľké dávky fermentačných živín. Roztoky z lúženia sú vždy veľmi zriedené, kyselinu sírovú v nich nemožno racionálne využiť, a preto sa musia asanovať neutralizáciou. Aj sušenie uhlia, jeho transport, skladovanie a vlastné spaľovanie zvyšujú náklady, a preto sa tento postup priemyselne doteraz neuplatnil.

Ďalšou alternatívnou možnosťou zníženia alebo úplného vylú-

čenia preniku oxidu siričitého do exhalátov sú nové postupy pri jeho chemickom a energetickom spracovaní. Jeho spaľovaním v klasických kotolniciach sa využíva len malá časť jeho celkovej tepelnej kapacity a prakticky všetka síra sa vo forme oxidu siričitého emituje do ovzdušia. Splyňovanie sírneho hnedého uhlia je preto v ČSSR jedným z ťažiskových smerov, ako riešiť ekologické problémy energetiky. Proces sa uskutočňuje vo fluidnej vrstve v tlakových generátoroch pri 3—5 MPa, čím sa intenzifikujú hlavne hydrodynamické podmienky procesu, a možno v nich splyňovať uhlie aj s nízkou tepelnou kapacitou. Do sústavy sa popri vzduchu privádza aj vodná para. Proces takto prebieha v relatívne redukčnom prostredí. Pri veľmi nízkej výhrevnosti uhlia a vysokom obsahu popola treba proces intenzifikovať kyslíkom alebo vzduchom obohateným kyslíkom. Hlavnými zložkami vzniknutého paliva sú okrem dusíka vodík a oxid uhoľnatý. Síra sa redukuje na sírovodík, ktorý možno už priemyselne osvedčenými postupmi z plynu oddeliť a spracovať Clausovým postupom na síru, alebo mokrou katalýzou na kyselinu sírovú. Pri absorpcii sírovodíka sa stále viac uplatňuje systém REKTISOL od firmy LURGI. Absorbentom je metanol pri  $-70^{\circ}\text{C}$  a 2—5 MPa. Desorpcia koncentrovaného sírovodíka nastáva pri  $80^{\circ}\text{C}$  a 0,02 MPa a metanol sa v recykle vracia do absorpčného procesu.

Nevýhodou splyňovania uhlia je relatívne nízka výhrevnosť



Obr. 2. Schéma procesu RCE odsírenia spalin. (1 = absorbér, 2, 4 = reakčné nádrže, 3, 5 = sedimentačné nádrže, 6 = ventilátor, 7 = kotol, 8 = elektrofilter, 9 = odvod vyčisteného plynu do komína, 10 = prívod  $MgSO_4$ , 11 = odvod  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , 12 = recyklos  $CaCl_2$ , 13 = prívod  $MgCl_2$ , 14 = prívod dolomitu, 15 = recyklos  $Mg(OH)_2$ .)

plynu, takže nie je vhodný na diaľkový rozvod. Proces si vyžaduje aj veľké investičné náklady na výstavbu tlakových generátorov, na rozvod plynu v príslušnej lokalite, ako aj na dotáciu vzduchu obohateného kyslíkom pri nízkej výhrevnosti gazifikovaného uhlia. Tepelnú kapacitu plyného paliva možno účinne využiť aj v plynových turbínach na výrobu elektrickej energie. Splyňovanie uhlia sa má lokalizovať v blízkosti jadrových elektrární. Tak možno využiť odpadové teplo zo sekundárneho okruhu na krytie tepelného deficitu redukčných procesov pri gazifikácii uhlia.

Síru z uhlia možno vo forme sírovodíka odstrániť jeho nízkotepelnou karbonizáciou. Tento proces bol v ČSSR vo väčších mestách rozšírený na výrobu svietyplynu ako plyného paliva najmä v komunálnej oblasti. Svietyplin sa postupne nahradil rozvodom zemného plynu z ústredného plynovodu.

Pretože v ČSSR sa z ekologických dôvodov nesmie ďalej rozširovať výstavba elektrární na báze uhlia, je popri splyňovaní nízkotepelná karbonizácia jednou z alternatívnych možností, ako vylúčiť oxid siričitý z exhalátov energetického spracovania uhlia.

Nízkotepelná karbonizácia sa na rozdiel od vysokotepelnej pri výrobe koksu z čierneho uhlia uskutočňuje pri podstatne nižších teplotách v rozsahu 600–900 °C. Vzniká svietyplin s vy-

sokým obsahom vodíka a oxidu uhoľňatého pri súčasnej redukcii sírnych zlúčenín hlavne na sírovodík, ktorý sa spracuje na síru alebo na kyselinu sírovú. Polokoks je palivo s relatívne vysokou výhrevnosťou a nízkym obsahom síry. Pri karbonizácii vznikajú popri amoniaku viaceré toxické plynné a kvapalné produkty, ktoré po kondenzácii dechtov prechádzajú do odpadových vôd, čím nepriaznivo pôsobia na životné prostredie.

V sedemdesiatych rokoch sa v období energetickej krízy zintenzívnili výskum spracovania uhlia na čisté kvapalné a plyné palivá, ktorých časť možno súčasne využiť ako základné suroviny v chemickom priemysle. Jedným z postupov je výroba ľahkého vykurovacieho oleja a uhoľného extraktu. Jemne rozomleté uhlie zmiešané s olejom s vysokým obsahom aromátu sa hydrogenizuje vodíkom pri 450–480 °C a 7 MPa. Olej po oddelení tuhej fázy sa vracia v recykle na hydrogenizáciu. Tuhý uhoľný extrakt má voči pôvodnému uhlíu dvojnásobnú výhrevnosť ca 25 % z pôvodného množstva síry. 75 % síry prechádza ako sírovodík do plynnej fázy a spracuje sa už uvedenými postupmi na síru.

Z ekonomických a ekologických hľadísk sa pokladá za perspektívnejšiu katalytickú hydrogenizáciu na báze molybdénu a kobaltu. Proces sa uskutočňuje pri 450 °C a 20 MPa. Vzniká prakticky bezsírný ľahký vykurovací olej s vysokou výhrevnosťou. Do plynnej fázy prechádzajú viaceré uhľovodíky a sírovodík, ktorý sa

spracuje na síru. V USA vyvinuli aj katalytický proces spracovania uhlia na metán, teda na syntetický zemný plyn. Nevýhodou týchto procesov je veľká spotreba vodíka, ktorého výroba je veľmi energeticky náročná. Po poklese cien ropy v 80. rokoch sa preto technický rozvoj v oblasti chemického spracovania hydrogenizáciou spomalil.

V ČSSR sa v súčasnosti uskutočňuje veľkokapacitná katalická hydrogenizácia ťažkých frakcií z rafinácie ropy (hydrokrak), ktoré obsahujú 3 % síry. Hydrokrakom vznikajú frakcie uhľovodíkov, ktoré sú cennou surovinou najmä pre petrochemický priemysel. Síra sa redukuje na sírovodík, ktorý sa Clausovým procesom spracuje na elementárnu síru. Len v jednom závode sa týmto postupom získa až 12 000 ton síry ročne.

Napriek veľkej investičnej prevádzkovej a energetickej náročnosti chemického spracovania sírnateho uhlia zostávajú predovšetkým splyňovanie a katalytická hydrogenizácia veľmi perspektívne nielen z ekologických, ale aj z ekonomických hľadísk. Zásoby ropy a zemného plynu sa stále viac vyčerpávajú. Ich súčasné bilančné zásoby sú limitované maximálne na 30 rokov. Postupne sa budú využívať len ako chemické suroviny. Bilančné zásoby uhlia sú však rádovo väčšie. V budúcich rokoch bude preto uhlie ťažiskovým fosílnym zdrojom energie a postupne ho budú nahradzovať jej netradičné zdroje — hlavne jadrová a termojadrová energia, ktorých odpadové teplo bude možné použiť na krytie tepelného deficitu hydrogenizačného procesu. Veľkokapacitný priemyselný trend rozvoja chemického spracovania uhlia, ako aj jeho biotechnologického úpravníctva sa môže z uvedených objektívnych dôvodov rozvíjať len postupne a výraznejšie až po r. 2000. Preto je v ČSSR z ekologických hľadísk významné sa zamerať na odsírenie spalín z energetických zdrojov.

## Odsírenie spalín

Odsírenie spalín je veľmi zložitý technický, technologický a ekonomický problém. Spôsobuje to predovšetkým veľký objem spalín, veľmi nízka koncentrácia oxidu siričitého v nich, ako aj jeho relatívne nízka reaktivita v prístupných čistiacich médiách. Preto jedným zo základných celosvetových trendov v tejto oblasti je modifikovať energetické spracovanie sírnateho uhlia na procesy, v ktorých sa síra buď z uhlia oddelí, alebo sa redukuje na sírovodík, ako sa uviedlo v predchádzajúcej stati. Sírovodík je v odplynoch vo vyššej koncentrácii, je podstatne reaktívnejší, a pretože aj objem čistených plynov je oproti spalinám až rádovo menší, je čistiaci efekt podstatne vyšší a efektívnejší. Pretože si však hydrogenizačné procesy vyžadujú veľmi nákladnú výstavbu celého technologického zariadenia, najmä od začiatku 60. rokov sa intenzívne rozvinul základný a technicko-aplikačný výskum odsírenia spalín. Na začiatku sedemdesiatych rokov sa realizovali prvé prevádzky s kapacitou 200—400 Mv. Zložitost a význam problematiky sa odráža aj v počte výskumom vyvinutých postupov (ca 200), z ktorých však len niektoré sa veľkokapacitne uskutočnili v priemysle.

Ich kategorizáciu možno uskutočniť z viacerých funkčných, fyzikálnych a chemických hľadísk. Z funkčných, technických,

ale aj ekologických aspektov ich delíme na asanačné a regeneračné. Pri asanačných postupoch vznikajú spravidla ťažko spracovateľné kaly, ktoré sa dislokujú na odkaliská a rôznym spôsobom sa postupne rozptyľujú v prírodnom prostredí. Regeneračnými postupmi vznikajú produkty, ktoré ako druhotné suroviny možno využiť v iných priemyselných odvetviach. Tieto procesy sú však investične aj prevádzkovo podstatne nákladnejšie a pri veľkokapacitných jednotkách technicky a ekonomicky prakticky nezvládnuteľné. Ekologické hľadiská si však stále viac vynucujú orientáciu na tieto, v konečnom celospoločenskom efekte progresívnejšie postupy.

Z hľadiska systému materiálových prúdov delíme tieto postupy na cyklické a necyklické. Pri necyklických procesoch sa produkty získavajú po jednorazovom prechode reagujúcich zložiek technologickým uzlom. V cyklických procesoch sa spravidla médium, ktoré zachytáva oxid siričitý, v osobitnom technologickom uzle regeneruje do základného technologického procesu. Hlavným produktom je koncentrovaný oxid siričitý, ktorý sa spravidla spracuje na kyselinu sírovú. Čistiace médium sa totiž postupne znečisťuje najmä prašným aerosólom popolčeka, ktorý preniká so spalinami cez elektrofiltry alebo tkaninové filtre. Aj preto sa často uplatňuje kombinácia cyklického a necyklického postupu, pri ktorom časť čistiaceho média sa v jednotlivých cykloch odoberá a nahradzuje novým. Časť, ktorá odchádza z recyklu, využíva sa po následnom spracovaní ako druhotná surovina v iných priemyselných odvetviach.

Z procesného a fyzikálno-chemického hľadiska sa uplatňujú adsorpčné, absorpčné a katalytické procesy. Absorpčné procesy sa uskutočňujú v sústave plyn—kvapalina alebo suspenzia. Ich rýchlosť je predovšetkým funkciou hydrodynamických podmienok sústavy a chemickej reaktivity jej zložiek. Adsorpčné procesy sa uskutočňujú na fázovom rozhraní plynu a tuhej fázy. Mierou ich energetického potenciálu sú Van der Waalsove sily. Katalytické procesy prebiehajú aj na rozhraní tuhá fáza—plyn na báze povrchovo postupových reakcií. Z rýdzo chemického hľadiska sa pri týchto procesoch uplatňujú najmä oxidácia a neutralizácia.

Z technologického hľadiska je významné diferencovať mokré a suché odsírovacie procesy. Pri mokrych procesoch, ktoré prebiehajú v roztokoch alebo v suspenziách, treba pred odsírením spaliny chladiť a pred rozptylom do ovzdušia zohrievať, čo si vyžaduje značné energetické náklady. Pri suchých postupoch nie je potrebné spaliny do emisného výronu zohrievať. Osobitným typom odsírenia sú aditívne metódy, pri ktorých sa aditívny prídavok pridávajú priamo do kúreniska alebo do horúcich spalín.

V ČSSR je odsírenie spalín veľmi aktuálne. Celá energetika a priemyselné teplárstvo spracúvajú totiž sírnaté hnedé uhlie. Uvedieme tu preto najdôležitejšie systémy odsírenia, ktoré sa už veľkokapacitne realizovali v energetike v iných štátoch. V súčasnosti je vo výstavbe odsírovacia stanica magnezitovou metódou s kapacitou 200 Mv v elektrárni Tušimice (systém NIIOGAZ), suspenziou oxidu horečnatého v absorberoch s výplňou, alebo sa intenzifikujú vypierkou vo Venturiho práčkach. Pri absorpcii vznikajú málo rozpustné a tri hexahydráty siričitanu horečnatého a aj malé množstvá heptahydrátu síranu horečnatého. Po separácii týchto tuhých častíc v odstredivkách sa uskutočňuje ich teplotná dehydratácia a termické štiepenie pri 800—900 °C. Uvoľ-

ňuje sa 15-percentný oxid siričitý, ktorý sa spracuje na kyselinu sírovú. Oxid horečnatý sa vracia späť do absorpčného procesu. Heptahydrát síranu horečnatého sa koksom redukuje na siričitan horečnatý. Účinnosť procesu je až 95 %.

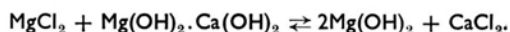
Schéma procesu sa uvádza na obr. 1. V absorbéri sa spaliny absorbujú vo vodnej suspenzii MgO s obsahom Mg SO<sub>4</sub> z recyklu. Vyčistený plyn schladený absorpciou na 60 °C sa po zohriatí na 90–100 °C odvádza do komína. Absorpčný roztok sa odsáva do zásobníka 6 a z neho sa časť vracia v recykle do absorbéru a časť sa vedie do hydrocyklónu 2. V ňom sa oddelí suspenzia MgO, ktorá sa vracia do zásobníka 7, kde kryštalizuje MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O. Kryštály hydrátov MgSO<sub>3</sub> sa oddelia na filtri 3 a po vysušení v sušiarňi 4 sa kalcinujú v peci 5. Oxid horečnatý sa vedie do nádrže 8, v ktorej sa pripravuje absorpčný roztok. Oxid siričitý sa po vysušení v sušiarňi 6 odvádza do výroby kyseliny sírovej.

Výhodou procesu je okrem vylúčenia tvorby kalov aj to, že v porovnaní s inými postupmi má absorbent vyššiu kapacitu. Nevýhodou je, že proces je energeticky veľmi náročný pre dehydráciu a termické štiepenie hydrátov siričitanu horečnatého a pre nevyhnutnosť zohrievať spaliny po ich čistení. Priamy recykclus oxidu horečnatého je ťažší tým, že napriek filtrácii v elektrofiltroch a v tkaninových filtroch prenikajú do absorpcie malé množstvá prášneho aerosólu popolčeka. Preto treba časť hydrátov siričitanu horečnatého zo systému odvádzať a spracovať spoločne so zriedenou odpadovou kyselinou sírovou z výroby titánovej beloby. Touto uvoľnený oxid siričitý možno využiť ako druhotnú surovinu pri výrobe kyseliny sírovej, a suspenziu síranu horečnatého možno použiť priamo ako horečnaté hnojivo alebo ako súčasť viaczložkových suspenzných hnojív. Tak sa dosiahne uzavretý cyklus prakticky bezodpadovej technológie.

Modifikovaný horčíkový spôsob RCE je energeticky menej náročný, účelne využíva naše domáce suroviny a odpady, a preto sa zhodnocujú možnosti jeho zavedenia v ČSSR. Jeho základná schéma sa uvádza na obr. 2. Absorpcia sa uskutočňuje proti prúdovo v kolóne 1, do ktorej sa privádzajú vyčistené spaliny ventilátorom 6. Katalytickým pôsobením jemne dispergovaných častíc popolčeka, ktoré prenikli cez elektrofilter, nastáva oxidácia Mg SO<sub>3</sub> na Mg SO<sub>4</sub>. Proces oxidácie možno zintenzívniť prívodom malého množstva chlóru do absorbéra. Po oddelení tuhých častíc sedimentáciou nastáva v reaktore 2 konverzia s CaCl<sub>2</sub> podľa rovnice:



Sadra sa oddelí v sedimentátore 3 a v tlakových filtroch. Získa sa relatívne čistá priemyselná sadra, vhodná na využitie v cementárstve a stavebníctve. Roztok MgCl<sub>2</sub> sa odvádza do reaktora 4, v ktorom nastáva konverzia s vápencovým alebo dolomitovým mliekom podľa rovnice:



Mg(OH)<sub>2</sub> sa oddeľuje od materského lúhu v sedimentátore 5 a vracia sa späť na absorpcii SO<sub>2</sub>. Roztok CaCl<sub>2</sub> sa v recykle vracia do reaktora 2 na ďalší rozklad MgSO<sub>4</sub>.

Tým sa dosiahne uzavretý cyklus materiálových prúdov v celom systéme, z ktorého odchádza ako hlavná zložka priemyselná sadra. Jej využitie ako druhotnej priemyselnej suroviny bude však pri veľkokapacitných odsírovacích staniciach narážať na problémy. Výhodou tohto procesu je, že v ňom možno použiť aj odpadový magnezit, ktorý nie je vhodný na výrobu žiaruvzdorného slinku. Časť prečisteného Mg(OH)<sub>2</sub> sa môže zo systému odvádzať, čím sa získa cenný produkt horčíkovej chémie. Aj v ČSR sú rozsiahle ložiská dolomitu, ktorý možno účelne využiť v tomto procese. Účinnosť procesu je až 98 % a cena za vedľajšie produkty má kryť celé prevádzkové náklady na odsírovací proces pri relatívne nízkej spotrebe energie.

Ďalšie postupy na odsírenie spalín, ako aj postupy na racionálne spracovanie a využitie priemyselných exhalátov, ktoré sú významné v špecifických podmienkach v ČSSR, uvedú sa v pokračovaní tejto publikácie.

#### Literatura:

- Kachaňák, Š., Pálfy, A., 1987: Racionalizácia spracovania surovín a minimalizácia odpadov v chemickom priemysle. Život. Prostr., 21, 1, p. 10.  
Kachaňák, Š., 1983: Komplexné spracovanie priemyselných surovín a odpadov v ČSSR. Život. Prostr., 17, 6.  
Kachaňák, Š., 1988: Racionalizácia chemickotechnologických procesov z ekologických hľadísk. Život. Prostr., 22, 6, p. 286.  
Kacelt, L., Sákra, T., 1987: Ekologické aspekty anorganických a organických technológií. Vysokošk. Skript. VŠCHT, Pardubice.  
Žák, J., 1988: Hlavné smery VTR a investičného rozvoje VH Unicheru po roce 1990. Chem. Prům., 3, p. 166.  
Kachaňák, Š., 1985: Ochrana životného prostredia ako súčasť technologického procesu. Spr. medz. Konf. o tvorbe a ochrane živ. prostr. v priemyselných centrách. Dom techniky, Košice p. 117.