

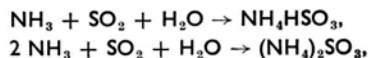
Minimalizácia znečistenia ovzdušia priemyselnou činnosťou v ČSSR II

ŠTEFAN KACHAŇÁK

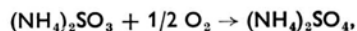
V prvej časti tejto publikácie sa uviedla súborná analýza vzniku, minimalizácie tvorby a čistenia priemyselných exhalátov v priamom zameraní na špecifickú skladbu priemyslu v ČSSR. Pretože hlavným zdrojom exhalátov sú tepelné elektrárne a závodné teplárne, uviedli sa postupy na obmedzenie tvorby exhalátov, hlavne zmenou základne a zmenou technológie spracovania týchto surovín v energetickom priemysle. Jedným z najvýznamnejších postupov je v tejto oblasti odsírenie spalín. Preto sa podrobnejšie vyjadrili tzv. magnezitové odsírovacie postupy, ktoré sú v súčasnosti vo výstavbe v dvoch veľkých tepelných elektrárňach v ČR. V tejto publikácii sa uvedú ďalšie odsírovacie postupy, s uplatnením ktorých sa v súčasnosti v ČSSR uvažuje, alebo boli predmetom rozsiahleho základného, ako aj prevádzkového výskumu.

Pre relatívne veľkú reaktivnosť amoniaku s oxidom siričitým sa v šesťdesiatych rokoch aj v ČSSR intenzívne rozvíjal amoniakový proces odsírenia spalín. Jeho základný chemizmus vyjadrujú tieto stechiometrické schémy:

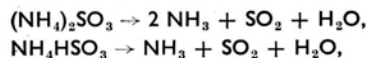
absorpcia:



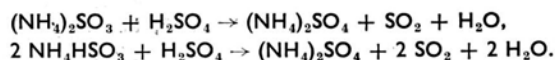
vedľajšia reakcia:



tepelný rozklad:



rozklad kyselinou sírovou:



Tepelný rozklad absorpčného roztoku umožňuje uzavretý recyklos amoniaku a jediným produktom procesu je oxid siričitý, ktorý možno spracovať na kyselinu sírovú. Termický rozklad je však energeticky veľmi náročný a ťažkosti spôsobuje aj odstraňovanie síranu amónneho z absorpčného roztoku, ktorého obsah sa rastom recyklov zvyšuje. Preto prevláda jednostupňový proces s následným rozkladom kyselinou sírovou, ktorá sa získa z desorbovaného oxidu siričitého mokrou katalýzou. Aj tento proces sa však v ČSSR rozvinul len do poloprevádzkového rozsahu. Jeho veľkokapacitnému rozšíreniu zabránila veľká korózia zariadení odsírovacej stanice a ťažkosti s odbytom veľkých množstiev v procese vznikajúceho síranu amónneho.

Modifikovaným spôsobom recyklického procesu je systém WALTHER. Amoniak sa pridáva k horúcim spalínám a zmes sa vedie do rozprašovacej sušiarne. Suchý síran amónny, ktorý vznikol z oxidu sírového a amoniaku vo vlhkom prostredí, oddeľuje sa v elektrofiltri. Plyny sa vedú do absorbéra a vzniknutý siričitan amónny sa v oxidačnom reaktore oxiduje na síran amónny. Proces dosahuje až 95-percentnú účinnosť a v porovnaní s predchádzajúcim je investične a energeticky menej náročný.

Investične a energeticky najmenej náročný je proces SIMA. Amoniak sa do horúcich spalín dávkuje ich vyústením do komína. V ovzduší nastáva po ochladiení tvorba siričitanu amónneho, ktorý sa vzdušným kyslíkom postupne oxiduje na síran amónny. Pôvodne sa predpokladalo, že dusík takto emitovaný do ovzdušia vo forme amónneho iónu bude ako biogénny prvok priaznivo ovplyvňovať vegetačný cyklus. V okolí závodov však nastala prudká devastácia biosféry jej kontamináciou s veľkým množstvom amónnych a síranových iónov. Proces SIMA sa preto uplatňuje len zriedkavo a len v rozsahu 10—15 % prevádzkového času. Z týchto dôvodov aj výsledky so zavádzaním tejto metódy v ČSSR boli negatívne.

V ČSSR sa rozvinul aj výskum odsírenia spalín v kotli tzv. aditívnou metódou. Do kotla sa dávkuje jemne mletý vápenec alebo dolomit, ktoré sa pri teplotách 800—900 °C kalcinujú na CaO a MgO a s SO₂ vytvárajú siričitanu a sírany. Účinnosť odsírenia závisí od hydrodynamických podmienok v kotli, od kvality kotla, od styku zložiek sústavy atď. Preto sa používajú fluidizačné kotle, v ktorých sú hydrodynamické podmienky a transport tepla najintenzívnejšie. Napriek tomu účinnosť odsírenia nepresahuje 40 %. Proces je však príťažlivý pre svoju jednoduchosť, a z nej vyplývajúce malé investičné a prevádzkové náklady. Hlavné nevýhody sú malá účinnosť odsírenia, veľká spotreba aditíva, zvýšenie množstva prašných úletov a s tým súvisiace preťažovanie odlučovacích zariadení, podstatné zvýšenie tvorby škvara a popolčeka a ďalšie. Proces možno spravidla uskutočniť len vo fluidizačných kotloch, čo si vyžaduje rozsiahlu prestavbu teplární klasického typu. Napriek tomu sa aditívny postup prevádzkovo rozšíril v NDR, v Rakúsku a v ďalších krajinách. Pre veľkú potrebu aditív a veľké množstvá odpadov sa zväčša tento proces uplatňuje len v obdobiach inverzných stavov, čím sa zmierňuje vysoká emisná záťaž prírodného prostredia. Preto ani v ČSSR nie je tento postup vhodný pre veľkokapacitné elektrárne. Možno ho uplatniť len v malých priemyselných alebo komunálnych teplárnach.

Okrem uvedenej magnezitovej metódy sa v ČSSR pripravuje výstavba odsírovacej stanice s kapacitou 200 MW mokrou vápencovou vypierkou. Výstavba sa uskutočňuje v spolupráci so západonemeckou firmou Saaberg—Hölter—Lurgi SHL v elektrárni Počerady. Proces má vysokú odsírovaciu účinnosť, využíva naše prírodné suroviny a produkuje tzv. energosadru, ktorú možno využiť ako druhotnú surovinu najmä v stavebníctve. Širšiemu rozvinutiu tohto postupu však bude opäť brániť produkcia energosadry, ktorej využitie obmedzuje spracovateľská kapacita príslušných priemyselných odvetví.

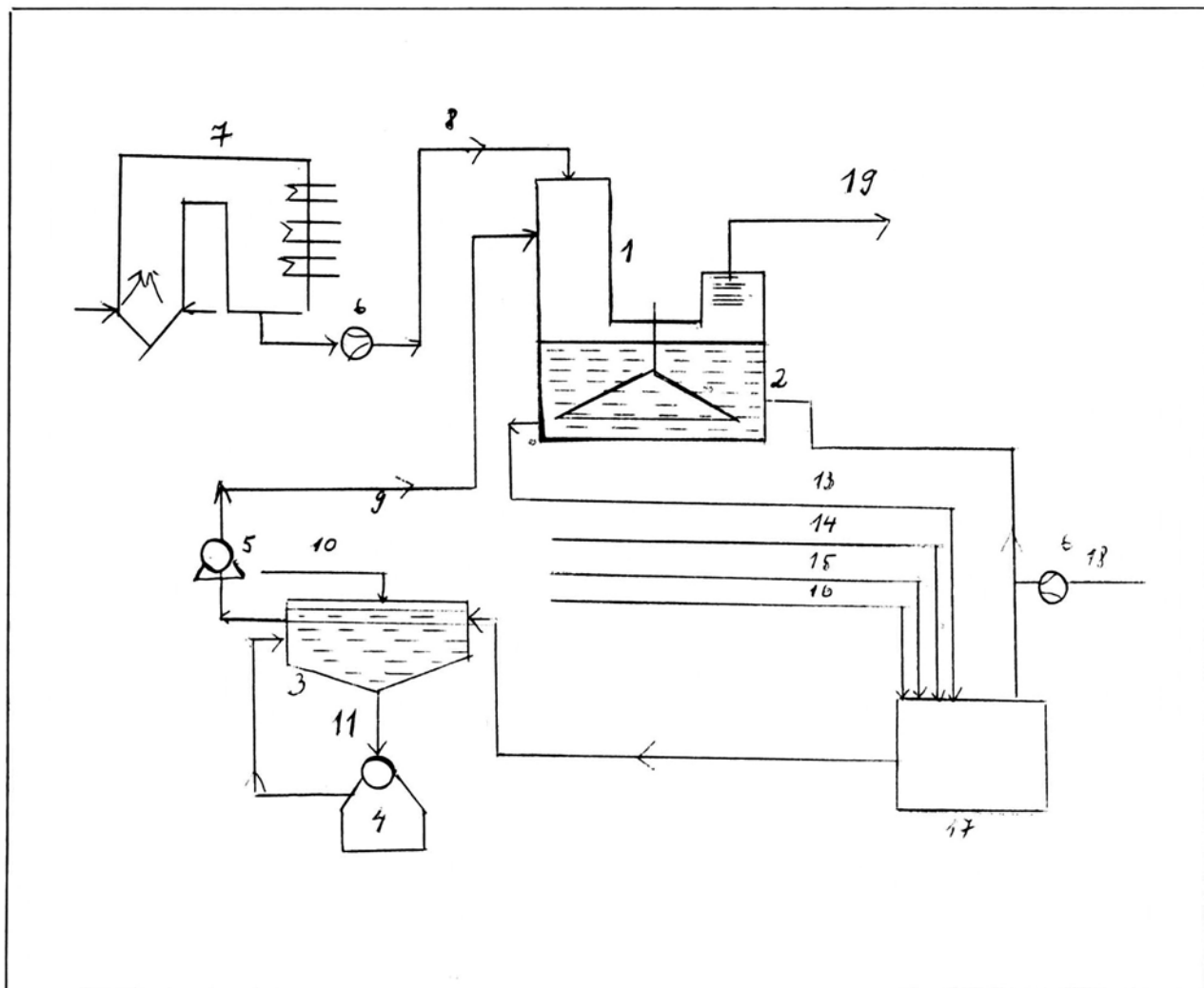
Schéma tohto procesu sa uvádza na obr. 1. Zo spalín sa v elektrofiltroch odstráni popolček a v súprúdovom reaktore 1 sa absorbuje oxid siričitý vodnou suspenziou vápenca alebo hydroxidu vápenatého, ktorá je aktivovaná kyselinou mravenčou. Vzniká hydrogénsiričitan vápenatý, ktorý sa v spojenej časti absorbéra 2 oxiduje vzduchom na Ca SO₄·2 H₂O. Priemyselná sadra sa v odstredivke 4 oddelí od materského lúhu, ktorý sa po úprave vracia späť do absorpčného procesu 1. V procese sa dosahuje až 95-percentná účinnosť a priaznivo ho ovplyvňujú prídavky aditív, hlavne MgSO₄, ako aj organických kyselín. Horečnaté soli bránia tvorbe inkrustov a organické kyseliny zvyšujú rozpustnosť vápenatých solí, a tým aj absorpčnú účinnosť procesu. Rozptyl

vyčistených spalín cez komín si vyžaduje ich zohriatie na ca 90 °C s podstatnou spotrebou tepelnej energie. Plyny sa preto vedú do chladiacich veží, ktoré sú v každej tepelnej elektrárni a tepelný rozdiel v nich je dostatočný na rozptyl exhalátov bez ich zohrievania.

Modifikovaným procesom SHL je suchý vápenecový proces. Jeho schéma sa uvádza na obr. 2. Suché vápno, ktoré po vypálení je aktívne, vedie sa do tretieho stupňa odsírenia 3. V tomto nastáva adsorpcia oxidu siričitého, ktorý sa neodstránil v predchádzajúcich dvoch stupňoch. Prašné úlety vápna sa odlučujú v tkaninových filtroch 4 a v nádrži 5 sa vodou upravujú na suspenziu. V druhom stupni odsírenia 2 nastáva intenzívna absorpcia SO₂ v jemne dispergovanej suspenzii hydroxidu vápenatého. Čiastočne odsírený plyn sa vedie do adsorpcie 3 a čiastočne zreagované vápno sa mieša s uhlím, čím nastáva v kotli prvý stupeň odsírenia, postupom, ktorý sa už uviedol pri aditívnej metóde odsírenia.

Hybridný vápenecový proces SHL spája prednosti predchádzajúcich dvoch postupov. Spaliny po prechode elektrofilterom sa delia na dva paralelné prúdy podľa toho, aké sú požiadavky na stupeň odsírenia a na teplotu plynu pri vstupe do komína. Jeden z prúdov sa spracúva mokrou absorpčnou cestou s použitím vápenca alebo vápna. Druhý prúd sa odsíri adsorpciou suchou cestou na oxide vápenatom. Pri suchej ceste sa plyny neochladia a odvádzajú sa pri 130 °C; mokrou vypierkou sa ochladia na ca 50 °C. Ich zmiešaním sa dosahuje 90 °C, čo je dostatočné pre potrebný rozptyl v komíne a plyny teda nie je potrebné zohrievať. Vápno po adsorpcii suchou cestou je ešte dostatočne aktívne a môže sa použiť v suspenzii ako absorbent v mokrej vypierke. Schéma tohto procesu sa uvádza na obr. 3. Vápenecové metódy sa priemyselne najviac rozšírili a v súčasnosti predstavujú až 85 % všetkých odsírovacích kapacít.

Okrem absorpčných odsírovacích procesov sa uplatňujú aj procesy adsorpčné a katalytické. Najznámejší je proces CAT-OX MONSANDO. Oxid siričitý zo spalín sa katalyticky oxiduje pri 480 °C na oxid sírový, ktorý sa spracuje na kyselinu sírovú. Účinnou zložkou katalyzátora je V₂O₅ na aktívnom oxide hlinítom ako nosiči. Z reaktora sa spaliny odvádzajú do ekonomizéra, v ktorom ich teplota klesne na 430 °C, a odtiaľ do ohrievača vzduchu, kde sa ochladia na 280 °C. Ochladené spaliny sa potom vedú do absorbéra s kyselinovzdornou výplňou. Horúca kyselina sírová sa odvádzá zo dna absorbéra cez chladič na recirkuláciu. V absorpčnom procese vzniká veľké množstvo hmly kyseliny sírovej, ktorá sa zachytáva v špeciálnych filtroch demistéroch. Vyčistené spaliny majú teplotu 100 °C, a tak ich nie je potrebné pred vyústením do komína zohrievať. Kyselina sírová je 80- až 90-percentná a účinnosť odsírenia dosahuje 90 %. Konštrukcia hlavných častí zariadení však vyžaduje špeciálny antikoročný materiál, čo zvyšuje náklady. Aj napriek účinnej filtrácii v elektrofiltroch a v tkaninových filtroch prenikajú do kontaktného telesa stopy prašného aerosólu popolčeka, ktorý postupne zanáša póry nosiča katalyzátora, a tým podstatne znižuje jeho životnosť. Preto sa tento proces osvedčuje najmä pri odsírení exhalátov spalín zo sírnych kvapalných palív (napr. mazutu) a pri čistení exhalátov z výroby kyseliny sírovej. Aj adsorpčné procesy REINLUFT a SULFACID sa uplatňujú v tejto technológii, a preto sa uvedú neskôr v stati o čistení odpadov z výroby kyseliny sírovej.

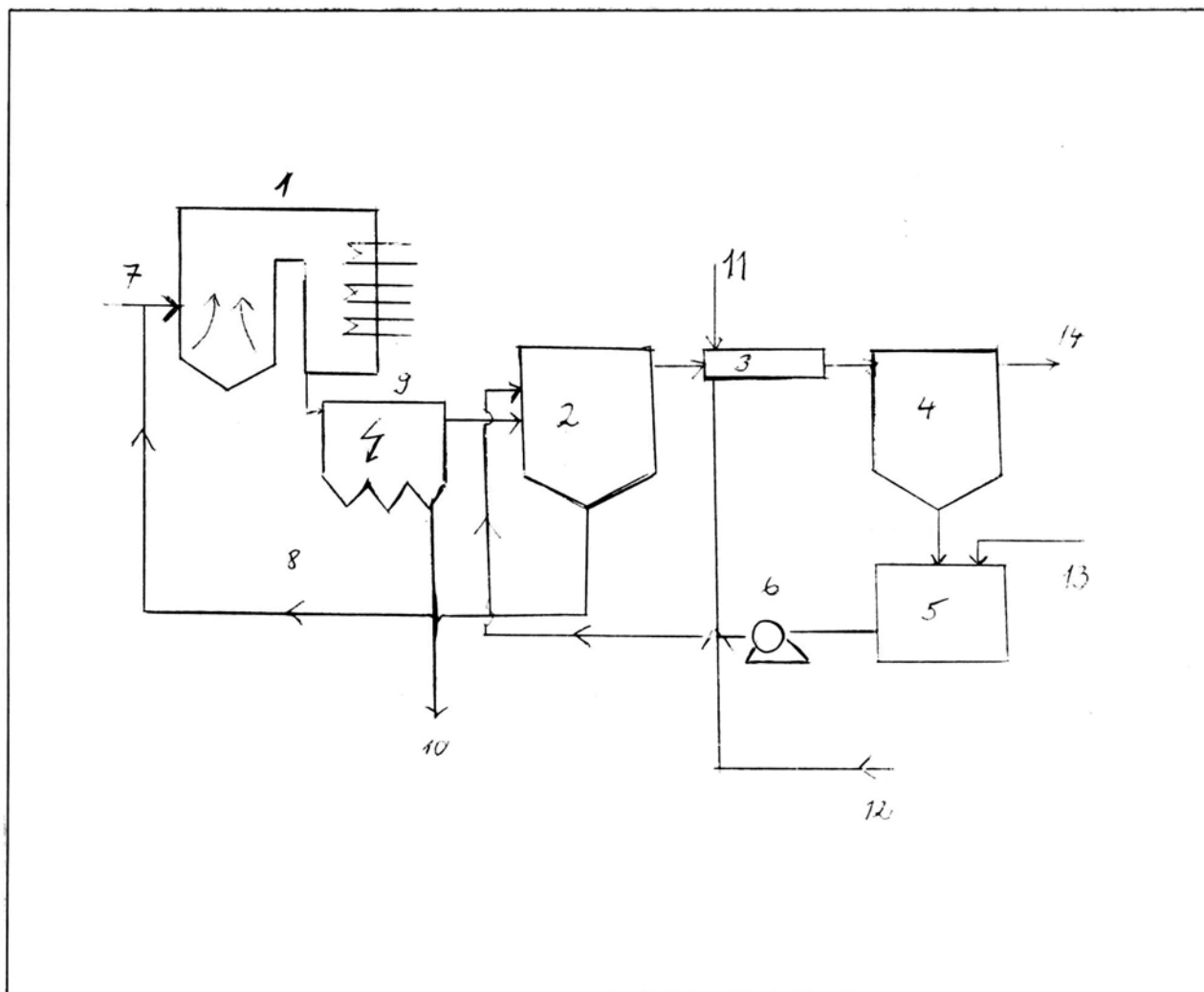


Obr. 1. Schéma mokrého vápencového procesu SHL. (1,2 — absorbér s oxidátom, 3 — sedimentačná nádrž, 4 — odstredivka, 5 — čerpadlo, 6 — ventilátory, 7 — kotol, 8 — prívod spalín, 9 — prívod absorbčného roztoku, 10 — prívod vody, 11 — odvod suspenzie sadry, 12 — odvod sadry, 13 — prívod $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 14 — prívod HCOOH , 15 — prívod $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 16 — prívod CaCO_3 , 17 — neutralizačná nádrž, 18 — prívod vzduchu, 19 — odvod vyčisteného plynu.)

Exhaláty z anorganického priemyslu a hutníctva

Popri energetike najväčšie množstvá exhalátov vznikajú v anorganickom priemysle a hutníctve. Z exhalátov anorganického priemyslu okrem oxidu siričitého najviac devastácie na životné a prírodné prostredie pôsobia exhaláty fluorovodíka a soli fluóru z výroby hliníka v závode SNP v Žiari nad Hronom. Lokalizácia závodu je so zreteľom na možnosť rozptylu exhalátov veľmi nepriaznivá. V doline celej obrúbenej pohorím sa často ustaluje stabilná vrstva ovzdušia s tzv. adiabatickým tepelným gradientom. Nastávajú inverzné stavy a emisie zotrávajú bez rozptylu nad zemou. Inverzibilnosť devastácie sa stále zvyšuje. To má vážny vplyv na celý ekosystém v tejto oblasti. Pri súčasnom spôsobe

technologického procesu podstatná časť toxických zlúčenín fluóru uniká spolu s dechtom do prírodného prostredia a technicky nie je možné ich úplne zachytiť, ale ani asanovať. Spôsobuje to použitie tzv. Söderbergových elektród, ktoré sa priamo vypaľujú v procese elektrolyzy. Preto elektrolyzéry nemožno hermetizovať a podstatná časť toxicít sa priamo dostáva do ovzdušia. Súčasne sa elektrolyt pri anódach prehrieva, čím sa prudko zvyšuje výron fluórových zlúčenín a dechtu. Preto je potrebné nahradiť tieto elektródy vopred vypálenými, čím sa dosiahne stabilnejšia teplota elektrolytu v oblasti eutektika sústavy, a emisie tým podstatne poklesnú. Súčasne je možné elektrolyzéry s vopred vypálenými anódami hermetizovať. Tak sa dosiahne ústredné odsávanie koncentrovaných odplynov, ktoré sa dajú hospodárne

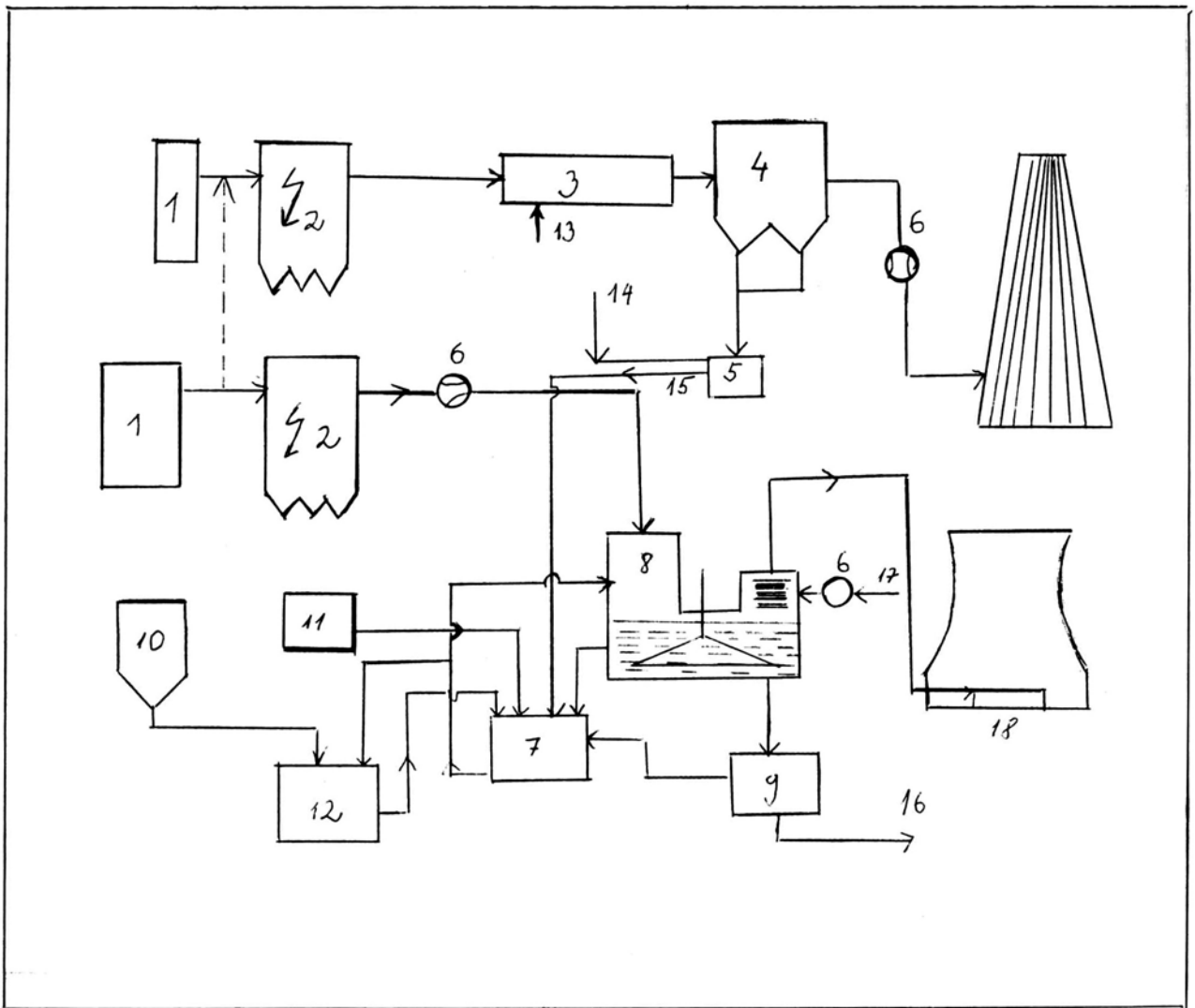


Obr. 2. Schéma suchého vápencového procesu SHL. (1 – kotol, 2 – druhý stupeň odsírenia, 3 – tretí stupeň odsírenia, 4 – tkaninový filter, 5 – zásobník suspenzie, 6 – čerpadlo, 7 – prívod uhlia, 8 – prívod vápna a čiastočne zreagovaného vápna, 9 – elektrofilter, 10 – odvod popolčeka a sadry, 11 – prívod pary, 12 – prívod čerstvého vápna, 13 – prívod vody, 14 – odvod vyčistených spalín do komína.)

spracovať na kryolit ako základnú zložku elektrolytu. Obmedzí sa aj tvorba dechtu, ktorý doteraz znečisťuje kryolit. Prídavkom ďalších solí do elektrolytu, najmä fluoridu lítneho, možno ešte znížiť teplotu tavenia elektrolytu, čo okrem zníženia spotreby elektrickej energie súčasne zníži množstvo emisií, a tým zaťaženie absorpčnej alebo adsorpčnej čistiacej stanice. Rekonštrukciou, ktorá sa má uskutočniť do r. 1995, dosiahne sa touto úpravou elektrolyzérovo prakticky bezodpadový proces elektrolytickej výroby hliníka. Koncentrované emisie zlúčenín fluóru možno absorbovať v intenzívne pracujúcich tzv. karosetových absorberoch roztokom sódy a získaný kryolit použiť znova vo výrobe. Možno aj adsorbovať tieto emisie na aktivovanom oxide hlinítom a po desorpcii ich následne spracovať na kryolit, príp. priamo so

sorbentom použiť ako jednu zo zložiek kmeňa elektrolytu. Pravidkovo najjednoduchšie je emitovať exhaláty cez vrstvu povrchovo aktívneho koksu, pričom vzniká prakticky nereaktívny CF_4 . Vylúči sa tým toxicita fluórových emisií, ale fluór sa nevracia do výrobného procesu.

Exhaláty fluorovodíka a zlúčenín fluóru vznikajú aj pri výrobe priemyselných hnojív z apatitu, najmä jeho rozkladom kyselinou sírovou. Sú aj podstatnou zložkou emisií z výroby extrakčnej kyseliny fosforečnej. Zachytávajú sa absorpciou vo vode alebo v roztokoch sódy a lúhu sodného v absorberoch s intenzívnym hydrodynamickým režimom. Absorbéry musia byť odolné oproti veľkej korozívnej agresivite prostredia a treba aj vylúčiť inkrustáciu, ktorú spôsobujú hlavne sedimenty fluorozlúčenín



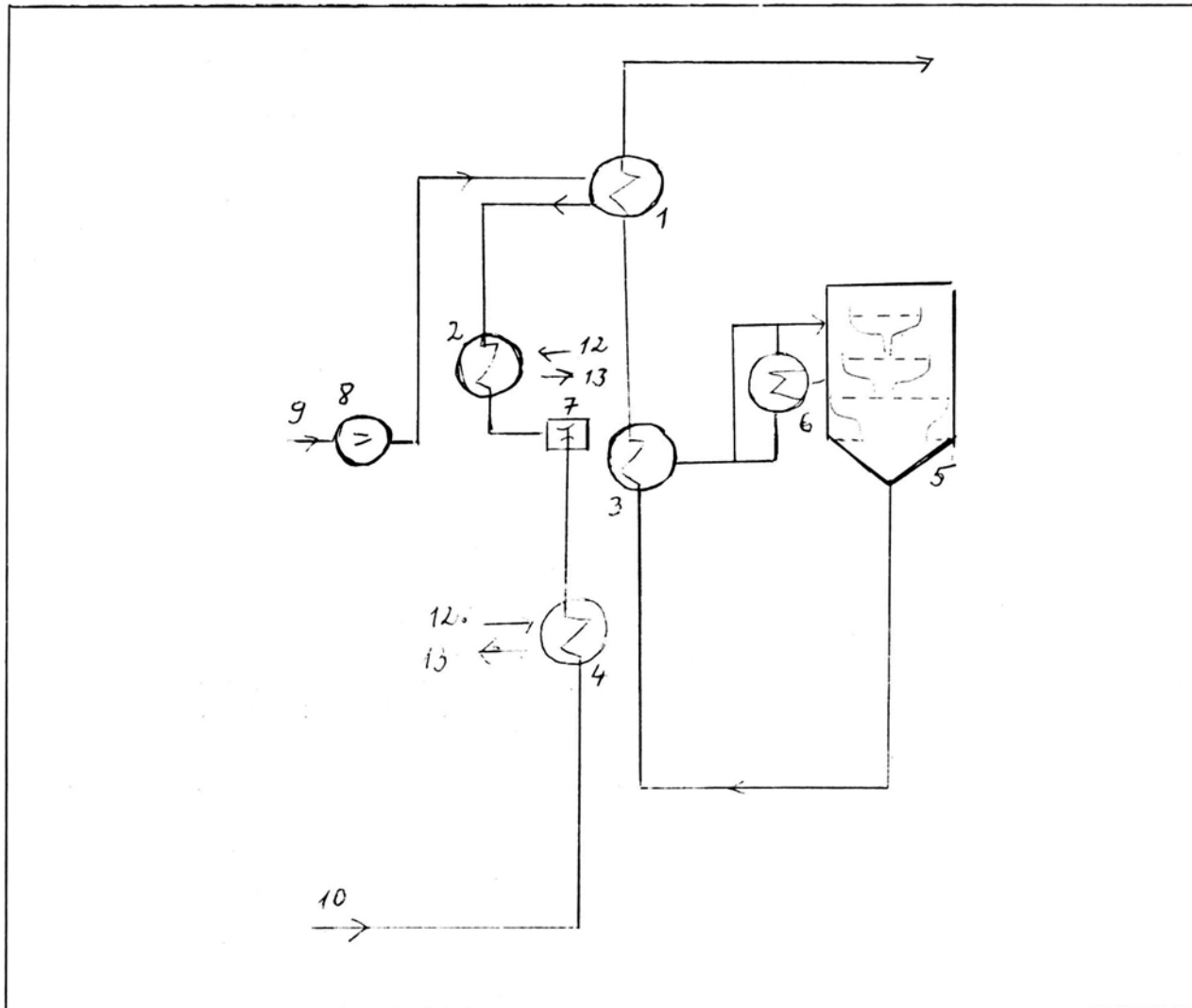
Obr. 3. Schéma hybridného vápencového procesu SHL. (1 – zdroje SO₂, 2 – elektrofiltre, 3 – reaktor, 4 – tkaninový filter, 5 – prípravy suspenzie vápna, 6 – ventilátor, 7 – neutralizátor, 8 – absorbér, 9 – odvrstvenie CaSO₄, 10 – zásobník vápna, 11 – zásobník aditíva, 12 – zásobník suspenzie, 13 – prívod čerstvého vzduchu, 14 – prívod vody, 15 – odvod suspenzie vápna, 16 – odvod sadry, 17 – prívod vzduchu, 18 – chladiaca veža, 19 – komín.)

kremíka. Absorpčné roztoky sa spracúvajú na fluorokremičitan sodný alebo iné zlúčeniny fluóru. Po ich oddelení sa odpadové vody stokujú do recipienta.

Vo výrobe liadku amónneho, granulovaných NPK hnojív a močoviny sa aj emituje značné množstvo tuhých častíc. Množstvá úletu závisia od pevnosti granúl, ich zrnitosti a teploty sušenia. Nárazové zvýšenie teploty môže spôsobiť rozpad častí granúl, zvýšenie prachovej frakcie, ktoré pri súčasnom zintenzívnení aerodynamických podmienok v granulátore spôsobuje nárazové prudké výrony do ovzdušia. Na zachytávanie hydrokopickej tuhosti častíc nie je vhodné použiť cyklóny alebo ich batérie, pretože pre hydrokopicnosť sa často zanášajú. Vhodnejšie je po-

užiť hydrocyklóny alebo iné absorpčné zariadenia s intenzívnym hydrodynamickým režimom. Ako absorbent možno použiť vodu alebo odpadové vody z prevádzky, a prací roztok možno v recykle vrátiť do základného výrobného procesu. Často však možno vo výrobe využiť iba časť týchto roztokov, zvyšok sa musí vypúšťať do odpadových vôd. Preto je účelné selektívne budovať pri výrobných priemyselných hnojív čistiacu stanicu odpadových vôd, najmä pomocou ionexov, čím ióny NH₄⁺ a NO₃⁻ možno v koncentrovanej forme regenerovať.

Po prechode na zemný plyn sa vo výrobe amoniaku výron toxických exhalátov podstatne obmedzil a výraznejší je len pri odstavkách a prevádzkových poruchách. Vysokoúčinnou nízko-



Obr. 4. Schéma selektívnej redukcie oxidov dusíka systémom RENOX. (1, 3 – výmenník tepla, 2 – parný ohrievač plynu, 4 – parný ohrievač amoniaku, 5 – reaktor, 6 – elektrický ohrievač plynu, 7 – zmiešovač plynu, 8 – ventilátor, 9 – prívod plynu, 10 – prívod kondenzátu, 11 – odvod zredukovaných plynov, 12 – prívod pary, 13 – odvod kondenzátu.)

tepelnou konverziou syntézneho plynu sa aj vylúčila medná vypierka, a teda aj ňou tvorené exhaláty a odpadové vody. Výron amoniaku z jeho kondenzácie sa obmedzuje dôkladným recyklom syntéznej zmesi. Nemožno však úplne vylúčiť únik amoniaku do ovzdušia z technologických a odpadových vôd. Odplyny z technologického procesu sa vodnou vypierkou zbavujú amoniaku, čím jeho emisie klesnú až na 1,5 kg na tonu produktu.

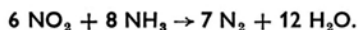
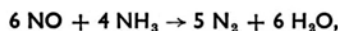
Značné množstvá amoniaku sa uvoľňujú vo výrobe liadku amónneho pri neutralizácii kyseliny dusičnej amoniakom. Aj bridové pary z neutralizácie obsahujú aerosól dusičnanu amónneho. Kondenzáciou týchto pár možno časť dusičnanu amónneho a amoniaku vrátiť do výrobného procesu na riedenie kyseliny dusičnej.

Prebytok kondenzátu sa vypúšťa do odpadových vôd, alebo sa selektívne z neho oddeľujú amónne a dusičnanové ióny. Amoniak sa emituje aj z výroby močoviny, čo možno obmedziť dokonalejšou hermetizáciou. Možno aj uskutočniť recirkuláciu aspoň časti lúhov z vodnej vypierky amoniaku, a tým znížiť jeho straty.

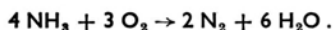
So zreteľom na oxidačno-redukčný charakter absorpcie biméru N_2O_4 na HNO_3 sa vo výrobe kyseliny dusičnej exhaluje za hodinu až 500 kg oxidov dusíka. Tým sa najvyššie prípustná koncentrácia týchto toxických zlúčenín v okolí závodu prekračuje až štvornásobne. Zníženie tohto výronu možno dosiahnuť intenzifikáciou procesu, najmä tlakovou absorpciou a tlakovou alkalickou absorpčnou vypierkou koncových plynov. Z ekologických

hladisk požadované dôkladné odstránenie oxidov dusíka možno dosiahnuť ich katalytickou redukciami na dusík. Prvým priemyselne uplatneným postupom bola tzv. úplná redukcia, pri ktorej sa redukcia uskutočňuje vodíkom, zemným plynom alebo svietiplynom. Nevýhodou tohto procesu je, že tieto redukčiadlá reagujú najskôr s kyslíkom, ktorého obsah je radovo vyšší ako oxidov dusíka. Tým sa radovo zvyšuje spotreba redukujúcich zložiek pri vysokom tepelnom efekte procesu, ktorého kapacitu je ťažké racionálne využiť. Aj katalyzátory sú veľmi drahé, pretože sú aktivované s účinnou zložkou na báze vzácnych kovov. Pre vysoké entalpické efekty sú tieto katalyzátory ohrozené tepelnou deštrukciou; preto sa proces často uskutočňuje v dvoch stupňoch s chladením plynu, čo zvyšuje prevádzkové náklady.

Druhým katalytickým postupom je selektívna redukcia amoniakom, ktorý za vhodných reakčných podmienok na vhodnom katalyzátore reaguje hlavne s oxidmi dusíka a len v malej miere s kyslíkom. Chemizmus procesu charakterizujú tieto stochiometrické schémy:



Malá časť amoniaku sa oxiduje kyslíkom na dusík podľa rovnice:



Pre selektívnu redukciiu sú najúčinnnejšie katalyzátory na báze drahých kovov, ktoré sú dispergované na aktívnom oxide hlinitom. Tento katalyzátor je však veľmi citlivý na kontaktné jedy. Preto sa v praxi používajú oxidické katalyzátory, najmä na báze V_2O_5 na Al_2O_3 . Sú dostatočne selektívne na predmetnú redukciiu, dostatočne odolné oproti katalytickým jedom, a teda majú aj požadovanú životnosť.

Tento proces sa ako systém RENOX už realizoval v dvoch našich závodoch. Jeho schéma sa uvádza na obr. 4. Odplyny z absorpcie výroby HNO_3 60 °C teplé sa ventilátorom vedú cez výmenník tepla a parný ohrievač, čím sa predohrejú na 200 °C. Predohriate plyny prechádzajú zmiešovačom, v ktorom sa zmiešajú s predohriatym amoniakom. Pred vstupom do reaktora sa vo výmenníku tepla zvýši teplota na 240 °C. Redukciiiu sa teplota zmesi zvýši o 30—40 °C a plyny sa vedú cez výmenník tepla na predohriatie vstupných zložiek do komína. V systéme RENOX je v priemere 90-percentná konverzia a obsah oxidov dusíka v odplynoch nepresahuje 20 ppm.

Hlavné zložky exhalátov z výroby kyseliny sírovej sú oxid siričitý, oxid sírový a aerosól kyseliny sírovej. Ich množstvá závisia od typu technologického procesu, od dodržiavania technologického režimu, ako aj od druhu surovín, a sú veľmi variabilné. Najúčinnnejším postupom na obmedzenie preniku oxidov síry do exhalátov je tzv. dvojité konverzia s vloženou absorpciou. V tomto procese sa plyny po prvostupňovej konverziii a absorpciii opäť vracajú na kontakt, čím sa dosahuje za koncovým absorberom len 30 ppm SO_2 , čo je v porovnaní s jednoduchým procesom až rádové zníženie. Proces sa uplatňuje v prevádzkach, ktoré pracujú na báze elementárnej síry. Vysoký obsah SO_2 v plynoch pri-

vádzaných do kontaktného telesa zo spaľovania síry umožňuje z materiálových aj energetických hľadísk racionálne uskutočniť aj druhý stupeň konverzie. Používa sa etážové kontaktné teleso, v ktorom možno najúčinnnejšie zladíť materiálové a energetické prúdy sústavy. Najviac sa osvedčil Parsonov modifikovaný systém, pri ktorom sa teplo plynu po prechode prvou etážou reaktora využíva nielen na predohriatie vstupného plynu do prvého stupňa kontaktovania, ale aj na predohriatie vstupného plynu na druhostupňové kontaktné teleso. V ČSSR viaceré prevádzky pracujú s dvojitou konverziou s vloženou absorpciou s prenikom 3 kg SO_2 /t H_2SO_4 do exhalátov, čo je v porovnaní s modernými prevádzkami tohto typu v zahraničí veľmi dobrý štandard.

V starších prevádzkach nemožno zväčša z technických dôvodov uplatniť dvojitú konverziu. Na odstránenie exhalátov oxidu siričitého sa preto používa absorpcia v alkalických roztokoch hlavne v hydroxide sodnom. Vypierka aj spracovanie absorpčných roztokov sú nákladné a zväčša sú aj ťažkosťami s využitím produktov. Preto proces má hlavne asanačný charakter a uskutočňuje sa z ekologických dôvodov.

V procese REINLUFT sa oxid siričitý adsorbuje na aktívnom uhlí, aktivovanom polokoxe alebo na popolčeku z Winklerových generátorov. Desorbovaný oxid siričitý sa vracia do výrobného procesu. V procese SULFACID sa oxid siričitý katalyticky oxiduje na sírový vo vrstve aktívneho uhlia aktivovaného oxidmi kovov. Z vrstvy sa vodou vyluhuje zriedená kyselina sírová, ktorú možno využiť napr. pri výrobe priemyselných hnojív. Pre veľkú investičnú náročnosť a koróziu sa tieto procesy širšie v priemysle neuplatnili. V štádiu výskumu je problematika použitia kyselino-vzdorných molekulových síl typu Y a ionexov na čistenie exhalátov z výroby kyseliny sírovej.

Kvapky kyseliny sírovej možno odstrániť v cyklónoch. Jej aerosól však nimi preniká a zachytával sa v mokrych elektrofiltrach. Pretože tento postup je investične a energeticky veľmi náročný, nahradzuje sa filtráciou v tzv. demistéroch. Plyn prechádza vrstvou jemného pletiva z antikoročných kovov alebo z plastov. Na tomto pletive nastáva koagulácia aerosólu na vrstvu rozvírenej kvapaliny, v ktorej vzniká penová adsorpcia ďalších jemne dispergovaných častíc. Účinnosť procesu je 95—99 % a tlakové straty sú 12—37 Pa.

Vo výrobe kyseliny sírovej z pyritu do exhalátov prechádzali aj veľké množstvá pyritových výpraškov, ktoré primárnou a sekundárnou prašnosťou devastovali široké okolie závodu. Hoci výpražky majú vysoký obsah železa, veľká disperzita neumožňuje ich priame spracovanie vo vysokých peciach, a tak boli ťažko asanovateľným odpadom. Aj preto sa u nás prešlo na výrobu kyseliny sírovej zo síry.

Exhaláty z výroby sírouhlika obsahujú najmä sírovodík a sírouhlik. Síra sa oddeľuje kondenzáciou Feldovou absorpciou v oleji. Zvyšok sírouhlika sa so sírovodíkom katalyticky spaľuje v Clausových peciach na elementárnu síru. Na zachytávanie sírouhlika je veľmi účinná aj fyzikálna adsorpcia na aktívnom uhlí s následnou desorpciou parou.

Vo výrobe titárovej beloby preniká do exhalátov až 100 kg oxidu siričitého na tonu produktu. Jeho hlavná časť sa uvoľňuje pri pražení ilmenitu a pri jeho rozklade kyselinou sírovou. Na

eho odstraňovanie z exhalátov sa najčastejšie používa alkalická vypierka.

V elektrolýze kuchynskej soli sa emitujú do pracovného prostredia chlór a vodík zväčša len pri prevádzkových výkyvoch. Väčšie množstvá chlóru unikajú do životného prostredia pri aplikácii chlóru v organickej technológii. Chlór možno roztokom ľúhu vypierať na chlornan sodný. Vznikajú však veľmi zriedené roztoky, ktoré sa zväčša nedajú použiť, a zaťažujú svojou agresivitou odpadové vody. Častejšie sa chlór zneškodňuje na vrstve páleného vápna. V elektrolýze chloridu sodného preniká do pracovného a životného prostredia veľmi toxická ortuť. Je to jedna z príčin, pre ktorú sa nové elektrolyzéry konštruujú diafragmovým a membránovým systémom.

Veľké množstvá ortuti prenikajú do ovzdušia z aglomerácie rúd. Najvhodnejšie je adsorbovať pary ortuti na aktívnom uhlí s následnou desorpciou prehriatím adsorpčnej vrstvy. Proces však vyžaduje dôslednú hermetizáciu pražiacich zariadení vzhľadom na ústredné odsávanie exhalátov, čo je technicky aj investične veľmi náročné.

Pri aglomerácii rúd a ich celkovom úpravníctve suchou cestou vznikajú veľké množstvá prachových úletov, ktoré sa emitujú hlavne aj z vysokých a oceliarskych pecí. Pre SSR sú špecifické hlavne úlety častíc z úpravníctva a praženia magnezitu, z výroby Al_2O_3 z bauxitu spekacím postupom, ako aj emisie z výroby ferozliatin a z výroby špeciálnych, hlavne legovacích materiálov. Odstraňujú sa najmä suchou separáciou, čo umožňuje ich účelne využívanie ako druhotných surovín. Okrem mechanických odlučovačov, predovšetkým cyklónov a multicyklónov, používajú sa elektrostatické odlučovače a tkaninové filtre. Tkaninové filtre sa osvedčili napr. na zachytávanie veľmi drahých a toxických ferozliatin v Kovohutách Istebné. Mokré vypieranie prašných úletov z hutníckych procesov je pre tvorbu veľkých množstiev ťažko asanovateľných kalov zväčša z ekonomických a ekologických dôvodov nevhodné.

Volba stupňa vyčistenia exhalátov, rastom ktorého sa prudko zvyšujú investičné aj prevádzkové náklady, závisí predovšetkým od toxicity emitovaných zložiek a od prostredia, do ktorého sa exhalujú. Ich množstvá v životnom prostredí sa klasifikujú imisnými hodnotami. Vyjadrujú sa najväčšou prípustnosťou jednorazovou koncentráciou (NPK) a najväčšou priemernou dennou koncentráciou, pri ktorej nenastávajú ešte systémové účinky toxicity na organizmus. Toto pôsobenie veľmi závisí od prítomnosti iných toxicít v ovzduší, ktoré sa vyjadruje ako imisné pozadie. Toxicity exhalované z hodnoteného zdroja vzájomne integrujú so zložkami imisného pozadia a ich celkové devastáčne pôsobenie sa exponenciálne zvyšuje. Tak napr. je veľmi agresívne kumulatívne pôsobenie exhalátov zlúčenín fluóru, oxidu siričitého, arzénu a dechtu vo výrobe hliníka v Žiari nad Hronom. Tak isto veľmi agresívne pôsobia na životné prostredie oxid siričitý spolu s exhalátmi fluóru z výroby hnojív v okolí Lovosíc.

Intenzita pôsobenia exhalátov na životné prostredie závisí výrazne aj od meteorologických podmienok v okolí zdroja. Vyjadruje sa fyzikálnym modelovaním v lokálnom a regionálnom meradle rozptylu exhalátov. Exhaláty sa často vypúšťajú vo veľkých výškach až 300 m komínmi, čo tlmí ich lokálne pôsobenie, ale zasahuje omnoho väčšie oblasti, a preto nie je podstatným

riešením zneškodňovanie exhalátov. Najmä v období inverzných stavov ovzdušia, keď je pre statické vrstvenie atmosféry veľmi obmedzený rozptyl exhalátov, môže nastať prudké ireverzibilné narušenie prírodného prostredia. Preto sa budujú ústredné centrá na registráciu a prognostiku rozptylu exhalátov so súčasnou medzinárodnou komunikáciou. Pre tieto obdobia sa napr. zabezpečujú aj nákladné vypierky emisií, v ktorých dlhodobá prevádzka by bola ekonomicky neúnosná. Predkladajú sa aj návrhy na obmedzenie výroby v tomto období, čo však často nielen z národohospodárskych, ale aj z technických dôvodov nie je možné.

Z tohto rozboru vyplýva, že tvorbe exhalátov treba maximálne predchádzať a vo výstavbe nových prevádzok zabezpečiť ich minimalizáciu, pričom pri lokalizácii závodu treba rešpektovať intenzitu ich devastáčného pôsobenia, najmä so zreteľom na možnosti ich rozptylu a imisné pozadie.

Literatúra:

- Hanibal, J., Raab, P., 1980: Ekonomika ochrany ovzdušia. MLVH ČSR, Praha.
Kacetl, L., Sákra, T., 1987: Ekologické aspekty anorganických a organických technológií. Vysokoškolské skripta, VŠCHT, Pardubice.
Káčer, L., Kachaňák, Š., Žužiová, A., 1985: Anorganická technológia I. Skriptá, SVŠT, Bratislava.
Kachaňák, Š., 1986: Minimalizácia znečistenia ovzdušia priemyselnou činnosťou. I. Život. Prostr., 23, 1.
Macek, L., Raab, P., 1985: Omezování emisí oxidu siřičitého. MLVH ČSR, Praha.