

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

SNÍŽENÍ EMISÍ OXIDU SIŘIČITÉHO VE SPALINÁCH U KOTLŮ S FLUIDNÍ VRSTVOU ZPŮSOBUJE NAVÝŠENÍ EMISÍ OXIDU UHLIČITÉHO

PETR BURYAN

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
buryanp@vscht.cz*

Došlo 27.9.18, přepracováno 11.4.19, přijato 24.5.19.

Klíčová slova: emise oxidu uhličitého, emise oxidu siřičitého, emisní limity, fluidní kotel, uhlí, vápencec

1. Úvod

Emise skleníkových plynů, mezi kterými převládá oxid uhličitý (viz tab. I, cit.¹), urychlují procesy, které mají dopad na biosféru¹. Tyto sumarizují negativní změny, které zahrnují nárůst teplot (vlny vysokých teplot, období sucha), změny klimatu a s tím související snížený výskyt endemických druhů, častější extrémní povětrnostní situace způsobené zvýšenou teplotou (orkány, silné bouře), tání ledovců spojených se změnou hladin moří a oceánů a zaplavování přímořských území a další.

Pro omezení těchto negativních vlivů se zástupci celé řady zemí na světovém jednání v Paříži v r. 2016 zavázali snížit emise oxidu uhličitého².

Nezávisle na výsledcích konference v Paříži se členské státy EU zavázaly snížit emise SO₂ s cílem snížení negativních dopadů spojených se spalováním uhlí². U uhelných kotlů o celkovém jmenovitém tepelném příkonu vyšším než 300 MW tak vstoupily v platnost nové emisní limity pro SO₂ s tím, že od 1. 1. 2018 místo emisního limitu 400 mg SO₂ m⁻³ platí 200 mg SO₂ m⁻³ (6 obj.% O₂, suché spaliny, norm. podmínky)^{3,4}.

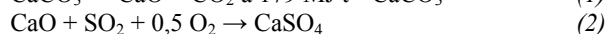
Toto nařízení ve svém důsledku však naopak způsobí u odsíření spalin kotlů spalujících uhlí uhličitany nebo oxidem vápenatým, resp. hydroxidem vápenatým získávaných kalcinací uhličitany nárůst emisí CO₂.

Celou řadu realizovaných postupů odsířování spalin využívajících uhličitany nebo komponenty z nich vyráběné lze rozřadit podle rozličných kritérií⁵. Často používaným kritériem je třídění podle zpracování činidla, které je používáno pro záchyt SO₂. Podle toho rozlišujeme procesy průtočné a regenerační. Průtočné procesy spočívají v tom, že činidlo použité pro záchyt SO₂ jej váže a s ním vystupuje z procesu jako síran vápenatý dihydrát. Regenerační

procesy oproti průtočným použité činidlo regenerují a recyklují jej zpět do absorpce.

Jiný způsob klasifikace odsířovacích procesů spalin je rozdělení na suché, mokré a polosuché. Suché odsířovací způsoby pracují za teplot nad rosným bodem kyseliny sírové. Mokré a polosuché metody pracují s vodnými roztoky nejčastěji alkalicky reagujících látek. Mezi suché řadíme i procesy sorpční a katalytické, probíhající na pevných sorbentech nebo katalyzátorech za teplot vyšších než 100 °C. Posledním kritériem je členění, zda se jedná o fyzikální či chemický charakter procesu.

Technologie odsíření spalin u fluidních kotlů s cirkulační fluidní vrstvou patří mezi procesy suché. Spočívá totiž v injektáži směsi vzduchu a jemně rozemletého vápence do kotle nebo v přidávání mletého vápence do uhlí před mlýny nebo přímo do spalovací komory kotle. V procesu odsíření potom probíhají reakce:



Kalcinace vápence (1) obecně probíhá při teplotách 800–900 °C za uvolnění CO₂ a 179 MJ t⁻¹ (CaCO₃). Reakce mezi takto vzniklým CaO a SO₂ (2) je potom nejvýznamnější mezi 600–1000 °C. Produktem reakce vedle nezreagovaného volného CaO je síran vápenatý. Vedle síranu vápenatého během tohoto procesu vzniká i siřičitan vápenatý. Ten ale při teplotách nad 600 °C není termostabilní a disproportionuje se dle reakce^{6–10}:



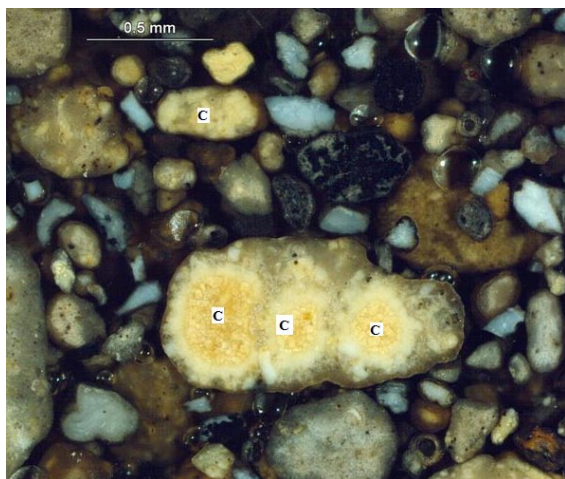
přičemž sulfid vápenatý se dále oxiduje na CaSO₄.

Kalcinaci vápence při teplotách nad 1050 °C již není vhodné realizovat, protože v této oblasti teplot již nastává deaktivace vzniklého kalcinátu (přepálení) v důsledku změny jeho porézní struktury a spékání částic. Významně se zde uplatňuje i vytváření skel na povrchu jednotlivých částic zkalcinovaného CaO. Často však dochází ke slinování i více částic tzv. „volného CaO“ a vzniku velkých aglomerátů. Důsledkem vytváření skel a slinutých aglomerátů zkalcinovaného CaO narůstají ztráty vápence, protože

Tabulka I

Podíly plynů na celkových emisích skleníkových plynů v roce 2004

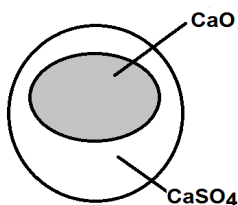
Emise CO ₂ uvolněné při:	[%]
Použití fosilních paliv	56,6
Odlesňování, rozkladu biomasy, atd.	17,3
N ₂ O	7,9
CH ₄	4,3
Freonové plyny	1,1
Ostatní emise CO ₂	12,8

Obr. 1. Částice s volným CaO (cit.¹¹). C – obalený volný CaO

v této formě CaO není schopen reagovat s SO₂ (viz obr. 1) a tím realizovat cílené odsíření spalin. Ztráty CaO slinováním musí být nahrazeny novým vápencem, což ve svém důsledku způsobuje zvyšování emisí CO₂. Znehodnocený kalcinát vápence (CaO) také zvyšuje produkci odpadů ze spalování. Je vyvážen spolu s ostatními tuhými produkty spalování na deponie, omezuje využití vedlejších produktů spalování uhlí a je překážkou spoluspalování uhlí s tuhými alternativními palivy.

Druhým typem „volného CaO“ vznikajícího při odsíření spalin je reakční produkt kalcinovaného vápence, kde vznikající síran vápenatý vytváří obal okolo dosud nezreagované části kalcinátu (obr. 2). Podíl takto znehodnoceného nezreagovaného CaO zde vrůstá s poklesem času zdržení se kalcinátu v oblasti desulfurace. Při dodržování nižšího emisního limitu SO₂ tudíž jeho podíl bude vzrůstat. V důsledku znehodnocení kalcinátu takto vznikajícím „volným CaO“ je opět nutné nahradit tuto část vápence novým, což opět znamená zvýšení emisí CO₂ z kalcinace z vápence dávkovaného jako náhrada.

Podíl „volného CaO“ v odpadních vedlejších produktech spalování uhlí ve fluidních kotlích přesahuje v řadě případů (při uplatnění limitu 400 mg SO₂ m⁻³) 10 hm.%. Při dodržení limitu 200 mg SO₂ m⁻³ potom překročí min. 15 hm.%. Tyto reakce významně determinují využití vápence, účinnost odsíření, ekonomiku odsíření, využití vedlejších energetických produktů a tudíž i výši emisí CO₂.



Obr. 2. Částice z desulfurace

Významnou determinující vlastností ovlivňující využití vedlejších energetických produktů obsahujících „volný CaO“ je jeho reakce s vodou za vzniku Ca(OH)₂, který má podstatně větší objem než původní CaO. Tím nastává expanze reagující substance, jenž je nežádoucí zejména ve stavebnictví, terénních úpravách, atd.

Změny sorpční kapacity kalcinátů při posuzování vzorků českých hnědých uhlí a vápenců při odsíření fluidních kotlů¹² jsou zřejmé z obr. 3 a 4. Hnědé uhlí bylo vybráno z dolu Jiří, Sokolovská uhelná a.s., různé části lomu, vápence z lomů Štramberk a Čertovy schody, vzorky obsahovaly 26 g suchého uhlí : 3 g vápence. Plynná standardní směs simulující složení „kouřových“ plynů měla při průtoku 40 l h⁻¹ složení 2400 ppm SO₂, tj. 6,857 g SO₂ m⁻³; 6,95 obj.% O₂; 13,02 obj.% CO₂; zbytek N₂. Její průtok byl 40 l h⁻¹.

Z uvedeného reakčního mechanismu je zřejmá vyšší produkce CO₂ z kalcinace vápenců uvolňujícího se do spalin vypouštěných do volného ovzduší při změně emisního limitu spojená se zvýšením spotřeby těchto vápenců. Navíc vápence dávkovaný do kotle je nezbytné nejprve těžít, rozemlít, upravit, dopravit do elektrárny, nadávkovat do kotle, atd. K těmto činnostem je nezbytná potřeba elektrické energie a ta je získávána procesy spojenými s produkcí CO₂.

Nárůst emisí CO₂ související s nárůstem spotřeby vápence a souvisejících technologických opatření a spotřebou energií pro zajištění odsířování dle nových pravidel je hodnocen v následujícím sdělení, ve kterém jsou aplikovány průměrné hodnoty získané v reálných technologických provozech ČR.

2. Nárůst emisí oxidu uhličitého

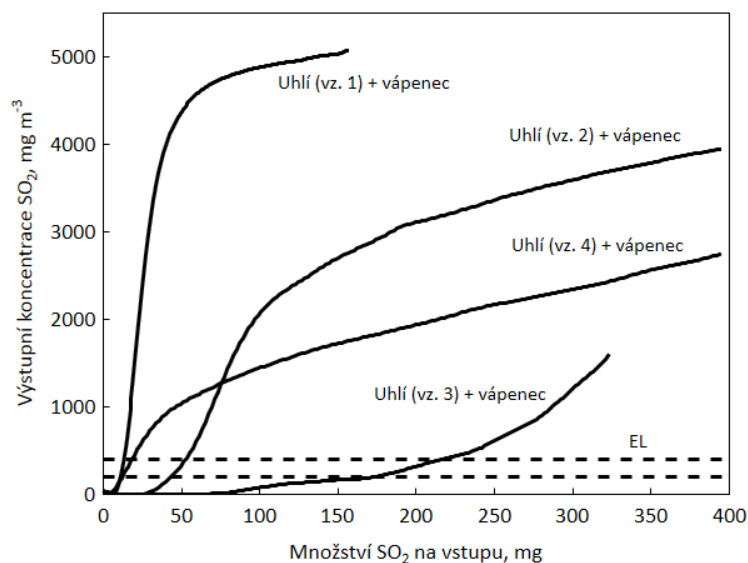
2.1. Proces odsíření

Průměrná spotřeba vápenců se zvýší při běžném průměrném provozu energetického zařízení spalujícího hnědé uhlí o příkonu 300 MW po změně emisního limitu ze 400 na 200 mg SO₂ m⁻³ o cca 3,5 t h⁻¹ (průměr typického provozu čtyř kotlů v ČR). Tomu při průměrném obsahu uhličitánu vápenatého v aplikovaných vápencích 91,9 hm.% odpovídá zvýšení produkce o 1,4 t CO₂ h⁻¹.

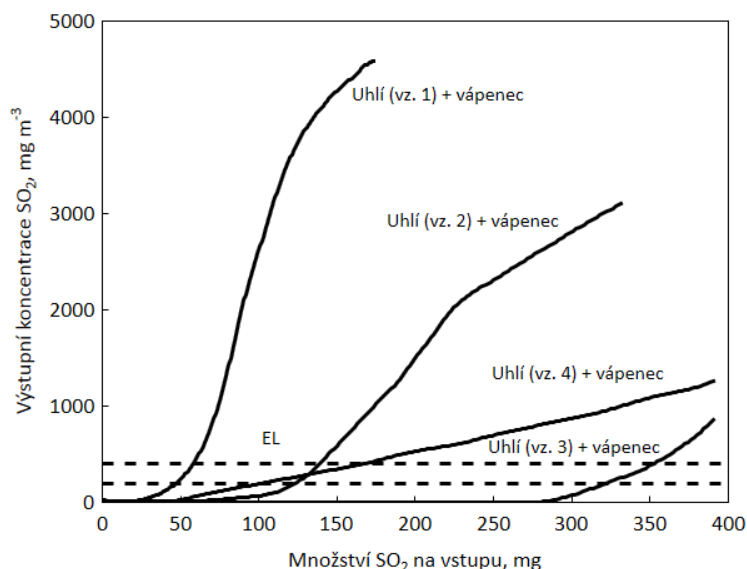
2.2. Proces kalcinace

Oxid vápenatý spojený s procesem odsíření je v kotli získáván z vápence kalcinací. Tento proces lze z pohledu energetické náročnosti rozdělit na ohřev vápence k dosažení teploty kalcinace 850 °C a na ohřev k zajištění průběhu vlastní kalcinační reakce.

Na kalcinaci 3,5 t h⁻¹ vápence je v intencích rovnice (1) zapotřebí 626,5 MJ tepla. Při průměrné výhřevnosti hnědého uhlí 16 MJ kg⁻¹ a účinnosti procesu spalování 80 % to odpovídá navýšení spotřeby o 48,7 kg uhlí h⁻¹. Spálením tohoto množství hnědého uhlí (průměrný emisní faktor 140 g CO_{2,ekv} MJ⁻¹) dle dat¹³ vznikne 109 kg CO₂ h⁻¹.



Obr. 3. Závislost koncentrace SO_2 za reaktorem na hmotnosti SO_2 ve vstupujícím modelovém plynu do reaktoru, uhlí Jiří + vápenec Štramberk¹². EL – emisní limit 200 a 400 $\text{mg m}^{-3} \text{SO}_2$



Obr. 4. Závislost koncentrace SO_2 za reaktorem na hmotnosti SO_2 ve vstupujícím modelovém plynu do reaktoru, uhlí Jiří + vápenec Čertovy schody¹². EL – emisní limit 200 a 400 $\text{mg m}^{-3} \text{SO}_2$

K ohřevu $3,48 \text{ t h}^{-1}$ vápence na kalcinační teplotu dle Strassena¹⁴ a Nováka a spol.¹⁵, při zohlednění měrné tepelné kapacity $0,8 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ g}^{-1}$ vápence, spotřeba uhlí představuje $151,6 \text{ kg h}^{-1}$. Jeho spálením vznikne $339,5 \text{ kg CO}_2 \text{ h}^{-1}$.

Celkem emise CO_2 spojená s navýšením spotřeby vápence při kalcinaci představuje $448,5 \text{ kg h}^{-1}$.

2.3. Těžba a úprava surového vápence

Energetická náročnost těžby a zpracování vápence se podle Špičky a spol.¹⁶ obvykle pohybuje okolo 43 MJ t^{-1} vzhledem ke zpracování na žádanou distribuci částic aplikovanou v procesu odsíření spalin. Podíl jednotlivých procesů je uveden v tab. II.

Tabulka II

Podíl jednotlivých procesů zpracování na spotřebě energie v %

Procesy	Těžba	Manipulace	Zpracování
Spotřeba energie, %	11,9	36,0	52,1

Přepočteme-li uvedenou spotřebu energie související s nárůstem spotřeby cíleně upraveného množství vápence pro energetický zdroj o příkonu 300 MW pomocí obecného emisního faktoru CO₂ pro výrobu energie uvedeného v tab. III (cit.¹⁷), získáme hodnotu 14,6 kg CO₂ h⁻¹ pro těžbu, úpravu a zpracování vápence potřebného pro hodinový provoz hodnoceného energetického zdroje.

2.4. Transport

Taktéž na transport upraveného vápence z lomu do spalovacího zařízení je potřeba energie spojená s produkcí CO₂. Předpokládáme průměrnou přepravní železniční linií vzdálenost 250 km spojenou i s nezbytnou návratností vybavenou elektricky poháněnou lokomotivou. Při výpočtu energetické náročnosti této dopravy lze dle Gašparika¹⁸ použít průměrnou energetickou náročnost 43,0 kWh na tisíc km. K dopravě 3,5 t h⁻¹ vápence bude výroba elektrická energie spotřebována k transportu spojená s emisemi CO₂ ve výši 88,3 kg h⁻¹, při zohlednění dopravy při navýšení spotřeby uhlí pro kalcinaci to odpovídá cca 90 kg h⁻¹.

2.5. Doprava energetických surovin

2.5.1. Doprava do zásobníků

Doprava do zásobníků v elektrárně je v současnosti převážně pneumatická. Spotřeba elektrické energie na výrobu tlakového vzduchu průměrně činí 6,6 kWh t⁻¹ vápence. Při navýšení spotřeby vápence na 3,5 t h⁻¹ to představuje 23,0 kWh h⁻¹, resp. při zohlednění obecných emisních faktorů tomu odpovídá navýšení emisí 29,9 kg CO₂ h⁻¹. Pro navýšení spotřeby uhlí potřebné na kalcinaci navýšení emisí CO₂ to představuje 17,8 kg CO₂ h⁻¹.

2.5.2. Doprava do kotle

Spotřeba el. energie na pohon podavačů vápence a na výrobu tlakového vzduchu pro pneumatickou přepravu

Tabulka III

Obecné emisní faktory¹⁷

Druh paliva	Emisní faktor [t CO ₂ / MWh výhřevnost paliva]
Hnědé uhlí	0,36
Černé uhlí	0,33
Zemní plyn	0,20
Elektrická energie	1,17

navýšené spotřeby vápence a uhlí do kotlů činí průměrně 7,8 kWh t⁻¹. Při navýšení přepravy surovin v celkové výši 3,6 t h⁻¹ (3,5+0,1) zvýšení spotřeby elektrické energie odpovídá 28,5 kWh h⁻¹. Emise CO₂ dle tab. III potom hodinově činí 33,3 kg h⁻¹.

2.5.3. Pohon vynašečů

Spotřeba el. energie na pohon vynašečů vedlejších energetických produktů z kotle činí průměrně 6,0 kWh t⁻¹. Transport 1,2 t těchto produktů vzniklých navíc hodinově zvýší spotřebu elektrické energie na 7,1 kWh. Hmotnost emisí CO₂ dle tab. III potom hodinově činí 8,4 kg.

2.5.4. Transport na skládku

Vedlejší energetické produkty (úletový + ložový popílek) jsou z elektrárny většinou transportovány na depozit těžkými nákladními automobily. Jejich emisní faktory dle cit.¹⁹ jsou 3,1 kg CO₂ kg⁻¹ a 0,2 g CH₄ kg⁻¹. Transportem 1,2 t vedlejších energetických produktů vzniklých hodinově z navýšení spotřeby vápence a uhlí odpovídající vztahům (1) a (2) a navýšením spotřeby hnědého uhlí vznikne 3,7 kg CO_{2,ekv.}

3. Diskuse

Zpřísnění emisního limitu oxidu siřičitého z dosavadních 400 na 200 mg SO₂ m⁻³ u fluidního energetického zdroje o příkonu 300 MW hodinově způsobí pouhé navýšení spotřeby vápence zvýšení emisí o 1,4 t CO₂ h⁻¹. Technologické operace související se zvýšenou spotřebou vápence způsobí další zvýšení emisí CO₂ o 616,3 kg, což odpovídá 30,5 % z celkového zvýšení. V přepočtu na celkový příkon 1 GW zvýšení emisí představuje 6,7 t CO₂ h⁻¹. Reálné zvýšení emisí je ale ještě větší, protože do výpočtu nebyla zahrnuta energetická náročnost na těžbu a zpracování uhlí, jeho sušení a účinnosti různých dílčích technologických procesů souvisejících s čištěním spalin, např. navýšení spotřeby energií s navýšením jejich objemu, provozem elektrofiltrů, úpravou skládky, atd.

Obdobné navýšení emisí CO₂, diskutované v tomto sdělení, se ale plně projeví i u odsíření spalin suchou metodou u práškových kotlů, u polosuchých a mokrych způsobů aplikujících různé typy vápenců, dolomitů, resp. jejich směsí. Týká se to i všech procesů používajících k odsíření spalin CaO nebo Ca(OH)₂ získávaných z uhličitánů.

Obecně lze říci, že všechny reaktivní postupy odsíření spojené s aplikací uhličitánů, jsou spojené s nárůstem emisí dnes tolik sledovaného oxidu uhličitého z hlediska skle-

nikového efektu při zprísňení emisních limitů oxidu siřičitého. Ze sumárního pohledu EU to představuje emise tisíce kt oxidu uhličitého za hodinu.

4. Závěr

Ze sestavených chemicko-technologických dat je zřejmé, že u fluidního kotle aplikujícího vápenec k odsíření spalin suchou metodou o příkonu 300 MW změnou emisního limitu nastává zvýšení emisí oxidu uhličitého. Jednodenní provoz tohoto kotle představuje zvýšení emisí o 45,6 t CO₂. Průměrný jednorozční provoz tohoto zdroje odpovídající 340 pracovním dnům potom představuje zvýšení emisí CO₂ o 15,5 kt.

LITERATURA

1. <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/>, staženo 16.05.2018.
2. Adoption of the Paris Agreement, Conference of the Parties, Twenty-first session, 30. 10. – 11. 11., Paris, 2015.
3. Směrnice Evropského Parlamentu a Rady 2010/75/EU z 24.11.2010 o průmyslových emisích.
4. Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší ČR ze dne 2. 5. 2012 a navazující vyhlášky.
5. Vejvoda J., Machač P., Buryan P.: *Technologie ochrany ovzduší*, skriptum, VŠCHT Praha, Praha 2003.
6. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: Chem. Listy 102, 188 (2008).
7. Huda M., Mochida I., Korai Y., Misawa N.: Fuel 85, 1913 (2006).
8. Suyadal Y., Erol M., Oguz H.: Fuel 84, 1705 (2005).
9. Borgward R. H.: Environ. Sci. Technol. 4, 363 (1970).
10. Borgard R. H., Harvey D. R.: Environ. Sci. Technol. 6, 350, (1972).
11. Buryan P., Vejvoda J., Veverka L., Krátký J.: Silikáty – Ceramics 54, 85 (2010).
12. Hlinčík T., Buryan P.: Fuel 104, 208 (2013).
13. <http://www.fce.vutbr.cz/kolar.r/SBToolCH09.emisni.konversni.fakrory.pdf>, staženo 27.8.2018.
14. Kühn H., v knize: *Zement Chemie*, str. 295, VT, Berlín 1951.
15. Novák J., Ondroušek L., Daňhelka J., Tlášková E.: *Použitelnost uhlí při výpalu portlandského cementu*, VVUMO, Brno 1990.
16. Špička L., Jedlička J.: *Zavedení LCA produktových toků určujících materiálů silničního stavitelství*, Centrum pro efektivní využití udržitelné infrastruktury transportu, WP5, 5.2, str. 216.
17. Vyhláška č. 425/2004 Sb. *Všeobecné emisní limity – Výpočet emisí oxidu uhličitého*, MPO ČR 2004.
18. Gašparík J., Šulko P.: *Technologie železniční dopravy – lioniové dopravné procesy*, EDIS, Žilina 2016.
19. Podíl dopravy na produkci skleníkových plynů, Centrum dopravního výzkumu, v.v.i., <https://www.cdv.cz/podil-dopravy-na-produkci-sklenikovykh-plynu>, staženo 24. 8. 2018.

P. Buryan (*Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Reduction of Sulfur Dioxide Emissions Increases the Carbon Dioxide Emissions in the Flue Gas in Fluidized Bed Boilers**

Reducing emissions of sulfur dioxide during coal combustion associated with dry desulphurization of flue gases by limestone is necessarily associated with an increase in carbon dioxide emissions. The article presents complex technological data associated with the increase in carbon dioxide emissions, while ensuring the newly applied emission limit of 200 mg SO₂ m⁻³ of combustion gases for the model power equipment with a power input of more than 300 MW.

Keywords: sulfur dioxide, flue gas, fluidized bed boilers emissions