

UPLATNĚNÍ KARBONÁTOVÉ SMYČKY PŘI ČIŠTĚNÍ SPALIN ZE SPALOVÁNÍ A SPOLUSPALOVÁNÍ ODPADU

Marek Staf

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

Príspevek je zaměřen na technické aspekty použití vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého na principu karbonátové smyčky při omezování emisí uvedeného skleníkového plynu z procesů termického zpracování odpadů. Ve studii je důraz kladen na dva nejdůležitější způsoby spalování odpadu, a sice na spalování TKO v roštových kotlích městských spaloven a na spoluspalování odpadu v rotačních pecích cementáren. Článek diskutuje konstrukční řešení jednotlivých technologií, fyzikálně-chemické podmínky procesu a klade je do kontextu výsledků vlastního výzkumu sorpčních vlastností vybraných substrátů. Z dostupných údajů jsou vyvozeny závěry, týkající se počtu zařízení, u nichž by mohla být metoda cyklického regenerativního zachytu CO₂ úspěšně nasazena.

Klíčová slova: tuhé odpady, spalovna, oxid uhličitý, cementárna, vysokoteplotní sorpce.

Došlo 15. 2. 2017, přijato 22. 3. 2017

1. Úvod

Zde prezentovaná studie navazuje na již publikované stati, zaměřené na možnosti uplatnění regenerativní vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého v různých odvětvích tuzemského průmyslu a energetiky. Již byla diskutována obecná problematika použitelnosti metody tzv. karbonátové smyčky [1] a samostatně byly řešeny i otázky nasazení této metody na teplárnách a uhelných elektrárnách [2]. Je tedy namístě soustředit pozornost na další sektor, vyznačující se nezanedbatelnými emisemi, jímž je spalování a obecně termické zpracování odpadů.

Na úvod je účelné uvést některé základní definice tak, jak jsou chápány platnou legislativou ČR. Dle zákona 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší, ve znění zák. 369/2016 Sb. je třeba rozlišit následující dva pojmy.

§ 2 definuje *tepelné zpracování odpadu* jako proces: „oxidace odpadu nebo jeho zpracování jiným termickým procesem, včetně spalování vzniklých látek, pokud by tím mohlo dojít k vyšší úrovni znečišťování oproti spálení odpovídajícího množství zemního plynu o stejném energetickém obsahu“. Dále je uvedeno, že *spalovnou odpadu* je: „stacionární zdroj určený k tepelnému zpracování odpadu, jehož hlavním účelem není výroba energie ani jiných produktů, a jakýkoliv stacionární zdroj, ve kterém více než 40 % tepla vzniká tepelným zpracováním nebezpečného odpadu nebo ve kterém se tepelně zpracovává neupravený směsný komunální odpad“ [3].

V této souvislosti je ale nutné zmínit, že odpad může být na základě příslušného povolení spoluspalován i v zařízeních, jež nenaplňují výše uvedenou definici spalovny. V takovém případě se o stacionárním zdroji hovoří jako o zdroji spoluspalujícím odpad.

Dle údajů Českého statistického úřadu za rok 2015 bylo na území ČR vyprodukováno celkem 34 205 451 t veškerých odpadů, přičemž 95 % připadalo na odpady

ostatní a 5 % na odpady nebezpečné. Z celkové hmotnosti odpadů bylo jako paliva, či jiným způsobem k výrobě energie, využito 1 057 005 t, což reprezentuje 3,1 % celku. Pro srovnání ve stejném kalendářním roce bylo recyklováno nebo regenerováno 8 517 185 t všech odpadů. Horší skutečností však je, že 3 516 118 t, tedy 10,3 % odpadů bylo deponováno na skládkách, neboli uloženo v úrovni nebo pod úrovní terénu [4]. K uvedenému výčtu je vhodné dodat, že nezanedbatelnou část celkové sumy odpadů, odevzdaných ročně v ČR, připadá na odpad stavební. Z hlediska termického zpracování je nejvýznamnější komunální odpad, jehož je ročně odstraňováno cca 5,3 mil. t. V letech 2009 - 2012 se podíl energetického využití tohoto odpadu zvyšoval poměrně markantně, a to z 6 na 12 % a tento trend pokračuje až do nynějška. Podíl skládkování komunálního odpadu vykázal ve stejném období pokles z 64 na 54 %, ovšem i nyní se jedná o číslo vysoké [4].

Z pohledu emisí oxidu uhličitého se energetické využití odpadů jeví zdánlivě jako podružný problém. Číselný údaj o využití odpadů jako paliv je však třeba postavit do kontextu s dalšími důležitými faktory.

Především je třeba zmínit Plán odpadového hospodářství České republiky pro období 2015 – 2024. V zásadách pro nakládání s vybranými druhy odpadů se explicitně uvádí cíl přednostně energeticky využívat směsný komunální odpad v zařízeních k tomu určených. Jako jeden z dílčích cílů je pak v tomto dokumentu postulováno zařazení směsného TKO mezi odpady, u nichž bude od roku 2024 skládkování zakázáno [5]. V takovém případě nabude problém snižování emisí CO₂ ze spalování odpadu na významu.

1.1. Cíl studie

Cíle této studie jsou v podstatě dva. Prvním cílem je prostřednictvím graficky zpracovaných a komentovaných aktuálních údajů seznámit čtenáře s problematikou

čištění spalin při termickém zpracování odpadů. Jsou uvedeny konkrétní příklady nejvýznamnějších zařízení, na nichž je demonstrováno, zda a za jakých podmínek by bylo technicky proveditelné instalovat vysokoteplotní regenerativní záchyt oxidu uhličitého. Druhým cílem tohoto článku je popsat některé fyzikálně-chemické aspekty procesu tzv. karbonátové smyčky, které jsou považovány za relevantní pro oblast termického zpracování odpadů a které byly experimentálně ověřeny v laboratorních podmínkách při vlastním výzkumu. Tato část článku doplňuje výsledky, které byly v časopisu Paliva publikovány v r. 2016 [6].

2. Vyhodnocované parametry

Ve studiích, publikovaných na tomto místě v roce 2016 byl podrobně popisován soubor kritérií, na jejichž základě byly posuzovány elektrárny a teplárny. V citovaných článcích bylo rovněž zmíněno, že tato kritéria jsou obecně použitelná pro posouzení v podstatě libovolného průmyslového procesu, zda může být upraven pro provozování s vysokoteplotní karbonátovou smyčkou, zachycující CO₂ [1, 2]. Nebylo by účelné věnovat se znovu podrobnému popisu vyhodnocovacích kritérií, nicméně jejich výčet je následující:

- typ procesu, který odpovídá za uvolňování CO₂ (spalování za účelem výroby energie, metalurgie, chemická výroba atd.),
- druh a forma paliva, nebo jiného reaktantu, z něhož se CO₂ uvolňuje,
- teplotní podmínky spalovacího nebo chemického procesu,
- přítomnost zdroje vodní páry pro účely reaktivace sorbentu, jak bylo publikováno [6],
- stáří technologie a s tím související její předpokládaná životnost.

Po zohlednění všech uvedených parametrů je možné daný posuzovaný zdroj označit buď za perspektivní platformu pro instalaci CO₂ záchytu, nebo jej klasifikovat jako nevhodný. Sumarizací všech výsledků pak vzniká graficky zpracovatelný statistický přehled.

2.1. Technologie spalování komunálního odpadu

Poměr hmotností odpadu, tepelně zpracovaného třemi výše definovanými způsoby, je patrný z tab. 1

Tab. 1 Základní údaje o tepelném zpracování odpadů v České republice [4]

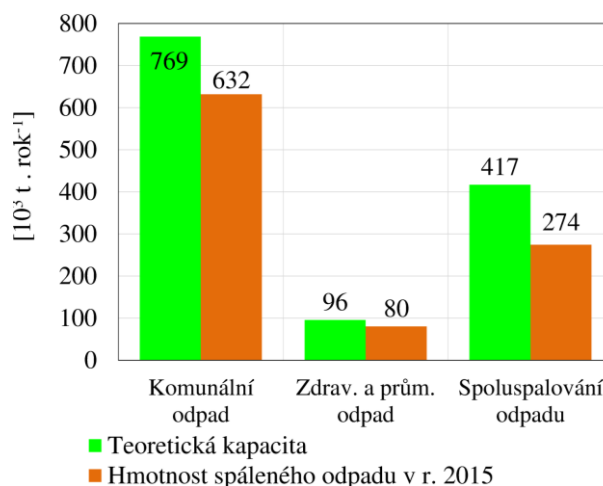
Tab. 1 Basic data on thermal treatment of wastes in the Czech Republic [4]

Zařízení pro tepelné zpracování:	Hmotnost zpracovaného odpadu [10 ³ t.rok ⁻¹]		Naplnění kapacity v roce 2015	Podíl na hmotnosti spáleného odpadu		Počet zdrojů
	Kapacita	V roce 2015		Teoretický	V roce 2015	
Komunálního odpadu	769	632	82 %	60,0 %	64,1 %	4
Průmyslového a zdravotnického odpadu	96	80	84 %	7,5 %	8,1 %	23
Povolené pro spoluspalování odpadu	417	274	66 %	32,5 %	27,8 %	5

a vizuálně dobře porovnatelný ze sloupcového grafu na obr. 1. V ČR jsou aktuálně v provozu pouze čtyři zařízení, určená již od fáze zadání ke spalování a termickému využití komunálního odpadu. Konkrétně se jedná o ZEVO Malešice (Pražské služby, a.s.), Spalovnu komunálních odpadů Liberec (Termizo a.s.), ZEVO Brno (SAKO Brno, a.s.) a ZEVO Chotíkov (Plzeňská teplárenská, a.s.). Poslední jmenované zařízení je však v plném provozním nasazení teprve od podzimu 2016, a proto se hmotnost jím zpracovaného materiálu do statistik dosud nepromítla.

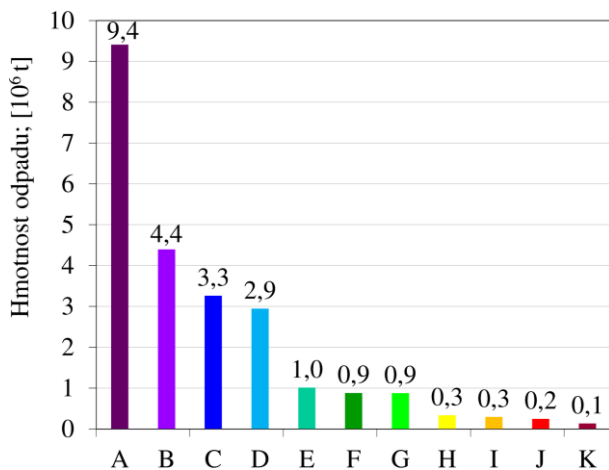
Podíl odpadů, zpracovaných v zařízeních pro spalování průmyslového a zdravotnického odpadu reprezentuje pouze podružnou položku, a proto se v rámci této kapitoly popis technologie soustředí jen na čtveřici spaloven komunálního odpadu. Spalování v zařízeních, jež mají povoleno spoluspalování odpadu, bude pojednáno dále v samostatné kapitole.

Pro doplnění přehledu o tom, jaké druhy odpadů jsou na území ČR produkovány, byl zařazen i souhrnný graf na obr. 2. Rozdělení odpadů na jednotlivé druhy bylo provedeno na základě metodiky Eurostatu [7]. Z uvedených dat je patrné, že komunální odpad představuje velmi významnou položku.



Obr. 1 Hmotnost termicky zpracovaného odpadu v ČR a kapacita zařízení [4]

Fig. 1 Weight of thermally treated wastes in the Czech Republic and capacity of the facilities [4]

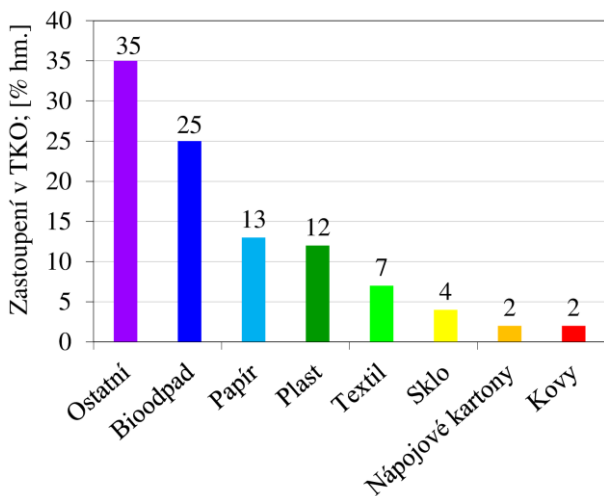


- A - Stavebnictví
- B - Zpracovatelský průmysl
- C - Komunální odpad
- D - Činnosti související s odp. vodami, odpady a sanacemi
- E - Výroba a rozvod elektřiny, tepla a klimatiz. vzduchu
- F - Odpad z podniků podobný TKO
- G - Odpad neuvedený v jiných kategoriích
- H - Těžba a dobývání
- I - Odpad z obcí jiný než TKO
- J - Doprava a skladování

Obr. 2 Rozdělení odpadů vyprodukovaných v ČR v roce 2014 dle metodiky Eurostatu [7]

Fig. 2 Distribution of wastes produced in the Czech Republic in 2014 according to Eurostat methodology [7]

Z tohoto důvodu byl na základě statistických údajů ze Strategie rozvoje nakládání s odpady v obcích a městech ČR vytvořen graf na obr. 3, který ukazuje poměrné zastoupení nejvýznamnějších složek TKO [8]. Ačkoliv uvedený pramen neobsahuje zcela recentní data, nedošlo v posledním desetiletí k natolik pronikavým změnám ve složení odpadů, aby graf neumožnil dobré porovnání.



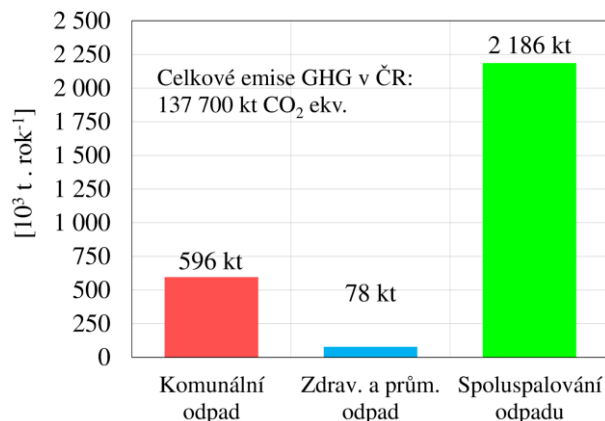
Obr. 3 Průměrné složení komunálního odpadu z domácností v ČR v roce 2007 [8]

Fig. 3 Average composition of the household MSW in the Czech Republic in 2007 [8]

Z pohledu této studie nicméně není rozhodující hmotnost ročně zpracovaného odpadu, ale emise oxidu uhličitého. Aby bylo možné údaje porovnat s hodnotami již publikovanými [1, 2], byla brána statistická data z roku 2014. Zdrojem hodnot ročních emisí oxidu uhličitého byl v případě ZEVO Malešice a ZEVO Brno portál IRZ [9]. Roční emise provozu Termizo Liberec byla vypočítána z tabelovaných údajů o celkovém objemu spalin vyprodukovaných v roce 2014 a koncentraci CO₂ z jednorázových měření [10]. Vyhodnocování je komplikováno dvěma skutečnostmi. Početná skupina malých zařízení, termicky zpracovávajících zdravotnický a průmyslový odpad, nepodléhá ohlašování emisí oxidu uhličitého, a proto přesné údaje nejsou k dispozici. Hodnoty emisí z těchto zdrojů byly pouze odhadnuty na základě dostupných údajů o hmotnosti zpracovaného materiálu a instalovaném výkonu jednotky.

Druhou skutečností je, jak již bylo zmíněno, že v daném porovnávaném roce nebyl významný zdroj ZEVO Chotíkov dosud v provozu. Proto hodnoty ze spalování komunálního odpadu neodpovídají současnému stavu, kdy je úhrn ročních emisí CO₂ úměrně vyšší. Pro celkové emise oxidu uhličitého produkované ze sektoru termického zpracování odpadů byl zpracován graf na obr. 4. Vizualizuje příspěvky jednotlivých skupin zařízení na termické využití komunálního odpadu, nemocničního a průmyslového odpadu, jakož i zařízení spoluspalujících odpad, k celkovým emisím CO₂ uvolněných v roce 2014 z těchto procesů nakládání s odpady. Zařízeními spoluspalujícími odpad jsou míněny cementárny, jimž bylo uděleno příslušné povolení, a jsou pojednány podrobněji v samostatné kapitole.

Pokud jde o spalovny komunálního odpadu, mají všechna zařízení společně určité parametry, klíčové z hlediska ochrany zdraví a životního prostředí.



Obr. 4 Příspěvek jednotlivých skupin zařízení spalujících odpad k celkovým emisím CO₂ v r. 2014 [9, 10, 11]

Fig. 4 Contribution of individual groups of the waste incinerating facilities to the total CO₂ emissions in 2014 [9, 10, 11]

Především teplota spalin těsně u stěny dohořivací komory dosahuje vždy minimálně 850 °C, přičemž obsah kyslíku za posledním přívodem vzduchu je min. 6 % obj. Doba zdržení spalin za výše uvedených podmínek činí alespoň 2 s [12]. Konkrétní řešení zařízení včetně systému odlučování škodlivých látek bude dále nastíněno s maximální stručností pro každé ze čtyř citovaných provozů, neboť je pro posouzení aplikovatelnosti vysokoteplotního záchytu CO₂ důležité.

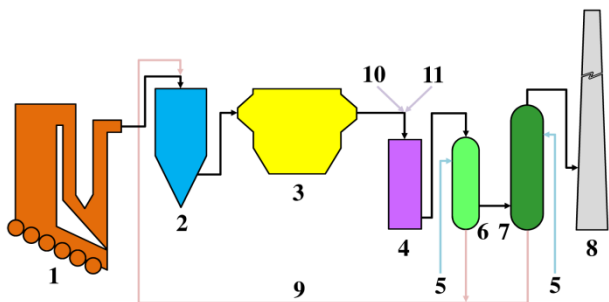
2.2. ZEVO Malešice (Pražské služby, a.s.)

Provoz disponuje čtyřmi spalovacími kotli, z nichž každý je napojen na vlastní nezávislý systém čištění spalin. Při obvyklém režimu jsou v kontinuálním provozu tři kotle a jeden zůstává v operační záloze.

Jmenovitá kapacita každého kotle je 15 t.h⁻¹. Výhřevnost zpracovávaného odpadu se pohybuje v rozmezí 8 – 12 MJ.kg⁻¹, přičemž jeho maximální vlhkost dosahuje 35 % a obsah popelovin 20 - 30 % hm.

Spalovací systém každého je založen na šesti válcových rotačních roštech se sklonem 30°. Jako zapalovací a stabilizační palivo slouží zemní plyn.

Systém čištění spalin, jehož vysoce zjednodušené schéma je uvedeno na obr. 5, sestává z následujících kroků. První fáze čištění probíhá v rozprašovací sušárně konfrontací spalin s použitou suspenzí Sorbalit (Ca(OH)₂ + cca 10 % hm. aktivního uhlí) vracející se z níže popsaného absorbéru. V rozprašovací sušárně dochází k předodlučení většiny Hg a organických sloučenin. Ve druhé fázi jsou spaliny odprášeny v třísekčním elektrofiltru. Třetím stupněm čištění je kombinovaný katalytický DeNO_x/DeDiox reaktor používající jako činidlo roztok NH₄OH. Čtvrtým a pátým stupněm je mokrá vypírka kyselých komponent.



Obr. 5 Schéma čištění spalin ZEVO Malešice (1 – kotel, 2 – rozprašovací sušárna, 3 – elektrostatický odlučovač, 4 – SCR, 5 – vstup čerstvé suspenze, 6 – předpračka, 7 – absorbér, 8 – komín, 9 – vyčerpaná suspenze, 10 – přívod ZP a vzduchu, 11 – přívod roztoku NH₄OH)

Fig. 5 Scheme of flue gas cleaning in ZEVO Malešice (1 – combustor and boiler, 2 – spray dryer, 3 – ESP, 4 – SCR, 5 – fresh suspension intake, 6 – pre-scrubber, 7 – absorber, 8 – stack, 9 – exhausted suspension, 10 – intake of natural gas and air, 11 – intake of NH₄OH solution)

První stupeň vypírky je souproudý, odlučující markantní podíly HF, HCl aj. a v horní části sloužící též jako quench. Vypírka v tomto stupni užívá již zmíněnou suspenzi a pracuje se silně kyselým pH 1,1. Druhý stupeň, pracující při pH 5 – 6, je naopak protiproudý a je určen k absorpci zejména SO₂ a zbytkových koncentrací ostatních kyselých složek a těžkých kovů [13, 14].

2.3. Spalovna komunálních odpadů Liberec (Termizo a.s.)

Provoz je vybaven jednou technologickou linkou s kapacitou 12 t.h⁻¹. Kromě TKO jsou spalovány též definované druhy odpadu průmyslového. Fyzikální vlastnosti odpadu jsou srovnatelné s výše uvedenými pro ZEVO Malešice. Spalovací systém je založen na posuvných (vratisuvných) roštech, skládajících se z plochých roštic, jejichž vrchní řada vždy částečně překrývá řadu nižší.

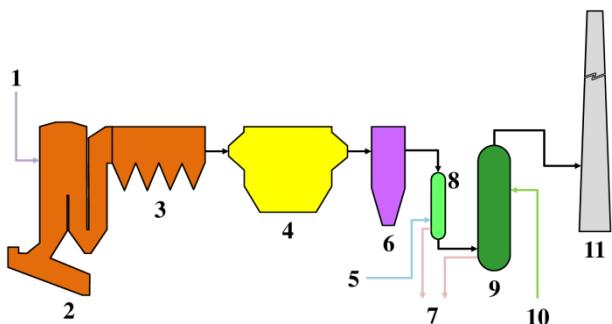
Prvním stupněm čištění spalin, realizovaným v prostoru kotle, je selektivní nekatalytická redukce oxidů dusíku (SNCR). Jako injektované redukční činidlo slouží roztok NH₄OH. Druhým stupněm čištění je separace popílku v elektrostatickém odlučovači, za nímž je zařazen systém katalytické redukce PCDD/F. Tento stupeň má podobu katalytického textilního filtru, který zároveň slouží k záchytu zbytkového obsahu TZL. Konkrétně se jedná o hadicový filtr Remedica D/F Catalytic Filter System od výrobce W. L. GORE & Associates. Filtr je na náletové straně tvořen fluoroplastovou membránou, zatímco stříž s obsahem katalyticky aktivních kovů je zhotovena z expandovaného PTFE. Separované popílky jsou podrobovány víceúrovňovému vyluhování v samostatném systému. Odprášené spaliny zbavené PCDD/F jsou vedeny přes quench do protiproudého absorbéru. Rychlé ochlazení spalin spojené s odstraněním části kyselých plynů probíhá pomocí užitkové vody. Druhý stupeň vypírky kyselých složek poté využívá roztok NaOH. Před odvedením spalin na komín probíhá ještě odstranění aerosolů průchodem přes systém Venturiho dýz, užívajících tlakovou vodu [15, 16].

Schéma řazení jednotlivých prvků systému čištění spalin je ve vysoce zjednodušené podobě znázorněno na obr. 6.

2.4. ZEVO Brno (SAKO Brno, a.s.)

Zařízení disponuje dvěma provozními linkami, z nichž každá má instalován jeden pětítahový kotel se spádovým vratisuvným roštem s úhlem sklonu 26°, jenž v minulosti nahradil rošty válcové. Provozní kapacita každé ze dvou linek dosahuje 8 – 16 t.h⁻¹.

Výhřevnost odpadů je podobná jako v případě ZEVO Malešice a pohybuje se v rozmezí 8 – 11 MJ.kg⁻¹, nicméně v současnosti spíše na nižší hodnotě. Spalovací teplota dosahuje 850 °C, přičemž v dohořivací komoře je udržována vyšší, a to na úrovni 1 100 °C. Pomocným (stabilizačním) a startovacím palivem je zemní plyn.

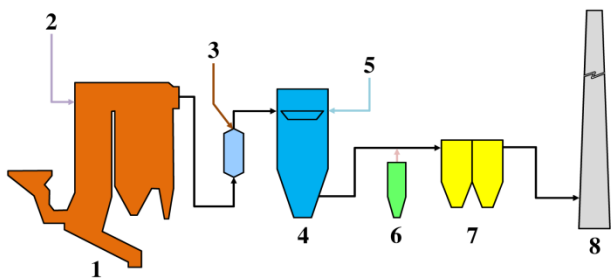


Obr. 6 Schéma čištění spalin spalovny komunálních odpadů Liberec (1 – přívod roztoku NH_4OH , 2 – spalovací prostor s dohořivací komorou, 3 – kotel, 4 – elektrostatičtý odlučovač, 5 – přívod užitkové vody, 6 – DeDiox filtr, 7 – výstup kyselých vod, 8 – quench, 9 – absorbér, 10 – přívod roztoku NaOH , 11 – komín)

Fig. 6 Scheme of flue gas cleaning in the MSW combustion plant in Liberec (1- intake of NH_4OH solution, 2 – combustor with afterburner, 3 – boiler, 4 – ESP, 5 – industrial water inlet, 6 – DeDiox filter, 7 – acidic water output, 8 – quench, 9 – absorber, 10 – intake of NaOH solution, 11 – stack)

Na obr. 7 je stejně jako v předchozích dvou případech ukázáno zjednodušené přehledové schéma čištění spalin v zařízení ZEVO Brno. Denitrifikace spalin je v tomto případě řešena metodou SNCR, kdy je roztok močoviny nastříkovan do prvního tahu kotlů.

Druhý stupeň čištění spalin je kombinovaný. Zajišťuje adsorpci PCDD/F, PAH, PCB, jakož i těžkých kovů, na pneumaticky injektovaném aktivním uhlí, což probíhá před vstupem do rozprašovací sušárny. Adsorpci na souprůdně přiváděné suspenzi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ je řešeno odstranění oxidu siřičitého, jakož i ostatních kyselých plynů. V případě detekce zvýšené koncentrace kyselých složek je aktivován stupeň suché vápenné metody, spočívající v přivádění suchého hydroxidu vápenatého do proudu spalin.



Obr. 7 Schéma čištění spalin ZEVO Brno [18] (1 – kotel, 2 – přívod roztoku $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 3 – přívod aktivního uhlí, 4 – absorbér, 5 – přívod suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 6 – nástřik práškového $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 7 – tkaninové filtry, 8 – komín)

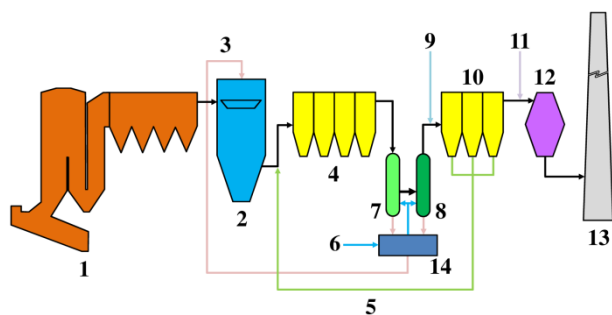
Fig. 7 Scheme of flue gas cleaning in ZEVO Brno [18] (1 – combustor and boiler, 2 – inlet of $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ solution, 3 – active coal intake, 4 – absorber, 5 – inlet of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspension, 6 – injection of powdered $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 7 – fabric filters, 8 – stack)

Ve finálním stupni čištění spalin probíhá odloučení veškerých aerosolů na tkaninových filtrech [17, 18].

2.5. ZEVO Chotíkov (Plzeňská teplárenská, a.s.)

Zařízení disponuje jednou linkou s kapacitou $12 \text{ tTKO} \cdot \text{h}^{-1}$. Je spalován odpad o výhřevnosti v rozmezí $7 - 14 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, což je hodnota odpovídající parametrům odpadů, zpracovávaných všemi již popsanými zařízeními. Roštový kotel je vybavený spádovým vratisuvným roštem. Kotel má tři vertikální tahy a jeden konvekční, skládající se z výparníkového svazku, přehříváku a ekonomizéru. Startovacím a stabilizačním palivem je topný olej extra lehký (TOEL).

Schéma na obr. 8 přináší opět velmi zjednodušený popis systému čištění spalin v tomto zařízení. Slovně lze proces popsat následujícím způsobem. Jako první stupeň je za kotel zařazena rozprašovací sušárna. V ní dochází k adiabatickému odparu vody z odpadní suspenze z pračky spalin. Po opuštění sušárny je do spalin zaváděn proud použité práškové směsi aktivního uhlí a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a spaliny vstupují do prvního čtyřsekcčního tkaninového filtru. V této fázi je odlučován prvotní podíl SO_2 , HF, HCl, těžkých kovů a organických látek. Použitý práškový adsorbent pochází z níže uvedeného druhého tkaninového filtru. Po průchodu prvním tkaninovým filtrem jsou spaliny vedeny do dvoustupňového absorbéru, kde jsou pomocí prací vody odstraňovány kyselé složky.



Obr. 8 Schéma čištění spalin ZEVO Chotíkov [20] (1 – kotel, 2 – rozprašovací sušárna, 3 – recykl odpadní vody z absorbéru, 4 – první tkaninový filtr, 5 – recykl tuhého materiálu z druhého filtru, 6 – přívod procesní vody, 7 – quench, 8 – absorbér, 9 – vstup práškového Sorbalitu, 10 – druhý tkaninový filtr, 11 – přívod roztoku NH_4OH , 12 – DeNOx reaktor, 13 – komín, 14 – úprava procesních kapalin)

Fig. 8 Scheme of flue gas cleaning in ZEVO Chotíkov [20] (1 – combustor and boiler, 2 – spray dryer, 3 – recirculation of waste water from absorber, 4 – first fabric filter, 5 – recirculation of solid material from second filter, 6 – process water intake, 7 – quench, 8 – absorber, 9 – input of powdered Sorbalit, 10 – second fabric filter, 11 – input of NH_4OH solution, 12 – DeNOx reactor, 13 – stack, 14 – process waters treatment)

Prvním stupněm pračky je protiproudý quench, jenž při nízkém pH zároveň odstraňuje hlavní podíly HCl, HF a sloučenin Hg. Druhý stupeň slouží díky vyššímu pH 5 – 6 zejména k absorpci SO₂. Odváděné procesní vody a kaly jsou chemicky upravovány, mimo jiné vápenným hydrátem, a následně je kapalná fáze vedena na již zmíněnou rozprašovací sušárnu. Přesný popis nakládání s těmito vodami přesahuje rámec zde prezentované studie. Po odloučení kapek je do spalin dávkován čerstvý práškový sorbent z vápenného hydrátu a aktivního uhlí a spaliny vstupují do druhého, tentokrát třísekčního tkaninového filtru. V něm kromě odprášení dochází ke konečnému zachycení zbytků PCDD/F, těžkých kovů a kyselých složek. Posledním stupněm čištění spalin je denitrifikační SCR reaktor, užívající vodný roztok NH₄OH jako redukční činidlo [19, 20].

Z uvedených informací o způsobu čištění spalin je patrné, že každé provozované ZEVO užívá odlišnou koncepci těchto systémů. Případná instalace jednotky karbonátové smyčky by si tak vyžádala změnu některých prvků jednotky odstraňování CO₂. Níže v textu je též diskutována možnost využít k předseparaci tohoto plynu odloučené popílky, mající k tomu vhodné složení. V každém případě jsou ale z pohledu potenciální aplikace karbonátové smyčky splněny podmínky procesní teploty pro kalcinaci, přítomnost zdroje páry na reaktivaci sintrovaného sorbentu a rovněž prognóza další provozní životnosti všech čtyř posuzovaných ZEVO nepředstavuje překážku pro možnou implementaci karbonátové smyčky.

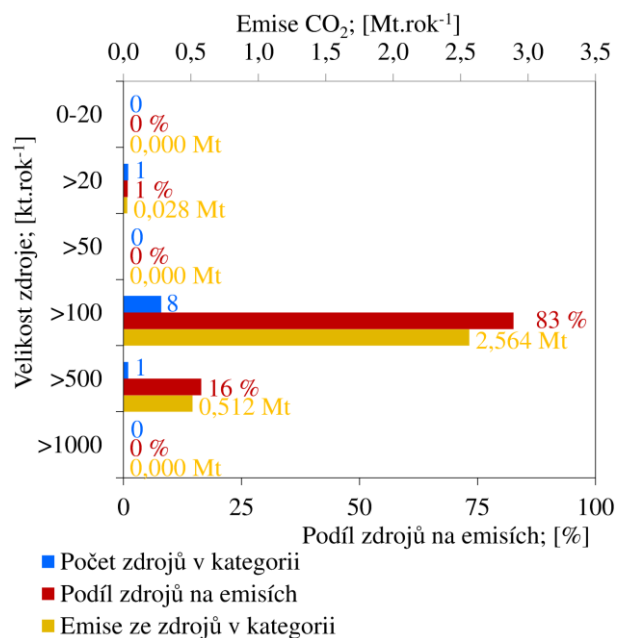
Z vlastních laboratorních experimentů je jisté, že cyklické provozování karbonátové smyčky je limitováno především přítomností SO₂ ve zpracovávaných spalinách. Spaliny ze spalování TKO v různých fázích vícestupňového čištění obsahují relativně široké spektrum sloučenin, jejichž vliv na vysokoteplotní sorpci CO₂ dosud není experimentálně ověřen. Složení surových spalin je kromě spalovacích podmínek determinováno i složením vstupujícího odpadu. Např. ve spalovně TKO Liberec představoval v r. 2015 směsný TKO 83,5 % hm. zpracovaného materiálu, přičemž zbytek se skládal z plastového odpadu (4,4 % hm.), pneumatik (0,3 % hm.) a dalších složek [21]. Zastoupení jednotlivých frakcí odpadů je navíc v průběhu roku proměnlivé. Návrh konkrétní jednotky karbonátové smyčky a její včlenění do stávající technologie čištění spalin musí tato specifika reflektovat. Spoluspalování odpadu v cementárnách

Přestože je tento článek věnován přednostně zařízením, v nichž je spalován nebo spoluspalován odpad, souvisí s cementárnami ještě jeden výrobní sektor, a sice výroba vápna. Je třeba podotknout, že vápenky principiálně spalování odpadu neumožňují, nicméně do statistických údajů o produkci CO₂ byly přesto zahrnuty. Důvodem pro toto rozhodnutí byl fakt, že se stejně jako u cementáren jedná o výrobu hydraulických pojiv pro stavebnictví a cementárny

s vápenkami tak tvoří do jisté míry nedělitelnou skupinu.

Úvodem kapitoly je nezbytné rekapitulovat základní údaje, charakterizující tuto skupinu průmyslových zdrojů. Z pohledu emisí CO₂ bylo identifikováno deset významných zdrojů, vykazujících úhrnné roční emise ve výši 3 103 995 t. Z této sumy připadalo na cementárny spoluspalující odpad 2 185 690 t.

Přestože se jedná o skupinu početně malou, řadí se z hlediska emisí CO₂ na čtvrté místo po elektrárnách, teplárnách a metalurgii. Konkrétně produkují tyto provozy 4,7 % veškerého oxidu uhličitého, uvolňovaného do atmosféry v ČR v souvislosti s průmyslovou činností. Aby byl získán přehled, jak velkými zdroji oxidu uhličitého jednotlivé cementárny a vápenky jsou a kolik jich náleží ke každé navržené velikostní kategorii, byl zkonstruován graf na obr. 9.



Obr. 9 Příspěvky zdrojů jednotlivých velikostí v kategorii cementáren a vápenek k celkovým emisím CO₂ z daného průmyslového sektoru

Fig. 9 Contribution of sources with different sizes to the overall CO₂ emissions within the given industrial sector

Cementárny vynikají vysokou variabilitou spalovaného paliva a kromě emisí, vznikajících oxidací spalitelného podílu uhlíku v palivu, je významný podíl CO₂ emitován ještě v důsledku tepelného rozkladu termolabilních uhličitánů CaCO₃ a MgCO₃ při samotné výrobě cementu. Toto činí vyhodnocování zařízení obtížnějším. Všechny pět diskutovaných cementáren má zároveň povoleno spoluspalování odpadu.

Průměrná produkce CO₂ z jedné cementárny je téměř trojnásobná ve srovnání se stejným údajem vypočteným pro teplárnu. To jasně dokumentuje, jak významné může být pro životní prostředí nasazení regenerativního zachytu CO₂ na standardní cementárnskou pec.

Z hlediska provozovatelů zde diskutovaných zdrojů se jedná o devět různých ekonomických subjektů, konkrétně: Českomoravský cement, a.s., Cement Hranice, a. s., Holcim (Česko) a.s., Lafarge Cement, a.s., Vápenka Čertovy schody a.s., Vápenka Vitošov s.r.o., Carmeuse Czech Republic s.r.o., Kotouč Štramberk, spol. s r.o. a HASIT Šumavské vápenice a omítkárny, s.r.o. Z nich má pět zařízení povolení spoluspalovat odpad.

V některých případech je v rámci jedné cementárny provozována dvojice rotačních pecí. Důvod instalace více než jedné pece není pouze kapacitní, ale též bezpečnostní, aby bylo i v případě selhání jedné pece garantováno zachování alespoň omezené produkce. V rámci České republiky jsou provozovány pece různých konstrukčních řešení, což se týká především výměníků tepla. Základní přehled počtu prověřovaných pecí je včetně vybraných údajů uveden v tab. 2.

Bylo posuzováno celkem pět cementáren a stejný počet vápenek. Zatímco v cementárnách je bez výjimky užíván systém rotačních pecí s předřazeným tepelným výměníkem různých koncepcí, vápenky až na jednoho provozovatele používají klasickou koncepci vertikálních šachtových pecí. Celkem byla k dispozici data o sedm rotačních cementárenských pecích, 13 vertikálních šachtových pecích na vápno a dvou rotačních pecích na vápno.

Z hlediska konstrukčního řešení zařízení lze konstatovat, že nebyly zjištěny žádné fundamentální překážky bránící implementaci vysokoteplotního zachytu CO₂. Průměr cementárenských pecí se pohybuje v rozmezí 3,6 – 5,6 m a jejich délka v rozmezí 58 – 90 m. Častěji používaným tepelným výměníkem je čtyřstupňový disperzní, instalovaný na pěti pecích, zatímco na zbývajících dvou pecích se nachází výměník pětistupňový cyklonový.

Tab. 2 Přehled rotačních pecí cementáren spoluspalujících odpad a pecí na vápno

Tab. 2 Overview of rotary kilns in the cement works co-incinerating wastes and limekilns

Zdroj	Výroba	Počet pecí	Typ	Průměr	Délka	Instalovaný výměník
1		2	rotační	4,4	67,72	4 stupňový disperzní
2		1	rotační	4,33	64	5 stupňový cyklonový
3	cement	2	rotační	3,6	58	4 stupňový cyklonový
4		1	rotační	5,6	90	4 stupňový disperzní
5		1	rotační	4,4	72	5 stupňový cyklonový
6		4	vertikální šachtová	N/A	N/A	není
7		3	vertikální šachtová	N/A	N/A	není
8	vápno	2	rotační	3,6	48	šachtový předehříváč
9		4	vertikální šachtová	N/A	N/A	není
10		2	vertikální šachtová	N/A	N/A	není

V následujících odstavcích jsou u cementáren, jakožto zařízení spoluspalujících odpad, diskutována jednotlivá hodnotící kritéria, uvedená v kapitole 2. Z již zmíněných důvodů byly do posuzování zařazeny i vápenky, přestože u nich ke spoluspalování odpadu nedochází.

2.6. Typ procesu, který odpovídá za uvolňování CO₂

V případě cementáren a vápenek je situace zcela jiná, než tomu bylo u energetických zařízení. CO₂ je produkován z větší části termickým rozkladem vstupující suroviny a pouze menší podíl tohoto plynu vzniká spalováním uhlíku organicky vázaného v palivu. Hlavní zdroj CO₂ je tedy totožný s reakčním mechanismem kalcinační fáze karbonátové smyčky: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$, $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$.

Pokud se berou v úvahu pouze moderní koncepce pecí, činí podíl emisí CO₂ z vlastní kalcinace vsázky suroviny cca 63,5 %, zatímco spalováním paliva se uvolní zbývajících 36,5 % emisí CO₂ [22].

Při výrobě hydraulických pojiv jsou užívány výrobní směsi sestávající především z vápenců různého chemického složení. Tomu odpovídá též množství oxidu uhličitého, jenž je do atmosféry kalcinací těchto surovin uvolňován. Rozsah tohoto množství činí cca 7,0 – 9,7 mol.kg⁻¹, resp. 0,310 – 0,425 kg.kg⁻¹ vyjádřeno pro vsázku vápence [22].

2.7. Druh a forma paliva, z něhož se CO₂ uvolňuje

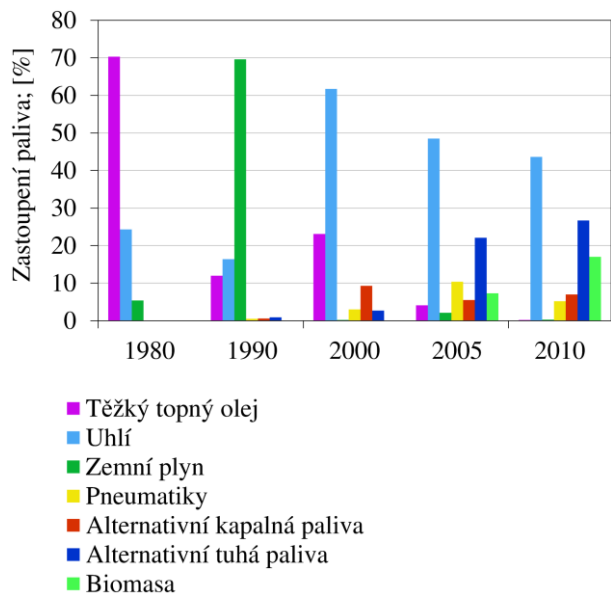
Vyhodnocované provozy cementáren a vápenek uváděly v roce 2014, pro který byla data zpracovávána, spoluspalování relativně široké skupiny paliv, jejíž rozdělení bylo diskutováno výše. Konkrétně jeden zdroj spoluspaloval 17 různých druhů paliv z výše uvedené tabulky, jeden zdroj spaloval 9, jeden 8 různých druhů paliv, dva zdroje spalovaly 7, dva zdroje 5 a konečně rovněž dva zdroje spalovaly 4 různé druhy paliv. Příspěvky jednotlivých druhů paliv k celkovým emisím CO₂, vypočtené na základě údajů o zastoupení paliv, jsou shrnuty v tab. 3 [23].

Tab. 3 Sumarizace příspěvků jednotlivých paliv k emisím CO₂ ze sektoru cementáren a vápenek
Tab. 3 Summarised contributions of different fuels to CO₂ emissions from cement and lime works sector

Palivo	Emise CO ₂ [t.rok ⁻¹]		Rel. počet subjektů
	Z paliva	Ze suroviny*	
Černé uhlí	124 427	216 235	66,7 %
Koks	10 163	17 662	11,1 %
Hnědouhelné multiprachy a hruboprachy	44 324	77 028	22,2 %
Antracit	35 488	61 672	22,2 %
Ostatní tuhé ropné produkty	7 479	12 997	11,1 %
Lignit	42 058	73 091	33,3 %
Dřevní odpad	7 479	12 997	11,1 %
TAP a palivo vyrobené z odpadu	38 771	67 378	33,3 %
Masokostní moučka a tuk	25 528	44 364	22,2 %
Pneumatiky a pryž	60 526	105 185	33,3 %
Průmyslové a komunální odpady	71 052	123 477	44,4 %
Dřevo	7 479	12 997	11,1 %
Ostatní pevná biomasa	104 850	182 213	55,6 %
Generátorový dehet	46 090	80 098	22,2 %
Mazut a těžký topný olej	93 657	162 763	55,6 %
Motorová nafta	34 173	59 387	33,3 %
Lehký topný olej	93 657	162 763	55,6 %
Odpadní oleje	34 579	60 094	22,2 %
Ostatní kapalná ropná výrobky a odpady	7 479	12 997	11,1 %
Stabilizované průmyslové kaly	44 324	77 028	22,2 %
Odpadní ředidla	7 479	12 998	11,1 %
Ostatní kapalná biopaliva - glycerin, Lipix	7 479	12 998	11,1 %
Ostatní kapalná biomasa	7 479	12 998	11,1 %
Zemní plyn	167 393	290 905	100,0 %
Celkem:	1 123 413	1 952 325	

*Pozn. Emisemi ze suroviny je míněna hmotnost CO₂, která se při průměrném poměru hmotnostního toku paliva a vápence uvolní v důsledku dekarbonatice vápence.

V posledních čtyřiceti letech proběhly markantní změny v oblasti distribuce druhů paliv, která cementárny využívají. Do popředí se dostává zde již několikrát zmíněné spoluspalování vybraných druhů odpadů. Velikost těchto změn je dobře patrná ze sloupcového grafu na obr. 10 [24].



Obr. 10 Změny ve složení paliv pro cementárny v letech 1980 - 2010 [24]

Fig. 10 Changes in composition of fuels for cement works between 1980 - 2010 [24]

Paliva mohou pro karbonátovou smyčku představovat podstatný problém v případě, že spaliny, které jsou z procesu odváděny do technologie regenerativního zachytu CO₂, obsahují oxid siřičitý, případně (u odpadních paliv toto vyloučit nelze) chlorovodík. V takovém případě nastává nevratná vazba vápenatého kationtu na příslušný aniont, což v další fázi zcela znemožní účinnou regeneraci sorbentu. Pokud je v cementárně správně nastaven objemový průtok spalin přes výměník a zachyt kyselých složek na vstupní surovině probíhá korektně, nemůže však situace s kontaminací sorbentu nastat. V opačném případě by celá pec významně překračovala stanovené emisní limity pro SO₂ aj., což v praxi není přípustné.

2.8. Teplotní podmínky spalovacího procesu

Teplotní podmínky procesu v případě cementáren a vápenek nepředstavují pro implementaci metody karbonátové smyčky diskvalifikující faktor. V současné době jsou instalovány již pouze krátké rotační pece se suchým výrobním způsobem vybavené disperzními výměníky tepla a účinnými chladiči.

Teplota plamene cementárenské pece dosahuje 2 100 °C, což umožňuje nyní široce využívané spoluspalování odpadů a TAP. Teplotní podmínky v peci zaručují účinnou destrukci PCB, PCDD, PCDF a dalších persistentních organických látek. Spaliny jsou vedeny do již zmíněného výměníku, kde jsou v intenzivním kontaktu se surovinou za vysoké teploty, čímž dochází k jejich odsíření suchou cestou. Oxidy dusíku jsou redukovány nekatalytickým způsobem, obvykle pomocí močoviny [25].

80 % pecí má instalovány bypassy, umožňující regulovatelný odtah menší části plynů za peci při teplotě

zhruba 1100 °C. Účelem bypassů je snižovat koncentraci zejm. sloučenin síry a chloru v systému. Tyto bypassy lze s výhodou využít při implementaci karbonátové smyčky, v níž je v kalcinační fázi vyžadována minimální teplota vsázky 850 °C.

Shrnutí teplotních podmínek v procesu výroby cementu je následující. Surovinová směs se předeřívá na 900 °C a dochází k odchodu volné i krystalické vody a k následné předkalcinaci. Při dosažení cca 1 000 °C probíhá úplná dekarbonatace spojená se spotřebou většiny potřebného tepla (celkem 1 720 MJ.t⁻¹). Poté je realizováno slinování kalcinátu při teplotě 1 450 °C, po kterém následuje rychlé ochlazení s rekuperací tepla [25].

2.9. Přítomnost zdroje vodní páry

V průběhu laboratorních testů regenerace sorpční kapacity zaváděním vodní páry bylo ověřeno, že v teplotním rozmezí 100 – 300 °C a tomu odpovídajících tlacích probíhal regenerační proces vždy uspokojivě. Na rozdíl od ZEVO, elektráren a tepláren je stabilní zdroj vodní páry u cementáren určitý problém. Toto platí paušálně pro všechna posuzovaná zařízení. Cementárna není primárně energetické zařízení, jež by vyžadovalo páru pro provoz turbosoustrojí nebo pro její distribuci uživatelům.

Pára je vyráběna odděleně od vlastních rotačních pecí a její využití je specifické pro tento druh výrob. Centrální kotelny vyrábí páru pro technologické účely, konkrétně ohřev viskózních kapalných paliv. Z tohoto důvodu je výkon kotle limitovaný a dosahuje jen v průměru 2,5 MW s produkcí páry 4 t/hod. Výkony kotlů jednotlivých subjektů se pohybovaly v rozsahu 1,5 - 3,5 MWt. Jako obvyklá paliva se používá zemní plyn nebo kapalná paliva [26–29]. Podle výsledků laboratorních zkoušek s parní reaktivací kalcinátů je daný výkon kotle dostačující. Problém ovšem může nastat v případě zvýšení dodávek vysoce viskózních kapalin zejm. v zimních měsících, kdy dimenzování kotle se v některých případech dostává na hraniční úroveň. Nicméně toto kritérium nevyústilo ve vyřazení žádného zdroje z výběru pro nasazení karbonátové smyčky.

2.10. Předpokládaná životnost technologie

Plánování životnosti cementáren je obtížnější než v případě ZEVO. Jejich provoz závisí nejen na fyzické kondici systémů, ale především na situaci ve stavebnictví a na úrovni těžitelných zásob vápence. Za předpokladu, že ekonomika České republiky bude i nadále pokračovat v nastoupeném pozitivním trendu, poroste i v dalších letech výroba i spotřeba hydraulických stavebních poviv. Česká geologická služba v roce 2015 uváděla vytěžitelné zásoby vápenců v ČR na 1 326 321 kt. Z celkového počtu 88 prokázaných ložisek je 22 ložisek těžných [30]. Na základě těchto údajů lze usoudit, že cementárny, jakožto zařízení spoluspalující odpad, se paušálně řadí

mezi zdroje, u nichž lze uvažovat úspěšné nasazení vysokoteplotní sorpce CO₂.

3. Výsledky porovnání parametrů

3.1. Možnosti řešení plynoucí z vlastních testů

Laboratorně prováděné experimenty ukázaly, že kromě čistých přírodních vápenců skýtají jistý potenciál pro záchyt CO₂ i některé druhy popílků, odloučených ze spalovacích procesů a obsahujících nezreagovaný CaCO₃. Vzorčky popílků byly odebrány z odlučovačů za fluidními kotli K31 a K32, teplárny Zlín firmy Alpiq Generation (CZ) s.r.o.

Testy probíhaly na průtočné aparatuře s pevným ložem sorbentu, jejíž funkce byly již popsány v článku věnovaném regeneraci sorpční kapacity vápenců [6]. Protože v průmyslu, kde je třeba zpracovávat velké objemové průtoky spalin, se obtížně realizuje systém s pevným ložem sorbentu, jsou pro toto nasazení spíše uvažovány reaktory se stacionární fluidní vrstvou nebo spíše cirkulujícím fluidním ložem. Z tohoto důvodu byly výsledky ověřovány též na laboratorní aparatuře s fluidní vrstvou sorbentu.

Zmíněné popílků, které jsou za normálních okolností deponovány, vykazovaly nezanedbatelné sorpční kapacity v rozmezí 2,2 – 2,7 g.100 g⁻¹ vztaženo na navážku suchého popílku. V průběhu deseti testovacích cyklů navíc nebyl zaznamenán klesající trend kapacity, jak je pravidlem u čerstvých vápenců nebo laboratorně připraveného CaCO₃.

Z realizovaných testů je zcela zřejmé, že nelze cyklicky aplikovat regenerativní chemisorpci CO₂ na neodsířené spaliny. Toto platí jak pro použití přírodních vápenců, tak i pro veškeré dosud testované sorbenty na bázi CaO, resp. Ca(OH)₂, zbytkové obsahy CaCO₃ v popílcích nevyjímaje.

Byť jsou zatím k dispozici pouze předběžné sorpční testy, prováděné na popílcích, naznačují jejich možnosti nejen pro fluidní kotle tepláren a elektráren, ale i pro některá zařízení ZEVO. Dosud provedené předběžné testy prováděné na popílcích tedy naznačují, že v případech, kde se aplikuje buď tuhý hydroxid vápenatý, nebo jeho suspenze v dostatečném přebytku, vzniká substrát, který stále vykazuje prakticky použitelnou sorpční kapacitu vůči CO₂. Slibnými kandidáty jsou v tomto směru ZEVO Malešice, ZEVO Chotkov a ZEVO Brno, zatímco zařízení Termizo Liberec tuto možnost postrádá. Je třeba zdůraznit, že se nyní jedná pouze o velmi předběžné výsledky, které bude nutné dále ověřit a podrobněji rozpracovat. Výzkum zaměřený na využívání zmíněných popílků a jim podobných materiálů se bude v nejbližší době dále rozšiřovat.

3.2. Vhodné zdroje ze sektoru spaloven

Stejně jako byl popis technologie spaloven odpadů oddělen v samostatné kapitole od popisu spoluspalování odpadů v cementárnách, je toto členění dodrženo i v případě vyhodnocení. V rámci studie bylo v sektoru

spaloven posouzeno celkem 27 zdrojů, z nichž čtyři reprezentovala velká zařízení na energetické využití odpadu, 15 zdrojů byly spalovny průmyslového odpadu a posledních 8 představovaly spalovny zdravotnického odpadu.

Technologie čištění spalin všech čtyř velkých ZEVO byla popsána výše a na základě posouzení těchto provozů lze konstatovat, že všechny jsou plně způsobilé pro případnou instalaci vysokoteplotního zachytu CO₂.

Kritérium nedostatečné životnosti není dle současných poznatků relevantní pro žádné ze čtyř velkých ZEVO. Provozovatelé pro ně nemají adekvátní náhradu, a proto se v horizontu příštích 20 - 30 let nepředpokládá jejich odstavení. Lze očekávat modernizace kotlů (ZEVO Praha) a změny technologie čištění spalin. Do budoucna je naopak možné predikovat nárůst počtu zařízení na termické zpracování odpadů. Tento předpoklad vychází z Plánu odpadového hospodářství ČR [5] a především z dokumentace Operačního programu Životní prostředí Evropské unie. Konkrétně v kapitole 3.2. je explicitně mezi podporovanými aktivitami uvedena „výstavba a modernizace zařízení na energetické využití odpadů a související infrastruktury“ [31].

V případě možností instalovat (racionálně) systém karbonátové smyčky na spalovny průmyslového a zdravotnického odpadu je situace horší. Žádné ze zařízení neprodukuje emise CO₂ překračující 20 kt.rok⁻¹. V případě spaloven průmyslového odpadu dosahují roční emise v průměru cca 4 800 - 4 900 t.rok⁻¹. Spalovny zdravotnického odpadu jsou zařízení ještě řádově menšího výkonu, a proto jejich průměrné emise dosahují pouze 640 t.rok⁻¹. Ve světle takto nízkých produkovaných emisí nelze předpokládat, že by aplikace vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého byla vhodnou metodou kterékoli z posuzovaných spaloven zdravotnického odpadu a u většiny spaloven odpadu průmyslového.

3.3. Vhodné zdroje ze sektoru cementáren

V případě cementáren, jež mají povolené spoluspalování odpadu, se jedná o dostatečně velké zdroje s ročními emisemi CO₂ v rozpětí 348 – 512 kt.rok⁻¹. Dle dostupných informací se i přes fluktuace ve výrobě cementu a určitou stagnaci ve stavební výrobě [32] dá předpokládat dostatečná časová perspektiva dalšího provozování pěti zdrojů s celkem sedmi rotačními pecemi. Po zohlednění všech výše diskutovaných technických aspektů lze konstatovat, že u uvedených pěti zdrojů nebyly nalezeny překážky bránící možné instalaci vysokoteplotního zachytu CO₂ např. metodou karbonátové smyčky.

4. Závěr

Na základě kritického vyhodnocení všech dostupných provozně-technických parametrů zařízení na energetické využití odpadu, jakož i zařízení spoluspalujících odpad, byla vytvořena shrnující tabulka

č. 4. Z ní plyne, že v oblasti termického nakládání s odpady je nemalý potenciál pro aplikaci vysokoteplotního zachytu oxidu uhličitého. Zda bude metoda karbonátové smyčky, nebo jiný postup CCS, na daných zařízeních realizován, bude záviset na ekonomické bilanci a též na politickém rozhodnutí.

K tab. 4 je třeba ještě zmínit, že v tomto shrnutí nefigurují vápenky. Přestože byly pro úplnost diskutovány spolu s cementárnami, nejedná se o zařízení spoluspalující odpad a jejich zahrnutí do tabulky by bylo matoucí.

Tab. 4 Sumarizace zařízení v sektoru termického zpracování odpadů s potenciálem aplikace karbonátové smyčky

Tab. 4 Summary of units, within the facilities for waste thermal treatment, potentially promising for application of carbonate looping

Druh zařízení	Emise; [t/rok]	Počet zdrojů
ZEVO	596 000 – 683 000*	4
Spalovny zdravotnického odpadu	0	0
Spalovny průmyslového odpadu	cca 35 000 – 44 000	2 – 3
Zařízení spoluspalující odpad (cementárny)	2 185 690	5
Celkem	2 816 690 – 2 912 690	11 – 12

* Pozn. ze ZEVO Chotíkov nebyla k dispozici aktuální data z důvodu dosavadní krátké doby provozu

Seznam zkratk

CCS	Carbon capture and storage
ERF	Energy recovery facility
ESP	Electrostatic precipitator
GHG	Greenhouse gas(es)
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
MSW	Municipal solid waste
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon(s)
PCB	Polychlorované bifenylly
PCDD/F	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny / furany
SCR	Selective catalytic reduction
SNCR	Selective non catalytic reduction
TAP	Tuhé alternativní palivo
TKO	Tuhý komunální odpad
TOEL	Topný olej extra lehký
TZL	Tuhé znečišťující látky
ZEVO	Zařízení na energetické využití odpadu
ZP	Zemní plyn

Poděkování

Výsledky prezentované v tomto článku byly získány v rámci řešení projektu “Výzkum vysokoteplotní sorpce CO₂ ze spalin s využitím karbonátové smyčky”. Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska (č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015).

Literatura

1. Staf, M.; Ciahotný, K.; Krtková, E. Perspektivy aplikace karbonátové smyčky v průmyslu a energetice České republiky. *Paliva* 2016, 8 (1), 7–15.
2. Staf, M.; Krtková, E. Posuzování energetických zařízení z hlediska aplikovatelnosti karbonátové smyčky. *Paliva* 2016, 8 (3), 90–100.
3. Zákon 369/2016 Sb., kterým se mění zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší, ve znění pozdějších předpisů, a zákon č. 634/2004 Sb., o správních poplatcích, ve znění pozdějších předpisů.
4. Produkce, využití a odstranění odpadů - 2015. Český statistický úřad. <https://www.czso.cz/csu/czso/produkce-vyuziti-a-odstraneni-odpadu-2015> (accessed Jan 30, 2017).
5. Plán odpadového hospodářství České republiky pro období 2015 – 2024. MŽP ČR. [http://www.mzp.cz/C125745800F0DC7/cz/poh_cr_prislusne_dokumenty/\\$FILE/OODP-POH_CR_2015_2024_schvalena_verze_20150113.pdf](http://www.mzp.cz/C125745800F0DC7/cz/poh_cr_prislusne_dokumenty/$FILE/OODP-POH_CR_2015_2024_schvalena_verze_20150113.pdf) (accessed Jan 30, 2017).
6. Staf, M.; Vrbová, V.; Jílková, L.; Miklová, B. Regenerace sorpční kapacity vápenců pro záchyt CO₂ zaváděním vodní páry. *Paliva* 2016, 9 (2), 67 – 77.
7. České ekologické manažerské centrum, z. s. Statistika: Produkce, využití a odstranění odpadu a produkce druhotných surovin v roce 2014. <http://www.tretiruka.cz/news/statistika-csu-produkce-vyuziti-a-odstraneni-odpadu-a-produkce-druhotnych-surovin-v-roce-2014/> (accessed Mar 21, 2017).
8. Svaz měst a obcí České republiky a Asociace krajů České republiky. Strategie rozvoje nakládání s odpady v obcích a městech ČR. <http://www.smocr.cz/cinnost/zivotni-prostredi/strategie-rozvoje-nakladani-s-odpady-v-obcich-a-mestech-ceske-republiky.aspx> (accessed Mar 23, 2017).
9. IRZ. CENIA, česká informační agentura životního prostředí. <http://portal.cenia.cz/irz/unikyPrenosy.jsp> (accessed Feb 12, 2017).
10. Zpráva o provozu spalovny - environmentální profil za rok 2014. http://tmz.mvv.cz/wp-content/uploads/2015/06/Environmentální-profil-2014_def.pdf (accessed Feb 13, 2017).
11. Kratina, J., Luka, V., Mertl, J., Pernicová, H., Pokorný, J., Ponocná, T., Rollerová, M., Vlčková, V. *Zpráva o životním prostředí České republiky 2015*, 1st ed.; Ministerstvo životního prostředí: Praha, 2016.
12. European IPPC Bureau. Reference Document on the Best Available Techniques for Waste Incineration, 1st ed.; European Commission: Brussels, 2016.
13. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Spalovna tuhého komunálního odpadu Malešice (ZEVO Malešice). [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXF89VND0](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXF89VND0) (accessed Feb 04, 2017).
14. Bláha, A. Závod na energetické využití odpadů ZEVO Malešice. <http://docplayer.cz/19708801-Zavod-na-energeticke-vyuziti-odpadu-zevo-malesice-www-psas-cz.html> (accessed Feb 01, 2017).
15. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Spalovna komunálního odpadu TERMIZO a.s. [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$\\$OpenDominoDocument.xsp?documPopis%20technologie&entId=2CAD6](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$$OpenDominoDocument.xsp?documPopis%20technologie&entId=2CAD6) (accessed Feb 01, 2017).
16. Popis technologie spalovny komunálního odpadu TERMIZO a.s. <http://tmz.mvv.cz/technologie/technologie/> (accessed Feb 01, 2017).
17. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Zařízení pro energetické využívání odpadů, integrované centrum nakládání s odpady SAKO Brno, a.s. [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPAXF5REDJF](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPAXF5REDJF) (accessed Feb 04, 2017).
18. Spalovna odpadu v Brně. SAKO, a. s. <http://www.sako.cz/upload/1444914938.pdf> (accessed Feb 04, 2017).
19. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Závod na energetické využití komunálního odpadu Chotíkov (ZEVO Chotíkov) [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$\\$OpenDominoDocument.xsp?documentId=7A4E](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$$OpenDominoDocument.xsp?documentId=7A4E) (accessed Feb 10, 2017).
20. ZEVO Plzeň. <http://www.zevoplzen.cz/schema> (accessed Feb 07, 2017).
21. TERMIZO a.s. Zpráva o provozu spalovny – environmentální profil za rok 2015. <http://tmz.mvv.cz/wp-content/uploads/2016/06/Environmentální-profil-2015.pdf> (accessed Feb 15, 2017).
22. Benhelal, E.; Zahedi, G.; Shamsaei, E.; Bahadori, A. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. *Journal of Cleaner Production* 2013, 51(15), 142–161.

23. National Greenhouse Gas Inventory Report of the Czech Republic. Czech Hydrometeorological Institute. http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/oez/nis/NIR/CZE_NIR-2015-2013_final_UNFCCC_final.pdf (accessed Feb 11, 2016).
24. Cikrt, M. Spotřeba paliva při výrobě cementu. *Silika Web* 2016, 4. <http://www.silika.cz/index.php/cs/aaaa/1-2012/36-spotreba-paliva-pri-vyrobe-cementu> (accessed Nov 30, 2016).
25. Cembureau. Best available techniques for the cement industry, 1st ed.; European Cement Association: Brussels, 1999.
26. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Čížkovická cementárna, Lafarge Cement, a.s. [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$OpenDominoDocument.xsp?documentId=304EE](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$OpenDominoDocument.xsp?documentId=304EE) (accessed Feb 04, 2017).
27. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Cement Hranice, akciová společnost. [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFA257AT](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFA257AT) (accessed Feb 04, 2017).
28. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Zařízení na výrobu cementového slínku v rotačních pecích Českomoravský cement, a.s. [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFA BW2L7](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFA BW2L7) (accessed Feb 05, 2017).
29. Ministerstvo životního prostředí. IPPC - Integrovaná prevence a omezování znečištění. Rozhodnutí o IP Zařízení na výrobu cementového slínku Holcim (Česko) a.s. [http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/\\$pid/MZPXXFE RGM2R](http://www.mzp.cz/ippc/ippc4.nsf/$pid/MZPXXFE RGM2R) (accessed Feb 05, 2017).
30. Starý, J.; Sitenký, I.; Mašek, D.; Hodková, T.; Kavina, P. *Surovinové zdroje České republiky - nerostné suroviny 2013*, 1st ed.; Česká geologická služba: Praha, 2013.
31. Operační program Životní prostředí. Státní fond životního prostředí ČR. <http://www.opzp.cz/podporovane-oblasti/3-2-zvysit-podil-materialoveho-a-energetickeho-vyuziti-odpadu?id=19> (accessed Feb 06, 2017).
32. Struktura a podíl cementů na domácím prodeji r. 2008 – 2014. Svaz výrobců cementu ČR. <https://www.svcement.cz/struktura-podil-cementu-na-domacim-prodeji-r-2008-2014/> (accessed Feb 04, 2017).

Summary

Marek Staf

University of Chemistry and Technology, Prague
Technická 5, 166 28 Praha 6, marek.staf@vscht.cz

Possibilities of carbonate looping application in order to purify flue gas from solid wastes incineration

The paper focuses on technical aspects of using high temperature sorption of carbon dioxide on the principle of carbonate loop for mitigation the emissions of this greenhouse gas from thermal waste treatment.

In the study the two most important ways of waste combustion are highlighted, namely MSW burning in grate incinerators, widespread installed in municipal waste-to-energy plants, and incineration of wastes in cement rotary kilns.

The paper discusses design of particular technologies, physico-chemical conditions of the process and it puts them into the context with the results of the own research of sorption properties of selected substrates. From the available data, following conclusions are drawn regarding the number of installations for which the method of cyclical regenerative CO₂ capture could be successfully deployed.

The first third of the article is devoted to the technical description of four large municipal waste incinerators, operated in the territory of the Czech Republic (Prague, Pilsen, Liberec and Brno). Attention is paid to the main factors determining usage of high temperature carbonate loop: temperature achieved, presence of steam source, age and lifetime of the facility (assessing profitability of retrofit).

The next part of the study summarizes current carbon dioxide emissions, generated by the burning of wastes in the Czech Republic, that could be eliminated by implementation of CO₂ capturing methods. The last part of the article summarizes main principles and technological parameters of cement works that are, according to laws and directives, permitted to co-incinerate wastes.

The facilities are evaluated according to the same criteria as before. It is discussed that the rotary kilns in cement works use higher combustion temperatures and also the exhaust gas cleaning system operates on a different principle than on standard incinerators (e.g. in the ERFs).

On the basis of the own laboratory experiments following approach was proposed for discussion. Residual sorption capacity, given due to presence of thermally decomposable carbonates in the fly ash from the ESP or hose filters, can be advantageously utilised for CO₂ pre-separation.