



EVROPSKÁ KOMISE

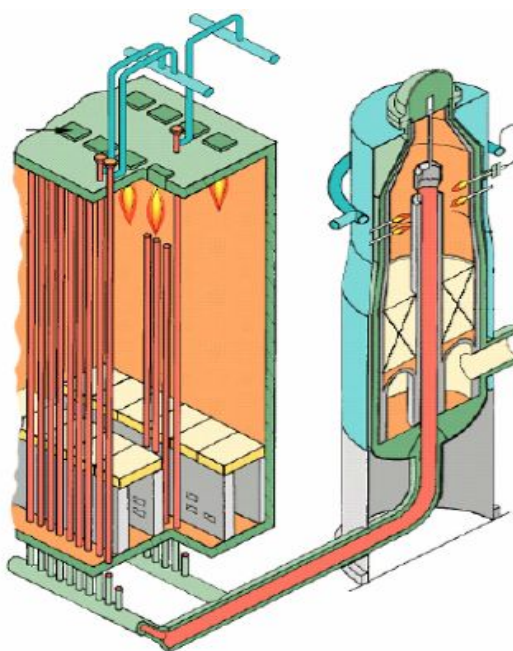
GENERÁLNÍ ŘEDITELSTVÍ
SPOLEČNÉ VÝZKUMNÉ STŘEDISKO
Institut pro perspektivní technologické studie (Sevilla)
Technologie pro udržitelný rozvoj
Evropský úřad IPPC

Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC)

Konečná verze dokumentu BREF o nejlepších dostupných technikách výroby

Velkoobjemové anorganické chemikálie – amoniak, kyseliny a průmyslová hnojiva

Originální BREF dokument říjen 2006
Překlad do českého jazyka duben 2007



Světové obchodní centrum, C/Inca Garcilaso s/n, E-41092 Sevilla – Španělsko
Telefon: přímá linka (+34 95) 4488-284, ústředna: 4488-318, Fax: 4488 426
Internet: <http://eippcb.jrc.es>
E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int

Tento dokument je jedním ze série dokumentů, jejichž vydání je připravováno. (V době zpracování pracovního návrhu nebyly pro některé dokumenty vydány ani pracovní verze)

Název dokumentu	Zkratka
Reference Document on Best Available Techniques for Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Reference Document on General Principles of Monitoring	MON
Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins	TAN
Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry	GLS
Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry	PP
Reference Document on Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel	I&S
Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems	CV
Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor-Alkali Manufacturing Industry	CAK
Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries	NFM
Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry	TXT
Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Reference Document on Best Available Techniques in the Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in Chemical Sector	CWW
Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industry	FM
Reference Document on Best Available Techniques in the Smithereens and Foundries Industry	SF
Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage	ESB
Reference Document on Best Available Techniques on Economics and Cross-Media Effects	ECM
Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants	LCP
Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals	STM
Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries	WT
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Ammonia, Acids and Fertilizers)	LVIC-AAF
Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration	WI
Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Polymers	POL
Reference Document on Best Available Techniques for Energy Efficiency Techniques	ENE
Reference Document on Best Available Techniques of the Manufacture of Organic Fine Chemicals	OCF
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Specialty Inorganic Chemicals	SIC
Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment Using Solvents	STS
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and Others)	LVIC-S
Reference Document on Best Available Techniques in Ceramic Manufacturing Industry	CER

SOUHRN

Dokument BREF o nejlepších dostupných technikách (BAT – Best Available Techniques) nazvaný „*Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro výrobu velkoobjemových anorganických chemikálií – amoniaku, kyselin a průmyslových hnojiv*“ (Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilizers - *LVIC-AAF*) odráží výměnu informací iniciovanou Článkem 16(2) (Article 16(2)) Směrnice 96/61/ES (Council Directive 96/61/EC) - Směrnice IPPC.

Poznámka překladatele: Do české legislativy byla Směrnice IPPC implementována zákonem č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci a omezení znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci) ve znění pozdějších předpisů.

Tato kapitola popisuje hlavní závěry výměny informací. Kapitola dále shrnuje hlavní závěry týkající se nejlepších dostupných technik (BAT) a hlavní údaje o spotřebách surovin a úrovních emisí. Souhrn musí být studován současně s Úvodem, v němž jsou vysvětleny cíle sestavení textu a legislativní pojmy. Souhrn může být používán jako samostatný dokument, protože je však jen stručným výtahem dokumentu, neodráží komplexně celou složitost řešených problémů celého dokumentu. Souhrn nemá tedy sloužit jako náhrada celého dokumentu BREF při aplikaci nejlepších dostupných technik pro rozhodování.

Rozsah dokumentu

Dokument je zaměřen na popis následujících kategorií uvedených v Příloze 1 (Annex 1) Směrnice:

4.2 a - *amoniak, fluorovodík*

4.2 b - *fluorovodíková kyselina, kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina sírová, oleum*

4.3 - *průmyslová hnojiva založená na sloučeninách fosforu, dusíku a draslíku (jednoduchá i složená hnojiva).*

Poznámka překladatele:

V české legislativě kategorie dle přílohy č. 1 zákona 76/2002 Sb.:

4.2. *Chemická zařízení na výrobu základních anorganických chemických látek, jako jsou:*

a) *plyny, jako čpavek, chlor nebo chlorovodík, fluor nebo fluorovodík, oxidy uhlíku, sloučeniny síry, oxidy dusíku, vodík, oxid siřičitý, karbonylchlorid,*

b) *kyseliny, jako kyselina chromová, kyselina fluorovodíková, kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, oleum, kyselina siřičitá.*

4.3. *Chemická zařízení na výrobu hnojiv na bázi fosforu, dusíku a draslíku (jednoduchých nebo směsných).*

Ačkoliv hlavním cílem výroby amoniaku (ammonia, NH₃), kyseliny dusičné (nitric acid, HNO₃), kyseliny sírové (sulphuric acid, H₂SO₄) a kyseliny fosforečné (phosphoric acid H₃PO₄) je výroba průmyslových hnojiv (fertilizers), rozsah tohoto dokumentu není omezen jen na výrobu chemikálií pro výrobu hnojiv.

Tím že je obsah dokumentu zaměřen na body Směrnice uvedené výše, zahrnuje i výrobu syntézního plynu pro výrobu amoniaku a syntézního plynu pro výrobu kyseliny sírové z různých zdrojů oxidu siřičitého (SO₂), např. oxidu siřičitého z výroby neželezných kovů a z regenerace odpadní kyseliny sírové. Podrobnou a hlubší informaci o výrobě neželezných

kovů je však nutné hledat v dokumentu BREF pro výrobu neželezných kovů (Nonferrous Metals Industries – BREF NFM).

I. Přehled

Výroba průmyslových hnojiv je v zásadě soustředěna na zajištění dodávky tří základních složek živin – **dusíku (nitrogen, N), fosforu (phosphorus, P) a draslíku (potassium, K)**, a to ve formě využitelné rostlinami.

Dusík je dodáván zpravidla jako prvek (N). Fosfor a draslík jsou dodávány buď jako oxidy (P_2O_5 , K_2O), nebo jako prvky (P, K).

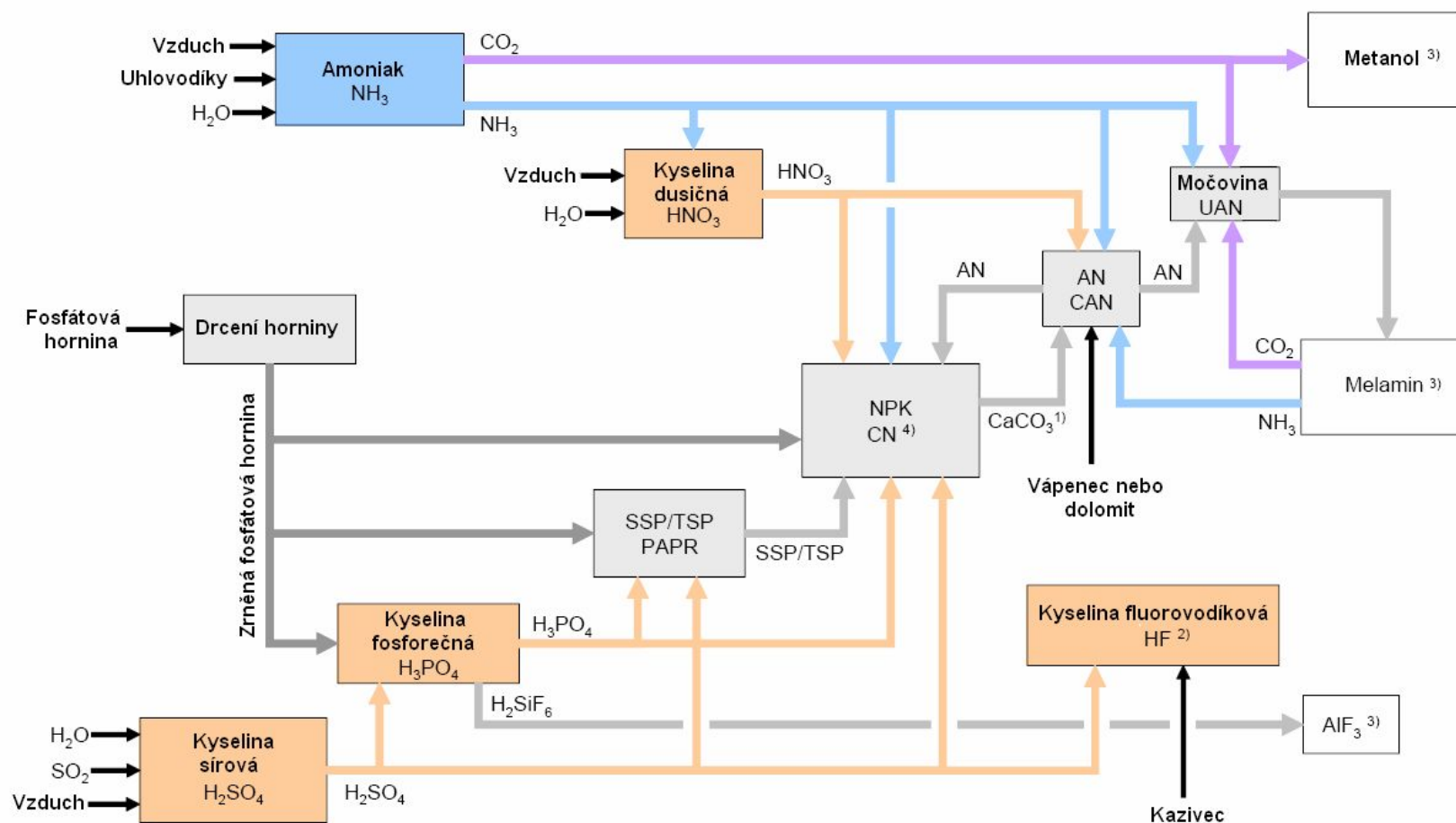
V hnojivech je často dodávána ve významných množstvích i **síra (sulphur, S)**, zejména ve formě síranů (SO_4^{2-}) přítomných v hnojivech jako je superfosfát a síran amonný ($(NH_4)_2SO_4$).

Sekundární živiny (vápník, hořčík, sodík a síra) mohou být přítomny v důsledku jejich účasti ve výrobním procesu nebo jejich přítomnosti v surovině. **Mikroživiny (bor, kobalt, měď, železo, hořčík, molybden a zinek)** mohou být přidávány přímo do hlavního hnojiva, či produkovány jako speciální produkty.

97 % dusíkatých hnojiv je vyráběno z amoniaku (NH_3) a 70 % fosforečných hnojiv z kyseliny fosforečné (H_3PO_4).

NH_3 , HNO_3 , H_2SO_4 a H_3PO_4 patří z kvantitativního hlediska mezi **nejdůležitější průmyslové chemikálie** a jsou z velké části používány právě pro výrobu průmyslových hnojiv. Současně jsou však tyto sloučeniny i **základními chemikáliemi** v jiných sektorech chemického průmyslu. Naproti tomu, fluorovodík není vyráběn pro výrobu průmyslových hnojiv, ale je využíván jako surovina při výrobě fluorovaných uhlovodíků a v průmyslu výroby oceli, skla a v průmyslu chemickém.

Na obrázku I je uveden přehled vzájemných vazeb použití jednotlivých látek v sektoru LVIC-AAF. Jak je zřejmé z uvedeného přehledu, není překvapující, že je v jednom výrobním komplexu soustředěno více výrob ve vhodné kombinaci (a nikoliv jen výrob průmyslových hnojiv), přičemž hlavním těžištěm výroby mohou být dusíkatá nebo fosforečná hnojiva.



Obrázek I: Přehled vazeb mezi jednotlivými výrobami sektoru LVIC-AAF a rozhraní mezi nimi

Poznámky: 1) pouze při výrobě hnojiv NPK cestou s použitím kyseliny dusičné

2) zpravidla se nevyrábí ve výrobnách hnojiv

3) v tomto dokumentu není popsáno

4) CN označuje Ca(NO₃)₂ a je alternativně vyráběn neutralizací kyseliny dusičné vápnem (není popsáno v tomto dokumentu)

II. Výroba a její environmentální aspekty

Obecně je možné říci, že v sektoru LVIC-AAF jsou k výrobě využívána specializovaná jednoúčelová zařízení. A dále že je výroba založena na procesech, které byly vyvíjeny po desetiletí. Hnojiva NPK, AN/CAN a hnojiva fosforečná mohou být vyráběna na jedné výrobní lince se společným systémem zachytu emisí. Výrobní kapacity se pohybují zpravidla od několika set do více než 3 000 tun za den.

Zejména výroba dusíkatých hnojiv je velkým spotřebičem energie pro ohřev a pro krytí spotřeby mechanické energie pro pohon různých aparátů, např. kompresorů čerpadel a větráků. Velmi často jsou velká zařízení poháněna parní turbinou, zatímco pro malá zařízení jsou používány elektromotory. Elektrická energie může být odebírána z veřejné sítě nebo vyráběna v závodu. Pára je dodávána z kotlů, případně z teplárny využívající kogeneraci páry a elektrické energie, či je vyráběna v kotlích na odpadní teplo s využitím energie z výroby amoniaku, kyseliny dusičné nebo kyseliny sírové.

V současné době spotřebovává výroba průmyslových hnojiv asi 2 – 3 % světové výroby energie. V Západní Evropě tento podíl činí asi 1 %. Převážnou část spotřeby energie pak představuje výroba dusíkatých hnojiv. Převážná část této energie je spotřebovávána ve stupni fixace vzdušného dusíku ve výrobě amoniaku. Značná množství energie jsou spotřebovávána i v transformaci amoniaku na močovinu. Mezi procesy sektoru LVIC-AAF jsou procesy, které mohou produkovat energii pro jiné procesy, a to ve formě vysokotlaké, středotlaké a nízkotlaké páry či horké vody, výroba kyseliny sírové a kyseliny dusičné.

Hlavními znečišťujícími látkami emitovanými z výrobních procesů jsou *oxidy dusíku (NO_x)*, *oxid siřičitý (SO₂)*, *fluorovodík (HF)*, *amoniak (NH₃)* a *prachové částice* emitované v odpadních prouděch velkých průtoků. Ve výrobě kyseliny dusičné jsou emitována značná množství N₂O.

Z výrobních procesů mohou odpadat *velká množství odpadů, např. fosfosádry*. Některé z těchto produktů by mohly být zhodnoceny. Jejich využití však často brání vysoké dopravní náklady, znečištění nepříjemnými příměsemi a často také vysoká konkurence přírodních produktů a omezená poptávka na trhu. Proto je nutné přebytečná množství odpadů ukládat na skládky.

III. Nejlepší dostupné techniky

Společné rysy

Doporučením nejlepší dostupné techniky (BAT) je provádět pravidelné audity energetického hospodářství výroby a celého výrobního komplexu, aby byly pravidelně hodnoceny klíčové parametry výroby a aby byla vyhodnocena a kontrolována bilance dusíku, P₂O₅, páry, vody a CO₂. Spotřeba energie je minimalizována zpravidla vyloučením expanze páry bez využití její energie nebo řízením parametrů výroby páry takovým způsobem, aby nebyla vyráběna přebytečná pára. Přebytečná tepelná energie by měla být využita buď v podniku, nebo mimo něj. Pokud to místní podmínky nedovolují, je poslední možností využití páry výroba elektrické energie.

Nejlepší dostupnou technikou je zvýšení environmentální účinnosti výrobního komplexu kombinací recyklování a přesměrování proudů, efektivním sdílením zařízení, zvýšením stupně integrace využití tepla, předehříváním spalovacího vzduchu, účinnou údržbou výměníků

tepla, snížením objemů odpadních vod recyklováním kondenzátu, procesních a skrápěcích vod, dále aplikací pokročilých postupů řízení výroby a kvalitní údržbou.

Výroba amoniaku (Ammonia, NH₃)

Pro nové jednotky je nejlepší dostupnou technikou (BAT) použití konvenčního reformingu nebo reformingu se sníženým podílem primárního stupně či použití autotermního reformingu výměňikového typu.

Aby byly dosaženy úrovně emisí oxidů dusíku (NO_x) uvedené v Tabulce I, je účelné instalovat jednotku SNCR (v případě, že spalovací poměry v reaktoru umožňují dosahovat potřebné kombinace teploty a doby zdržení). Dále používat hořáky s nízkou produkcí NO_x, zachycovat amoniak z koncových plynů a z odpadního proudu odebíraného z cirkulačního okruhu reaktoru a aplikovat nízkoteplotní desulfuraci pro autotermní reforming výměňikového typu.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je provádění rutinních auditů energetického hospodářství.

Techniky umožňující snížit spotřeby energií uvedené v Tabulce II jsou:

- využití přehřívání uhlovodíkové suroviny,
- přehřívání spalovacího vzduchu,
- instalování plynové turbíny druhé generace,
- modifikace pecních hořáků (zajišťující dokonalé rozvedení spalin z plynové turbíny do jednotlivých hořáků),
- rekonstrukce konvenčních teplosměnných hadů a zvětšení jejich povrch,
- použití pre-reformingu v kombinaci s opatřením k úspoře páry.

Jinou možností je:

- zdokonalený postup odstraňování CO₂,
- použití nízkoteplotní desulfurace,
- použití izotermního reaktoru pro konverzi vodního plynu (uplatní se u nových jednotek),
- použití menšího zrnění částic katalyzátoru v čpavkovém reaktoru,
- použití katalyzátoru umožňujícího snížit reakční teplotu v čpavkovém reaktoru,
- použití katalyzátoru resistantního ke sloučeninám síry pro konverzi plynu z parciální oxidace,
- použití promývání kapalným dusíkem pro konečné čištění syntézního plynu,
- použití nepřímého chlazení reaktoru pro syntézu amoniaku,
- využití získávání vodíku z odpadního proudu odebíraného z recirkulace plynů při syntéze amoniaku,
- použití pokročilých postupů řízení jednotek.

Při parciální oxidaci je ze spalin získávána síra, např. kombinací Clausova procesu a zpracování koncových plynů postupy, které jsou uvedeny v dokumentu BREF Rafinérie ropy a zemního plynu (Oil and Gas Refineries – BREF REF). V tomto dokumentu jsou uvedeny i úrovně emisí a účinnosti, jichž je možné dosáhnout. Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je i získávání amoniaku z kondenzátů stripováním parou. Amoniak je získáván i z odebíraného odpadního proudu a expanzních plynů v uzavřené smyčce. V plném textu je uvedeno, jaká opatření přijmout pro najíždění a odstavování jednotky výroby amoniaku a pro jiné mimořádné situace.

Výroba kyseliny dusičné (Nitric acid, HNO_3)

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je využívat regenerovatelné zdroje energie: kogenerovat páru a elektrickou energii.

Dále je nejlepší dostupnou technikou je snižovat emise oxidu dusného (N_2O) a dosahovat emisní faktory a emisní koncentrace uvedené v Tabulce III, a sice aplikací následujících technik:

- optimalizací filtrace surovin
- optimalizací míšení surovin
- optimalizací toku plynu vrstvou katalyzátoru
- monitorováním výkonu katalyzátoru a optimalizací doby využívání katalyzátoru
- optimalizací poměru amoniak/vzduch
- optimalizací teploty a tlaku v oxidačním stupni
- v nových závodech využívat rozklad N_2O rozšířením komory reaktoru
- využívat katalytický rozklad N_2O v reaktorové komoře
- kombinovat zachycování N_2O a NO_x ve stupni čištění odpadních plynů.

Rozdílnost pohledů: Průmysl a jeden členský stát nesouhlasí s úrovněmi emisí N_2O spojených s využitím nejlepších dostupných technik *v již existujících výrobnách*. Jako důvod jsou uvedeny dosud malé zkušenosti s technikami pro odstranění N_2O uvedenými v sekcích 3.4.6 a 3.4.7- A dále pak velká variační rozpětí výsledků získaných při testování a velký počet technických a provozních omezení pro použití těchto metod v současných výrobnách kyseliny dusičné v Evropě.

Podle názoru těchto oponentů jsou katalyzátory pro tento proces dosud jen ve stadiu vývoje, přesto, že jsou již uvedeny na trh. Zástupci průmyslu také žádají, aby byly hodnoty emisí uváděny jako průměrné hodnoty pro celou dobu životnosti katalyzátoru na rozklad N_2O , přesto, že doba životnosti katalyzátoru není dosud známa. Zástupci průmyslu a jeden členský stát navrhuje, že hodnota emisí pro nejlepší dostupnou techniku pro již existující výroby by měla být 2,5 kg N_2O na tunu 100 % HNO_3 .

Nejlepší dostupnou technikou je snižování emisí během najíždění a odstavování výroby. Nejlepší dostupnou technikou je dosahování emisí oxidů dusíku (NO_x) uvedených v Tabulce IV, a to použitím jednoho nebo více z následujících opatření:

- optimalizací stupně absorpce,
- kombinací zachycování NO_x a N_2O v koncovém zařízení na čištění odpadních plynů,
- instalací SCR,
- přidáváním H_2O_2 do koncového stupně absorpce.

Výroba kyseliny sírové (Sulphuric acid, H_2SO_4)

Nejlepší dostupná technika se vyznačuje těmito rysy: kogenerací páry, elektrické energie a horké vody. Uspořádání výrobního procesu umožňující dosahovat stupně konverze a emisních úrovní uvedených v Tabulce V. To lze například:

- dvoustupňovým procesem - dvojitým průchodem katalyzátorem - dvojí adsorpce,
- jednostupňovým procesem - jednoduchým průchodem katalyzátorem - jednoduchá adsorpce,
- přidáním páté vrstvy katalyzátoru s použitím katalyzátoru promotovaným cesiem ve vrstvě 4 a 5,
- změnou systému adsorpce z jednostupňového na dvojestupňový,

- použitím mokrého postupu nebo kombinace mokrého a suchého postupu,
- pravidelným sledováním stavu katalyzátoru a náhradou katalyzátoru (zejména v první vrstvě),
- náhrada konvertorů „brick-arch“ konvertory z korozivzdorné oceli, zlepšením stupně čištění plynu (metalurgické závody),
- zlepšením filtrace vzduchu, např. použitím dvoustupňové filtrace (při spalování síry),
- zvýšením účinnosti filtrace síry, např. použitím dočist'ovacího filtru (při spalování síry),
- udržování účinnosti výměníků tepla na vysoké úrovni nebo skrápěním koncových plynů (za předpokladu, že vedlejší produkty mohou být recyklovány přímo ve výrobním komplexu).

Nejlepší dostupnou technikou je také kontinuální monitorování úrovní emisí SO₂, které umožňuje vyhodnocovat stupeň přeměny SO₂ a emisních úrovní SO₂. A dále volba a zajištění podmínek, které umožňují dosahovat nízkých emisí mlhy H₂SO₄/SO₃ (viz Tabulka VI), a to:

- použitím síry s malým množstvím příměsí (v případě spalování síry),
- odpovídajícím čištěním a sušením spalovacího vzduchu (pouze pro suchý kontaktní proces),
- použitím větších kondenzačních ploch (pro mokrý katalytický proces),
- účinným rozložením toku absorpční kyseliny a volbou cirkulační rychlosti kyseliny,
- použitím účinných svíčkových filtrů za absorpci,
- řízením koncentrace a teploty v kyselině v absorberu nebo instalaci technik pro regeneraci
- zachycování při mokrém katalytickém procesu, jako jsou ESP, WESP nebo skrápění.

Nejlepší dostupnou technikou je minimalizace vzniku nebo zachycování emisí NO_x. BAT je dále recyklování plynů z absorpce kyseliny sírové do kontaktního procesu.

Drcení fosfátové horniny a zábrana unikání prachu

V existujících jednotkách využívajících mokrý proces je nejlepší dostupnou technikou snížení emisí prachu, a to např. použitím tkaninových filtrů nebo keramických filtrů a dosahovat emisních koncentrací prachových částic 2,5 – 10 mg/Nm³. A dále použití zakrytých dopravníkových pásů, skladování v uzavřených budovách a pravidelný úklid provozních prostor, skladů a přístavních skladů.

Výroba kyseliny fosforečné (Phosphoric acid, H₃PO₄)

Pro existující výroby využívající mokrý postup výroby kyseliny fosforečné je nejlepší dostupnou technikou dosahování výtěžků P₂O₅ od 94,0 do 98,5 %, a to aplikací jednoho nebo více opatření založených na následujících technikách:

- použití dihydrátového procesu nebo zlepšeného dihydrátového procesu,
- prodloužení doby zdržení,
- použití rekrystalizačního postupu výroby,
- opakované suspendování tuhých látek,
- použití dvoustupňové filtrace,
- využití recyklování vody ze skládky fosfosádry,
- použití vybraných surovin.

Pro nové výroby je znakem nejlepší dostupné techniky dosahovat účinnosti získání P₂O₅ 98,0 % nebo vyšší, například použitím hemihydrátového rekrystalizačního postupu s dvoustupňovou filtrací. Nejlepší dostupnou technikou při použití mokrého postupu výroby je minimalizace emisí P₂O₅, a to použitím technik jako jsou:

- záchytné separátory (v nichž jsou použity vakuové expansní chladiče a/nebo vakuové odparky),
- vodokružné vývěvy (s vrácením pracovní kapaliny vývěvy do procesu),
- skrápění plynných proudů s recyklováním skrápěcí kapaliny.

Nejlepší dostupnou technikou je snížení emisí fluoridů využitím skrápění odpadních plynů vhodnou skrápěcí kapalinou a dosahovat emisních koncentrací 1 – 5 mg/Nm³ (počítáno jako HF). Znakem nejlepší dostupné techniky (BAT) při použití mokrého postupu výroby je komerční využití produkované fosfosádry a kyseliny fluorokřemičité. Tam kde pro uvedené produkty není odbyt, je BAT jejich bezpečné skladování. Znakem BAT je také odpovídající péči při ukládání produktů na skládku a recyklace vody ze skládek.

Nejlepší dostupnou technikou při použití mokrého postupu výroby je zábrana emisí fluoridů do vody. K tomu je například využíváno nepřímé chlazení kondenzačního systému nebo skrápění s recyklováním skrápěcí kapaliny či skrápění s prodejem absorpční kapaliny. Znakem nejlepší dostupné techniky (BAT) je zpracování odpadních vod aplikací některé z následujících metod, či kombinace uvedených metod:

- neutralizace vápnem
- filtrace, případně s navazující sedimentací
- vrácení sedimentů na skládku fosfosádry.

Koncepce výroby	Emise NO _x jako NO ₂
	mg/Nm ³
Konvenční reforming zdokonaleného typu se sníženou konverzí v primárním stupni	90 – 230 ^(x)
Autotermní reforming výměňkového typu	a) 80 b) 20
a) Použito předehřívání vzduchu b) Pomocný kotel (x) Spodní hranice uvedeného intervalu: nejlepší výsledek dosahovaný u nových výroben	
Mezi emisními koncentracemi a emisními faktory nebyl nalezen korelační vztah, odkazujeme zde na plný text. Nicméně, pro konvenční reforming a proces se sníženou konverzí v primárním stupni je možné jako cílovou hodnotu uvést emisní faktor 0,29 – 0,32 kg na tunu NH ₃ . Pro reforming výměňkového typu pak emisní faktor 0,175 kg na tunu NH ₃ .	

Tabulka I: Emise NO_x spojené s aplikací nejlepší dostupné techniky při výrobě amoniaku

Koncepce výroby	Čistá spotřeba energie ^x
	GJ(LHV) na tunu NH ₃
Konvenční reforming zdokonaleného typu se sníženou konverzí v primárním stupni Autotermní reforming výměňkového typu	27,6 – 31,8
^x Interpretace uvedených hodnot spotřeb energie je uvedena v plném textu dokumentu. Jako důsledek rozdílů, spotřeba energie může kolísat v rozsahu ±1,5 GJ na tunu amoniaku. Uvedené hodnoty jsou obecně vztaheny na ustálený provoz, tak jak byly zjištěny v testech následujících po rekonstrukci nebo modernizaci výroby při plánované kapacitě výroby.	

Tabulka II: Úrovně spotřeby energie související s aplikací nejlepší dostupné techniky při výrobě amoniaku.

		Emisní úrovně N ₂ O	
		kg na tunu 100 % HNO ₃	ppm (objemově)
M/M, M/H a H/H	Nová výroba	0,12 – 0,6	20 – 100
	Existující výroba	0,12 – 1,85	20 – 300
L/M výroba		Šetření nedospělo k jednoznačnému závěru	
<i>^x Hodnoty udávají střední hodnoty emisí dosahovaných během doby životnosti oxidačního katalyzátoru.</i>			

Tabulka III: Emisní úrovně N₂O spojené s využitím nejlepších dostupných technik ve výrobě kyseliny dusičné

Poznámka: při hodnocení úrovní emisí v existujících výrobnách se projevila neshoda v názorech (viz text výše).

	Úrovně emisí NO _x	
	kg na tunu 100 % HNO ₃	ppm (objemově)
Nová výroba	--	5 – 75
Existující výroba	--	5 – 90 ^x
Únik NH ₃ z jednotky SCR	--	<5
<i>^x Až do 150 ppm (objemově), v případech, kdy bezpečnostní aspekty v důsledku tvorby úsad omezují účinnost aplikace SCR, nebo při dávkování H₂O₂ místo použití SCR.</i>		

Tabulka IV: Emisní úrovně NO_x spojené s využitím nejlepších dostupných technik ve výrobě kyseliny dusičné

Typ konverzního procesu		Denní průměr	
		Stupeň konverze ^x	SO ₂ v mg/Nm ^{3xx}
Spalování síry, dvoustupňový kontakt, dvoustupňová absorpce	Existující výroba	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Nová výroba	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Ostatní výroby s dvoustupňovým kontaktem a dvoustupňovou absorpcí		99,7 – 99,92 %	200 - 680
Jednostupňový kontakt, jednostupňová absorpce			100 – 450
Ostatní			15 - 170
<i>^x Uvedené stupně přeměny jsou hodnoceny za skrápěnou kolonou v absorpci, nezahrnují vliv skrápění koncového plynu.</i>			
<i>^{xx} Tyto hodnoty mohou zahrnovat i vliv skrápění koncových plynů.</i>			

Tabulka V: Stupně konverze a úrovně emisí SO₂ spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě kyseliny sírové

	Úroveň emisí H ₂ SO ₄
Všechny procesy	10 – 35 mg/Nm ³
Roční průměr	

Tabulka VI: Úrovně emisí SO₃/H₂SO₄ spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě kyseliny sírové

	GJ na tunu HF	Poznámka
Palivo pro vyhřívání pecí	4 – 6,8	Existující výroba
	4 - 5	Nová výroba, produkce bezvodého HF
	4,5 - 6	Nová výroba, výroba bezvodého HF i roztoku HF

Tabulka VII: Úrovně spotřeb energie spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě HF

	kg na tunu HF	mg/Nm ³	Poznámka
SO ₂	0,001 – 0,01		roční průměr
Fluoridy jako HF		0,6 - 5	

Tabulka VIII: Úrovně emisí spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě HF

	Parametr	Úroveň	Účinnost zachycení
		mg/Nm ³	%
Rozklad fosfátové horniny, praní písku, filtrace CNTH	NO _x jako NO ₂	100 - 425	
	Fluoridy jako HF	0,3 – 5	
Neutralizace, granulace, sušení, povrchová úprava, chlazení	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluoridy jako HF	1 – 5 ^{xx}	
	Prachové částice	10 - 25	>80
	HCl	4 - 23	

^x Nižší hranice rozsahu je dosahována při použití kyseliny dusičné jako skrápěcí kapaliny, horní hranice pak dosahována při použití jiné kyseliny jako skrápěcí kapaliny. Podle toho, jaký druh hnojiva NPK je vyráběn (např. DAP), je možné očekávat i vyšší emisní úrovně, a to i při aplikaci vícestupňového skrápění.
^{xx} v případě výroby DAP s vícestupňovým skrápěním H₃PO₄ mohou být očekávány hodnoty až 10 mg/Nm³.

Tabulka IX: Úrovně emisí do ovzduší spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě hnojiv NPK

Kyselina fluorovodíková

Podmínkou dosahování úrovně spotřeby energií uvedených v Tabulce VII je:

- předehřívání nastříkované kyseliny sírové,
- optimalizace konstrukce pece a optimalizace teplotního profilu v rotační peci,
- použití výrobní linky s předřazeným reaktorem,
- regenerace energie z ohřevného systému pece a z kalcinace kazivce.

Nejlepší dostupnou technikou pro zpracování koncových plynů z procesu zpracování kazivce je aplikace těchto opatření:

- Skrápění odpadních plynů vodou a/nebo roztokem alkálií tak, aby byly dosaženy úrovně emisí uvedené v Tabulce VIII.
- Snížení emisí prachových částic ze sušení kazivce, dopravy a skladování na úroveň 3 – 19 mg/Nm³.

Neshoda názorů: Část zástupců chemického průmyslu je toho názoru, že uvedené úrovně emisí prachových částic do ovzduší nejsou dosažitelné, protože výměna filtrů v tkaninových filtrech častěji než jednou za rok je ekonomicky neúnosná.

Nejlepší dostupnou technikou pro emise do vody je úprava odpadních vod ze skrápění plynů, např. neutralizací vápnem, přidáváním srážecího činidla, filtrací, případně sedimentací.

Znakem nejlepší dostupné techniky v kazivcovém procesu je prodej vedlejších produktů, anhydritu a kyseliny fluorokřemičité. Pokud není na trhu pro tyto produkty odbyt, musí být bezpečně uloženy na skládce.

Výroba hnojiv NPK

Nejlepší dostupnou technikou je zvýšení environmentální účinnosti ve stupni konečné úpravy, např. aplikací deskových chladičů produktu, recyklováním sušicího vzduchu, výběrem účinných zařízení pro třídění produktu a jeho mletí, např. použití rotačních nebo řetězových mlýnů, použití vibračních násypek pro řízení recyklu granulovaných částic a použití hodnocení distribuce částic produktu v režimu on-line k řízení recyklu částic. Dále je BAT minimalizace obsahu NO_x v odpadních plynech z rozkladu fosfátové horniny, například, přesným řízením teploty, řízením poměru fosfátová hornina-kyselina, výběrem suroviny pro výrobu a řízením dalších významných parametrů.

BAT je snižování emisí do ovzduší z rozkladu fosfátové horniny, praní písku a filtrace CNTH aplikací těchto opatření: vícestupňového skrápění, a dosahovat hodnot emisí uvedených v Tabulce IX. BAT je snižování emisí do ovzduší z neutralizace, granulace, sušení, povrchové úpravy, chlazení, a to s využitím následujících technik, s cílem dosahovat emisních parametrů uvedených v Tabulce IX. Jsou využitelné tyto techniky:

- zachycování prachových částic v zařízeních, jako jsou cyklony a/nebo tkaninové filtry,
- skrápění a kombinované skrápění.

Rysem nejlepší dostupné techniky (BAT) je snižování objemů odpadní vody recyklováním pracích a splachovacích vod a skrápěcích kapalin v procesu, např. využitím odpadního tepla pro odpařování odpadních vod.

Rysem nejlepší dostupné techniky je zpracování a čištění všech proudů odpadních vod.

Výroba močoviny (Urea, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) a UAN (směsné hnojivo močovina-dusičnan amonný)

Nejlepší dostupnou technikou je zvýšení environmentální účinnosti sekce konečné úpravy, například použitím deskových chladičů pro chlazení produktu, vracením jemných podílů močoviny zpět do koncentrovaného roztoku močoviny, výběr účinných zařízení pro třídění zrněného produktu a jeho drcení, např. rotačních a řetězových mlýnů, použití vibračních násypek pro řízení recyklu částic nevyhovujících velikostí a použití hodnocení distribuce částic produktu v režimu on-line k řízení recyklu částic.

Nejlepší dostupnou technikou je optimalizace celkové spotřeby energie při výrobě močoviny využitím jednoho nebo více opatření z uvedených technik:

- v již existujících stripovacích zařízeních udržovat i nadále tato zařízení v chodu jako součást zařízení,
- pro nová zařízení použít systém totálního recyklování založeného na stripování,
- pro existující konvenční jednotky vybavené systémem úplného recyklování látek stripováním zásadní rekonstrukce a modernizace stripovacího systému pouze v případě, kdy je zásadně zvyšována kapacita výrobního zařízení,
- zvýšit propojení a regeneraci tepla v stripovacím systému,
- aplikace kombinace kondenzační a reakční technologie.

Nejlepší dostupnou technikou je zpracování koncových a odpadních plyných proudů z mokré sekce skrápěním, přičemž jsou respektována rizika související s dosažením spodní hranice výbušnosti směsi, s cílem vracet proudy zpět do procesu.

Nejlepší dostupnou technikou je snížení emisí amoniaku a prachových částic z rozprašovacího sušení nebo granulace na úroveň 3 – 35 mg/Nm³, například skrápěním nebo optimalizací provozních podmínek rozprašovacích sušáren a využitím skrápěcích kapalin přímo v závodu. Pokud je možné skrápěcí kapaliny opětovně využít, pak je účelné je využít pro kyselé skrápění. Pokud to není možné, pak je účelné je využít skrápění vodou. Pokud jsou emisní úrovně sníženy na hodnoty uvedené výše, předpokládá se, že emise prachových částic dosahují hodnot 15 – 55 mg/Nm³, a to i při aplikaci skrápění odpadních plynů vodou.

V závodech, kde odpadní vody nejsou (bez úpravy, nebo po úpravě) recyklovány ve výrobě, je rysem nejlepší dostupné techniky (BAT) zpracovat odpadní vody. Odpadní vody mohou být zpracovány např. desorpce a hydrolyzou tak, aby bylo dosahováno emisních parametrů uvedených v Tabulce X. Pokud nemohou být v existujících výrobních uvedených hodnoty parametrů dosaženy, je nejlepší dostupnou technikou jejich čištění v biologickém stupni čistírny odpadních vod. Nejlepší dostupnou technikou je také monitorování klíčových parametrů, jak je uvedeno v plném textu.

		NH ₃	Močovina
		ppm (hmotnostně)	ppm (hmotnostně)
Za zpracováním odpadních vod	Nová výroba	1	1
	Existující výroba	<10	<5

Tabulka X: Úrovně emisí odpovídající nejlepší dostupné technice při výrobě močoviny

Výroba AN/CAN

Nejlepší dostupnou technikou je optimalizace stupně neutralizace a zahušťování kombinací následujících technik:

- využití reakčního tepla k přehřívání HNO₃ a/nebo k odpařování NH₃,
- provozování stupně neutralizace za zvýšeného tlaku, aby bylo reakční teplo využito k produkci páry využívané v jiných procesech,
- využití produkované páry k zahušťování roztoku ANS,
- využití zbytkového procesního tepla pro chlazení procesní vody,
- využití produkované páry pro zpracování procesních kondenzátů,
- využití reakčního tepla pro přídavné odpařování vody z reakčních směsí.

Nejlepší dostupnou technikou je efektivní a spolehlivý způsob řízení pH, průtoků a teplot v systému. Možností zlepšit environmentální účinnost procesu v sekci konečné úpravy je použití deskových chladičů k chlazení produktu, recyklování horkého vzduchu, použití účinných typů třídících zařízení a drtičů k řízení distribuce velikosti částic, např. rotačních a řetězových drtičů, aplikací vibračních násypů pro recyklování částic nevyhovující velikosti a využití automatických systémů hodnocení a řízení distribuce velikosti částic produktu a recyklování nevyhovujících frakcí.

Nejlepší dostupnou technikou je snížení emisí prachových částic z drcení dolomitu na úroveň nižší než 10 mg/Nm³ použitím odpovídajících zařízení, např. tkaninových filtrů. Protože údaje o těchto procesech nejsou úplné, není možné uvést konkrétní závěry o emisích do ovzduší z procesu neutralizace, zahušťování, granulace, rozprašovacího sušení, sušení produktu, chlazení a konečné úpravy.

Nejlepší dostupnou technikou je recyklování procesních vod, a to buď uvnitř výroby, nebo uvnitř výrobního komplexu, případně použití jiných možností umožňujících dosáhnout ekvivalentní stupeň využití vody a omezení emisí do vody.

Výroba SSP/TSP

Nejlepší dostupnou technikou z hlediska péče o odpadní vody je aplikace postupů uvedených v dokumentu BREF dokument o nejlepších dostupných technikách pro Běžné čištění odpadních vod a odpadních plynů/Systémy managementu v chemickém průmyslu (Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in Chemical Sector - BREF CWW).

Nejlepší dostupnou technikou je zvýšit environmentální účinnost sekce konečné úpravy produktu využitím jednoho nebo více opatření založených na následujících technikách:

- využití deskových chladičů pro chlazení produktu,
- recyklování horkého vzduchu,
- volba vhodné konstrukce a velikosti zařízení na třídění částic a mletí částic, např. rotačních nebo řetězových zařízení,
- využití vibračních násypek pro řízení recyklu částic nevyhovujících velikostí,
- využitím měření distribuce velikosti částic v režimu on-line pro řízení recyklu částic nevyhovujících velikostí.

Nejlepší dostupnou technikou je snížení emisí fluoridů použitím skrápění s vhodnou skrápěcí kapalinou tak, aby bylo dosaženo emisních úrovní 0,5 – 5 mg/Nm³ (vyjádřeno jako HF). Nejlepší dostupnou technikou je snížení objemů odpadních vod recyklováním skrápěcích kapalin, kdy je, vedle SSP nebo TSP, vyráběna rovněž kyselá upravená fosfátová hornina (PAPR). Rysem nejlepší dostupné techniky (BAT) při výrobě SSP/TSP a ve víceúčelových výrobnách je snížení emisí do ovzduší z neutralizace, granulace, sušení, povrchové úpravy a chlazení využitím následujících technik:

- instalování cyklonů a/nebo tkaninových filtrů,
- mokřím skrápěním, včetně kombinovaného skrápění,

s cílem dosáhnout emisních úrovní uvedených v Tabulce XI.

	Parametr	Úroveň	Účinnost zachycení
		mg/Nm ³	%
Neutralizace, granulace, sušení, povrchová úprava, chlazení	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluoridy jako HF	1 – 5 ^{xx}	
	Prachové částice	10 - 25	>80
	HCl	4 - 23	

x Spodní hranice uvedeného intervalu odpovídá skrápění kyselinou dusičnou, horní hranice skrápění jinou kyselinou. Závisí na specifikaci vyráběného hnojiva NPK (nebo DAP), při výrobě některých specifických produktů mohou být očekávány i vyšší úrovně emisí, a to i při použití vícestupňového skrápění plynů.
xx V případě výroby DAP i při aplikaci vícestupňového skrápění kyselinou fosforečnou mohou být očekávány emise až 10 mg/Nm³.

Tabulka XI: Úrovně emisí odpovídající nejlepší dostupné technice při výrobě SSP/TSP

IV. Závěrečné poznámky

Výměna informací pro sestavení textu dokumentu BREF Výroba velkoobjemových anorganických chemikálií-amoniak, kyseliny a hnojiva probíhala v letech 2001 až 2006. Dokument byl sestaven s využitím asi 600 připomínek k první verzi a asi 1 100 připomínek k druhé verzi textu. Pro zpracování závěrečného textu dokumentu byly pořádány odborné

porady. V závěrech jednání bylo dosaženo vysokého stupně shody. Byly zaznamenány pouze dva případy, kdy nebylo dosaženo shody.

Evropská komise (EK) zahajuje a podporuje programy RTD, série projektů zaměřených na čisté technologie, na zpracování odpadních proudů a metody recyklování i metody řízení výroben. Výsledky těchto projektů mohou v budoucnosti významně přispět k inovaci dokumentů BREF. Vyzýváme proto uživatele dokumentů BREF k tomu, aby informovali pracovní skupiny EIPPCB o výsledcích výzkumu, které by mohly být využity k modernizaci tohoto dokumentu (viz též úvod k tomuto dokumentu).

PŘEDMLUVA

1. Statut dokumentu

Pokud není uvedeno jinak, odkaz na Směrnici uvedený v textu odkazuje na dokument *Směrnice o integrované prevenci a omezování znečištění* (Council Directive 96/61/ES on integrated prevention and pollution control). Protože Směrnice se bez omezení vztahuje na *Opatření Společenství k ochraně zdraví a zajištění bezpečnosti na pracovišti* (Community provisions on health and safety at the workplace), vztahuje se na ně i tento dokument.

Tento dokument je pracovní verzí *Evropského úřadu pro IPPC* (European IPPC Bureau). Není oficiální publikací Evropského společenství (European Communities) a nemusí vždy nutně odrážet stanoviska Evropské komise (European Commission).

2. Závažné právní závazky plynoucí ze Směrnice IPPC a definice BAT

Aby čtenář dokumentu snáze porozuměl dokumentu, který je zpracováván, je v předmluvě podáno stručné vysvětlení některých pojmů a nejdůležitějších článků Směrnice IPPC, včetně vysvětlení pojmu *nejlepší dostupná technika*. Popis je nutně velice zjednodušený a je uveden pouze pro informaci čtenáře. Není právní formulací a nemůže v žádném případě omezovat nebo měnit účinnost opatření uvedených ve Směrnici.

Cílem *Směrnice* je dosáhnout integrované prevence a omezování znečištění životního prostředí, v souladu s aktivitami uvedenými v *Příloze I* (Annex I), a to tak, aby výsledkem byla vysoká úroveň ochrany životního prostředí jako celku. Právní účinnost Směrnice směřuje k ochraně životního prostředí. Při zavádění opatření plynoucích ze Směrnice je však nutné sledovat i další cíle Evropského společenství, jako je konkurenceschopnost průmyslu členských zemí a dosažení podmínek trvale udržitelného rozvoje.

V užším pojetí je možné konstatovat, že *Směrnice vytváří schvalovací systém pro jistá odvětví průmyslu* vyžadující, aby jak provozovatelé, tak správní orgány přistupovaly k hodnocení výroby souborně a při vážení celkových důsledků pro znečištění prostředí a spotřeby surovin a materiálů ve výrobě. Konečným cílem tohoto integrovaného přístupu musí být zlepšení managementu a řízení průmyslových procesů takovým způsobem, aby bylo dosaženo vysoké úrovně ochrany životního prostředí jako celku. Ústředním vodítkem v této činnosti je obecný princip uvedený v *Článku 3* stanovující, že provozovatel je povinen využít všech dostupných preventivních opatření k snížení znečištění prostředí, zejména pak aplikací nejlepších dostupných technologií k zvýšení environmentální výkonnosti zařízení.

Termín *Nejlepší dostupná technika* (Best Available Technique – BAT) je definován v *Článku 2(11) Směrnice*, jako nejefektivnější postup, postup odpovídající nejpokročilejšímu stupni poznatků o aktivitách a metodách provozování výroby, které určují praktickou vhodnost daného technického postupu (technologie) pro zábranu emisí ze zařízení, a tam, kde zábrana není možná, pro snížení emisí a jiných důsledků pro životní prostředí jako celek.

Článek 2(11) vysvětluje význam některých pojmů:

- **Technika** (technique) zahrnuje jak technologický postup, tak způsob, jímž je zařízení projektováno a konstruováno, udržováno, provozováno a rušeno.
- **Dostupná** (available) označuje technologii, která je již vyvinuta do formy umožňující průmyslovou aplikaci v důležitém sektoru průmyslu, za ekonomicky a technicky schůdných podmínek, přičemž je nutno brát v úvahu náklady a přínosy, skutečnost, zda

technologie již je nebo dosud není aplikována v daném členském státu a zda je dostupná provozovateli zařízení.

- **Nejlepší** (best) označuje technologii umožňující dosáhnout vysoké obecné úrovně ochrany prostředí jako celku.

Dále **Příloha IV Směrnice** obsahuje seznam aspektů, které je nutné zvažovat obecně nebo ve specifických případech při stanovení nejlepší dostupné techniky. Například např. je nutné brát v úvahu pravděpodobné náklady a zisky na zavedení opatření a respektovat princip předběžné opatrnosti a prevence.

Tyto aspekty jsou zahrnuty v informaci publikované jako rozšíření článku **Článek 16(2)** (Commission pursuant to Article 16(2)).

Odpovědné správní úřady vydávající integrované povolení mají povinnost při stanovení podmínek, za nichž je vydáno povolení, brát v úvahu obecné zásady uvedené v Článku 3. Tyto podmínky musí zahrnovat emisní limity, doplněné nebo nahrazené ekvivalentními parametry nebo technickými opatřeními. Podle **Článku 9(4) Směrnice** tyto emisní limity, ekvivalentní parametry a technická opatření musí, bez ohledu na plnění environmentálních standardů, vycházet z hodnot odpovídajících nejlepší dostupné technologii, aniž je při tom provozovateli předepisován způsob řešení, tj. použití jisté technologie nebo použití jistého zařízení. Při stanovení limitů je však nutné přihlížet k technickým charakteristikám daného zařízení, geografickým podmínkám výroby a místním environmentálním podmínkám. Ve všech případech však musí být při určování závazných podmínek brány v úvahu **zdroje znečištění působící do velkých vzdáleností a zdroje působící přes hranice států**. Ve všech případech je nutné zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí jako celku.

Členské státy mají podle **Článku 11 Směrnice** zajistit, že zodpovědné správní úřady sledují informace a mají k dispozici informace o vývoji v oblasti nejlepších dostupných technologií.

3. Cíle tohoto dokumentu

Článek 16(2) Směrnice požaduje, aby Komise organizačně zajistila výměnu informací mezi členskými státy a dotčeným průmyslem o nejlepších dostupných technikách, s nimi souvisejícím monitoringem a vývojem v těchto oblastech a zajistila publikaci výsledků výměny informací.

Cílem této výměny informací, podle odstavce 25 Směrnice, je vývoj systému výměny informací a výměna informací na úrovni Evropského společenství o nejlepších dostupných technikách. Cílem výměny informací je vyrovnat rozdíly v technologické úrovni v Evropském společenství a podpořit rozšiřování těchto informací o limitních hodnotách aplikovaných v Evropském společenství a technikách využívaných v Evropském společenství. Tento systém by měl napomoci členským státům zavádění a plnění požadavků kladených Směrnicí.

Evropská komise (Commission - Environment DG) ustanovila **Fórum pro výměnu informací (IEF)**, jehož úkolem je napomáhat výměně informací činností definovanou Článkem 16(2). V souvislosti s tím byl ustaven větší počet komisí pod zastřešující organizací IEF. Jak požaduje Článek 16(2) jsou IEF i technické pracovní skupiny složeny ze zástupců členských států.

Cílem vydávání série dokumentů BREF je zajistit požadavek výměny informací, který je definován v Článku 16(2), a vytvořit databázi poznatků pro správní úřady projednávající žádosti o integrovaná povolení. Tato databáze může být využita při projednávání žádostí a

stanovování závazných podmínek provozu. Poskytováním informací o nejlepších dostupných technikách může tento dokument přispět k zvyšování environmentální účinnosti průmyslových procesů.

4. Zdroje informací

Tento dokument představuje soubor informací získaných z nejrůznějších zdrojů, včetně expertních informací poskytovaných členy technické pracovní skupiny (TWG - Technical Working Group) jmenované jako pomocný orgán Komise a ověřovaných poradními orgány Komise (Commission services).

5. Jak rozumět dokumentu a jak jej používat

Informace shrnuté v tomto dokumentu jsou určeny jako vstupní informace pro stanovení nejlepší dostupné techniky pro daný specifický případ. Při výběru technologie, která v daném případě představuje BAT a při stanovení závazných podmínek, je vždy nutné sledovat hlavní cíl, jímž je zajištění vysoké úrovně ochrany životního prostředí jako celku.

Další část vstupní informace popisuje typ informací, které jsou v jednotlivých částech dokumentu uvedeny.

Kapitola X1 a X2 poskytuje základní obecnou informaci o zahrnutém sektoru průmyslu a o procesech v tomto sektoru využívaným

Kapitola X4 popisuje podrobněji postupy snížení emisí a další techniky, které jsou uvažovány jako nejdůležitější pro výběr BAT a stanovení závazných podmínek spojených s BAT. Tato informace zahrnuje úrovně spotřeb a emisí dosažitelné s využitím různých technických opatření, jisté úvahy o nákladech na opatření a úvahy o riziku přenosu emisí z jedné složky prostředí do jiné, vždy pro danou techniku. Dále je diskutována širší aplikace, v níž by daná technika mohla být využita ve výrobnách, které budou žádat o integrované povolení, možnosti aplikace v nových, existujících, velkých a malých výrobnách. Technologie, které jsou již považovány za zastaralé, nejsou zahrnuty.

Kapitola X5 shrnuje informace o technologiích a odpovídajících úrovních spotřeb a emisí, které jsou srovnatelné s BAT v obecném smyslu. Cílem uvedených informací je vytvořit obecný soubor informací o emisích a spotřebách, který může být využit jako základní referenční stav pro stanovení závazných podmínek pro schválení integrovaného povolení a pro stanovení závazných pravidel podle Článku 9(8). Zde je nutné zdůraznit, že tento dokument nenavrhuje závazné emisní limity. Při stanovení podmínek schválení integrovaného povolení je nutné brát v úvahu místní podmínky, specifické faktory výroby, jako jsou technické charakteristiky dané výrobny, geografická poloha a místní environmentální podmínky. U existujících výroben je nutné brát v úvahu i možnosti a schůdnost rekonstrukce. I při hodnocení hlavního cíle, kterým je zajištění vysoké úrovně ochrany životního prostředí jako celku, je nutné přistupovat na kompromisy a hledat optimální řešení v soustavě protichůdných vlivů, přičemž konečné řešení může být významně ovlivněno místní situací výroby.

Ačkoliv snahou zpracování tohoto dokumentu bylo zahrnout většinu diskutovaných problémů, nebylo možné v dokumentu zpracovat problémy všechny. Technologie úrovně uvedené v kapitole 5 nemusí být tedy aplikovatelné na všechny typy výroben. Na straně druhé, povinnost zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí jako celku, a povinnost hodnotit a vyloučit vlivy na životní prostředí působící do velké vzdálenosti a vlivy působící

přes hranice států, nedovoluje, aby byly závazné podmínky určeny jen na základě lokálních podmínek a zájmů. Je proto nanejvýš důležité, aby při projednávání jakéhokoliv integrovaného povolení odpovědnými orgány byly informace uvedené v tomto dokumentu byly brány v úvahu a váženy.

Protože stav znalostí o nejlepších dostupných technologiích se vyvíjí, tento dokument bude kontrolován a inovován v účelných časových intervalech. Všechny poznámky a doplňky mohou být zasílány Evropské kanceláři pro IPPC – Ústavu pro sledování perspektivních technologií (European IPPC Bureau - Institute for Perspective Technological Studies). Dále je uvedena adresa této instituce:

Edificio Expo, c/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Seville, Spain
Telefon: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
e-mail: eippcb@jrc.es
Internet: <http://eippcb.jrc.es>

OBSAH

SOUHRN	i
PŘEDMLUVA	xv
OBSAH	xix
ROZSAH A ZAMĚŘENÍ	xxxii
1. RĚHLED VÝROB V SEKTORU LVIC-AFF	1
1.1 Obecná informace	1
1.1.1 Přehled	1
1.1.2 Environmentální problémy	3
1.2 Integrované výrobní komplexy	7
1.2.1 Přehled	7
1.2.2 Vybrané příklady	7
1.2.3 Zajištění dodávky topné páry a elektrické energie	11
1.3 Přehled úrovně emisí a úrovně spotřeb	12
1.4 Techniky společné sektoru uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)	13
1.4.1 Prohloubené propojení procesů (1)	14
1.4.2 Prohloubené propojení procesů (2)	16
1.4.3 Využití přebytečné produkce páry	16
1.4.4 Výměna starších typů ventilů PRDS	17
1.4.5 Optimalizace a údržba vývěv	18
1.4.6 Hmotnostní bilance	19
1.4.7 Zachycování NO _x z odpadních plynů	20
1.4.8 Techniky popsané v jiných částech tohoto dokumentu BREF	21
1.4.9 Nástroje environmentálního řízení podniku	22
1.5 Nejlepší dostupné techniky společné celému sektoru LVIC-AAF	31
1.5.1 Nejlepší dostupné techniky pro sektor LVIC-AAF	32
1.5.2 Nejlepší dostupné techniky pro environmentální řízení podniku (BAT)	33
2. AMONIAK (NH ₃)	35
2.1 Obecné informace	35
2.2 Procesy a techniky	37
2.2.1 Přehled	37
2.2.2 Výstupy z výroby amoniaku	38
2.2.3 Konvenční parní reforming	39
2.2.4 Parciální oxidace	44
2.2.5 Najíždění a odstavování výroby a výměna katalyzátoru	48
2.2.6 Zařízení na skladování a dopravu	49
2.3 Současné úrovně emisí a spotřeb	51
2.3.1 Spotřeby energií	51
2.3.2 Úrovně emisí NO _x	54
2.3.3 Úrovně spotřeb surovin	56
2.3.4 Úrovně emisí ostatních látek	57
2.4 Techniky uvažované při výběru nejlepších dostupných technik (BAT)	60
2.4.1 Zlepšený konvenční proces	60
2.4.2 Proces se sníženým výkonem primárního reformeru a zvýšeným podílem procesního vzduchu	62
2.4.3 Autotermní reforming výměňkového typu	63
2.4.4 Zvýšení kapacity výroby a energetické účinnosti rekonstrukcí	65
2.4.5 Předřazený reformer	66
2.4.6 Energetický audit	67

2.4.7	Metody pokročilého řízení procesu.....	69
2.4.8	Použití plynové turbíny k pohonu kompresoru procesního vzduchu.....	70
2.4.9	Kombinace Clausova procesu a zpracování koncového plynu.....	70
2.4.10	Instalace NSCR na primárním reformeru.....	71
2.4.11	Zdokonalené zachycování oxidu uhličitého	73
2.4.12	Přehřívání spalovacího vzduchu.....	74
2.4.13	Nízkoteplotní odsířování	74
2.4.14	Použití reaktoru isotermního typu pro konverzi syntézního plynu	75
2.4.15	Použití malého zrna katalyzátoru v reaktorech syntézy amoniaku	76
2.4.16	Stripování a recyklování procesních kondenzátů.....	77
2.4.17	Použití nízkoteplotního katalyzátoru pro syntézu amoniaku.....	77
2.4.18	Použití katalyzátoru odolného ke sloučeninám síry pro konverzi syntézního plynu z parciální oxidace	78
2.4.19	Použití praní kapalným dusíkem pro konečné čištění syntézního plynu.....	79
2.4.20	Použití nepřímého chlazení v reaktoru na syntézu amoniaku.....	80
2.4.21	Získávání vodíku z odpadního proudu odebíraného z cirkulačního okruhu syntézy	80
2.4.22	Získávání amoniaku z proudu odebíraného jako odpadní proud z cirkulačního okruhu syntézy amoniaku	81
2.4.23	Použití hořáků s nízkou produkcí oxidů dusíku.....	82
2.4.24	Získávání kovů z vyčerpaného katalyzátoru a řízené ukládání vyčerpaného katalyzátoru na skládku.....	83
2.4.25	Řízení najíždění a odstavování výroby a řízení výroby v mimořádných stavech	83
2.4.26	Používání vodíku z elektrolýzy vody.....	84
2.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro syntézu amoniaku	86
3.	KYSELINA DUSIČNÁ (HNO ₃).....	88
3.1	Obecné informace	88
3.2	Používané procesy a techniky.....	90
3.2.1	Přehled.....	90
3.2.2	Příprava surovin	90
3.2.3	Oxidace NH ₃	90
3.2.4	Oxidace NO a absorpce v H ₂ O	91
3.2.5	Vlastnosti koncového plynu a snižování emisí.....	94
3.2.6	Výroba energie pro využití v jiných procesech	94
3.2.7	Výroba koncentrované kyseliny dusičné.....	95
3.3	Současné úrovně spotřeb a emisí	96
3.4	Techniky uvažované při výběru nejlepších dostupných technik (BAT).....	103
3.4.1	Výkon oxidačního katalyzátoru a délka doby jeho životnosti.....	103
3.4.2	Optimalizace oxidačního stupně	105
3.4.3	Alternativní oxidační katalyzátory.....	107
3.4.4	Optimalizace absorpčního stupně	108
3.4.5	Rozklad N ₂ O rozšířením komory reaktoru.....	113
3.4.6	Katalytický rozklad N ₂ O v oxidačním reaktoru.....	115
3.4.7	Kombinace zachycování NO _x a N ₂ O z koncových plynů	119
3.4.8	Neselektivní katalytická redukce (NSCR) NO _x a N ₂ O v koncových plynech....	121
3.4.9	Selektivní katalytická redukce NO _x (SCR)	124
3.4.10	Přidávání H ₂ O ₂ do posledního stupně absorpce.....	126
3.4.11	Snižování emisí NO _x během najíždění a odstavování výroby	127
3.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny dusičné.....	131

3.6	Nově vyvíjené techniky pro výrobu kyseliny dusičné	133
3.6.1	Spojené snižování emisí NO _x a N ₂ O dávkováním uhlovodíků	133
4.	KYSELINA SÍROVÁ (H ₂ SO ₄).....	135
4.1	Obecné informace	135
4.2	Využívané procesy a techniky	140
4.2.1	Přehled.....	140
4.2.2	Katalyzátory.....	144
4.2.3	Zdroje oxidu siřičitého pro jeho výrobu.....	145
4.2.4	Zpracování vyrobené kyseliny sírové	150
4.3	Současné úrovně spotřeb a emisí	151
4.4	Techniky uvažované při výběru nejlepších dostupných technik (BAT).....	160
4.4.1	Proces s jednostupňovou konverzí a jednostupňovou absorpcí.....	160
4.4.2	Proces s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí	162
4.4.3	Přidání páte vrstvy katalyzátoru v procesu s dvoustupňovým kontaktem	165
4.4.4	Použití katalyzátoru promotovaného cesiem.....	166
4.4.5	Přechod z jednostupňové absorpce na absorpci dvoustupňovou	169
4.4.6	Výměna konvertorů s keramickou klenbou typu jinými typy	169
4.4.7	Zvýšení poměru O ₂ /SO ₂ ve vstupním plynu.....	170
4.4.8	Použití mokrého katalytického procesu	172
4.4.9	Použití kombinace mokrého a suchého katalytického postupu	174
4.4.10	Kombinace SCR a mokrého katalytického postupu.....	174
4.4.11	Čištění surového plynu	176
4.4.12	Předcházení poklesu aktivity katalyzátoru	177
4.4.13	Udržování účinnosti výměníků na vysokém stupni	178
4.4.14	Monitorování úrovně koncentrací oxidu siřičitého (SO ₂)	179
4.4.15	Získávání energie a export energie z jednotky.....	180
4.4.16	Minimalizace a zachycování emisí oxidu sírového (SO ₃).....	184
4.4.17	Minimalizace emisí oxidů dusíku (NO _x).....	185
4.4.18	Zpracování odpadních vod.....	185
4.4.19	Skrápění koncových plynů NH ₃	186
4.4.20	Skrápění koncových plynů suspenzí oxidu zinečnatého (ZnO).....	187
4.4.21	Zpracování koncových plynů: Sulfazidový proces	187
4.4.22	Skrápění koncových plynů peroxidem vodíku (H ₂ O ₂).....	188
4.4.23	Odstraňování rtuti z koncových plynů	189
4.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny sírové	191
5.	KYSELINA FOSFOREČNÁ (H ₃ PO ₄).....	193
5.1	Obecná informace	193
5.2	Využívané procesy a techniky	195
5.2.1	Přehled.....	195
5.2.2	Mokry výrobní postup	195
5.3	Současné úrovně spotřeb a emisí	204
5.4	Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT).....	208
5.4.1	Dihydrátový proces (DH).....	208
5.4.2	Hemihydrátový proces (HH)	209
5.4.3	Proces s rekrystalizací hemihydrát-dihydrát a jednostupňovou filtrací	211
5.4.4	Proces s rekrystalizací hemihydrát-dihydrát a dvoustupňovou filtrací	213
5.4.5	Proces s rekrystalizací dihydrát-hemihydrát a dvoustupňovou filtrací	214
5.4.6	Rozplavování	215
5.4.7	Získávání a zachycování fluoridů	217
5.4.8	Získávání a zachycování prachu z procesu drcení fosfátové horniny.....	218

5.4.9	Výběr fosfátové suroviny (1).....	219
5.4.10	Výběr fosfátové suroviny (2).....	221
5.4.11	Odstranění kadmia z kyseliny fosforečné extrakcí	221
5.4.12	Použití zachycovačů kapek.....	223
5.4.13	Ukládání fosfosádry na skládku a možnosti jejího zhodnocení.....	224
5.4.14	Zušlechtnění fosfosádry.....	225
5.4.15	Termický proces.....	227
5.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny fosforečné	231
6.	KYSELINA FLUOROVODÍKOVÁ (HF)	233
6.1	Obecná informace	233
6.2	Využívané procesy a techniky	234
6.2.1	Přehled.....	234
6.2.2	Kazivec (CaF ₂).....	234
6.2.3	Reakční stupně a možnosti zvýšení výrobní kapacity.....	235
6.2.4	Zpracování procesního plynu.....	237
6.2.5	Zpracování koncových plynů.....	239
6.2.6	Anhydrit jako vedlejší produkt	239
6.2.7	Skladování produktu a nakládání s produktem.....	239
6.3	Současné úrovně spotřeb a emisí	240
6.3.1	Úrovně spotřeb.....	240
6.3.2	Úrovně emisí do ovzduší.....	241
6.3.3	Kapalné odpadní proudy a tuhé odpady	242
6.4	Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky	243
6.4.1	Řešení systému výměny tepla.....	243
6.4.2	Získávání tepla z ohřevu pece.....	245
6.4.3	Zhodnocení anhydritu.....	246
6.4.4	Zhodnocené kyseliny fluorokřemičité.....	247
6.4.5	Kalcinace kazivce.....	248
6.4.6	Skrápění koncových plynů: fluoridy	248
6.4.7	Skrápění koncových plynů: fluoridy společně s SO ₂ a CO ₂	251
6.4.8	Zachycování prachových částic ze sušení, dopravy a skladování	252
6.4.9	Zpracování odpadní vody	253
6.4.10	Proces výroby kyseliny fluorokřemičité.....	254
6.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny fluorovodíkové (HF)	256
7.	HNOJIVA NPK A DUSIČNAN VÁPENATÝ (CN).....	257
7.1	Obecná informace	257
7.2	Využívané procesy a techniky	259
7.2.1	Přehled.....	259
7.2.2	Rozklad fosfátové horniny.....	260
7.2.3	Přímá neutralizace (trubkový reaktor).....	261
7.2.4	Předřazená neutralizace	261
7.2.5	Granulace v rotačním bubnu s aminací	262
7.2.6	Tvorba částic a jejich úprava	262
7.2.7	Konverze Ca(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O na dusičnan amonný (NH ₄ NO ₃ , AN) a vápno.....	262
7.2.8	Výroba fosforečnanu amonného	263
7.2.9	Zdroje emisí do ovzduší a zpracování koncových plynů	263
7.3	Současné úrovně emisí a spotřeb.....	265
7.4	Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT).....	270
7.4.1	Minimalizace tvorby NO _x	270
7.4.2	Tvorba částic produktu (1): kuličkováč.....	270

7.4.3	Tvorba částic (2): bubnový granulátor	271
7.4.4	Tvorba částic (3): rozstřikovací sušárna	273
7.4.5	Deskové chladiče na chlazení produktu	274
7.4.6	Recyklování horkého vzduchu	277
7.4.7	Optimalizace podílu částic vrácených do granulace	279
7.4.8	Konverze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ na dusičnan vápenatý (CN)	279
7.4.9	Vícetupňové skrápění koncových plynů obsahujících NO_x	281
7.4.10	Společné zpracování koncových plynů z neutralizace, zahušťování a granulace 282	
7.4.11	Recyklování pracích a skrápěcích kapalin	284
7.4.12	Zpracování odpadních vod	286
7.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu hnojiv NPK	287
8.	MOČOVINA ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) A UAN	289
8.1	Obecná informace	289
8.2	Využívané procesy a techniky	291
8.2.1	Močovina	291
8.2.2	UAN (směsné hnojivo močovina-dusičnan amonný)	293
8.3	Současné úrovně spotřeb a emisí	294
8.4	Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)	304
8.4.1	Konvenční proces s úplným recyklem	304
8.4.2	Proces se stripováním CO_2	305
8.4.3	Proces se stripováním NH_3	306
8.4.4	Isobarický proces s dvojtupňovým recyklováním (IDR)	307
8.4.5	Bezpečné oddělování amoniaku od inertů	308
8.4.6	Vedení jemných částic do koncentrovaného roztoku močoviny	309
8.4.7	Rekonstrukce konvenčních výroben aplikací stripovací technologie	310
8.4.8	Propojení výměny tepla v jednotce stripování	312
8.4.9	Spojení kondenzace a reakce v jediném reaktoru	313
8.4.10	Minimalizace emisí NH_3 z granulace	315
8.4.11	Zpracování koncových plynů z rozprašovací sušárny a granulace	316
8.4.12	Zpracování procesních vod	317
8.4.13	Monitorování klíčových parametrů výroby	320
8.4.14	UAN: částečné recyklování CO_2 získaného stripováním	321
8.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu močoviny a UAN	322
9.	DUSIČNAN AMONNÝ (AN) A DUSIČNAN VÁPENATO-AMONNÝ (CAN)	324
9.1	Obecné informace	324
9.2	Využívané procesy a techniky	327
9.2.1	Přehled	327
9.2.2	Neutralizace	328
9.2.3	Odpařování	329
9.2.4	Čištění páry	330
9.2.5	Peletizace a granulace	330
9.2.6	Chlazení	332
9.2.7	Konečná úprava	332
9.3	Současné úrovně spotřeb a emisí	333
9.4	Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)	336
9.4.1	Optimalizace sekce neutralizace	336
9.4.2	Získávání zbytkového tepla pro chlazení procesní vody	338
9.4.3	Úvahy o energetickém hospodářství a využití páry mimo výrobu	339
9.4.4	Čištění páry z zpracování a recyklování kondenzátu	340

9.4.5	Autotermní granulace	342
9.4.6	Zpracování koncových plynů.....	343
9.5	Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro AN/CAN.....	345
10.	VÝROBA SUPERFOSFÁTŮ	346
10.1	Obecné informace	346
10.2	Využívaná zařízení a techniky.....	347
10.2.1	Přehled	347
10.2.2	Suroviny.....	348
10.3	Současné úrovně emisí	350
10.4	Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT).....	354
10.4.1	Zábrana difusních emisí ze zrání produktu.....	354
10.4.2	Získávání a zachycování emisí prachu z drcení suroviny	354
10.4.3	Získávání a zachycování fluoridů	355
10.4.4	Recyklování skrápěcích kapalin v procesu.....	356
10.5	Nejlepší dostupné techniky pro výrobu superfosfátů.....	357
11.	ZÁVĚREČNÉ POZNÁMKY	359
11.1	Výměna informací.....	359
11.2	Doporučení pro další práci	360
12.	POUŽITÁ LITERATURA	362
13.	ZKRATKY A VYSVĚTLIVKY	369
14.	PŘÍLOHY	376
14.1	Kalkulace nákladů na rekonstrukci výroby H ₂ SO ₄	376

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Příklad A portfolia a relativních kapacit výroby dusíkatých hnojiv ve výrobním komplexu.	8
Obrázek 1.2: Dva příklady portfolií a relativních výrobních kapacit výroben fosfátových hnojiv	8
Obrázek 1.3: Příklad B portfolia a relativních výrobních kapacit výrobního komplexu na výrobu dusíkatých hnojiv	9
Obrázek 1.4: Přehled rozhraní sektoru LVIC-AAF a vazeb uvnitř tohoto sektoru.....	10
Obrázek 1.5: Příklady systému zásobování parou (sítě zásobování parou) ve výrobních průmyslových hnojiv	12
Obrázek 1.6: Předehřívání napájecí vody kotlů parou z výroby dusičnanu amonného	15
Obrázek 1.7: Zachycování NO _x z odpadních plynů v kaskádě skrápěných kolon.....	20
Obrázek 2.1: Výroby amoniaku využívající konvenční parní reforming pro přípravu vodíku	39
Obrázek 2.2: Příklad konstrukce radiační sekce primárního reformeru a konstrukce reformeru sekundárního	40
Obrázek 2.3: Schéma výroby amoniaku s využitím parciální oxidace	45
Obrázek 3.1: Výroba HNO ₃ v některých evropských státech v roce 1997 a 2003	88
Obrázek 3.2: Přehled výroby HNO ₃	93
Obrázek 3.3: Empirická korelace mezi specifickými emisemi N ₂ O a koncentrací N ₂ O v koncových plynech	97
Obrázek 3.4: Relativní N ₂ O během životního cyklu katalyzátoru	104
Obrázek 3.5: Vztah mezi účinností spalování amoniaku a teplotou spalování při tlaku 1 a 4 bar	106
Obrázek 3.6: Vztah mezi použitým tlakem v absorpci a emisní úrovni NO _x v koncovém plynu	109
Obrázek 3.7: Homogenní rozklad N ₂ O rozšířením reaktoru o rozkladnou komoru	113
Obrázek 3.8: Úrovně emisí dosahované aplikací metody ve výrobě	114
Obrázek 3.9: Katalytický rozklad N ₂ O v oxidačním reaktoru.....	115
Obrázek 3.10: Spojené odstraňování NO _x a N ₂ O.....	119
Obrázek 3.11: Emise N ₂ O před spuštěním a po spuštění jednotky kombinovaného zpracování koncových plynů.....	120
Obrázek 3.12: Účinnost odstranění NO _x z odpadních plynů z výroby kyseliny dusičné ve výrobě kyseliny dusičné	124
Obrázek 3.13: Schéma kombinovaného reaktoru pro současné oddělení NO _x a N ₂ O působením uhlovodíku.....	133
Obrázek 4.1: Rozložení objemu produkce v EU-25 v roce 2004	135
Obrázek 4.2: Přehled hlavních surovin pro výrobu kyseliny sírové, oblastí použití kyseliny sírové a recyklování kyseliny sírové.....	139
Obrázek 4.3: Schéma výroby kyseliny sírové.....	141
Obrázek 4.4: Schéma reaktoru s keramickou klenbou (vlevo) a reaktoru s centrální trubkou (vpravo).....	142
Obrázek 4.5: Příklad konstrukce koncového absorbéru oxidu sírového	143
Obrázek 4.6: Příklad schématu výroby kyseliny sírové (pohled shora).....	144
Obrázek 4.7: Vztah stupně přeměny oxidu siřičitého v rozsahu 99,5 – 99,9 % a koncentrací SO ₂ v koncových plynech a obsahem SO ₂ na vstupu do první vrstvy katalyzátoru.....	151
Obrázek 4.8: Vliv koncentrace SO ₂ na vstupu do první vrstvy katalyzátoru na stupeň přeměny SO ₂ v koncovém plynu v rozsahu 98,7 až 99,5 %	152

Obrázek 4.9: Korelace mezi stupněm přeměny SO ₂ a specifickými emisemi SO ₂ s koncovými plyny.....	153
Obrázek 4.10: Příklad výroby kyseliny sírové v zařízení s jednostupňovou konverzí a jednostupňovou absorpcí.....	160
Obrázek 4.11: Příklad výroby s dvoustupňovou konverzí a s vloženou absorpcí (dvoustupňová absorpce)	162
Obrázek 4.12: Průběh koncentrace SO ₂ na vstupu do reaktoru a průběh stupně konverze na výstupu z reaktoru při použití spalování síry jako zdroje oxidu siřičitého. 163	
Obrázek 4.13: Průběh koncentrace SO ₂ na vstupu do reaktoru a průběh stupně konverze na výstupu z reaktoru při použití plynu z pražení zinkové rudy jako suroviny.....	163
Obrázek 4.14: Příklad mokrého katalytického procesu Menzing AG po rozšíření	172
Obrázek 5.1: Schéma výroby H ₃ PO ₄ (mokrá proces s použitím H ₂ SO ₄).....	197
Obrázek 5.2: Odparka s nucenou cirkulací pro zahušťování kyseliny fosforečné.....	202
Obrázek 5.3: Schéma výroby kyseliny fosforečné dihydrátovým postupem	208
Obrázek 5.4: Schéma výroby kyseliny fosforečné hemihydrátovým postupem.....	210
Obrázek 5.5: Schéma hemihydrátového procesu s rekrystalizací	212
Obrázek 5.6: Schéma výroby kyseliny fosforečné hemihydrátovým postupem s dvoustupňovou filtrací.....	213
Obrázek 5.7: Schéma procesu dihydrát-hemihydrát s rekrystalizací a dvoustupňovou filtrací	214
Obrázek 5.8: Schéma procesu rozplavování	216
Obrázek 6.1: Schéma výroby HF	236
Obrázek 6.2: Možnosti zvýšení výrobní kapacity dané pece a spotřeby energií	237
Obrázek 6.3: Možnosti zpracování procesního plynu	238
Obrázek 6.4: Schéma procesu zpracování kyseliny fluorokřemičité	254
Obrázek 7.1: Schéma možností výroby hnojiv NKP z fosfátové horniny nebo SSP/TSP	259
Obrázek 7.2: Schéma nitrofosfátového procesu.....	261
Obrázek 7.3: Příklad deskového chladiče produktu	274
Obrázek 7.4: Schéma recyklování teplého vzduchu	277
Obrázek 7.5: Vícetupňové skrápění odpadních plynů obsahujících NO _x	281
Obrázek 7.6: Schéma zpracování spojených proudů odpadních plynů ve výrobě NPK	283
Obrázek 8.1: Schéma výroby močoviny ve výrobě s úplným recyklováním	292
Obrázek 8.2: Schéma výroby roztoku UAN	293
Obrázek 8.3: Příklad propojení výměny tepla ve výrobě s úplným recyklováním	312
Obrázek 8.4: Příklad procesu pro zpracování procesní vody	318
Obrázek 9.1: Schéma výroby AN a příbuzných produktů.....	327
Obrázek 10.1: Úrovně spotřeb pro výrobu superfosfátů	349

Seznam tabulek

Tabulka I: Emise NO _x spojené s aplikací nejlepší dostupné techniky při výrobě amoniaku ..	viii
Tabulka II: Úrovně spotřeby energie související s aplikací nejlepší dostupné techniky při výrobě amoniaku.....	viii
Tabulka III: Emisní úrovně N ₂ O spojené s využitím nejlepších dostupných technik ve výrobě kyseliny dusičné.....	ix
Tabulka IV: Emisní úrovně NO _x spojené s využitím nejlepších dostupných technik ve výrobě kyseliny dusičné.....	ix
Tabulka V: Stupně konverze a úrovně emisí SO ₂ spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě kyseliny sírové	ix
Tabulka VI: Úrovně emisí SO ₃ /H ₂ SO ₄ spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě kyseliny sírové.....	ix
Tabulka VII: Úrovně spotřeb energie spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě HF	x
Tabulka VIII: Úrovně emisí spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě HF	x
Tabulka IX: Úrovně emisí do ovzduší spojené s aplikací nejlepších dostupných technik při výrobě hnojiv NPK.....	x
Tabulka X: Úrovně emisí odpovídající nejlepší dostupné technice při výrobě močoviny.....	xii
Tabulka XI: Úrovně emisí odpovídající nejlepší dostupné technice při výrobě SSP/TSP.....	xiii
Tabulka 1.1: Přehled produktů, surovin a hlavních environmentálních problémů výroby sektoru.....	1
Tabulka 1.2: Příklad použití produktů sektoru LVIC-AAF v jiných oblastech než je výroba průmyslových hnojiv	3
Tabulka 1.3: Možnosti výroby energie využitelné v jiných procesech.....	4
Tabulka 1.4: Příklady objemových průtoků emisních proudů v sektoru LVIC-AAF.....	4
Tabulka 1.5: Přehled procesů a produkcí energií a spotřebou energií ve výrobních komplexech.....	12
Tabulka 1.6: Přehled struktury informací o jednotlivých nejlepších dostupných technikách uvedené v této kapitole	14
Tabulka 1.7: Příklad bilance oxidu uhličitého	19
Tabulka 2.1: Výrobní amoniaku v zemích Evropské unie.....	36
Tabulka 2.2: Struktura výroben amoniaku ve světě a jejich podíl na světové výrobě amoniaku v roce 1990.....	37
Tabulka 2.3: Relativní investiční náklady a hodnoty celkové spotřeby energie pro výrobu amoniaku z různých surovin	38
Tabulka 2.4: Nejvýznamnější procesy k odstraňování oxidu uhličitého z reakční směsi plynů	42
Tabulka 2.5: příklad struktury spotřeby energií ve výrobě amoniaku.....	51
Tabulka 2.6: Uváděné úrovně spotřeby energií ve výrobnách amoniaku	53
Tabulka 2.7: Uváděné emise NO _x z výroby amoniaku	55
Tabulka 2.8: Údaje o spotřebách ostatních látek ve výrobnách amoniaku.....	56
Tabulka 2.9: Emisní úrovně ostatních látek pro výrobu amoniaku.....	59
Tabulka 2.10: Charakteristiky procesu se sníženým výkonem primárního reformeru	62
Tabulka 2.11: Některá opatření přijatá při rekonstrukci 20 let staré výrobní	65
Tabulka 2.12: Příklad denního kontrolního seznamu pro výrobní amoniaku.....	68
Tabulka 2.13: Emise NO _x odpovídající nejlepším dostupným technikám (BAT)	86
Tabulka 2.14: Spotřeby energií spojené s využitím nejlepších dostupných technik (BAT)	87
Tabulka 3.1: Čtyři základní typy výroben kyseliny dusičné	90

Tabulka 3.2: Vliv tlaku a teploty na výtěžek NO.....	91
Tabulka 3.3: Koncové plyny za absorpčním stupněm.....	94
Tabulka 3.4: Přehled možné výroby energie při výrobě kyseliny dusičné pro export do jiných výroben.....	95
Tabulka 3.5: Příklady úrovní spotřeby energie ve výrobnách kyseliny dusičné využívajících k pohonu parní turbíny při obsahu NO _x v koncových plynech nižších než 50 ppm.....	96
Tabulka 3.6: Příklady spotřeby energie a produkce páry ve výrobnách kyseliny dusičné typu M/H a L/M.....	96
Tabulka 3.7: Údaje o emisích N ₂ O ve výrobnách kyseliny dusičné.....	99
Tabulka 3.8: Údaje o úrovních emisí z různých výroben HNO ₃	102
Tabulka 3.9: Parametry oxidace amoniaku ve vztahu k pracovnímu tlaku.....	104
Tabulka 3.10: Parametry absorpce ve výrobnách typu M/H a L/M.....	109
Tabulka 3.11: Teoretická studie optimalizace absorpčního stupně návrhu v podniku ZAK, Tarnow.....	112
Tabulka 3.12: Příklady aplikací katalyzátoru na rozklad N ₂ O v oxidačním reaktoru.....	118
Tabulka 3.13: Parametry výroby kyseliny dusičné s aplikací peroxidu vodíku.....	126
Tabulka 3.14: Úrovně emisí N ₂ O související s aplikací nejlepších dostupných technik (BAT).....	131
Tabulka 3.15: Úrovně emisí NO _x související s aplikací nejlepších dostupných technik (BAT).....	132
Tabulka 4.1: Výroba kyseliny sírové v některých evropských zemích.....	135
Tabulka 4.2: Výrobci kyseliny sírové organizovaní v ESA.....	138
Tabulka 4.3: Rozložení zdrojů SO ₂ pro výrobu kyseliny sírové v roce 2005.....	139
Tabulka 4.4: Některé charakteristiky metalurgických procesů a jejich vliv na výrobu kyseliny sírové.....	147
Tabulka 4.5: Hlavní zdroje síry a jejich charakteristiky.....	149
Tabulka 4.6: Přehled postupů zpracování vyráběné kyseliny sírové.....	150
Tabulka 4.7: Dosahované stupně přeměny SO ₂ a dosahované úrovně emisí SO ₂ při výrobě kyseliny sírové.....	157
Tabulka 4.8: Dosahované úrovně emisí SO ₃ do ovzduší z výroben kyseliny sírové.....	158
Tabulka 4.9: Příklad zátěže odpadních vod z výroby kyseliny sírové před jejich čištěním... ..	159
Tabulka 4.10: Tuhé odpady z výroby kyseliny sírové.....	159
Tabulka 4.11: Odhady nákladů na rekonstrukci výroby s dvoustupňovou konverzí přidáním páté vrstvy katalyzátoru.....	166
Tabulka 4.12: Náklady na využití katalyzátoru s cesiem ve čtvrté vrstvě katalyzátoru ve výrobě s dvoustupňovou konverzí.....	168
Tabulka 4.13: Odhad nákladů na modernizaci výrobní jednotky s jednostupňovou konverzí s využitím katalyzátoru s cesiem jako promotorem.....	168
Tabulka 4.14: Odhad nákladů spojený se zvýšením poměru O ₂ /SO ₂	171
Tabulka 4.15: Příklady aplikace mokrého katalytického procesu.....	173
Tabulka 4.17: Energetická bilance výroby kyseliny sírové s dvoustupňovou konverzí při použití spalování síry jako zdroje oxidu siřičitého.....	181
Tabulka 4.18: Porovnání spotřeb a produkcí energií výroben s dvoustupňovou konverzí různých uspořádání s výrobnami s jednostupňovou konverzí.....	182
Tabulka 4.19: Energetická bilance výroby s dvoustupňovou konverzí při použití spalování síry jako zdroje oxidu siřičitého.....	183
Tabulka 4.20: Energetická bilance výroby kyseliny sírové s dvoustupňovou konverzí využívající jako zdroj oxidu siřičitého plyny z metalurgického závodu.....	183
Tabulka 4.21: Přehled možností snížení emisí mlhy SO ₃ /H ₂ SO ₄	184

Tabulka 4.22: Dosahované úrovně emisí SO ₂ při použití skrápění H ₂ O ₂	188
Tabulka 4.23: Přehled metod odstranění rtuti z procesního plynu.....	189
Tabulka 4.24: Stupně přeměny SO ₂ a emisní úrovně SO ₂ spojené s využitím nejlepších dostupných technik.....	191
Tabulka 4.25: Emise SO ₃ /H ₂ SO ₄ související s aplikací nejlepších dostupných technik.....	192
Tabulka 5.1: Přehled výroben kyseliny fosforečné v Evropě.....	194
Tabulka 5.2: Původ a typická složení fosfátových hornin (obsah P ₂ O ₅ je zvýrazněn)-analýzy v minulosti.....	199
Tabulka 5.3: Stopové prvky ve fosfátové hornině z různých dolů (obsah Cd je zvýrazněn).....	200
Tabulka 5.4: Radioaktivita ve fosfátové hornině z různých dolů	201
Tabulka 5.5: Uváděné úrovně spotřeb pro výrobu kyseliny fosforečné.....	204
Tabulka 5.6: Uváděné emise do ovzduší při výrobě kyseliny fosforečné	205
Tabulka 5.7: Uváděné emise do vody z výroby kyseliny fosforečné.....	206
Tabulka 5.8: Uváděné emise ze skládek fosfosádry při výrobě kyseliny fosforečné	207
Tabulka 5.9: Typické rozdělení sloučenin fluoru v procesech DH a HH.....	217
Tabulka 5.10: Přehled možností využití odpadního sádrovce	225
Tabulka 5.11: Emisní úrovně a odpadní proudy z výroby termické H ₃ PO ₄	229
Tabulka 5.12: Typické úrovně spotřeb pro výrobu termické H ₃ PO ₄	229
Tabulka 6.1: Společnosti vyrábějící kyselinu fluorovodíkovou v Evropě	233
Tabulka 6.2: Složky kyselinového kazivce.....	235
Tabulka 6.3: Možnosti zvýšení výrobní kapacity v dané peci.....	236
Tabulka 6.4: Přehled úrovní spotřeb při výrobě HF.....	240
Tabulka 6.5: Přehled úrovní emisí prachu z výroby HF.....	241
Tabulka 6.6: Přehled úrovní SO ₂ a HF z výroby HF.....	242
Tabulka 6.7: Přehled emisních úrovní do vody při výrobě HF.....	242
Tabulka 6.8: Přehled úrovní emisí tuhých odpadů z výroby HF	242
Tabulka 6.9: Přehled možností zvýšit přenos energie pro hlavní reakci	244
Tabulka 6.10: Přehled dosažitelných úrovní emisí při použití různých systémů skrápění.....	249
Tabulka 6.11: Přehled dosažitelných úrovní emisí SO ₂ při použití různých systémů skrápění.....	251
Tabulka 6.12: Dosažitelné úrovně emisí HF a SO ₂	251
Tabulka 6.13: Úrovně emisí prachu odpovídající nejlepším dostupným technikám	252
Tabulka 6.14: Dosažitelné úrovně spotřeby energie související s využitím nejlepších dostupných technik (BAT) při výrobě HF.....	256
Tabulka 6.15: Úrovně emisí dosažitelné při aplikaci nejlepších dostupných technik (BAT) při výrobě HF	256
Tabulka 7.1: Spotřeby nejběžnějších typů průmyslových hnojiv v Západní Evropě.....	257
Tabulka 7.2: Přehled hlavních výroben NPK v EU-25 s kapacitou vyšší než 150 000 tun za rok v únoru 2006	258
Tabulka 7.3: Úrovně spotřeby energií ve výrobnách hnojiv NPK.....	265
Tabulka 7.4: Úrovně spotřeby vody ve výrobnách hnojiv NPK.....	266
Tabulka 7.5: Emise do ovzduší z výroby hnojiv NPK.....	268
Tabulka 7.6: Emise do vody z výroby hnojiv NPK.....	269
Tabulka 7.7: Vlastnosti výstupního plynu z kuličkovače.....	271
Tabulka 7.8: Emisní úrovně v odpadním plynu z rozstřikovacích granulačních věží (sušáren) při výrobě NPK a CN	273
Tabulka 7.9: Porovnání spotřeby energie na různé chladičské systémy produktu	275
Tabulka 7.10: Konverze CNTH na CN	280
Tabulka 7.11: Přehled dosažitelných úrovní emisí při využití víceúrovňového skrápění.....	282

Tabulka 7.12: Dosahované střední úrovně emisí a účinnosti při zpracování spojených odpadních plynů	284
Tabulka 7.13: Dosažitelné úrovně emisí při recyklování skrápěcích a promývacích kapalin	285
Tabulka 7.14: Emisní úrovně odpovídající využití nejlepších dostupných technik (BAT) ...	288
Tabulka 8.1: Výrobní močoviny v Evropské Unii v červenci 2006	290
Tabulka 8.2: Typické provozní parametry výroby močoviny	291
Tabulka 8.3: Uváděné úrovně spotřeby surovin při výrobě močoviny	294
Tabulka 8.4: Uváděné úrovně spotřeby chladicí vody při výrobě močoviny	295
Tabulka 8.5: Uváděné úrovně spotřeby páry při výrobě močoviny	296
Tabulka 8.6: Uváděné úrovně spotřeby páry při výrobě močoviny	297
Tabulka 8.7: Uváděné úrovně celkové spotřeby energie při výrobě močoviny	298
Tabulka 8.8: Uváděné úrovně celkové spotřeby energie při výrobě močoviny	299
Tabulka 8.9: Uváděné úrovně koncentrací v zpracovaných procesních vodách	300
Tabulka 8.10: Uváděné úrovně emisí do ovzduší z výroby močoviny	302
Tabulka 8.11: Úniky emisí do ovzduší z výroben v Holandsku	302
Tabulka 8.12: Suroviny a pomocné materiály výroby UAN	303
Tabulka 8.13: Příklad konvenčního procesu s úplným recyklováním	304
Tabulka 8.14: Příklad procesu s úplným recyklováním CO ₂ s využitím vysokotlakého stripování	305
Tabulka 8.15: Příklad procesu s úplným recyklováním amoniaku s využitím vysokotlakého stripování	306
Tabulka 8.16: Příklady rekonstrukcí (revampingu) konvenčních výroben s využitím techniky stripování	310
Tabulka 8.17: Studie spotřeb páry a elektrické energie pro rekonstrukci (revamping)	311
Tabulka 8.18: Přehled zpracování odpadních plynů z konečné úpravy močoviny	316
Tabulka 8.19: Příklad sestavy klíčových procesních parametrů pro výrobu močoviny	320
Tabulka 8.20: Parametry odpadní vody odpovídající nejlepším dostupným technikám (BAT)	323
Tabulka 9.1: Výrobní CAN v Evropské unii v červenci 2006	325
Tabulka 9.2: Výrobní AN/CAN v Evropské unii v červenci 2006	326
Tabulka 9.3: Spotřeby energií a vody ve výrobnách CAN/AN	333
Tabulka 9.4: Emise do ovzduší z výroby hnojiv CAN	335
Tabulka 9.5: Emise do vody z výroben AN s tlakovou neutralizací	335
Tabulka 9.6: Emise do vody ve výrobně hnojiv typu AN DSM Geelen a Kemira Rozenburg	335
Tabulka 9.7: Parametry ovlivňující environmentální účinnost neutralizačních reaktorů	336
Tabulka 9.8: Porovnání očekávaných spotřeb energií v nových výrobnách	339
Tabulka 9.9: Příklady metod čištění procesní páry a kondenzátu	341
Tabulka 9.10: Přehled metod zpracování odpadních plynů ve vybraných výrobnách	343
Tabulka 10.1:	346
Tabulka 10.2: Přehled výroben superfosfátu v Evropě v roce 2006	347
Tabulka 10.3: Úrovně spotřeb při výrobě superfosfátů	350
Tabulka 10.4: Porovnání některých vstupních parametrů pro přímou a nepřímou granulaci TSP351	
Tabulka 10.5: Emise do ovzduší z výroby superfosfátu	352
Tabulka 10.6: Příklady emisí do vody z výroby superfosfátu s navazující výrobou NP/NPK	353
Tabulka 10.7: Úrovně emisí do ovzduší spojené s aplikací nejlepších dostupných technik (BAT) při výrobě superfosfátu	358
Tabulka:11.1: Harmonogram řešení přípravy dokumentu BREF LVIC-AAF	359
Tabulka 11.2: Některá doporučení pro získávání údajů v budoucnosti	360

Tabulka 14.1: Kalkulace nákladů ne rekonstrukci výroben kyseliny sírové 377

ROZSAH A ZAMĚŘENÍ

Tento referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro výrobu velkoobjemových anorganických chemických produktů – amoniaku, kyselin a průmyslových hnojiv (LVIC-AAF) je zaměřen na následující sektory průmyslu vymezené v Příloze I (Annex 1) Směrnice IPPC:

4.2 a - amoniak, fluorovodík

4.2 b - kyselina fluorovodíková, kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina sírová, oleum

4.3 - průmyslová hnojiva fosfátová, dusíkatá a draselná – jednoduchá nebo složená

Poznámka překladatele:

V české legislativě kategorie dle přílohy č. 1 zákona 76/2002 Sb.:

4.2. Chemická zařízení na výrobu základních anorganických chemických látek, jako jsou:

a) plyny, jako čpavek, chlor nebo chlorovodík, fluor nebo fluorovodík, oxidy uhlíku, sloučeniny síry, oxidy dusíku, vodík, oxid siřičitý, karbonylchlorid,

b) kyseliny, jako kyselina chromová, kyselina fluorovodíková, kyselina fosforečná, kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, oleum, kyselina siřičitá.

4.3. Chemická zařízení na výrobu hnojiv na bázi fosforu, dusíku a draslíku (jednoduchých nebo směsných).

Přesto že hlavním použitím amoniaku, kyseliny dusičné, kyseliny sírové a kyseliny fosforečné je výroba průmyslových hnojiv, není rozsah tohoto dokumentu omezen na použití uvedených chemikálií k výrobě hnojiv a na výrobu těchto chemikálií čistoty nezbytné k výrobě hnojiv.

Pro upřesnění zaměření tohoto dokumentu je nutné uvést, že, mimo výroby průmyslových hnojiv jsou zahrnuty i další oblasti:

- výroba syntézního plynu pro výrobu amoniaku,
- výroba kyseliny sírové s využitím SO₂ z různých zdrojů, například z výroby neželezných kovů a z regenerace odpadních kyselin z nitrací a jiných procesů.

Pro úplnost uvádíme, že podrobnou informaci o výrobě neželezných kovů je možné najít v dokumentu BREF pro průmysl zpracování neželezných kovů (Non Ferrous Metals Industries – BREF NFM) [61, European Commission, 2003].

Dokument nezahrnuje následující oblasti:

- rekonztruce a čištění odpadních kyselin,
- výroba fosforečnanů čistoty pro potravinářský průmysl.

1. RŘEHLED VÝROB V SEKTORU LVIC-AFF

1.1 Obecná informace

1.1.1 Přehled

Výroba *průmyslových hnojiv* je obecně soustředěna na výrobu hnojiv dodávajících do půdy tři *základní živiny* – dusík, fosfor a draslík – a to ve formě přístupné rostlinami.

Obsah dusíku je uváděn jako obsah v elementární formě, obsah fosforu a draslíku může být udáván buď ve formě oxidu (P_2O_5 , K_2O) nebo ve formě elementární (P , K).

Do půdy je dodávána ve velkých množstvích i síra, zčásti ve formě síranů, které jsou složkou produktů, jako je superfosfát nebo síran amonný. *Sekundárními živinami* (nutrienty) mohou být látky, které jsou přidávány záměrně nebo do produktu přecházejí ze surovin. *Mikronutrienty* (stopové prvky) mohou být přidávány do základních hnojiv nebo dodávány jako speciální preparáty [27, UNEP, 1998].

V Tabulce 1.1 je uveden přehled produktů sektoru výroby amoniaku, kyselin a hnojiv, přehled surovin a hlavních environmentálních problémů výroby. Výroba HF není typickou součástí výrobních komplexů pro výrobu hnojiv.

Surovina	Produkt výroby	Environmentální problémy
Uhlovodíková surovina, voda, vzduch	NH_3	Spotřeba energie Ovzduší: NO_x
NH_3 , CO_2	Močovina, UAN	Spotřeba energie Ovzduší: NH_3 , prach
Vzduch, NH_3	HNO_3	Výroba páry Ovzduší: N_2O , NO_x
SO_2 Vzduch	H_2SO_4	Výroba páry Ovzduší: SO_2 , mlha SO_3/H_2SO_4
Fosfátová hornina, H_2SO_4	H_3PO_4	Ovzduší: HF, H_2SiF_6
Kazivec, H_2SO_4	HF	Ovzduší: HF, prach Anhydrit Odpadní vody
Fosfátová hornina, H_2SO_4 , H_3PO_4	TSP/SSP	Ovzduší: HF, prach Odpadní vody
NH_3 , HNO_3	AN	Ovzduší: NH_3 , prach Odpadní vody
AN, $CsCO_3$	CAN	Ovzduší: NH_3 , prach Odpadní vody
Fosfátová hornina, SSP, TSP NH_3 H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 Další přísady	NPK	Ovzduší: NH_3 , NO_x , HF, HCl, prach Odpadní vody
CNTH, NH_3	CN	Ovzduší: NO_x , prach

Tabulka 1.1: Přehled produktů, surovin a hlavních environmentálních problémů výroby sektoru

97 % dusíkatých hnojiv je odvozeno od amoniaku. 70 % fosforečných hnojiv je odvozeno od kyseliny fosforečné. Během posledních třiceti let bylo zvýšení výroby průmyslových hnojiv zaměřeno především na zvýšení výroby fosforečných hnojiv. Potaš je používána jako taková.

V důsledku uvedených skutečností je možné sledovat pokrok v sektoru výroby průmyslových hnojiv podle výroby potaše, fosforečné kyseliny a amoniaku.

Spotřeba energie na výrobu dusíkatých hnojiv (viz také Sekce 1.1.2.1) je rovnoměrně rozdělena po planetě. Projevují se však místní snahy soustředit výrobu syntetických hnojiv do oblastí, kde je k dispozici levný zemní plyn. Objevují se také tendence zvýšit výrobu dusíkatých hnojiv ve vyvíjejících se zemích, kde je poptávka po hnojivech a potřeba průmyslových hnojiv vysoká. Lokality, v nichž se staví nové jednotky výroby průmyslových hnojiv, se tedy soustřeďují jednak v oblastech, v nichž je dostupný levný zemní plyn, jako je oblast Blízkého východu a oblast Karibská. Ale také v oblastech, kde je poptávka po hnojivech vysoká, jako je Jižní Asie a Čína. V budoucnosti budou nové výrobní kapacity stavěny právě v těchto oblastech.

V roce 1974, obnášela kapacita výroby amoniaku v tzv. rozvojových zemích 27 % světové výrobní kapacity. V roce 1991 jejich podíl byl již 51 % (viz také Sekce 2.1). Podíl Západní Evropy klesl z 13 % v roce 1988 na 9 % v roce 2000 [2, IFA, 2005].

Kyselina fosforečná je vyráběna reakcí fosfátové horniny s kyselinou, zpravidla kyselinou sírovou (viz Sekce 5.2). Během posledních dvou desetiletí je možné zaznamenat výraznou tendenci přesunu výroby do oblastí, v nichž se těží fosfátová hornina, zejména do Severní Ameriky a USA, ale také do zemí Středního východu, Jižní a Západní Afriky a do Číny. Dá se předpokládat, že tento trend bude pokračovat. V Západní Evropě výrobní kapacity kyseliny fosforečné klesají od roku 1988, kdy dosahovaly hodnoty 52 %. Hlavními výrobci fosfátové horniny a kyseliny fosforečné jsou USA, země bývalého Sovětského svazu, Čína a státy Maghreb, Egypt, Senegal, Togo a Jižní Afrika a Střední východ. Mnohé z uvedených států jsou tzv. rozvojovými zeměmi a zpracování fosfátové suroviny představuje významný zdroj příjmů jejich ekonomiky [2, IFA, 2005].

Draselné soli jsou vyráběny v několika málo státech, v nichž jsou ložiska draselných solí. Rusko a Bělorusko zajišťuje výrobu asi 33 % světové výrobní kapacity, Severní Amerika – většinou Kanada – okolo 40 %, Západní Evropa 17 % a Izrael a Jordánsko 8 %. Uvedené oblasti pokrývají 98 % světové spotřeby [2, IFA, 2005].

S výjimkou HF je hlavní oblastí použití produktů uvedených v Tabulce 1.1 výroba průmyslových hnojiv nebo využití jako meziproductů k výrobě průmyslových hnojiv. V Tabulce 1.2 jsou uvedeny příklady pro použití produktů a meziproductů sektoru LVIC-AAF v jiných sektorech průmyslu, než je výroba hnojiv.

Produkt	Aplikace pro jiné účely než výroba hnojiv
HNO ₃	Nitrační činidlo ve výrobě výbušnin, organických meziproductů a chemikáliích pro metalurgii
H ₂ S ₄	Kyselé dehydratační činidlo ve výrobě organických látek a v petrochemii. Výroba pigmentů na bázi TiO ₂ , výroba kyseliny chlorovodíkové, moření a čištění oceli, loužení mědi, uranu a vanadu při těžbě hydrometalurgickými postupy, příprava elektrolytických lázní pro čištění neželezných kovů a pokovování
HF	viz Sekce 6.1
AN	Pórovité částice dusičnanu amonného jsou stále významnou součástí průmyslových výbušnin
Močovina	Výroba melaminu, výroba fenol-formaldehydových pryskyřic, složka krmiv hovězího dobytka a jiných zvířat (hlavně v USA) použití v procesech DeNO _x

Tabulka 1.2: Příklad použití produktů sektoru LVIC-AAF v jiných oblastech než je výroba průmyslových hnojiv

[15, Ullmanns, 2001]

1.1.2 Environmentální problémy

1.1.2.1 Spotřeby energií a emise skleníkových plynů

Emise N₂O z výroby kyseliny dusičné jsou zpracovány v Sekci 3.1 a v Tabulce 3.7.

Spotřeby energií z výroby energií a z dopravy se staly významným a sledovaným environmentálním faktorem, protože jsou zdrojem emisí skleníkových plynů ze spalování paliv. Výroba hnojiv je spojena se spotřebou 2 – 3 % celkové světové výroby energií. V Západní Evropě tento podíl činí asi 1 %. Na spotřebě energie má největší podíl výroba dusíkatých hnojiv.

Procesem, který zásadním způsobem ovlivňuje spotřebu energií, je **výroba amoniaku**. Při ní je převáděn vzdušný dusík na amoniak. Dalším procesem, který je spojen s vysokou spotřebou energie, je **výroba močoviny z amoniaku**.

Při výrobě **dusičnanu amonného** je naopak energie produkována. Při oxidaci amoniaku na kyselinu dusičnou vzniká teplo, které je možné využít k výrobě topné páry nebo k výrobě elektrické energie v parní turbíně. Teplo je produkováno i při výrobě dusičnanu amonného z amoniaku a kyseliny dusičné. Při výrobě fosforečných hnojiv je energie spotřebovávána hlavně při těžbě fosfátové horniny, dále při výrobě kyseliny fosforečné, při úpravě produktu na konečný produkt a v procesech pro ochranu životního prostředí [27, UNEP, 1998].

Výroba průmyslových hnojiv je sektorem s vysokou spotřebou energie, jedná se o procesy prováděné při vysokých teplotách a vysokém tlaku. Energetická účinnost tohoto sektoru průmyslu se zvyšuje tím, že jsou zaváděny nové techniky umožňující specifickou spotřebu výroby snížit účinným řešením výroby a výrobního zařízení.

Výrobní amoniaku postavené kolem roku 1990 spotřebovávají asi o 30 % méně energie na tunu vyrobeného amoniaku než výrobní projektované kolem roku 1970. Spotřeby energií v nových výrobních, které využívají jako surovinu v reformingovém procesu, včetně surovin, jsou nyní nižší než 30 GJ na tunu amoniaku, zatímco ve výrobních postavených v šedesátých letech se spotřeba energie pohybovala okolo 75 GJ na tunu amoniaku. Při použití parciální oxidace pro výrobu syntézního plynu je spotřeba energií významně vyšší než při použití reformingového procesu. V roce 1995 byla střední spotřeba energií na tunu amoniaku v průmyslu výroby hnojiv v USA cca 40 GJ na tunu [27, UNEP, 1998].

1.1.2.2 Výroba energií pro jiné procesy

V sektoru LVIC-AAF mohou být zdrojem výroby tepelné energie využívané pak v jiných procesech výroba *kyseliny sírové* a výroba *kyseliny dusičné*. Reakční teplo vznikající v těchto procesech může být využito k výrobě vysokotlaké, středotlaké nebo nízkotlaké páry nebo horké topné vody. Pokud je veškerá produkce tepla využita k výrobě elektrické energie v parní turbíně, je snížena produkce tepla využitelná v jiných procesech asi na 65 %.

Viz také Sekce 2.3.1.1, 3.2.6 a 4.4.15, dále Tabulka 4.17, Tabulka 4.18, Tabulka 4.19 a Tabulka 4.20.

Výroba	Forma využití energie	Poznámka
HNO ₃	Vysokotlaká pára	Pro optimalizaci produkce energií využitelných v jiných prozovech je nutné snížit teplotu koncových plynů 1. Požadavek může ovlivnit bezpečnost procesu, protože při nízkých teplotách koncových plynů se může vylučovat dusičnan amonný (AN) za turbinou nebo v komíně 2 Požadavek může být v rozporu s výběrem zařízení na zpracování koncových, porovnej Sekce 3.4.10 a 3.4.6.
H ₂ SO ₄	Vysokotlaká pára Nízkotlaká pára Horká voda	Možnosti produkce energie na kombinaci zdrojů SO ₂ , koncentraci SO ₂ ve vstupním plynu a na použitém konverzním procesu. Možnosti produkce využitelného tepla mohou být významně zvýšeny, pokud je získávat a využít teplo z chlazení kyseliny
NH ₃	Vysokotlaká pára	Výrobní amoniaku mohou být projektovány tak, že produkují páru využitelnou v jiných procesech, čímž se současně zvyšuje energetická účinnost výroby amoniaku.

Tabulka 1.3: Možnosti výroby energie využitelné v jiných procesech

Údaje v tabulce jsou převzaty ze sekcí citovaných nad tabulkou.

1.1.2.3 Vysoké průtoky odpadních plynů

Hlavními polutanty emitovanými do ovzduší jsou NO_x, SO₂, HF, prach (viz Tabulka 1.1). Při hodnocení emisí nestačí jen posuzovat emisní koncentrace, ale je nutné brát v úvahu objemové toky odpadních proudů, které se mohou od emisního zdroje k emisnímu zdroji lišit. Pro získání názoru o problému je uvedena Tabulka 1.4, v níž jsou popsány příklady emisních proudů odpadních plynů.

Zdroj	Objemový průtok	Jednotka
Peletizace produktu různého druhu	90 000 – 2 000 000 ^x	Nm ³ /h
Sekce konečné úpravy, různé produkty	92 000 – 340 000 ^x	
Koncový plyn z výroby kyseliny dusičné	20 000 – 300 000 ^x	
Koncový plyn z výroby kyseliny sírové	25 000 – 125 000 ^x	
Rozklad fosfátové horniny	8 000 – 25 000	
Sílo, drtič a zakryté dopravníky (SSP/TSP)	25 000	
Odplyn z výroby močoviny	420	
<i>x[154, TWG on LWIC-AAF, 2006]</i>		

Tabulka 1.4: Příklady objemových průtoků emisních proudů v sektoru LVIC-AAF

Příklady jsou převzaty z textu tohoto dokumentu

1.1.2.4 Velkoobjemové vedlejší produkty

Při výrobě vznikají následující velkoobjemové vedlejší produkty:

- fosfosádra z výroby kyseliny fosforečné
- kyselina fluorokřemičitá ze skrápění odpadních plynů obsahujících HF a SiF₄, což jsou sloučeniny, které jsou významnými vedlejšími produkty při zpracování fosfátové horniny a při výrobě HF
- anhydrit z výroby HF.

Jako příklad je možné uvést, že na jednu tunu P₂O₅ vyrobenou ve výrobě kyseliny fosforečné, odpadá 4 – 5 tun fosfosádry. V důsledku toho, při celkové výrobní kapacitě EU kyseliny fosforečné mokřým postupem (2,25 Mt za rok – dle Tabulky 5.1) odpadá 9 – 11 Mt za rok fosfosádry.

Všechny vedlejší produkty mohou být potenciálně využity a zhodnoceny, jejich využití však často brání dopravní náklady, obsah nečistot a konkurence jiných produktů, např. produktů z přírodních zdrojů, dále pak omezená poptávka na trhu. V důsledku těchto faktorů jsou velká množství vedlejších produktů ukládána na skládku.

Možnosti využití fosfosádry, viz Sekce 5.4.13.

Možnosti zachycení a využití kyseliny fluorokřemičité, viz Sekce 5.4.7, 6.4.4, 10.4.3.

Možnosti využití anhydritu, viz Sekce 6.4.3.

1.1.2.5 Problémy související s nečistotami v surovinách

Surovinami, v nichž mohou být do výroby vnášeny nežádoucí suroviny v sektoru LVIC-AAF jsou:

- fosfátová surovina (viz Sekce 5.2.2.1.1)
- kazivec (viz Sekce 6.2.2)
- H₂SO₄, např. kyselina technické kvality z výroby neželezných kovů, známá jako fatal acid (viz Sekce 5.2.2.1.2 a Sekce 10.2.2).

Nečistoty ovlivňují kvalitu produktu a vlastnosti vedlejších produktů, zvyšují koncentrace znečišťujících látek v surových plynných směsích (např. NO_x a HF) a mohou být příčinou pachových emisí.

Jedním z problémů je radioaktivita odpadních proudů pocházející z příměsí ve fosfátové hornině (viz také Tabulka 5.4 a Tabulka 5.8) a potenciální zdravotní riziko s ní spojené. Fosfátová hornina je surovinou pro výrobu kyseliny fosforečné, SSP, TSP a fosfátů pro výrobu hnojiv s vícefunkčním účinkem. Tato surovina je přírodně radioaktivní. Úrovně naměřené jsou však pokládány za nižší, než je přirozené přírodní pozadí [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Výběr fosfátových hornin pro výrobu viz Sekce 5.4.9 a Sekce 5.4.10.

1.1.2.6 Bezpečnostní aspekt

Zvláštní pozornost by měla být věnována bezpečnostním aspektům výroby a skladování průmyslových hnojiv, které mohou významně ovlivnit životní prostředí.

Nebezpečné situace mohou být důsledkem nesprávného způsobu skladování, nakládání a použití některých surovin, zejména sloučenin obsahujících sloučeniny dusíku (jako je

amoniak a kyselina dusičná). Další informace týkající se skladování a nakládání jsou uvedeny v dokumentu [5, European Commission, 2005].

Močovina

Typickými zdroji emisí amoniaku do ovzduší ze sekce syntézy jsou nekondenzující odpadní plynné proudy ze sekce zachycování amoniaku a ze sekce separátorů. Tyto procesní odpadní proudy jsou tvořeny především inertní vnášenými do procesu oxidem uhličitým a pasivačním vzduchem, který je dávkován do zařízení k snížení koroze. Odpadní plynný proud obsahuje vodík (H_2), kyslík (O_2), dusík (N_2) a ve většině případů amoniak (NH_3) a oxid uhličitý (CO_2). Pokud se v odpadním plynu vytvoří směs vodíku, kyslíku a amoniaku vhodného složení, může být směs výbušná. Nebezpečí vytvoření výbušné směsi může být sníženo katalytickou oxidací vodíku přítomného v oxidu uhličitým na vodu na hodnotu pod 300 ppm nebo zředěním odpadního proudu CO_2 nebo N_2 [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Viz Sekce 8.4.5 – bezpečné vymývání amoniaku z inertů.

Hnojiva založená na AN nebo NPK

Samovolný rozklad (SSD – self-sustaining decomposition) je proces, při němž se hnojivo obsahující dusičnan po lokální iniciaci rozkládá v celém objemu bez další iniciace. Ve většině případů je tento proces vyvolán počáteční iniciací. Tento samovolný rozklad při atmosférickém tlaku (SSD) zpravidla vyžaduje vytvoření pevné matrice, na níž je zachycen roztavený dusičnan amonný (AN), na níž pak probíhá rozkladná reakce, a dále je zpravidla nutná přítomnost rozkladného katalyzátoru. Sám od sebe se dusičnan amonný nerozkládá. Silný katalytický vliv na rozklad vykazuje řada látek, například kyseliny, chloridy, organické látky, chromany, dichromany, některé kovy (například zinek, měď a olovo) a soli manganu, mědi a niklu. Některé produkty založené na dusičnanu amonném (AN) splňují oba předpoklady pro samovolný rozklad (pevnou matici a přítomnost katalyzátoru), což může umožnit uplatnění samovolného rozkladu hnojiva, jehož základní složkou je dusičnan amonný.

Je však nutné konstatovat, že samovolný rozklad dusičnanu amonného v hnojivech nevede k výbuchu. Samovolný rozklad může však způsobit výron toxických plynů a par (např. NO_x) jejichž objem 300krát větší než objem tuhého hnojiva). Tato produkce plynů může způsobit tzv. fyzikální explozi, pokud plyny z hnojiva nemohou uniknout z uzavřeného obalu nebo objektu.

Po ztužení čerstvě vyrobeného hnojiva může být produkce tepla v hnojivu stále významná. I za několik dní po vyrobení mohou některá hnojiva (např. SSP a TSP) stále dýmat. Některé procesy během stárnutí hnojiva mohou být exotermní (např. neutralizace). Zpravidla však teplota vlivem těchto procesů neroste více, než o $10^\circ C$.

Sklady AN ve výrobnách HNO_3

Bezpečnostní aspekty související se skladováním dusičnanu amonného ve výrobnách kyseliny dusičné viz Sekce 3.4.1, 3.4.10, 3.4.11. a Sekce 3.5.

1.2 Integrované výrobní komplexy

1.2.1 Přehled

Na obrázku 1.4 jsou znázorněna rozhraní a vnitřní vazby průmyslu sektoru LVIC-AAF. Není překvapivé, že jsou často jednotlivé výrobní ve výrobním komplexu vzájemně propojeny (a to nejen výrobní průmyslových hnojiv).

Vedle ekonomických výhod je důvodem propojení zvýšení energetické a environmentální účinnosti výrobního komplexu:

- více možností recyklování materiálů,
- výhodné vzájemné používání zařízení, např. odpařovačů čpavku,
- společné využití pomocných provozů,
- zvýšený stupeň využití tepla,
- výhodné využití zařízení na zpracování odpadních proudů, např. zařízení na neutralizaci a biologické čištění odpadních vod,
- snížení celkových objemů skladovaných látek, a tím i snížení emisí ze skladování,
- snížení objemů nakládaných a vykládaných materiálů, a tím snížení emisí z manipulace s materiály,
- více možností recyklování kondenzátu, procesních a skrápěcích vod, což umožňuje na straně druhé lépe využít skrápěcí kapaliny, např. jimi nahradit čistou vodu,
- snižuje se objem dopravy, čímž jsou sníženy emise z manipulace s látkami a je sníženo riziko vážné havárie.

Ovšem, uvedené výhody jsou spojeny s některými nevýhodami:

- propojení procesů může snížit ovladatelnost jednotlivých procesů,
- problémy v jedné výrobě se mohou přenášet na výrobní jiné,
- odstavení jednoho procesu může vyvolat nutnost odstavit i procesy jiné,
- propojení zvyšuje nároky na řízení výroby, regulaci výroby a na logistické zajištění.

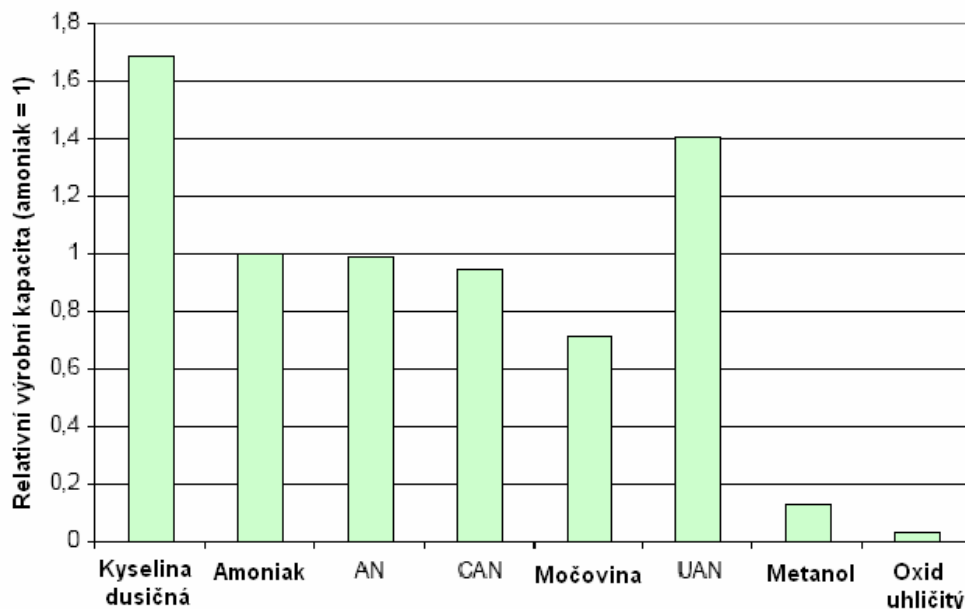
1.2.2 Vybrané příklady

Plný sortiment průmyslových hnojiv vyrábějí jen rozsáhlé výrobní komplexy. Typické je, že je výrobní komplex zaměřen na jeden typ hnojiv (např. dusíkatá hnojiva a AN – dusičnan amonný) nebo na fosforečná hnojiva. Na obrázku 1.1, obrázku 1.2 a obrázku 1.3 jsou uvedeny typické příklady portfolií výrobců hnojiv a relativní výrobní kapacity dusíkatých a fosfátových hnojiv.

Výroba **močoviny** je zavedena pouze v kombinaci s výrobou **amoniaku**. Výroba amoniaku je zdrojem jak amoniaku, tak oxidu uhličitého, a to i přibližně v odpovídajícím molárním poměru. Výroba amoniaku může být, pokud je správně navržena, i zdrojem topné páry pro výrobu močoviny. Další detaily jsou uvedeny v Sekci 8.2.

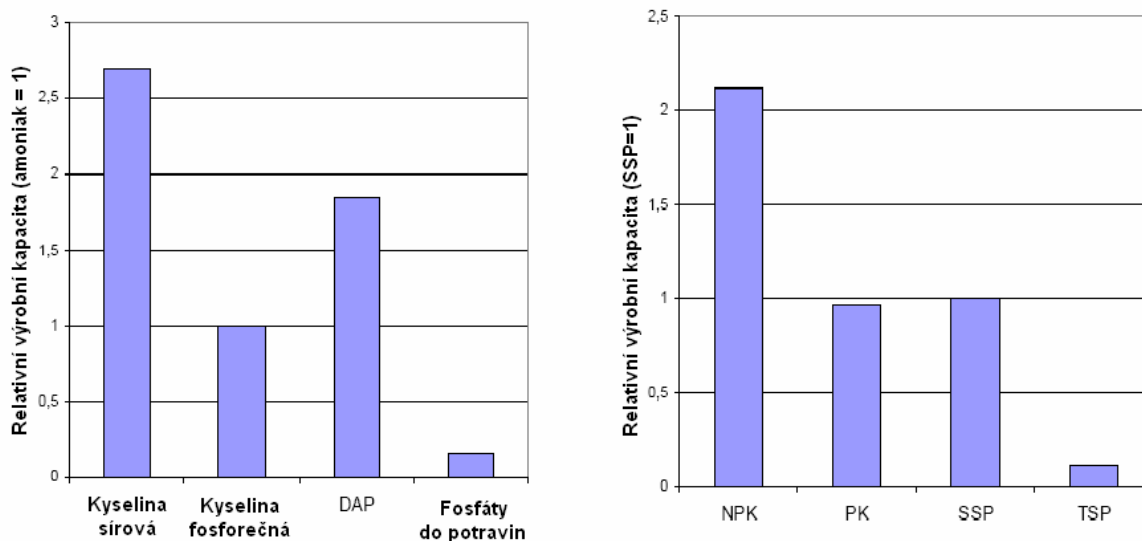
Příklady kombinace výroby **HNO₃** a výroby **dusičnanu amonného** AN jsou uvedeny v Sekci 1.4.1. Příkladem pokročilého propojení výrobních jednotek je závod ODDA na výrobu hnojiv NPK nitrofosfátovým postupem (viz Sekce 7.2.2.1). Protože pro výrobu je nutné zajistit suroviny a propojení využití vedlejších produktů, nitrofosfátový postup výroby je zpravidla využíván ve výrobních komplexech, v nichž je současně i výroba amoniaku, kyseliny dusičné a CAN. Kapalný amoniak je také využíván jako chladicí medium v sekci nitrofosforečné kyseliny. Podrobnější popis je uveden v popisu nitrofosfátového postupu v Sekci 7.2.

Dalším případem kombinace a propojení výrobních jednotek je výroba H_2SO_4 a H_3PO_3 . Vyráběná kyselina sírová je používána jako surovina při výrobě H_3PO_4 . Navíc je energie z výroby kyseliny sírové využita k výrobě elektrické energie v parních turbínách a dále pak k zahušťování roztoku kyseliny fosforečné na středně koncentrované roztoky ve vakuových odparkách. Výroba kyseliny sírové může být propojena s výrobou *neželezných kovů* (měď, olovo nebo zinek), s výrobou TiO_2 nebo s výrobou *organických chemických látek*, a to tím, že jsou k výrobě kyseliny sírové využívány odpadní kyseliny, např. z nitrací nebo sulfonací.



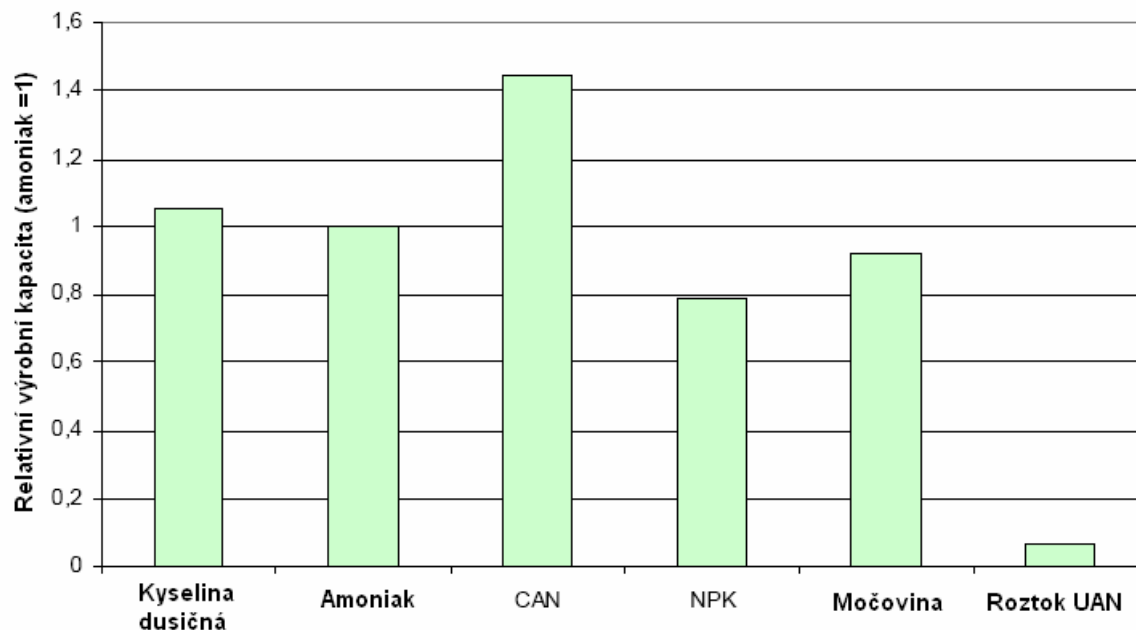
Obrázek 1.1: Příklad A portfolia a relativních kapacit výroby dusíkatých hnojiv ve výrobním komplexu.

Výrobní komplex, uvedený jako příklad, vyrábí i další produkty, jako je močovina, formaldehyd a síran amonný.



Obrázek 1.2: Dva příklady portfolií a relativních výrobních kapacit výroben fosfátových hnojiv

Výrobní uvedené vlevo vyrábí i AlF_3 .



Obrázek 1.3: Příklad B portfolia a relativních výrobních kapacit výrobního komplexu na výrobu dusíkatých hnojiv

V komplexu je vyráběn i melamin a CO₂.

Poznámky k následujícímu obrázku:

Obrázek 1.4 je založen na zdroji [9, Austrian UBA, 2002], [107, Konshaug, 1998].

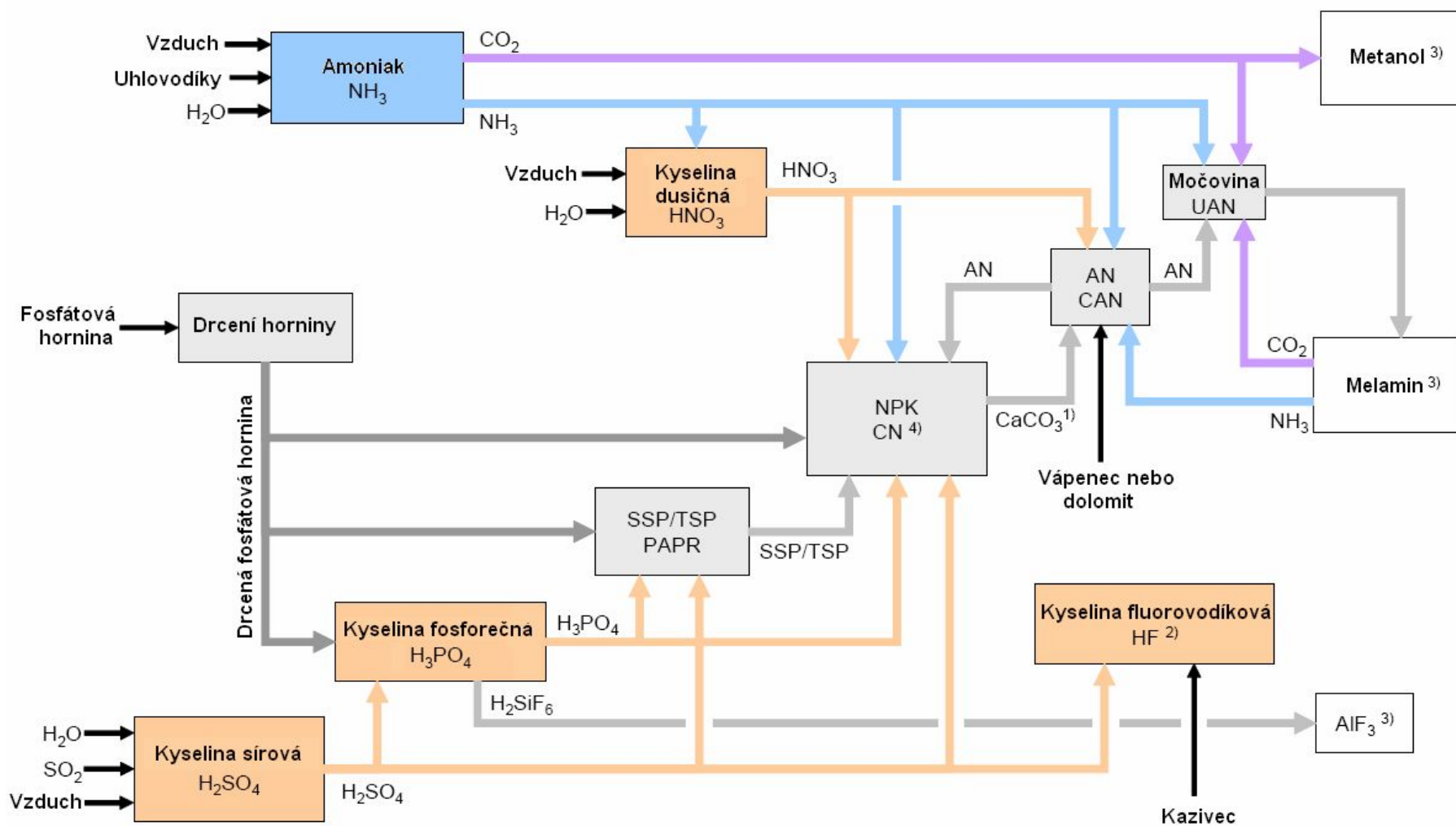
Výklad použitých zkratk je uveden v Sekci 13.

1) platí pouze pro výrobu NPK založenou na nitrofosfátovém postupu,

2) většinou se v celcích pro výrobu hnojiv nevyrábí,

3) není popsáno v tomto dokumentu,

4) CN je Ca(NO₃)₂ a může být vyráběn i alternativním postupem neutralizací kyseliny dusičné vápnem (není popsáno v tomto dokumentu).



Obrázek 1.4: Přehled rozhraní sektoru LVIC-AAF a vazeb uvnitř tohoto sektoru

1.2.3 Zajištění dodávky topné páry a elektrické energie

Výrobní dusíkatých hnojiv jsou velkými spotřebiči energie. Energie je spotřebována na zajištění dodávky tepla v procesech a na zajištění energie na pohon strojů a jiných mechanismů, jako jsou čerpadla, kompresory a turbokompresory. Zpravidla jsou velká zařízení poháněna parní turbínou a menší zařízení elektromotory.

Elektrická energie je odebírána z veřejné sítě nebo vyráběna v závodní teplárně.

Pára je vyráběna buď v kotlích na výrobu páry, v teplárnách, v nichž je současně vyráběna topná pára a elektrická energie, nebo je získávána z kotlů na využití odpadního tepla z výroby amoniaku, kyseliny dusičné nebo kyseliny sírové.

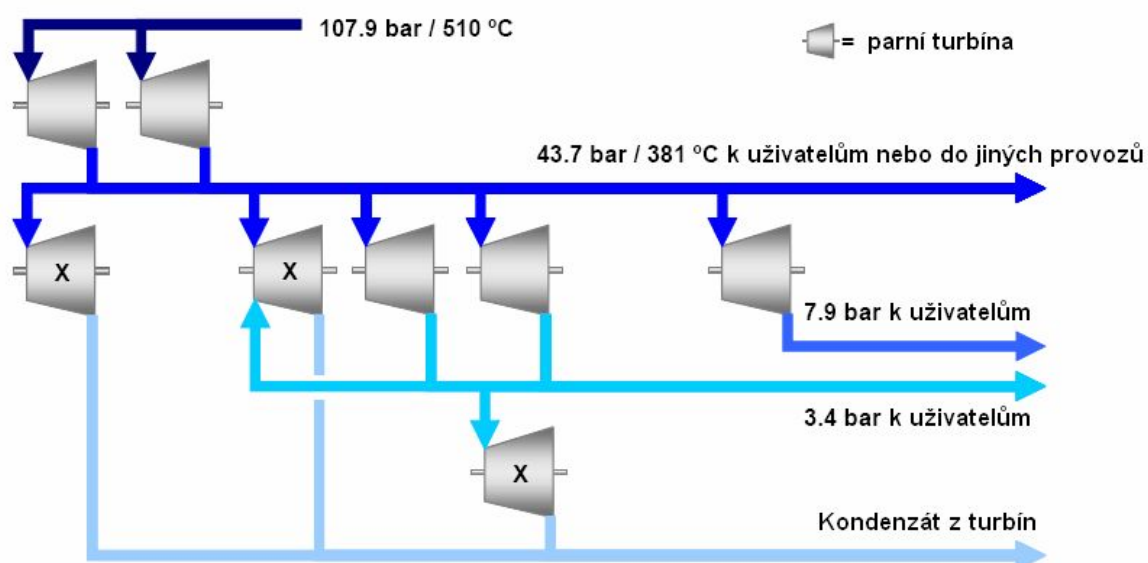
Podrobné informace o výrobě páry a elektrické energie jsou v literatuře [10, European Commission, 2005].

1.2.3.1 Parní turbíny a sítě zásobování parou

Na obrázku 1.5 je uveden příklad systému zásobování parou ve výrobně průmyslových hnojiv. Pára odebíraná v turbínách je využita k transformaci na topnou páru pro výrobní procesy. Příklady zařízení, která jsou přímo poháněna parními turbínami, jsou tato zařízení:

- kompresor syntézního plynu ve výrobě amoniaku
- chladičí kompresory
- kompresor CO₂ ve výrobě močoviny
- kompresor vzduchu v sekci spalování síry ve výrobně kyseliny sírové.

Kondenzační turbíny (na obr. 1.5 vyznačeny křížkem) jsou využívány k řízení rovnováhy ve spotřebě páry v různých zdrojích. Snižování tlaku páry k vyrovnávání požadavků na páry různého druhu je obecně nežádoucí. Pro zajištění rovnováhy mezi spotřebami páry různého tlaku a spotřebou elektrické energie, např. při najíždění procesu, řízením procesu za mimořádných okolností, je používán systém redukce tlaku páry a systém přehřátí páry (ventil PRDS).



Obrázek 1.5: Příklady systému zásobování parou (sítě zásobování parou) ve výrobních průmyslových hnojiv

V tomto příkladu je dodáváno 360 tun páry za hodinu pro výrobu amoniaku. Údaje jsou převzaty ze zdroje [163, Haldor Topsoe, 2001]

1.2.3.2 Spotřebiče energií a zdroje energií ve výrobních komplexech

V Tabulce 1.5 je uveden přehled procesů s produkcí energií a procesů se spotřebou energií ve výrobních komplexech.

Produkcce energií	Možnosti produkce závislé na způsobu řešení	Možnosti autotermního provozu	Spotřeba energií
H ₂ SO ₄ HNO ₃	NH ₃ Neutralizace AN, zahušťování	Rozklad fosfátové horniny (výroba H ₃ PO ₄ , SSP/TSP, NPK) Granulace AN	NH ₃ Močovina Zahušťování H ₃ PO ₄ Zahušťování AN HF Drcení fosfátové horniny Konečná úprava (granulace, peletizace, sušení, chlazení)

Tabulka 1.5: Přehled procesů a produkcí energií a spotřebou energií ve výrobních komplexech

1.3 Přehled úrovně emisí a úrovně spotřeb

Údaje pro jednotlivé produkty jsou uvedeny v odpovídajících sekcích X. 3 tohoto dokumentu.

1.4 Techniky společné sektoru uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)

V této sekci jsou shrnuty techniky, které jsou využitelné v celém sektoru k dosažení vysoké účinnosti ochrany životního prostředí. Jsou zahrnuty manažerské systémy řízení výroby, úpravy výrobního procesu i koncové technologie. Při hledání řešení v ochraně životního prostředí se všechny tyto součásti vzájemně překrývají.

Jako prostředky ochrany životního prostředí je uvažována:

- prevence,
- řízení,
- minimalizace vzniku vedlejších produktů,
- recyklování,
- použití odpadních materiálů a využití odpadní energie.

K plnění cílů Směrnice IPPC jsou využívány buď odděleně, nebo jejich kombinace.

Příloha IV Směrnice uvádí seznam možných opatření, která mají být brána v úvahu při výběru nejlepších dostupných technik. Techniky uvedené v této části dokumentu BREF jsou zaměřeny na použití jedné nebo více technik. V rámci možností je pro hodnocení technik použita společná struktura textu, aby bylo možné techniky porovnávat a aby bylo možné posoudit, zda daná technika odpovídá definici nejlepší dostupné techniky definované ve Směrnici EU.

Obsah této Sekce není vyčerpávajícím seznamem nejlepších dostupných technik. Mohou existovat další techniky, které splňují požadavky na formulaci nejlepší dostupné techniky.

Pro popis nejlepších dostupných technik je použita obecná struktura textu, která je uvedena v Tabulce 1.6:

Zaměření informace	Technický popis
Popis	
Dosahovaný přínos k ochraně prostředí	Hlavní environmentální důsledky ovlivněné technikou (úprava procesu nebo zachycování), včetně emisních hodnot a účinnosti zachycení. Porovnání environmentální účinnosti metody v porovnání s jinými možnostmi řešení
Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky	Vedlejší efekty řešení s použitím dané techniky, porovnání environmentálních problémů v porovnání s jinými metodami řešení.
Procesní údaje	Provozní údaje o produkci emisí a odpadů a spotřebách (surovin, energií a vody). Další užitečné informace o tom, jak řídit výrobu, údržbu, včetně bezpečnostních aspektů, omezení využitelnosti, vlivů na kvalitu produktu, a dalších faktorů.
Aplikovatelnost	Úvahy o faktorech souvisejících s aplikací techniky, rekonstrukcí zařízení (požadavky na stavební prostor a specifické vlastnosti procesu)
Ekonomické údaje	Informace o nákladech (investičních a provozních) spojených s použitím dané techniky a informace o úsporách, jichž je možné dosáhnout použitím techniky, dále pak údaje o vztahu výrobní kapacity k nákladům výroby.
Důvody zavedení	Důvody k zavádění dané techniky (např. plnění legislativních opatření, zvýšení kvality produktu)
Odkazy na zdroje informací	Odkazy na zdroje, v nichž je možné najít podrobnou informaci a odkazy na výroby, v nichž je opatření již zavedeno.

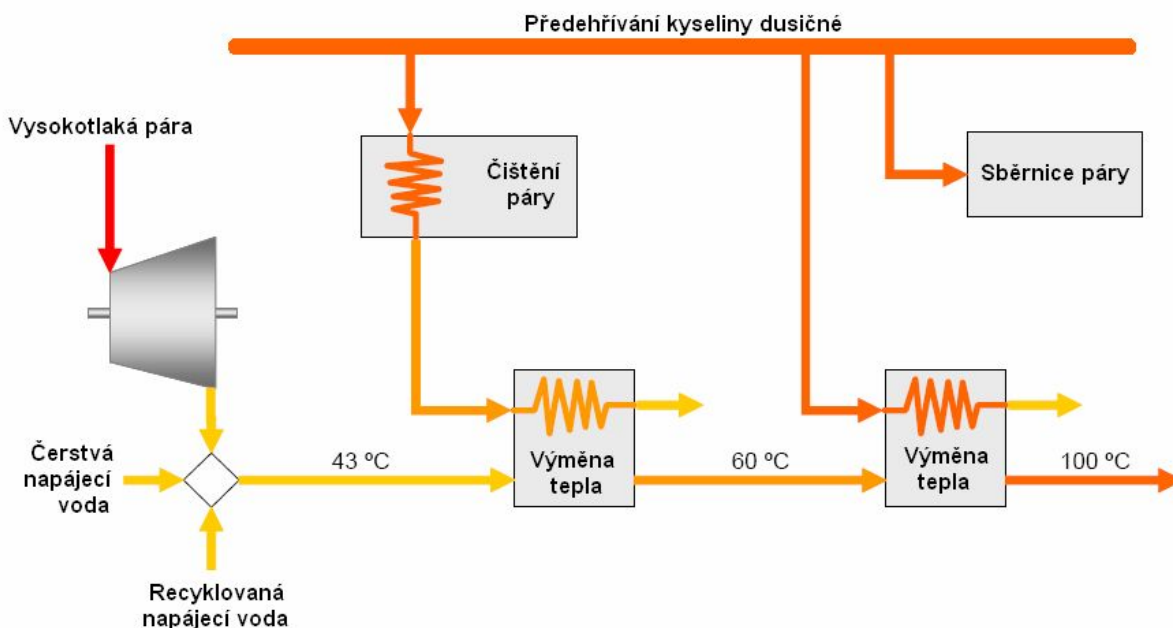
Tabulka 1.6: Přehled struktury informací o jednotlivých nejlepších dostupných technikách uvedené v této kapitole

1.4.1 Prohloubené propojení procesů (1)

Popis

V uvedeném příkladu bylo zesíleno propojení výroby kyseliny dusičné a výroby dusičnanu amonného (AN). Přehled výroby kyseliny dusičné je uveden v Sekci 3.2 a přehled výroby dusičnanu amonného v Sekci 9.2. Byla realizována následující opatření:

- plynný (přehřátý) amoniak je společnou surovinou obou výroben, obě výroby mají společnou jednotku odpařování amoniaku, jednotka je vyhřívána parou z výroby dusičnanu amonného (AN)
- nízkotlaká pára z jednotky výroby dusičnanu amonného je použita k přehřívání napájecí vody z teploty 43 °C na teplotu okolo 100 °C ve dvou výměnících tepla (viz Obraz 1.6)
- Horká napájecí voda může být použita k přehřívání koncových plynů z výroby kyseliny dusičné
- procesní kondenzát z výroby dusičnanu amonného (AN) je použit v absorpční koloně ve výrobě kyseliny dusičné.



Obrázek 1.6: Přehřívání napájecí vody kotlů parou z výroby dusičnanu amonného
[140, Peudpièce, 2006]

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

- zvýšení energetické účinnosti,
- snížení emisí do vody,
- snížení spotřeby demineralizované vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Přenos není pravděpodobný

Procesní údaje

Informace nebyly dodány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Je účelné aplikovat zejména v případech, kdy jsou výroby již nějak propojeny. Způsob propojení je však nutné řešit v každém případě specificky. Při zavádění je nutné brát v úvahu skutečnost, že po propojení změna režimu v jedné výrobě může vyvolat změny režimu v jiných. Způsob propojení musí brát v úvahu požadavky na ochranu životního prostředí [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Ekonomické údaje

Úspory:

- zvýšení energetické účinnosti,
- snížená spotřeba demineralizované vody,
- snížení investičních nákladů využitím společného odpařovače amoniaku.

Důvody k zavedení

Snížení nákladů a snížení emisí do vody.

Odkazy na informační zdroje

[140, Peudpiéce, 2006], Grande Paroisse, Rouen

1.4.2 Prohloubené propojení procesů (2)**Popis**

Jak uvádí příklad výroby průmyslových hnojiv, výstupní plyny z prvního a druhého stupně rozkladu produktu ve výrobně močoviny obsahují NH_3 a CO_2 .

Dosavadní řešení:

- po odstranění CO_2 roztokem MEA byl amoniak vracen do procesu. Pro recyklovány byly páry amoniaku ochlazeny a stlačeny na tlak 18,6 bar chlazením vodou a za použití dvou kompresorů
- v jiné výrobě, ve výrobě NPK je odpařován amoniak při teplotě 0°C ze skladovacího zásobníku a dodáván do zařízení při tlaku 5,9 bar s využitím nízkotlaké páry pro neutralizaci kyseliny fosforečné.

Nové řešení:

Amoniak je ve výrobě močoviny stlačen na tlak 5,9 bar a veden do výroby NPK.

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

- snížení spotřeby elektrické energie na kompresi,
- snížení spotřeby chladicí vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Vedlejší účinky jsou nepravděpodobné.

Procesní údaje

Informace nejsou známy.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, zlepšení jsou závislá na místních podmínkách.

Ekonomické údaje

Doba návratu 2 měsíce.

Důvody k zavedení

Úspora nákladů.

Odkazy na informační zdroje

[173, GreenBusinessCentre, 2002].

1.4.3 Využití přebytečné produkce páry**Popis**

Ve výrobních podnicích je pára využívána k nejrůznějším účelům a produkována v řadě procesů. Pára je pak používána pro ohřev a pro výrobu elektrické energie nebo pro pohon mechanických zařízení.

Podle podmínek daného výrobního komplexu může být produkována i nadbytečná pára, pro kterou není využití. Tato přebytečná pára by měla být využívána s respektováním následujících pravidel:

1. obecně by neměl být tlak páry snižován bez využití energetického obsahu páry
2. energetický systém by měl být řízen tak, aby nebyla produkována nadbytečná pára
3. přebytečnou páru využít buď uvnitř podniku, nebo mimo podnik
4. jako poslední možnost, pokud není možné páru ani v podniku, ani v okolí využít je využít přebytečnou páru pro výrobu pouze elektrické energie.

Příkladem je využití nízkoteplotní páry k chlazení (viz Sekce 9.4.2 - Využití zbytkového tepla k chlazení procesní vody).

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

Snížení spotřeby energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Není pravděpodobný.

Procesní údaje

Informace nejsou známy.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Údaje nebyly dodány, lze však předpokládat úspory.

Důvody k zavedení

Úspora spotřeby energií a úspory.

Odkazy na informační zdroje

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

1.4.4 Výměna starších typů ventilů PRDS

Popis

Snížování tlaku páry bez využití jejího obsahu energie je nežádoucí. Ovšem pro mimořádné situace, kdy se projeví nerovnováha mezi spotřebou energií a spotřebou páry, při najíždění výroby nebo za rizikových situací, je účelné instalovat systém ventilů pro snížení tlaku páry a snížení jejího přehřátí. Pro tyto účely jsou využívány ventily PRDS.

Dřívější typy ventilů vyžadovaly k funkci, aby přes ně procházel minimální tok 150 kg za hodinu. Tento tok způsobovat erosi součástek, jejímž důsledkem byla nutnost zvyšovat minimální tok. Důsledkem byly úniky páry.

Nové typy ventilů PRDS vyžadují k zajištění okamžitého otevření ventilu minimální průtok pouze 20 kg za hodinu. To významně snižuje erosi ventilů.

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

snížení spotřeby energie

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Není pravděpodobný

Procesní údaje

Informace nejsou známy

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné

Ekonomické údaje

Úspory, doba návratnosti 8 měsíců.

Důvody k zavedení

Úspory.

Odkazy na informační zdroje

[173,GreenBusinessCentre,2002]

1.4.5 Optimalizace a údržba vývěv

Popis

Ve výrobných průmyslových hnojiv jsou používány v řadě procesů vývěvy. Pro výkonnost vývěv má zásadní význam výběr velikosti a typu vývěvy a údržba vývěv.

V jednom případě bylo třeba k zajištění vakua 0,3 bar pro výkon 500 m³ za hodinu použít dvou vývěv, z nichž jedna měla škrticí ventil v hlavě vývěvy. Výkon systému byl snížen vlivem nerovnoměrného opotřebení jednotlivých zařízení a tím, že spoje potrubí nebyly těsné. Po údržbě postačovala k zajištění vakua jediná vývěva.

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

- snížení spotřeby energie
- v uvedeném případě byla úspora výkonu 15 kW.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Není pravděpodobný

Procesní údaje

Informace nejsou známy

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné

Ekonomické údaje

Dají se předpokládat úspory.

Důvody k zavedení

Snížení nákladů

Odkazy na informační zdroje

[173, GreenBusinessCentre, 2002]

1.4.6 Hmotnostní bilance**Popis**

Hmotnostní bilance jsou účinným nástrojem pro porozumění funkci komplexního výrobního komplexu a pro stanovení prioritních cílů zlepšení procesů. Při řešení jsou využívány tyto bilanční systémy:

- živiny: dusík (například, suroviny, produkty, emise NH₃, skrápěcí kapaliny)
- živiny: P₂O₅ (například suroviny, produkty, emise prachu, fosfosádra)
- pára (včetně hodnocení tlaku a teploty)
- voda (napájecí voda kotlů, chladicí voda, procesní voda, kondenzáty, skrápěcí kapaliny)
- CO₂ (jako příklad viz Tabulka 1.7)
- vstupy surovin (například vstup vápna z konverze CNTH pro výrobu dusičnanu amoniového – CAN).

	Vstup	Výstup ^x		
		Pro opětovné použití	Vypouštěný	
Výroba amoniaku 1			203,9	Z ohřevu
		348,8		
Výroba amoniaku 2			72,9	Z ohřevu
			75,8	Z desorpce CO ₂
		97,2		
Výroba CO ₂	57,1			
Výroba ODDA	63,1		5,7	
Výroba močoviny	279,1			
Výroba melaminu		66,9	25,1	
Celkové emise			384,4	
<i>x úrovně na produkci 1000 tun za rok</i>				

Tabulka 1.7: Příklad bilance oxidu uhličitého

Údaje v tabulce byly převzaty z obrazu 4 v publikaci [9, Austrian UBA, 2002]

Příklad bilance vody ve výrobně hnojiv NPK je uveden v [9, Austrian UBA, 2002].

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

Je podkladem pro stanovení strategie pro zlepšení výroby.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Není pravděpodobný.

Procesní údaje

Informace nejsou známy.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Přídavné náklady na monitoring a zjišťování dat o údržbě. Úspory z aplikace výsledků.

Důvody k zavedení

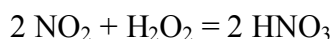
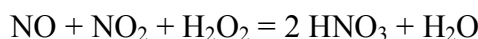
Snížení nákladů.

Odkazy na informační zdroje

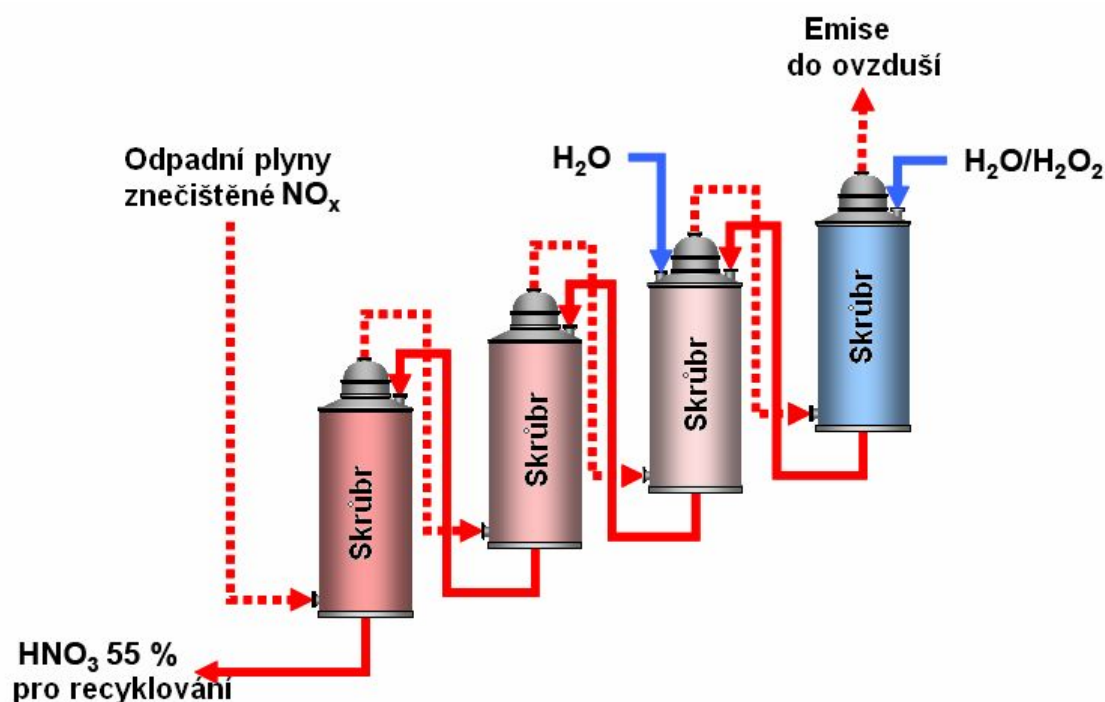
[9, Austrian UBA, 2002].

1.4.7 Zachycování NO_x z odpadních plynů**Popis**

V jedné výrobě výbušin jsou oxidy dusíku (NO_x) z odpadních plynů z reaktorů, zásobníků surovin, centrifug a zásobních nádrží skrápěním (viz obrázek 1.7). V prvních třech skrápěných kolonách je jako skrápěcí kapalina používána voda (H₂O), v poslední pak peroxid vodíku (H₂O₂). Peroxid vodíku oxiduje oxidy dusíku podle rovnice:



Uvedený proces prudce zvyšuje účinnost absorpce a emitované oxidy dusíky sestávají prakticky jen z NO₂ (více než 98 %).



Obrázek 1.7: Zachycování NO_x z odpadních plynů v kaskádě skrápěných kolon

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

- účinné zachycení NO_x z odpadních plynů
- dosažení emisních úrovní 113 – 220 mg/Nm³.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Spotřeba energie a H₂O₂.

Procesní údaje

Procesní údaje z jednoho příkladu:

- objemový průtok na kaskádu skrápěných kolon: 7 700 m³ za hodinu
- skrápěcí kapalina v posledním stupni kaskády: 15 % H₂O₂

Aplikovatelnost

Uplatnění metody je oprávněné zejména v případech, kdy i složitý systém skrápění neumožňuje dosáhnout požadovaných limitů emisí. Jediný příklad aplikace H₂O₂ k zachycení NO_x v sektoru LVIC-AAF se týká výroby kyseliny dusičné – viz Sekce 3.4.4.10.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy. Zvýšení nákladů použitím peroxidu vodíku. Zvyšuje se výtěžek sloučenin dusíku.

Důvody k zavedení

Viz Dosahovaný přínos k ochraně prostředí.

Odkazy na informační zdroje

[15, Ullmanns, 2001], [153, European Commission, 2006]

Ve dvou podnicích (výroba výbušin) je technika využívána pro zachycování NO_x z různých odpadních plynů.

1.4.8 Techniky popsané v jiných částech tohoto dokumentu BREF

Popis

Mnoho technik, které mohou být označeny jako nejlepší dostupné techniky, může být využíváno ve více odvětvích sektoru LVIC-AAF. Informace o nich jsou uvedeny v jednotlivých sekcích:

- Sekce 2. 4. 6 Energetický audit.
- Sekce 2. 4. 7 Zdokonalené způsoby řízení.
- Sekce 2. 4. 10 SNCR pro primární reformer.
- Sekce 2. 4. 12 Předehřívání spalovacího vzduchu.
- Sekce 2. 4. 23 Hořáky s nízkou produkcí NO_x.
- Sekce 2. 4. 9 Selektivní katalytická redukce NO_x (SCR).
- Sekce 4. 4. 13 Udržování vysoké účinnosti výměníků tepla.
- Sekce 8. 4. 13 Monitorování klíčových údajů o výkonu.

Dosahovaný přínos k ochraně prostředí

Viz citované sekce.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší důsledky

Viz citované sekce.

Procesní údaje

Viz citované sekce.

Aplikovatelnost

Viz citované sekce.

Ekonomické údaje

Viz citované sekce.

Důvody k zavedení

Viz citované sekce.

Odkazy na informační zdroje

Viz citované sekce.

1.4.9 Nástroje environmentálního řízení podniku**Popis**

Nejvyšší environmentální účinnosti výroby je zpravidla možné dosáhnout při použití nejlepší dostupné techniky, která je řízena nejefektivnějším způsobem.

Tato skutečnost je vyznačena ve Směrnici IPPC definicí pojmu *technika* jako *technologické zařízení, které je používáno, tak způsob, kterým je zařízení projektováno, konstruováno, udržováno, provozováno a odstraňováno*.

Z hlediska Směrnice IPPC je *Environmentální systém řízení podniku* (Environmental Management System - EMS), nástrojem provozovatele, který může účinně zlepšit projekci a konstrukci zařízení, způsob jeho údržby, provozování a odstraňování. Systém EMS zahrnuje organizační struktury, vymezení odpovědností, praktické postupy, procedury, procesy a zdroje pro vývoj, zavedení, udržování, hodnocení a monitorování environmentální strategie podniku. Systém environmentálního řízení je neúčinnější v případě, kdy je nedílnou součástí řízení podniku a provozování výroben.

Ve státech Evropské unie se mnoho výrobních organizací zavedlo dobrovolně systémy environmentálního řízení, systémy vycházející z norem EN ISO 14 001(1996) nebo systémy ekomanagementu a auditu, vycházejících ze systému EMAS. Systém EMAS zahrnuje požadavky na řízení vycházející z normy EU ISO 14 001, klade však zvýšený důraz na plnění požadavků plynoucích z legislativních opatření a regulací. Z požadavků na dosažení co nejvyšší environmentální účinnosti výroby, klade EMAS důraz na zapojení zaměstnanců, současně pak vyžaduje ověření systému řízení a hodnocení systému řízení jeho zveřejněním. (v normě EU ISO 14 001 je dobrovolné zveřejnění provozovatelem pokládáno za alternativu prověření). Mnoho provozovatelů se však rozhodlo zavést systémy EMS nestandardního typu.

Zatímco jak standardizované systémy environmentálního řízení podniku (EN ISO 14 001 a EMAS), tak systémy nestandardizované (místní), pokládají výrobní organizaci za jednu jednotku, v tomto dokumentu je použit podrobnější postup hodnocení, v němž nejsou hodnoceny všechny činnosti podniku jako celek, např. výroba a služby, protože ve Směrnici

IPPC je za řízenou a hodnocenou jednotku brána výrobní (Installation), jak je definováno v Článku 2.

Environmentální systém řízení výroby (EMS) pro výrobu dle Směrnice IPPC má obsahovat tyto aspekty:

- definování environmentální strategie výroby,
- plánování a stanovení účelu a cílů,
- způsob zavedení a řízení systému,
- činnosti směřující ke kontrole a opravě systému,
- zveřejňování výsledků,
- zpracování pravidelných zpráv vedení podniku,
- hodnocení certifikační organizací nebo externí organizací ověřující EMS,
- postupy k případné likvidaci výroby,
- vývoj čistších technologií,
- stanovení mobilizačních cílů.

Uvedené aspekty jsou poněkud podrobněji vysvětleny v následujícím textu. Zájemci o podrobnější informaci o bodech (a) až (g), které jsou zahrnuty v systému EMAS, jsou odkazováni na literaturu citovanou níže.

a) Definování environmentální strategie výroby

Vedení podniku je zodpovědné za definování environmentální strategie výroby. Definování cílů musí zajistit tyto aspekty:

- zajistit, aby strategie odpovídala povaze výroby, její velikosti a důsledkům její činnosti na životní prostředí,
- zajistit zařazení závazných úkolů výroby v předcházení znečištění a omezování znečištění prostředí,
- zajistit plnění závazků plynoucích z legislativních opatření a regulací a ostatních požadavků, které se na výrobu vztahují,
- musí být základem pro stanovení a zveřejnění úkolů a cílů v ochraně prostředí,
- definovat způsob dokumentace a způsob seznamování zaměstnanců s dokumenty,
- informace musí být přístupné veřejnosti a všem zainteresovaným organizacím a institucím.

b) Plánování

- Postupy k identifikaci všech účinků výroby na životní prostředí, s cílem identifikovat činnosti ve výrobě, které mají nejvýznamnější účinek na životní prostředí, informace musí být pravidelně inovována,
- postupy identifikují soubor údajů o právních a dalších závazcích, na které organizace přistoupila, či které se na ni vztahují, majících vztah k ochraně životního prostředí,
- stanovení a zveřejnění úkolů a cílů vedení podniku, zahrnující všechna právní a regulační opatření, která se na výrobu vztahují, a další požadavky plynoucí z náhledu dalších organizací,
- stanovení a pravidelná inovace environmentálního programu vedení podniku, včetně vymezení zodpovědnosti za každý z úkolů a cílů na všech stupních řízení podniku, včetně prostředků dosažení cílů a časových údajů o jejich předpokládaném plnění.

c) Postupy zavádění opatření a způsob řízení během provozu

Vytvořit systém, který zajišťuje, že jsou zaměstnanci s postupy seznámeni, že jim rozumějí a že s nimi souhlasí. Aby to byl zajištěn systém environmentálního řízení, musí být zajištěny tyto aspekty:

(i) Organizační struktury a odpovědnosti

- Definování, dokumentace a zveřejnění údajů o odpovědnosti a odpovědných vedoucích, která zahrnuje určení funkcionářů ve vedení zodpovědných za daný úkol,
- zajištění zázemí a zdrojů pro plnění jednotlivých úkolů a kontrolu plnění úkolů systému environmentálního řízení podniku, včetně pracovních sil a specializovaných pracovních sil, technických prostředků a finančních zdrojů,

(ii) Výcvik, zodpovědnost a kompetence

- Je nutné zajistit, aby veškerý personál, jehož činnost může ovlivnit environmentální účinnost výroby, prošel odpovídajícím výcvikem.

(iii) Zveřejňování informací

- Je nutné zavést postupy vnitřního přenosu informací mezi všemi stupni řízení podniku a mezi všemi vedoucími výroby, jimiž jsou zaměstnanci ve výrobě informováni o opatřeních a cílech, a dále pak systémy informací, jimiž jsou informováni externí zájemci a organizace, a dále pak systém pro příjem, dokumentaci a, v případě, kdy je to účelné, pro zpracování důležitých informací přicházejících z externích organizací a jiných zdrojů.

(iv) Zapojení zaměstnanců

- Zapojení všech zaměstnanců do procesu zvyšování environmentální účinnosti výroby využitím vhodných forem účasti, např. zavedením sešitů iniciativních zlepšovacích návrhů nebo projekty orientovanými na skupiny zaměstnanců nebo organizací environmentálních výborů.

(v) Dokumentace

- Vytvořením a udržováním informační databáze, v tištěné nebo elektronické formě, v níž jsou popsány klíčové součásti systému řízení podniku a interakce mezi nimi, a která umožňuje vstup do navazující dokumentace.

(vi) Efektivní způsob řízení

- Zajistit odpovídající způsob řízení procesu, a to za všech podmínek procesu, tj., při přípravě procesu, při najíždění, standardním provozu, při odstavení i za mimořádných podmínek,
- identifikovat a zajistit měření a řízení klíčových údajů o procesu (tj. průtoků, tlaku, teploty, složení a množství),
- zajistit dokumentaci a analýzu údajů během mimořádných procesních stavů, aby byly identifikovány příčiny mimořádných stavů a mohla být přijata opatření, která vzniku mimořádných stavů zařízení zabrání (k řešení je např. účelné zavedení přístupu vyšetřování bez "obviňování obsluhy", při němž je důležité především zjistit příčiny a nikoliv kdo nehodu zavinil).

(vii) Program údržby

- Vytvořit program pravidelné údržby založený na technickém popisu zařízení, normách a dalších údajích, dále pak na zkušenosti s poruchovostí jednotlivých zařízení a jejich důsledcích,
- podpořit program údržby odpovídajícím systémem evidence a systémem diagnostických testů,
- jasně definovat odpovědnost za plánování a provádění údržby.

(viii) Havarijní připravenost a opatření k zmírnění následků havárií a poruch

- Stanovit a inovovat postupy pro identifikaci potenciálu havarijního rizika a postupy řešení havarijních a jinak nebezpečných situací ve výrobě,
- vyvíjet postupy prevence havárií a postupy zmírňování důsledků havárií na životní prostředí.

d) Postupy kontroly a postupy přijímání nápravných opatření

(i) Monitoring a měření

- Stanovení a dokumentace postupů pravidelného monitorování a měření klíčových charakteristik procesů a činností, které mohou mít významný vliv na životní prostředí, včetně záznamu informací pro pozdější analýzu, pravidelné měření provozních veličin a porovnávání měřených veličin s cílovými hodnotami environmentální strategie výroby (viz také bod Referenční dokumentace monitorování emisí),
- zavedení a udržování dokumentace o plnění všech závazků plynoucích pro výrobu z environmentální legislativy a regulací.

(ii) Korekční a preventivní činnosti

- Stanovení a inovace postupů pro určení odpovědnosti a zodpovědných funkcionářů pro zpracování a projednání údajů o případech neplnění požadavků plynoucích z integrovaného povolení, jiných právních požadavků i z úkolů a cílů environmentální strategie podniku,
- přijetí opatření k zmírnění důsledků na životní prostředí a přijetí opatření ke korekční úpravě postupů, s cílem předcházet opakování, opatření musí být přiměřená významnosti problému a přiměřená účinku události na životní prostředí,

(iii) Záznamy

- Zavedení a udržování postupů pro zavedení, udržování a zpřístupnění srozumitelných, jasných a adresných environmentálních záznamů, včetně záznamů o výcviku, výsledcích auditu a zveřejnění.

(iv) Audit

- Zavést a udržovat program (programy) a postupy periodického auditu environmentálního systému řízení, který zahrnuje diskuse se zaměstnanci, prověřování zařízení a podmínek provozu zařízení, zpracování a zveřejnění záznamu a dokumentace ve formě tištěné zprávy. Audit může být posuzován nezávisle zaměstnanci (interní audit) nebo externími organizacemi (externí audit). Pro audit musí být definován rozsah a zaměření auditu, frekvence auditu a postup auditu (metodologie), dále pak zodpovědnosti a požadavky na provedení auditu a způsob zpracování a zveřejnění auditu. Jedním z cílů je určit, zda zavedený systém environmentálního řízení podniku odpovídá plánovaným záměrům a zda byl účinně zaveden a je účelně udržován.

- Audit nebo cyklus auditů opakovat, podle potřeby, v pravidelných intervalech, intervalech ne delších než tři roky, podle povahy, velikosti a složitosti výroby nebo činnosti, podle dopadů činnosti na životní prostředí, podle významu a naléhavosti problémů, které vyplynuly z předchozího auditu a podle historie daného environmentálního problému. Složitější činnosti s významnějšími důsledky pro životní prostředí musí být podrobeny auditu častěji.
- Je nutné vytvořit mechanismy, které zajišťují, že jsou výsledky auditu respektovány.

(v) Periodické hodnocení plnění požadavků plynoucích z legálních a regulačních opatření

- Zpracování informace a plnění požadavků plynoucích z environmentální legislativy a z podmínek, za kterých bylo schváleno integrované povolení,
- dokumentace a zhodnocení.

e) Zpráva vedení podniku

- Vrcholové vedení podniku musí v pravidelných intervalech uvedených v programu environmentálního řízení zpracovat informace a vyhodnotit, zda je program i nadále vhodný pro řízení podniku a jeho účinnost,
- zajistit, aby vedení podniku mělo zajištěny informace nezbytné pro hodnocení a vývoj systému environmentálního řízení podniku,
- zpracovat odpovídající zprávu.

f) Příprava pravidelných zpráv o ochraně životního prostředí

- Připravit zprávu, v níž je zvláštní pozornost věnována výsledkům dosaženým ve výrobě v plnění úkolů a cílů v ochraně životního prostředí. Zpráva je zpracovávána v pravidelných intervalech, ročně, případně za delší období, podle významu emisí a produkce odpadů, či dalších okolností. Zpráva zahrnuje informace, které mohou být žádány zainteresovanými organizacemi a orgány. Zpráva je přístupná veřejnosti (je např. publikována v elektronické formě nebo je vystavena v knihovně).

Při přípravě zprávy může provozovatel využít existující zdroje informací o indikátorech výroby, které by měly zahrnovat tyto údaje:

- i. poskytovat přesné údaje o funkci výroby a jejím výkonu a výstupech,
- ii. jsou srozumitelné a jednoznačné,
- iii. dovolují rok od roku porovnávat vývoj environmentální účinnosti výroby,
- iv. umožňují porovnání, je-li to účelné, s úrovní v daném sektoru na státní nebo místní úrovni a s mobilizujícími dosažitelnými hodnotami,
- v. umožňují, je-li to účelné, porovnání požadavky plynoucími z legálních a regulačních opatření.

g) Hodnocení certifikační organizací nebo externí organizací prověřující EMS:

- Věrohodnost systému environmentálního systému řízení zvyšuje, je-li předepsaným způsobem prověřován a hodnocen auditem prováděným akreditovanou organizací nebo externí organizací pověřenou auditem EMS

h) Úvahy o způsobu likvidace výroby při jejím rušení

- Úvahy o možných environmentálních důsledcích případné demolice výroby po ukončení její funkce jsou jednodušší, jsou-li již součástí projekce výroby, proces likvidace může pak být jednodušší, lacinější, může být spojen s nižším znečištěním prostředí.

- Demolice výroby může být zdrojem ohrožení životního prostředí, představuje ohrožení znečištěním půdy (a spodní vody) a je zdrojem velkých objemů odpadních materiálů. Preventivní opatření pro různé procesy jsou vysoce specifická, mají však tyto společné rysy:
 - i. vyloučit konstrukce umístěné v podzemí,
 - ii. využít konstrukční prvky, které usnadňují demontáž,
 - iii. volit povrchovou úpravu terénu, která usnadňuje čištění,
 - iv. použít typy zařízení, v nichž zůstává po odstavení minimální zbytková zádrž látek, z nichž je možné obsah snadno vypustit, a která je možné snadno vymýt,
 - v. projektovat zařízení jako samonosná, která umožňují, aby byla odděleně uzavřena,
 - vi. pokud je to možné používat biodegradabilní a recyklovatelné materiály.

i) Vývoj čistších technologií

- Ochrana životního prostředí by měla být nedílnou součástí projekční a konstrukční práce. Zajištění tohoto pravidla by mělo být snahou každého provozovatele, protože technická opatření aplikovaná již ve stadiu projekce a výstavby jsou jak účinnější, tak levnější. Úvahy o vývoji čistších technologií by měly být součástí výzkumu a vývoje a souvisejících studií. Alternativou řešení, které je založeno na vlastním výzkumném programu, je spolupráce s jinými výrobci nebo výzkumnými ústavami zaměřenými na danou oblast.

j) Stanovení mobilizujících cílových hodnot

- Cílové hodnoty je možné určit systematickým porovnáváním environmentální účinnosti dané výroby s účinností jiných výroben uvnitř daného sektoru, ve státním nebo místním měřítku, včetně energetické účinnosti, stupně využití energie, výběru surovin, emisí do ovzduší a emisí do vody, spotřeby vody a produkce tuhého odpadu (k porovnání je možné použít např. European Pollutant Emission Register, EPER).

Standardizovaný a nestandardizovaný systém EMS

Systém EMS může mít jak standardizovanou, tak nestandardizovanou formu (lokální varianta). Zavedení systému EMS, který odpovídá mezinárodně přijatým standardům definovaným EN ISO 14 001 (1996) zvyšuje důvěryhodnost systému, zejména, je-li prověřován pravidelným auditem externí organizací. Důvěryhodnost systému EMAS je dále zvýšena tím, že je systém orientován i na interakci s veřejností publikováním environmentální zprávy a zařazením mechanismů, které zajišťují, že výroba plní požadavky kladené legislativními a regulačními opatřeními. Nicméně, nestandardizované systémy EMS mohou být také velmi účinné, za předpokladu, že jsou dobře navrženy a zavedeny a řízeny.

Dosažené přínosy k ochraně prostředí

Zavedení a dodržování metod plynoucích z EMS obrací pozornost provozovatele na environmentální účinnost výroby. Plnění podmínek plynoucích z údajů uvedených v integrovaném povolení a dalších environmentálních úkolů a cílů zajišťuje zejména definování jasných pravidel řízení provozu výroby, a to jak v normálních, tak abnormálních situacích a definování zodpovědností za řízení výroby.

Environmentální způsob řízení výroby zpravidla systematicky zvyšuje environmentální účinnost výroby. Úspěchu v krátké době je možné dosáhnout zejména v případech, kdy je stav výroby v době zavedení systému velmi špatný. Pokud je již výroba na vysokém stupni

environmentální účinnosti, napomáhá zavedení systému EMS udržení vysokého standardu ochrany životního prostředí.

Vedlejší efekty a přenos do jiné složky prostředí

Environmentální systémy řízení jsou určeny k ochraně životního prostředí ze všech hledisek, což je v souladu se záměrem aplikace Směrnice IPPC.

Údaje o provozování

Žádné specifické informace nejsou k dispozici

Využitelnost

Prvky systémů řízení popsané výše mohou být aplikovány ve všech výrobních spadájících pod IPPC. Rozsah aplikace EMS (úroveň aplikovaných detailů) a povaha systému EMS (standardizovaný nebo nestandardizovaný) odráží povahu výroby, její velikost a složitost zařízení, a zejména, rozsah jejího vlivu na životní prostředí.

Ekonomické aspekty

Náklady na zavedení a provozování účinného systému EMS a jeho ekonomické přínosy je obtížné přesně vyhodnotit. Příklady studií jsou uvedeny níže. Jsou to však jen příklady vyhodnocení, jejichž výsledky nejsou zcela srovnatelné. Výsledky nemusí být reprezentativní pro celý sektor ve státech EU a musí tedy být posuzovány s rezervou a opatrností.

Studie provedená ve Švédsku v roce 1999 zahrnovala všech 360 společností, které byly certifikovány podle norem ISO a podle systému EMAS. Podíl společností, které odpověděly v průzkumu, byl 50 %. Z průzkumu vyplynuly, mezi jiným, i tyto závěry:

- Náklady na zavedení a provozování EMS jsou vysoké, ale nikoliv neúnosně vysoké, výjimkou mohou být malé společnosti. Dá se očekávat, že náklady v budoucnosti klesnou.
- Možnou cestou k snížení nákladů na zavedení systému EMS je propojení s ostatními součástmi manažerského systému podniku.
- Asi u poloviny přijatých opatření se náklady na zavedení vrátí formou provozních úspor nebo zvýšení zisku během prvního roku po zavedení.
- Hlavním zdrojem úspor byly úspory snížením spotřeby energie, snížením produkce odpadů a surovin.
- Většina společností dospěla k názoru, že se jejich postavení na trhu zlepšilo zavedením systému EMS, asi třetina společností uvádí, že se po zavedení EMS zvýšil jejich zisk.

V některých členských státech jsou společnostem po zavedení systému EMS sníženy některé poplatky (supervision fee).

Řada studií (1) uvádí, že náklady na zavedení systému EMS jsou nepřímo úměrné velikosti společnosti. Podobně byla analogická nepřímá úměrnost pozorována v době návratnosti prostředků vložených investičních prostředků. Oba rysy je možné pozorovat na nepříznivém vztahu nákladů a přínosů pro zavedení EMS v malých podnicích, v porovnání s podniky velkými.¹

⁽¹⁾ Dyllick a Hamschmidt (2000, 73) uvedeno v Klemisch H. a Holger R.: *Umweltmanagementsysteme in kleinen and mittleren Unternehmen - Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 0,1/0,2, January 2002, p 15
Clausen J., Keil M., Jungwirth M., *The state of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development - Literature Study*, Institute of Ecological Economy Research (Berlin) and Ecologic-Institute for International and European Environmental Policy (Berlin), 2002, p 15.¹

Podle švédské studie jsou náklady na zavedení a provozování ISO 14 001 různé podle velikosti podniku:

- pro společnosti s počtem zaměstnanců mezi 1 až 49: 64 000 CHF (44 000 EUR) pro zavedení systému a 16 000 CHF (11 000 EUR) za rok pro provozování,
- pro výrobní podniky s počtem zaměstnanců vyšším než 250 zaměstnanců: 367 000 CHF (252 000 EUR) pro zavedení EMS a 155 000 CHF (106 000 EUR) za rok na provoz.

Uvedené ilustrační údaje nemusí však představovat skutečné náklady pro daný chemický závod, protože náklady jsou významně závislé na množství zahrnutých položek (polutanty, spotřeba energie, atd.) a na složitosti řešených problémů.

Nedávná studiu provedená v Německu (Schaltegger, Stefan a Wagner, Marcus, Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis, February 2002, p. 106) uvádí, že náklady na EMAS se v různých odvětvích liší. Je nutné upozornit na to, že uváděné údaje jsou mnohem nižší než údaje uváděné ve zprávě ze Švédska. To potvrzuje obtížnost vyhodnocení nákladů na zavedení EMS.

Náklady na zavedení (EUR):

minimum – 18 750

maximum – 75 000

průměr – 50 000.

Náklady na hodnocení (EUR)

minimum – 5 000

maximum – 12 500

průměr – 6 000.

Studie provedená Německým úřadem pro podnikání (Unternehmerinstitut/Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmen UNI/ASU, 1997, Untermanagementbefragung - Öko-Audit in der mittelständischen Praxis - Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis, Bonn) udává informace o úsporách dosahovaných zavedením EMAS za rok a střední dobu návratnosti vložených nákladů. Například, pro náklady na zavedení systému ve výši 80 000 EUR byly zjištěny úspory 50 000 EUR za rok, což odpovídá době návratnosti vložených prostředků rok a půl.

Externí náklady na ověření systému mohou být odhadnuty s využitím konzultačního systému publikovaného Mezinárodním akreditačním fórem (International Accreditation Forum www.ihf.nu).

Motivace pro zavádění

Zavedení environmentálního systému řízení může být spojeno s řadou výhod a přínosů, např.:

- hlubší porozumění environmentálním aspektům činnosti společnosti,
- rozšířenou bázi pro rozhodování,
- zvýšení zájmu zaměstnanců,
- další možnosti snížení provozních nákladů a zvýšení kvality produktu,
- zvýšená environmentální účinnost výroby,
- zlepšení názoru veřejnosti na podnik (image podniku),

- snížení poplatků, pojistného a poplatků za znečišťování prostředí,
- zvýšení atraktivnosti výroby pro zaměstnance, zákazníky a investory,
- zvýšená důvěra státních orgánů, jejímž důsledkem může být snížení úrovně předepsaného dozoru,
- zlepšení vztahu s environmentálními iniciativami.

Příklady aplikace

Činnosti popsané pod body (a) až (e) jsou součástí jak systému EMS podle EN ISO 14 001 (1996), zatímco body (f) a (g) jsou součástí jen programu EMAS (European Community Eco-Management and Audit Scheme - EMAS). Tyto dva systémy standardizovaných systémů jsou aplikovány v mnoha výrobních spadájících pod působnost IPPC. Jako příklad je možné uvést, že 357 organizací v chemickém průmyslu a průmyslu výroby chemických produktů (chemistry and chemical products industry - NAC code 24) bylo v červnu 2002 registrováno v systému EMAS, většina z nich provozuje jednotky spadající pod IPPC.

Ve spojeném království (UK) zpracovala Environmentální agentura Anglie a Walesu (Environmental Agency of England and Wales) přehled o výrobních spadájících pod IPC (předchůdce legislativy IPPC) v roce 2001. Výzkum prokázal, že 32 % respondentů představovaly výroby certifikované v systému ISO 14 001 (což odpovídá 21 % všech výroben spadájících pod IPC) a 7 % bylo registrováno v systému EMAS. Všechny výroby cementu ve Velké Británii (okolo 20) mají certifikaci v systému ISO 14 001 a většina i registraci v systému EMAS. V Irsku, kde je registrace v systému EMS (nemusí se jednat o systém standardizovaný) vyžadována jako součást licence v rámci IPC, asi 100 z přibližně 500 výroben, jimž byla schválena licence v rámci IPPC, jsou registrovány v rámci EMS podle ISO 14 001, zbylých 400 výroben má zaveden nestandardizovaný systém EMS.

Odkazy na literaturu

Nařízení Evropského parlamentu č. 761/2001/ES (Regulation (EC) No. 761/2001 of the European parliament and of the council) - dokument umožňující dobrovolnou účast organizací ve Společnosti EMAS (Community eco-management and audit scheme - EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm).

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>; <http://www.tc207.org>)

1.5 Nejlepší dostupné techniky společné celému sektoru LVIC-AAF

Aby čtenář porozuměl tomuto dokumentu, doporučujeme mu, aby si znovu přečetl úvod dokumentu, zejména jeho pátou část nazvanou "Jak porozumět dokumentu". Jednotlivé technické postupy a opatření, a s nimi spojené úrovně spotřeb a emisí, které jsou uváděny v této kapitole, byly získány iterativním postupem zahrnujícím následující kroky:

- identifikace klíčových environmentálních hledisek pro oblast LVIC - pro obor velkoobjemové anorganické chemikálie, průmyslová výroba amoniaku, kyselin a hnojiv,
- rozbor výrobních postupů nejdůležitějších v této oblasti,
- identifikace nejlepších výsledků v ochraně životního prostředí na základě dostupných údajů z průmyslu v Evropské unii a ve světě,
- analýza podmínek, za kterých bylo nejlepších výsledků dosaženo, např. jaké byly náklady na realizaci, jaké jsou vedlejší důsledky aplikace či přenos důsledků do jiné složky životního prostředí, důvody (hnačí síly) aplikace těchto technik,
- výběr nejlepší dostupné techniky (BAT) a s ní spojené úrovně emisí a úrovně spotřeb v daném sektoru v obecném pojetí podle Článku 2(11) a Přílohy IV Směrnice.

Na výslednou informaci, která je dále uvedena měly velký vliv expertní posudky a názory specialistů z Evropského úřadu pro IPPC a odpovídající Technické pracovní skupiny (TWG) v jednotlivých stupních přípravy textu.

Na základě vyhodnocení byly vybrány a vyhodnoceny techniky a technická opatření v zahrnutém sektoru průmyslu, která odpovídají BAT, spolu s úrovnemi emisí a spotřeby, pokud byly tyto údaje dostupné. V některých případech údaje odrážejí současný stav výroby v daném sektoru. Pokud jsou uváděny úrovně emisí a spotřeb **spojené s použitím nejlepší dostupné techniky**, je třeba je chápat tak, že odpovídají aplikaci popsané technologií nebo technického opatření v daném sektoru. Při tom jsou brány v úvahu i vztah mezi náklady a přínosy, které jsou s danou technologií spojeny. V některých případech by bylo možné technicky dosáhnout výsledků lepších, jak v úrovni emisí, tak v úrovni spotřeb. Technické opatření však není účelné zavést, a to buď z důvodů ekonomických, nebo proto, že je aplikace spojena s vedlejšími efekty na jiné složky životního prostředí. Takovéto postupy mezi postupy vybrané jako BAT zařazeny nejsou. Nicméně by tyto speciální technologické postupy bylo možné využít ve zvláštních případech, kdy pro aplikaci existují specifické důvody, které představují hnačí sílu aplikace.

Úrovně emisí a spotřeb související s aplikací BAT je nutné posuzovat v souvislosti s dalšími údaji, např. intervalem zprůměrnování hodnot.

Pojem **úrovně spojené s využitím BAT**, jak jsou popsány výše, je nutné odlišovat od pojmu **dosažitelné úrovně** používaného v jiných částech dokumentu. Pokud je úroveň emisí nebo spotřeb uvedena v dokumentu jako **dosažitelná** při použití jisté specifické techniky nebo s využitím jisté kombinace technik, je třeba ji chápat tak, že je dosažitelná po delší období ve výrobě s dobrou úrovní údržby a řízené na dobré úrovni.

Pokud byla dostupná data, je popis technického opatření nebo technologie popsané v předchozích kapitolách doplněn údaji o nákladech. Tyto údaje poskytují hrubý odhad nákladů spojených s použitím dané techniky. Skutečné náklady však mohou být silně ovlivněny místní situací výroby a závodu, např. výškou daní, poplatků a technickým

vybavením závodu. Tyto detailní vlivy nebylo možné do dokumentu zahrnout. V případě, že údaje o nákladech nebyly k dispozici, závěry o ekonomické schůdnosti daného technického řešení byly odhadnuty z údajů o existujících výrobnách.

Záměrem sestavení textu je poskytnout výchozí základ, který umožní posoudit stav existující výroby nebo posoudit návrh výroby nově stavěné.

V tomto směru by měl být dokument nápomocný v získání informací pro posouzení výroby z hlediska **podmínek odpovídajících BAT** a pro plnění závazných pravidel uvedených v Článku 9(8). Předpokládá se, že nově stavěné výroby budou schopny dosahovat emisních úrovní a úrovní spotřeby lepších než obecných podmínek odpovídajících BAT uváděných v tomto dokumentu. Předpokládá se také, že podmínky provozu existujících výroben se budou postupně přibližovat podmínkám odpovídajícím BAT, případně dosahovat postupně i výsledků lepších, podle technických a ekonomických podmínek aplikace daného opatření.

Protože **BREF neobsahuje právně závazné údaje**, jsou údaje uváděny především proto, aby byly vodítkem pro průmysl, členské státy a veřejnost v posuzování dosažitelných úrovní emisí a spotřeb při použití daného specifického opatření či techniky. Konečné limitní hodnoty je nutné v každém specifickém případě stanovit s přihlédnutím cílů stanovených v dokumentu Směrnice IPPC a s přihlédnutím k místním podmínkám.

1.5.1 Nejlepší dostupné techniky pro sektor LVIC-AAF

Specifické postupy odpovídající nejlepším dostupným technikám (BAT) jsou uvedeny v kapitolách X.5. Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je také zavedení pravidelných energetických auditů (Sekce 1.4.8).

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je pravidelné monitorování parametrů výkonnosti procesu a vyhodnocování hmotnostních a složkových bilancí (viz Sekce 1.4.6 a 1.4.8), pro tyto typy sloučenin:

- dusík,
- P₂O₅,
- pára,
- voda,
- CO₂.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je minimalizace spotřeby energií (viz Sekce 1.4.3):

- vyloučení postupů snížení tlaku topné páry bez využití její energie,
- nastavením bilance spotřeb energií tak, aby nebyla produkována přebytečná pára,
- použitím přebytečné tepelné energie přímo ve výrobním komplexu,
- jako poslední možnost využít přebytečnou páru pouze k výrobě elektrické energie, pokud místní podmínky nedovolují vedle výroby elektrické energie využít páru jako topné medium ve výrobnách nebo mimo závod.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je zvýšit environmentální účinnost výroby a omezení vlivu na životní prostředí použitím následujících opatření:

- recyklováním nebo uspořádáním hmotnostních proudů (příklady jsou uvedeny v Sekcích 1.4.1 a 1.4.2),
- účinným sdílením zařízení ve více procesech (příklad je uveden v Sekci 1.4.1),

- zvýšením propojení systémů zásobování teplem (příklad je uveden v Sekci 1.4.1),
- předehříváním spalovacího vzduchu (příklad je uveden v Sekci 1.4.8),
- udržováním vysoké účinnosti výměníků tepla (příklad je uveden v Sekci 1.4.8),
- snižováním objemů odpadních vod a zátěže odpadních vod recyklováním kondenzátů, procesních a skrápěcích vod (příklad je uveden v Sekci 1.4.1),
- využíváním pokročilých metod technologického řízení (viz Sekce 1.4.8),
- dobrou údržbou (příklad je uveden v Sekci 1.4.4 a 1.4.5).

1.5.2 Nejlepší dostupné techniky pro environmentální řízení podniku (BAT)

Jako součásti nejlepší dostupné techniky je možné označit více technik a postupů environmentálního řízení podniku. Rozsah aplikace těchto systémů (např. úroveň detailní analýzy) a druhy systému EMS (systému environmentálního řízení podniku), např., zda se jedná o systém standardizovaný nebo nestandardizovaný, obecně závisí na povaze výroby, její velikosti a složitosti a na vlivu, který může mít na okolní životní prostředí.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je zavedení systému environmentálního řízení (EMS) a plnění jeho podmínek, podle potřeb dané výroby. Součástí systému jsou zejména tyto prvky (viz kapitola 2.9):

- nejvyšší vedení podniku definuje environmentální strategii výroby (přesvědčení vedení podniku o účelnosti této činnosti je základním předpokladem pro úspěšnou aplikaci dalších prvků systému EMS),
- výběr a stanovení nezbytných postupů,
- zavedení postupů zaměřených zejména na následující činnosti:
 - struktura řízení a stanovení zodpovědnosti,
 - výcvik, výchova k zodpovědnosti a odborné schopnosti,
 - komunikace,
 - zapojení zaměstnanců,
 - dokumentace,
 - účinné postupy řízení,
 - programy údržby,
 - příprava na havarijní situace a řešení havarijních situací,
 - sledování, zda výroba plní požadavky plynoucí ze zákonných opatření.
- Kontrola environmentální účinnosti zařízení, korekční opatření, při věnování pozornosti zejména těmto aspektům:
 - monitoringu a měření (viz též dokument BREF Monitorování emisí),
 - přijímání opravných a preventivních opatření,
 - udržování provozních záznamů a dokumentace,
 - zavedení vnitřních auditů (pokud je to možné), jejichž cílem je zjistit, zda environmentální systém řízení plní cíle, pro které byl zaveden, zda byl zaveden v plánovaném rozsahu a zda je udržován.
- Zprávy vedení firmy.

Za součást podpůrných opatření, která mohou postupně doplnit opatření uvedená výše, jsou následující tři součásti:

- doplnění environmentálního systému řízení (EMS) auditem externí akreditovanou firmou, nebo jinou nezávislou externí organizací, která prověří zavedení a účinnost funkce,

- sestavení a publikování (případně recenzování externí organizací) zprávy podniku zahrnující všechny významné environmentální aspekty výroby, umožňující rok od roku porovnávat plnění environmentálních cílů a stanovit perspektivní cíle pro budoucnost,
- zavedení a plnění programů mezinárodně uznávaných dobrovolných systémů jako jsou EMAS a EN ISO 14 001:1996. Tento dobrovolný krok vedení může zvýšit důvěru veřejnosti ve výsledky aplikace EMS. Účinné může být zejména zavedení EMAS, který zahrnuje všechny prvky uvedené výše. Nicméně, účinné mohou být i nestandardizované systémy, pokud jsou správně projektovány a zavedeny.

Pro diskutovaný sektor průmyslu mohou být účinné i tyto další prvky EMS:

- vyhodnocování možných důsledků případné likvidace výroby již ve stadiu projekce nového závodu,
- tam kde je to schůdné, aplikovat stanovení cílových mobilizačních hodnot jako standardní metodu, zahrnující účinnost využití energie, zavádění úspor energie, výběr surovin, emise do ovzduší, emise do vody, spotřebu vody a produkci odpadu.

2. AMONIAK (NH₃)

2.1 Obecné informace

Okolo 80 % vyrobeného *amoniaku (amonia, NH₃)*, je v současné době použito k výrobě *dusíkatých hnojiv*.

Zbýlých 20 % je použito v nejrůznějších odvětvích průmyslu, jako je výroba plastů, vláken, výbušnin, hydrazinu, aminů, amidů, nitrilů a dalších organických sloučenin, které slouží jako meziprodukty v průmyslu výroby barviv a farmaceutických výrobků.

Produkty vyráběnými z amoniaku jsou např. kyselina dusičná (HNO₃), močovina (CO(NH₂)₂), kyanid sodný (NaCN) a uhličitan sodný (Na₂CO₃). Amoniak je používán také v procesech určených k ochraně životního prostředí, např. k odstraňování oxidů dusíku (NO_x) ze spalin a výfukových plynů. Kapalný amoniak je důležitým rozpouštědlem, a je dále využíván v chladírenských strojích jako chladivo. Kvůli bezpečnosti je však jeho použití omezeno na velká chladírenská zařízení (umožňuje dosáhnout vysoké účinnosti). Z hlediska použití jako chladiva má amoniak velmi dobré vlastnosti. Zásobníky kapalného amoniaku však představují riziko pro okolí, je použití amoniaku jako chladiva omezeno na velkokapacitní chladírenské jednotky. Tyto jednotky mohou zajistit bezpečnost procesu.

V roce 2003 bylo ve světě vyrobeno 109 milionů tun amoniaku. Většina amoniaku byla vyrobena v následujících oblastech [2, IFA, 2005]:

Region podíl na světové výrobě (%):

- Asie (46 % světové kapacity),
- Východní Evropa a centrální Asie (14% světové kapacity),
- Severní Amerika (11 % světové kapacity),
- Západní Evropa (podíl klesl z 13 % v roce 1988 na 9 % světové kapacity v roce 2003),
- Střední východ (7 % světové kapacity),
- Latinská Amerika (6 % světové kapacity),
- Střední Evropa (4 % světové kapacity),
- Afrika (1% světové kapacity),
- Oceánie (1% světové kapacity).

V roce 1974 bylo v tzv. rozvojových zemích vyrobeno 27 % světové výroby amoniaku. V roce 1998 vzrostl jejich podíl na 51 %. V těchto zemích je amoniak využíván hlavně k výrobě močoviny k pěstování rýže.

Moderní výrobní amoniaku mají zpravidla výrobní kapacitu 1 000 – 2 000 tun za den. Nově stavěné výrobní jsou zpravidla projektovány na kapacitu 220 t za den. Výrobní v Evropské unii produkují asi 11 milionů tun amoniaku za rok (2001), a to asi v 50 závodech. Údaje o poloze závodu, stáří závodu a typu surovin jsou uvedeny v Tabulce 2.1.

Umístění závodu	Výrobní společnost	Výrobní kapacita (t/den)	Rok prvního spuštění	Současný stav	Surovina k výrobě vodíku
Rakousko					
Linz	AMI	1 000 520	1947 1967	Rev. 1987 – 1990	ZP
Belgie					
Antwerp Terte	BASF Kemira SA-NV	1 800 1 200	1991 1968	Rev. 6/1996	ZP
Česká republika					
Litvinov	Chemopetrol	1 150	1972		ZP
Estonsko					
Kothla- arve	J Nitrofert	500	1979		ZP
Francie					
Grandpuits	Grande Paroisse	1 150	1970	Rev.	ZP
Rouen G. Quievily	Grande Paroisse	1 150	1969		ZP
Gonfreville	Yara	1 000	1969		ZP
Pardies	Yara	450	1961	Rev. 1996	NG/Vodík
Ottmarshein	Pec Rhin-BASF	650	1967-68		ZP
Německo					
Ludwigshaven	BASF	1 200/1 360	1971/1982	Rev.	ZP
Köln	Innovene	900	1969-70		ZP
Brunsbüttel	Yara	2 000	1978	Rev.	Vakuový zbytek
Lutherstadt	SKW Piesteritz	2 x 1 650	1974-75		ZP
Wittenberg					
Gelsenkirchen	Ruhr Öl GmbH	1 250	1973		Vakuový zbytek
Řecko					
Thessaloniki	EKO Chemicals A.E.	400	1966/1976	Rev.	Benzín
Nea Karvali	Phosphoric Fert Industry	400	1986		ZP
Maďarsko					
Pétfürdő	Nitrogénművek Rt.	1 070	1975		ZP
Itálie					
Ferrera	Yara	1 500	1977		ZP
Nera Montoro	Yara	400	1970		ZP
Litva					
Jonava	Achema	1 400	1978		
Lotyšsko					
Krievu sala	Gazprom	1 770			
Nizozemí					
Geleen	DSM AGRO BV	1 360/1 360	1971/1986	Rev.	ZP
		C:900	1971		ZP
Sluiskil	Yara	D:1 500 E:1 750	1984 1987		ZP ZP
Polsko					
Pulawy	Zakłady Azotowe Pulawy	2 x 1 340	1966		ZP
Police	POLICE	2 x 750	1985		ZP
Kedzierzyn	ZAK	500	1954		ZP
Włocławek	ANWIL	750	1972		ZP
Tarnów	ZAK	530	1964		ZP
Portugalsko					
Barreiro	Quimigal Adubos S.A.	900	1984	Plán.rek.	Zbytky ^(a)
Španělsko					
Sabinanigo	Energía e Industrtrías Aragoneass	40	1925	Rev.1980/95	H ₂ a N ₂ ^(b)
Palos	Fertiberia S.A.	1 130	1976	Rev.1986/89	ZP
Puertllano	Fertiberia S.A.	600	1970	Rev.1988/92	ZP
Slovensko					
Sala nad Vahom	Duslo	1 070	1990		ZP
Velká Británie					
Billingham, Cleverland	TERRA Nitrogen	1 150 ^(c)	1966	Rev.	ZP
Sevemiside	TERRA Nitrogen	2x400	1988		ZP
Ince,Cheshire	Kemira GrowHow	1 050	1970		ZP
Hull	Kemira GrowHow	815	1989		H ₂ a N ₂ ^(b)
Vysvětlivky: ZP = zemní plyn Rev. = revamping, tj. rekonstrukce spojená s modernizací					
(a) Zbytky z visbreakingu, vakuový zbytek (b) Z jiných výroben (c) Současná kapacita cca 1 500					

Tabulka 2.1: Výrobní amoniaku v zemích Evropské unie

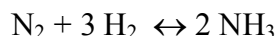
[3, European Commission,1997]

2.2 Procesy a techniky

Poznámka: procesní parametry uvedené v následující sekci, jako jsou teploty a tlaky, mohou být v jednotlivých případech odlišné.

2.2.1 Přehled

Amoniak se vyrábí syntézou z prvků, vodíku (H₂) a dusíku (N₂). Reakce probíhá podle následující rovnice



Nejvýhodnějším zdrojem dusíku je vzdušný dusík. Vodík je vyráběn mnoha postupy z různých surovin. Podle použité suroviny jsou využívány dva typy procesů: parní reforming a parciální oxidace. V současné době je nejběžnějším postupem parní reforming (steam reforming) fosilních paliv.

Podrobnější informace o konvenčním reformingovém procesu je uvedena v Sekci 2.2.3.

Podrobnější informace o parciální oxidaci je uvedena v Sekci 2.2.4.

Informace o zlepšených formách parního reformingu, se snížením podílu primárního stupně a reformingu výměňkového autotermního typu jsou uvedeny v Sekci 2.4.1, 2.4.2 a 2.4.3.

Popis výroby amoniaku s využitím vodíku z elektrolýzy vody je uveden v Sekci 2.4.26.

Jak je zřejmé z Tabulky 2.2, v současné době asi okolo 80% výroben ve světě používá k získání vodíku parní reforming, který je hluboce propracovaným procesem. Hlavními rysy výroby amoniaku je vysoký stupeň integrace procesu, inovovaná řešení aparátů a zlepšené vlastnosti katalyzátoru.

Surovina	Proces	Podíl světové kapacity (%)
zemní plyn	parní reforming	77
benzin, LPG, rafinérské plyny	parní reforming	6
těžké uhlovodíkové frakce	parciální oxidace	3
koks, uhlí	parciální oxidace	13,5
vodík	elektrolýza vody	0,5

Tabulka 2.2: Struktura výroben amoniaku ve světě a jejich podíl na světové výrobě amoniaku v roce 1990

[13, Evropská Komise, 1997]

Ve vývoji procesů parciální oxidace nebylo zatím dosaženo stavu, kdy by byly používány standardní procesy vysoce integrované s ostatními jednotkami. V současné době se procesy parciální oxidace v jednotlivých výrobních liší podle toho, jakého dodavatele si firma vybrala. Výsledky spotřeby energie uvedené v tabulce 1.4 naznačují, že v porovnání s jednotkami parního reformingu poskytují jednotky parciální oxidace ještě prostor pro další úspory energie a zlepšení dalších technicko-ekonomických parametrů.

Surovina	Proces	Čistá spotřeba primární energie GJ na t NH ₃ (LHV)	Relativní investiční náklady
zemní plyn	parní reforming	28*	1
těžké uhlovodíky	parciální oxidace	38	1,5
uhlí	parciální oxidace	48	2-3

* nejlepší dostupná data LHV Low Heat Value - výhřevnost

Tabulka 2.3: Relativní investiční náklady a hodnoty celkové spotřeby energie pro výrobu amoniaku z různých surovin

2.2.2 Výstupy z výroby amoniaku

2.2.2.1 Amoniak

Typickou výrobní kapacitou je výrobní kapacita 1 000 až 1 500 tun za den amoniaku (300 000 – 500 000 tun amoniaku za den. [1, EFMA, 2000]. Pokud není produkt dále zpracováván, je skladován.

Komerční bezvodý amoniak je dodáván ve dvou kvalitách:

- Bezvodý amoniak s minimálním obsahem 99,7 % hm., obsah vody asi 0,2 % hm.
- Bezvodý amoniak s koncentrací minimálně 99,9 % hm.

2.2.2.2 Oxid uhličitý

Oxid uhličitý je produkován v souladu se stechiometrií procesu výroby vodíku. Oxid uhličitý může být dále využit jako surovina pro výrobu močoviny, ve výrobě průmyslových hnojiv (proces ODDA) a/nebo pro výrobu metanolu. Případně může být zkapalňován pro použití při výrobě nápojů nebo jako chladicí plyn v nukleárních reaktorech. V procesu však zpravidla vzniká přebytek oxidu uhličitého, pro který není použití, a který je vypouštěn do ovzduší.

Při *parciální oxidaci* zbytkových olejů je produkováno asi 2 – 2,6 kg oxidu uhličitého na kg amoniaku. Množství vzniklého plynu závisí na poměru C/H v surovině [1, EFMA, 2000].

2.2.2.3 Síra

Při použití parciální oxidace při výrobě vodíku je asi 87 – 95 % síry přítomné v nástřiku převedeno na elementární síru v Clausově procesu.

2.2.2.4 Pára

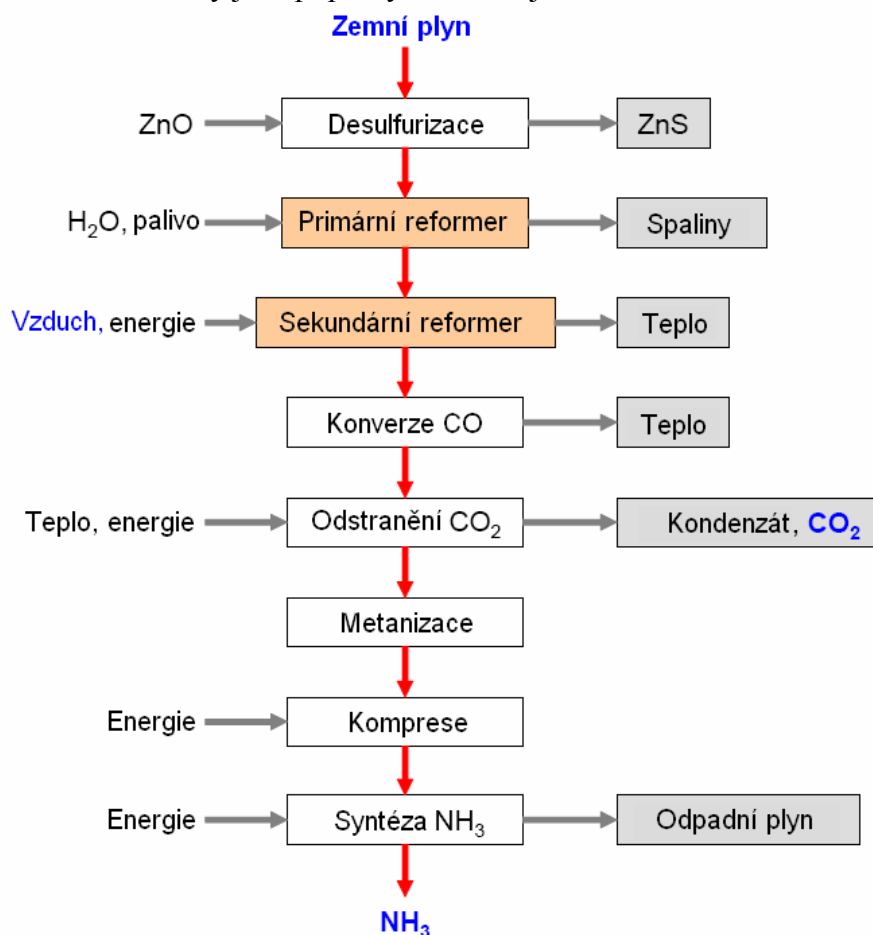
Moderní jednotky parního reformingu mohou být projektovány tak, že neprodukují přebytečnou páru, nebo naopak tak, aby přebytečnou páru produkovaly. Volba je závislá na energetické situaci výrobního komplexu a na potřebě nízkotlaké a středotlaké páry. Přebytečná pára je produkována zpravidla v procesu, v němž je k pohonu kompresoru použita plynová turbína a v případě, kdy je k pohonu kompresoru použit elektromotor. Přebytek páry může být využit i v jiných výrobních.

Při použití procesu s vyhříváním primárního reformeru spalováním zemního plynu může být jednotka projektována tak, aby nebyl produkován přebytek páry. Případně může být projektována tak, aby bylo nutné jistý podíl energií do systému dodávat.

V procesu založeném na parciální oxidaci se může projevit nedostatek páry v případě, kdy jsou všechny kompresory poháněny parou produkovanou v procesu.

2.2.3 Konvenční parní reforming

Na obrázku 2.1 je uvedeno schéma výroby vodíku s využitím konvenčního parního reformingu. Jednotlivé kroky jsou popsány v následujících sekcích.

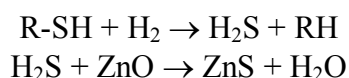


Obrázek 2.1: Výroby amoniaku využívající konvenční parní reforming pro přípravu vodíku

[1, EFMA, 2000]

2.2.3.1 Desulfurace

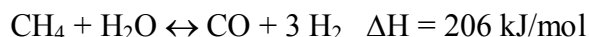
Katalyzátor reakce parního reformingu je vysoce citlivý na přítomnost sloučenin síry. Proto musí být obsah sloučenin síry v syntézním plynu snížen na koncentraci nižší než $0,15 \text{ mg S/Nm}^3$. Aby bylo těchto koncentrací dosaženo, je plyn přehřát na teplotu $350 - 400^\circ\text{C}$. Pak jsou sloučeniny síry převedeny katalyticky na H_2S , zpravidla za využití kobalt-molybdenových katalyzátorů. Vytvořený sulfan je zachycen na tabletovaném oxidu zinečnatém (R označuje alkyl):



Vodík pro desulfuraci je obvykle odebírán z recirkulačního okruhu vlastní syntézy amoniaku.

2.2.3.2 Primární reforming

Stupeň konverze uhlovodíků v primárním reformeru konvenčního typu je asi 60 %. Celková reakce je vysoce endotermní:



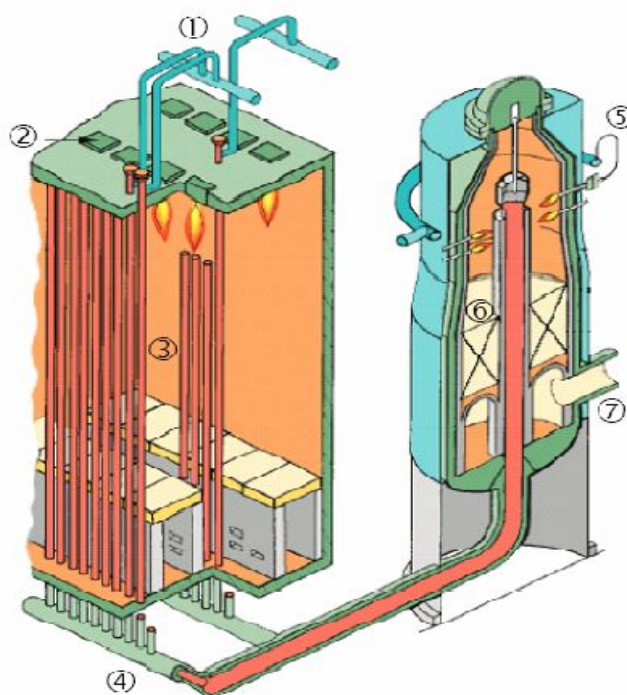
Syntézní plyn z desulfurace je míšen s vodní parou a předehřát, a pak vstupuje do primárního reformeru s teplotou 400 – 600°C.

Primární reformer je reaktor s velkým počtem trubek naplněných katalyzátorem. V nově rekonstruovaných jednotkách vstupuje směs předehřáté páry a reakční směsi nejprve do adiabatického před-reformeru. Pak je znova ohřata v konvektivní sekci před vstupem do vlastního reformeru.

Poměr vodní páry k uhlíku v surovině (poměr S/C) je zpravidla asi 3. Optimální poměr je však závislý na řadě faktorů, jako je kvalita suroviny, zpracování odpadních plynů, kapacita primárního reformeru, podmínky v reaktoru konverze plynu a na celkové bilanci páry ve výrobním komplexu. V nově stavěných výrobních je poměr páry k uhlíku (S/C poměr) nižší než 3.

Teplo pro parní reforming je dodáváno spalováním zemního plynu nebo jiného topného plynu v radiční části pece, v níž jsou umístěny reakční trubky naplněné katalyzátorem.

Pro samotnou reakci je využita asi polovina spalného tepla paliva. Zbytek odchází se spalinami a je využit v konvektivní části reakční pece k předehřívání řady procesních proudů.



Obrázek 2.2: Příklad konstrukce radiční sekce primárního reformeru a konstrukce reformeru sekundárního

1 – přívod suroviny, 2 – hořáky, 3 – trubky reformeru, 4 – odtah výstupní směsi, 5 – vstup procesního vzduchu, 6 – lože katalyzátoru, 7 – výstup plynu.

[12, Uhde, 2004]

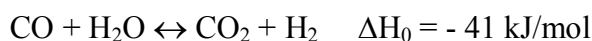
2.2.3.3 Sekundární reforming

Hlavním cílem tohoto stupně je dosáhnout úplné konverze uhlovodíkového nástřiku. Aby bylo tohoto cíle dosaženo, je do směsi dodáváno potřebné teplo a teplota je zvýšena na hodnotu potřebnou pro reakci vnitřním spalováním části reakční směsi před vstupem do vrstvy katalyzátoru, jehož aktivní složkou je nikl.

Spalovací vzduch je stlačen a přehřát v konvektivní části pece na teplotu okolo 600°C. Metan je konvertován až na zbytkový obsah okolo 0,2 - 0,3 %. Reakce probíhá adiabaticky, výstupní teplota směsi je asi 1 000°C. Teplo je ze směsi odebráno v kotli na využití odpadního tepla nebo v soustavě kotel-přehříváč páry, kde se plyn ochladí na teplotu 350 – 380°C.

2.2.3.4 Konverze syntézního plynu

Reakční směs vycházející ze sekundárního reformeru obsahuje 12 - 15 % CO (vztaženo na suchý plyn). Většina CO je konvertována reakcí probíhající podle rovnice:



Tato reakce se provádí ve dvou stupních, mezi nimiž je odebíráno teplo. Plyn nejprve prochází vrstvou katalyzátoru, jehož aktivní složkou je oxid železitý a oxid chromitý. Teplota v reaktoru je okolo 400°C. Pak je ochlazen a vstupuje s teplotou okolo 200 – 220°C do druhé vrstvy katalyzátoru. Aktivní složkou druhé vrstvy katalyzátoru je oxid mědnatý a oxid zinečnatý. Zbytkový obsah CO v plynu je 0,2 - 0,4 %.

V nově projektovaných reaktorech je možné uskutečnit konverzi v jediném stupni. Toto zlepšení je umožněno odběrem tepla z vrstvy katalyzátoru chladicími trubkami, které jsou ve vrstvě uloženy.

Procesní kondenzát

Plyn vystupující z nízkoteplotního stupně konverze je ochlazen, aby zkondenzoval podstatný podíl vodní páry. Kondenzát je pak oddělen a plyn je veden do sekce oddělování CO₂. Odstranění vody je nutné, aby nebyl ředěn roztok k adsorpci CO₂ a byla udržována příznivá rovnovážná bilance. Kondenzát běžně obsahuje 1 500 – 2 000 ppm amoniaku a 800 – 1 200 ppm metanolu. Kondenzát může být recyklován, či využit na vhodném místě závodu. Teplo získané chlazením plynu a kondenzací vodní páry může být využito k různým účelům:

- k regeneraci skrápěcího roztoku k zachycení CO₂,
- k výrobě chladu v chladicí jednotce,
- k přehřívání napájecí vody kotle.

2.2.3.5 Odstraňování oxidu uhličitého (CO₂)

V tomto procesním kroku je z reakčního plynu odstraněn CO₂, jeho množství odpovídá prakticky veškerému množství uhlíku vstupujícímu do procesu. Zbytkový obsah CO₂ se pohybuje zpravidla v rozsahu 100 – 1 000 ppm (objemově). Obsah však závisí na použitém absorpčním rozpouštědle a konstrukčním řešení jednotky na odstraňování CO₂. Je možné dosáhnout až hodnot 50 ppm (objemově).

CO₂ je odstraňován s využitím buď fyzikální, nebo chemické absorpce. Pro zachycení CO₂ chemickou absorpcí jsou většinou využívány roztoky aminů:

- monoetanolamin (MEA),

- aktivovaný metyl dietanolamin (AMDEA) nebo
- horký roztok uhličitanu draselného.

Pro fyzikální absorpci jsou používány jako rozpouštědlo:

- glykol-dimetyleter (Selexol),
- propylen karbonát nebo
- jiná rozpouštědla.

Proces využívající MEA je spojen s vysokou spotřebou energie.

Jedním z nově zaváděných procesů je proces založený na periodických změnách tlaku v aparatuře, označovaný názvem Pressure Swing Adsorption (PSA).

Tento proces by případně umožnil spojit klasický způsob odstraňování CO₂ s procesem metanizace (následující procesní krok). To platí pro procesy, při nichž není důležitá čistota získaného oxidu uhličitého.

Je-li však jedním z cílů procesu získat čistý oxid uhličitý, pak může být výrobní linka řešena tak, že je na nízkotlaký výstup z procesu PSA aplikován klasický postup zachycování CO₂ ve zkrápněné koloně, v níž je získán čistý CO₂.

Následující tabulka shrnuje údaje o nejvýznamnějších procesech k zachycení CO₂:

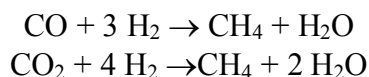
Název procesu	Rozpouštědlo/reakční činidlo	Obsah CO ₂ ve zpracovávaném plynu (ppm)
Systémy využívající fyzikální absorpce		
Purisol (NMP)	N-metyl-2-pyrrolidon	menší než 50
Rectisol	Metanol	menší než 10
Fluorosolv	Propylen karbonát	závisí na tlaku
Selexsol	Polyethylenglykol dimetyleter	závisí na tlaku
Chemická činidla		
MEA	voda/monoethanolamin (20 %)	méně než 50
MEA s promotory	voda/MEA (25 - 30 %) + aminy jako pojistka	méně než 50
Benfield	voda/K ₂ CO ₃ (25 - 30 %) + DEA	500 -1 000
Vetrocoke	voda/K ₂ CO ₃ +As ₂ O ₃ + glycin	500 -1 000
Catacarb	voda/K ₂ CO ₃ (25 - 30 %) + aditiva	500 -1 000
Lurgi	voda/K ₂ CO ₃ (25 - 30 %) + aditiva	500 -1 000
Carosol	voda/K ₂ CO ₃ + aditiva	500 -1 000
Flexisorb HP	voda/K ₂ CO ₃ (25 - 30 %) aminy	500 -1 000
Alkazid	voda/K ₂ -metylaminopropionát	podle podmínek
DGA	voda/dyglykolamin (60%)	méně než 100
MDEA	voda/metyldietanilamin (40%) + aditiva	méně než 50
Hybridní systémy		
Sulfinol	sulfony/DIPE	méně než 100
TEA-MEA	triethanolamin/monoethanolamin/voda/sulfolany/ MDEA	méně než 50

Tabulka 2.4: Nejvýznamnější procesy k odstraňování oxidu uhličitého z reakční směsi plynů

[4, European Commission, 2000]

2.2.3.6 Metanizace

Malá zbytková množství CO a CO₂ v reakční směsi mohou způsobit otravu katalyzátoru syntézy amoniaku a musí být odstraněny. Zpravidla se odstraňují jejich konverzí na metan (CH₄) a to hydrogenací v reaktoru nazývaném metanizátor (metanizér):



Reakce probíhá při teplotě okolo 300°C v reaktoru naplněném niklovým katalyzátorem. Zbytková koncentrace oxidů uhlíku musí být nižší než 10 ppm (objemově). Metan se při syntéze chová jako inertní plyn. Před syntézou však musí být ze směsi odstraněna voda vznikající při metanizaci. Voda je oddělena ochlazením proudu plynů za metanizérem a dále pak kondenzací a absorpcí ve vyráběném amoniaku v cirkulačním okruhu nebo v zařazené jednotce na sušení plynu.

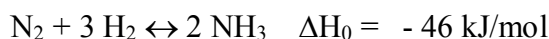
2.2.3.7 Kompresie syntézního plynu

Moderní výrobní amoniaku jsou vybaveny turbokompresory schopnými stlačit syntézní plyn na tlak potřebný pro syntézu. Turbokompresory jsou účinnější než kompresory pístové. Kompresory jsou poháněny zpravidla parní turbínou poháněnou párou vyráběnou s využitím přebytečného procesního tepla. Během komprese je z plynu oddělováno malé množství kondenzátu. Tento kondenzát neobsahuje ani amoniak, ani metanol.

Může však být znečištěn mazacími oleji, které jsou jinak zachycovány v separátorech olejů, v nichž jsou oddělovány od vody.

2.2.3.8 Syntéza amoniaku (NH₃)

Syntéza probíhá na železném katalyzátoru, obvykle při tlaku 100 až 250 bar a teplotě mezi 350 – 550°C:



Vlivem nepříznivé rovnováhy chemické reakce je stupeň přeměny suroviny při jednom průchodu reakční směsí pouze 20 – 30 %. Nezareagovaný plyn je po oddělení amoniaku recyklován. Do cirkulačního okruhu je dávkován čerstvý syntézní plyn.

Syntéza amoniaku je exotermní chemickou reakcí spojenou s poklesem objemu (klesá počet molekul). Proto je rovnovážné složení směsi příznivé při nízké teplotě a vysokém tlaku. Aby bylo dosaženo podmínek, kdy je rovnováha reakce příznivá a současně reakční rychlost co nejvyšší, je teplota v katalyzátoru řízena tak, aby byl eliminován vliv růstu teploty teplem uvolňovaným exotermní reakcí. Pro řízení teploty je katalyzátor rozdělen do několika vrstev, mezi nimiž je reakční směs ochlazována buď přímým chlazením, tj. nastříkáváním studeného syntézního plynu. Nebo je chlazená vložením chladičů, v nichž je reakční teplo využito k výrobě páry. Jsou používány nejrůznější koncepce uspořádání reaktoru.

Pro úplnou kondenzaci amoniaku z plynu v cirkulačním okruhu nepostačuje běžné ochlazení vodou nebo vzduchem. K dosažení potřebné, nízké, koncentrace amoniaku na vstupu do reaktoru je zařazeno chlazení odpařováním kapalného amoniaku. Páry amoniaku jsou zkapaňovány stlačením v chladičím kompresoru. Jednotlivé konstrukce zařízení se liší

místem, kde je do okruhu přiváděn čerstvý syntézní plyn. A dále se liší a místem, ze kterého je odebírán amoniak a proud odpadního plynu (aby se nehromadily inerty).

Výsledkem vývoje je v poslední době použití aktivnějších katalyzátorů, např. železa s kobaltem jako promotorem nebo ruthenia. Tyto katalyzátory umožňují snížit reakční tlak, což se projeví v nižší spotřebě energie.

Při použití konvenčního postup parního reformingu, při němž je konečným stupněm přípravy syntézního plynu metanizace, je produktem syntézní plyn obsahující inerty (metan a argon). Aby se inerty v cirkulačním okruhu nekumulovaly, je z cirkulačního okruhu odebírán trvale odpadní proud. Tento odpadní proud obsahuje hlavně amoniak, dusík, vodík a inerty. Velikostí odebíraného odpadního proudu je řízen obsah inertů v cirkulačním okruhu. Obsah inertů je zpravidla udržován na hodnotě 10 - 15 %. Odpadní proud je zkrápěn vodou k zachycení amoniaku a pak je použit jako složka topného plynu nebo je veden do zařízení na získání vodíku.

2.2.3.9 Systém výroby a využití páry a energie

Při procesu odpadá velké množství odpadního tepla. Teplo je ve formě spalin z primárního reformeru, výstupního proudu ze sekundárního reformeru, konverzního reaktoru a vlastního reaktoru na syntézu amoniaku. Aby bylo toto teplo účinně využito, je součástí výrobní jednotky společný systém výroby vysokotlaké páry, zpravidla o tlaku vyšším než 100 bar. Veškerá vyrobená pára je zpravidla vedena do parních turbín, které pohánějí kompresor syntézního plynu. Ze středotlakého stupně komprese je část páry odebírána a využita jako procesní pára pro reakci parního reformingu a jako energetická pára pro pohon ostatních kompresorů, čerpadel a ventilátorů. Výstupní proud páry z hlavní turbíny je kondenzován. Moderní výroby amoniaku jsou energeticky soběstačné a není nutné do nich přivádět energii. V mnoha případech je z nich naopak energie dodávána do jiných výrobních jednotek, a to buď ve formě páry, nebo elektrické energie. Jedním ze způsobů, jak zvýšit energetickou účinnost výroby amoniaku je nahradit parní turbíny k pohonu kompresoru vzduchu turbínami plynovými. Výstupní proud je pak využit k předehřívání spalovacího vzduchu pro sekundární reformer. Toto řešení umožňuje snížit ztráty tepla související s kondenzací páry při využití konvenčního řešení.

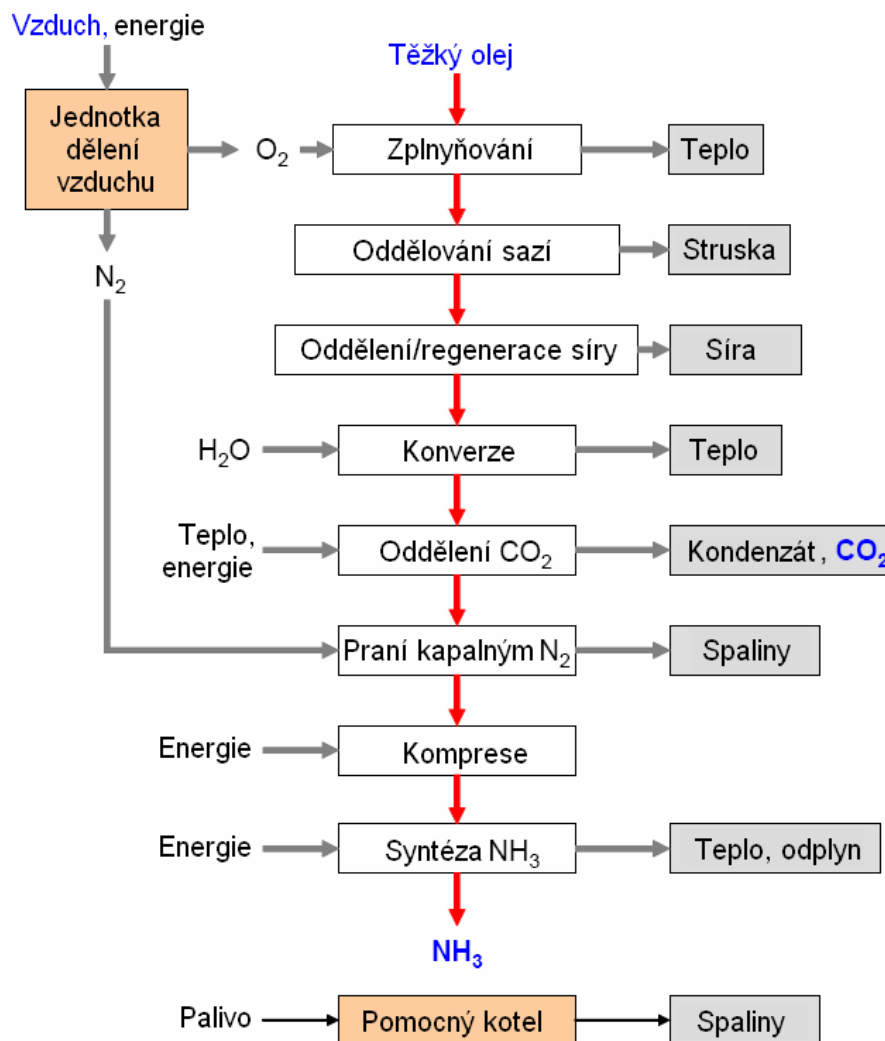
Stejný přístup je aplikován na kompresory chladicí stanice, zajišťující dodávku chladu pro kondenzaci vyráběného amoniaku a kompresory pro stlačování procesního vzduchu dodávaného do sekundárního reformeru. Specifickou výhodou těchto zařízení je možnost využít k pohonu turbín, které jsou poháněny parou získávanou v procesu s využitím odpadního tepla.

Toto uspořádání umožňuje propojit účelně energetický systém výroby s energetickým systémem celého závodu. Navíc jsou rotační stroje spolehlivější a investiční náklady na jejich pořízení a údržbu jsou nižší než u pístových čerpadel. To má příznivé důsledky na ekonomiku procesu.

2.2.4 Parciální oxidace

Proces zplyňování je využíván k výrobě vodíku z těžkých ropných frakcí nebo uhlí. Na obrázku 2.3 je uvedeno schéma procesních kroků. Proces je velmi flexibilní a může být využit ke zpracování širokého spektra ropných frakcí a ropných frakcí, od metanu až po nejtěžší asfaltenické frakce. Proces je využitelný i pro zpracování odpadů, například plastů.

Výrobní amoniaku, které spalují odpady, musí ovšem splňovat podmínky uvedené ve Směrnici č. 76/2000/ES o spalování odpadů a podmínky týkající se produkce dioxinů.



Obrázek 2.3: Schéma výroby amoniaku s využitím parciální oxidace

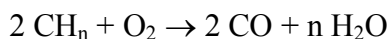
[1, EFMA, 2000]

2.2.4.1 Destilace vzduchu

V závodě na separaci vzduchu je vyráběn kyslík nezbytný pro proces parciální oxidace. Jednotka je dále zdrojem čistého dusíku pro vlastní syntézu. Dále je zdrojem kapalného dusíku, který je používán k praní syntézniho plynu v konečném stupni jeho čištění.

2.2.4.2 Zplyňování těžkých uhlovodíků

Zplyňovací reaktor je prázdná nádoba, jejíž stěny jsou vyzděny zevnitř žáruvzdornými cihlami z aluminu. Uhlovodíkový nástřik, kyslík a vodní pára jsou uváděny tryskou a reagují nekatalytickou reakcí na oxid uhelnatý a vodík při zvýšeném tlaku, až 80 bar.



Vedle oxidu uhelnatého a vodíku obsahuje reakční plyn (surový plyn) okolo 4 – 5 % CO₂, 0,5 % CH₄ a 1,5 – 2 % uhlíku, vztaženo na vstupující uhlíkatou surovinu.

Poměr CO/H₂ závisí na složení použité suroviny a množství páry použitým pro atomizaci vstupního proudu suroviny a ke zmírnění reakčních podmínek reakce. Vlivem reakce vzroste teplota ve zplyňovacím reaktoru až na 1 400°C.

Horký výstupní proud reakční směsi obsahující uhlík je ochlazen buď přímým vstřikováním vody (quench) nebo v kotli na odpadní teplo. Uhlík je pak z plynu oddělen v plněné koloně zkrápěné vodou.

2.2.4.3 Zachycování sazí

Pro oddělení a recyklování uhlíku jsou používány různé postupy. V jednom z procesů je uhlík zachycován přidáváním benzínu. Po oddělení benzinové vrstvy od vody je suspenze uhlíku v benzínu přidávána k surovině a benzín je oddestilován na destilační koloně. Oddestilovaný benzín je recyklován a vrácen do sekce oddělování uhlíku. Výsledná směs suroviny a uhlíku je použita jako nástřík do reaktoru parciální oxidace. V jiné variantě oddělování uhlíku je uhlík zachycován přidáváním lehkého plynového oleje a je získáván ve formě granulí. Ty jsou odděleny a přidávány k těžké uhlovodíkové frakci nastříkované do reaktoru. Oddělená voda je vrácena do sekce oddělování uhlíku. Těžké kovy, jako vanad a nikl (vnášené do systému nástříkem) jsou suspendovány ve vodě cirkulačního okruhu oddělování uhlíku ve formě oxidů, zčásti i ve formě solí. Aby se sloučeniny těžkých kovů v cirkulačním okruhu vody nehromadily, část vody je z okruhu odebírána jako odpadní proud. Odtahovaná voda je čištěna čiřením, za kterým následuje usazování nebo filtrace. Po biologickém čištění je voda vypouštěna jako odpadní voda. Pasta odpadající při čištění obsahující vanad a nikl je prodávána metalurgickým závodům.

2.2.4.4 Zplyňování uhlí

Ve výrobnách amoniaku jsou v současné době komerčně používány dva typy zplyňovacích reaktorů:

- zplyňování v unášené vrstvě (entrained gasification) a
- zplyňování v pohyblivé vrstvě (moving bed gasification).

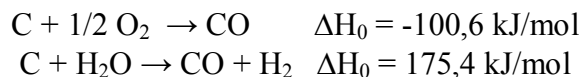
Procesní tlak se pohybuje od 30 do 80 barů.

Proces **zplyňování v unášené vrstvě** odpovídá principiálně postupu parciální oxidace těžkých ropných frakcí a provádí se v prázdném tlakovém reaktoru. Rozdíl oproti parciální oxidaci kapalných frakcí je hlavně ve způsobu uvádění suroviny do reaktoru. Uhlí je dávkováno do reaktoru buď ve formě suchého prášku přes uzavíratelný zásobník a rotující dávkovače. Nebo je uhlí dávkováno ve formě vodného kalu pístovým čerpadlem. Uspořádání toků, použití a umístění kotlů na odpadní teplo nebo zařízení na nastříkování vody (quench) i propojení jednotlivých zařízení, stejně tak jako umístění a řešení zařízení k odběru strusky ze dna reaktoru se u jednotlivých zařízení liší. Postup odstraňování stržených částic uhlíku unášených plynem, případně i částic poletavého popílku je velmi podobné jako při zplyňování těžkých uhlovodíkových frakcí. Reakční teplota se pohybuje okolo 1 500°C. Surový plyn obsahuje malá množství metanu (0,4 %) a střední množství CO₂, poměr CO/H₂ je větší než 1.

V **procesu zplyňování v pohyblivé vrstvě** je do horní části reaktoru dávkováno přes uzavřený zásobník hrubozrnné granulované uhlí (4 - 30 mm). Dávkovaná surovina je rovnoměrně rozdělována po průřezu reaktoru. Vrstva uhlí se pohybuje velmi pomalu směrem dolů, plyn je

odváděn z horní části reaktoru. Rychlost toku plynu je nižší, než je práh fluidace. Popel je odebírán ze spodní části reaktoru otáčivým roštem, kterým je uváděna směs zplyňovacích látek, kyslíku a vodní páry. Teplota je nižší než teplota při použití unášené vrstvy: 1 000°C v nižší sekci lože a kolem 600°C v horní části lože, z níž vystupuje plyn.

Produkováný plyn obsahuje v porovnání s plynem vznikajícím při použití unášené vrstvy více CH₄ a CO₂ a má nižší poměr CO/H₂, protože se používá vyšší přebytek vodní páry. Vedle oxidační reakce tedy probíhá ve větší míře i konverze oxidu uhelnatého:



Horký reakční plyn (surový plyn) je nejprve zkrápěn recyklovaným kondenzátem plynu z dále zařazeného kotle na odpadní teplo (quench). Protože teplota spalování je nižší (s tím souvisí nižší spotřeba kyslíku), obsahuje produkováný plyn větší množství nečistot, např. dehet, fenoly a některé vyšší uhlovodíky, které jsou získávány z plynového kondenzátu. Než plyn vstoupí do dalších stupňů čištění, jako je např. odsíření, musí být čištěn vhodným adsorpčním postupem.

2.2.4.5 Zachycování síry

Síra, která do plynu přechází ze suroviny (až 7 %) je v plynu přítomna hlavně ve formě sirovodíku (H₂S). Podle konfigurace dané výroby je plyn, po získání tepla v kotli na odpadní teplo, dále chlazen a zkrápěn rozpouštědlem. Tím je obvykle metanol ochlazený na -30°C. Zkrápěním se zachytí frakce CO₂/H₂S. Tato frakce je vedena do pece Clausova procesu. V Clausově procesu je H₂S převeden na elementární síru spalováním na katalyzátoru (alumina). Výroby Clausova procesu musí být vybaveny zachytným systémem, aby byly sníženy emise SO₂.

Při alternativním procesu je surový plyn veden přímo do konverze oxidu uhelnatého, bez odstraňování síry. V tomto případě je H₂S spolu s CO₂ odstraňován až za procesem konverze.

2.2.4.6 Konverze syntézního plynu

Podle uspořádání dané výroby, režimu kotle na odpadní teplo a zkrápění, je nutné do plynu před konverzí CO přidávat vodní páru sycením vodou nebo přímým nastříkáním páry.

Konverze CO je prováděna ve stupních na konverzním katalyzátoru (oxidy železa a chromu) v několika vrstvách, mezi nimiž je odebíráno teplo. Je možné dosáhnout zbytkového obsahu CO mezi 2 - 3 %.

V posledních dvaceti letech byly katalyzátory, jejichž aktivní složkou jsou oxidy železa a chromu, zčásti nahrazeny katalyzátory odolnými vůči působení sloučenin síry, v nichž je aktivní složka kobalt a molybden. Tyto katalyzátory jsou aktivní v rozsahu teplot 230 – 500°C a umožňují provést konverzi oxidu uhelnatého před odsířením plynu. V tomto případě je síra odstraňována spolu s CO₂ za konverzním reaktorem. Pro aktivitu těchto katalyzátorů obsahujících kobalt a molybden je přítomnost síry v plynu nutná.

2.2.4.7 Odstranění oxidu uhličitého

Po průchodu konverzním reaktorem je plyn ochlazen. Získá se plynový kondenzát, který se oddělí. Plyn je podchlazen a je zkrápěn podchlazeným metanolem, v němž se absorbuje CO₂ a H₂S. Stržený metanol je zachycen zkrápěním. V procesu bez odsířování se před konverzí CO získají dvě frakce:

- čistý CO₂, který může být použit pro výrobu močoviny nebo k jiným účelům,
- směs H₂S/CO₂, která je zpracovávána Clausovým procesem.

2.2.4.8 Promývání plynu kapalným dusíkem

Při konečném čištění syntézního plynu jsou zbytky nečistot, CO, CH₄ a většina argonu odstraněny z plynu praním kapalným dusíkem s teplotou -185°C. Současně se k syntéznímu plynu přidává dusík. Aby bylo vyloučeno ucpaní aparatury vrstvou tuhého CO₂, je CO₂ před kryogenní jednotkou zachycován adsorpcí molekulárními sítí. Výsledný syntézní plyn je velmi čistý, což umožňuje minimalizovat odběr odpadního proudu z cirkulačního okruhu syntézy amoniaku. Plyn odpadající z čištění plynu je použit jako topný plyn.

2.2.4.9 Syntéza amoniaku

Syntézní okruh amoniaku je identický jako v syntéze parního reformingu, viz Sekce 2.2.3.8.

2.2.4.10 Komprese, systém páry a energií

Stupeň využití energií je při tomto postupu nižší než při konvenčním postupu využívajícím parní reforming. Je nutné instalovat pomocné kotle na výrobu páry potřebné pro výrobu mechanické energie a výrobu elektřiny, protože při procesu nejsou k dispozici spaliny produkované v primárním reformeru.

Oxidy dusíku (NO_x) emitované z tohoto procesu vznikají v pomocných kotlích a v ohřevných pecích vytápěných plynem. Ke kompresi čerstvého plynu, recyklovaného plynu, pro oběh plynu v cirkulačním okruhu reaktoru, ke kompresi vzduchu a kyslíku uváděného do zplyňovacího reaktoru a k výrobě kapalného dusíku používaného v procesu praní kapalným dusíkem a pro cirkulaci plynů jsou používány odstředivé rotační kompresory. Kompresory jsou poháněny parou, někdy i elektrickým proudem.

2.2.5 Najíždění a odstavování výroby a výměna katalyzátoru

Příčinou občasných emisí mohou být:

- procesy spojené s najížděním výroby a jejím odstavováním,
- procesy spojené s výměnou katalyzátoru,
- výrobní stavy, kdy podmínky procesu tzv. ujedou,
- netěsnosti.

Z tohoto hlediska je nejvýznamnější najíždění procesu, protože doba najíždění je dlouhá.

Normálními výduchy emisí jsou:

- výstupy z desulfurace,
- výstupy z vysokoteplotního stupně konverze syntézního plynu,
- výstupy z absorbérů CO₂,
- vstup a výstup z metanizace,
- výstup z reaktoru syntézy amoniaku,
- výstupní proud k odvádění inertů ze syntézní smyčky,
- výstupy z chladicího okruhu.

Polutanty jsou:

- oxidy dusíku (NO_x),
- oxid siřičitý (SO₂),
- oxid uhelnatý (CO),

- vodík (H₂),
- zemní plyn.

Úniky NO_x z bezpečnostního hořáku (fakle) během najíždění výroby a tzv. ujetí režimu výroby jsou odhadovány na 10 – 20 kg za hodinu jako NO₂ [3, European Commission, 1997].

Výroba amoniaku je najížděna postupně. Nejprve je v systému cirkulován dusík zahříváný v peci primárního reformingu a do reformeru je dávkována pára vyráběná v pomocném kotli. Plynný nástřík je veden do desulfurace a pak do reformeru. Plynné produkty jsou vypouštěny do ovzduší a postupně jsou najížděny další součásti výroby. Konvertor v syntézní smyčce je uváděn do provozu zpravidla za využití vytápěného startovacího zařízení. Plné najetí může trvat jeden nebo dva dny. Ostavení výroby probíhá podobně v opačném pořadí.

Výrobní amoniaku jsou udržovány zpravidla v ustáleném stavu po delší dobu, jen s menšími poruchami, které vyžadují částečné odstavení výroby. Odstavení výroby pro technické poruchy je nutné očekávat v průměru 5,7krát za rok. Tyto poruchy vyžadují, aby do ovzduší byly vypouštěny velké objemy plynů. Emisní průtoky jsou zpravidla nižší, než jsou průtoky za normálního režimu. Hlavním problémem zajištění ochrany prostředí a zajištění bezpečnosti je problém, jak vypouštět plynné proudy. Jednou z využívaných možností je jejich vypouštění na bezpečném místě.

Pokud je vypouštěn plyn z cirkulační smyčky reaktoru syntézy amoniaku, je zachycován amoniak skrápěním.

Jinou možností je vedení proudu do spalovacího hořáku, tzv. fakle. Odpadní plyny jsou hořlavé, protože obsahují vodík, amoniak, oxid uhelnatý a metan. Pokud nejsou spalovány, hrozí nebezpečí jejich vznícení na konci výduchu.

Všechny katalyzátory ve výrobě amoniaku musí být periodicky obměňovány na konci jejich doby životnosti. Životnost katalyzátorů je závislá na konstrukci a režimu dané výroby [7, UK EA, 1999].

Pokud je jako sorbent ve stupni desulfurace používán oxid zinečnatý, musí být náplň oxidu zinečnatého také periodicky vyměňována. Při použití zemního plynu jako suroviny, která je prakticky prostá sloučenin síry, může náplň oxidu zinečnatého vydržet 15 let. Tyto odpadní tuhé látky jsou zpravidla odebírány za úplatu kontraktory pro zpracování a využití kovů v nich obsažených.

2.2.6 Zařízení na skladování a dopravu

Zkapalněný amoniak z výrobní jednotky je buď přímo zpracováván v závodě v navazujících výrobních, nebo je veden do skladovacího tanku. Pro přepravu amoniaku k zákazníkům jsou používány silniční cisterny, železniční cisterny nebo lodě.

Ke skladování amoniaku jsou využívána následující zařízení a postupy [2, EFMA, 2000]:

- skladování za hlubokého chlazení ve velkých tancích s typickou kapacitou 10 000 až 30 000 t (někdy až do 50 000 t),
- skladování v tlakovém zásobníku kulového nebo válcového tvaru s kapacitou až asi 1 700 t,
- skladování v částečně chlazeném zásobníku.

Pravděpodobnost vážného úniku nebezpečného množství amoniaku je ve skladovacích zařízeních, která jsou správně projektována, postavena a udržována jen velmi nízká. Přesto

však, že riziko úniku je velmi nízké, vliv havarijního úniku amoniaku v hustě obydlených oblastech může mít velmi vážné následky. Je proto rozumnou praxí stavět sklady amoniaku na místech bezpečně vzdálených od sídlišť a obytných domů, škol, nemocnic a jiných míst kde může být přítomen velký počet lidí.

Je nebezpečné a nežádoucí, aby skladovací tanky amoniaku byly situovány v blízkosti jiných zařízení, jejichž provoz je spojen s rizikem požáru nebo exploze. Důvodem je to že, havárie v těchto procesech může vést k narušení konstrukce skladovacích tanků a zvýšit tak riziko úniku amoniaku do prostředí.

2.3 Současné úrovně emisí a spotřeb

2.3.1 Spotřeby energií

V Tabulce 2.6 jsou uvedeny hodnoty spotřeb energií ve výrobě amoniaku uváděné výrobcí. Příklad snížení rozdělení spotřeb energií je uveden v Tabulce 2.5

Tok energie	Podíl (%)
Výroba amoniaku	71,9
Neregenerované procesní teplo	10,5
Turbokompresor vzduchu	7,8
Turbína na kompresi syntézního plynu	5,7
Teplo ve spalinách	2,4
Turbína pohonu chladiřenského zařízení	1,8
Zbytek	0,6
Celkem	100

Tabulka 2.5: příklad struktury spotřeby energií ve výrobě amoniaku

(Výrobní kapacita 1350 tun za den, primární reformer vytápěn topným plynem)
[13, Barton a Hunns, 2000].

2.3.1.1 Porovnání údajů o spotřebách energií

Porovnávání spotřeb energií bez podrobné znalosti řešení výroby a postupu vyhodnocení kritérií může být zavádějící.

V první řadě je nutné brát v úvahu stav konečného produktu. V porovnání nákladů na dodávku kapalného amoniaku při teplotě okolí (bez odpisů), je spotřeba energie při dodávce plynného amoniaku při tlaku 3 bar nižší o 0,6 GJ na tunu NH₃. Zatímco dodávka kapalného amoniaku při teplotě -33°C vyžaduje zvýšení spotřeby energie o 0,3 MJ na tunu amoniaku. Významný vliv na spotřebu energie má teplota dostupného chladičového media. Zvýšení teploty chladičové vody z 20°C na 30°C zvyšuje spotřebu energie o 0,7 GJ na tunu amoniaku. Pro hodnocení energetické účinnosti výroby amoniaku je nutné provést podrobnou energetickou bilanci, se zahrnutím všech položek energií dodávaných do procesu (import energie) a položek energií odváděných z procesu (export energie), včetně převodních faktorů energií různých úrovní pro páru a elektřinu. Je možné konstatovat, že export energií z výroby může mít příznivý ekonomický vliv na náklady spojené s energetickým hospodářstvím. Důležitou úlohu v bilanci má také složení plynu. Obsah dusíku v plynu má významný vliv: 10 molárních % dusíku sníží spotřebu energie asi o 0,1 GJ na tunu amoniaku, zatímco obsah 10 molárních % oxidu uhličitého zvýší spotřebu energie asi o 0,2 GJ na tunu amoniaku [15, Ullmanns, 2001].

Výrobní proces	Surovina	Palivo	Čistá spotřeba	Poznámka	Zdroj
	GJ (výhřevnost) na tunu NH ₃				
Běžný typ parního reformingu obecně	22 - 25	4 - 9			[6, German UBA, 2000] a odkazy v [48, EFMA, 1995] (inovováno k 2000)
			29,3		
			32 – 35		
			28,8 – 31,5		[1, EFMA, 2000]
			33,4	Před optimalizací (1 350 tun za den, najeto 1993). Po rekonstrukci výroby: odhad 29,4 GJ na tunu amoniaku	[13, Barton and Hunns, 2000]
			30,6	Po rekonstrukci (1 100 tun za den, najeto 1971)	[14, Austrian Energy Agency, 1998]
			27,6 – 30,1	Závisí na místních podmínkách, na teplotě chladicí vody	[12, Uhde, 2004]
			31,5	IFFCO Aonla jednotka1	
			31,0	Tata Fertilizers, Babrala	[26, Dipankar Das, 1998]
		32,7	Nagarjuna Fertilizers		
Konvenční parní reforming	22,1	7,2 – 9,0			[1, EFMA, 2000]
Zdokonalený konvenční proces			29,2	<u>Hlavní charakteristiky:</u> Absorpce CO ₂ zdokonaleným rozpouštědlem nepřímé chlazení čpavkového reaktoru použití malých částic katalyzátoru přehřívání spalovacího vzduchu získávání vodíku z koncového odpadního plynu	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Primární reformer se sníženým výkonem	23,4	5,4 – 7,2			[1, EFMA, 2000]
	26	6 - 8			[6, German UBA, 2000]
			28,9	<u>Hlavní charakteristiky:</u> separace CO ₂ zdokonaleným spouštědlem nepřímé chlazení čpavkového reaktoru použití plynové turbíny k pohonu kompresoru vzduchu	[3, European Commission, 1997] [7, UK EA, 1999]
Reformer výměňkového typu	24,8	3,6 – 7,2			[1, EFMA, 2000]
	27,5	4 - 8			[6, German UBA, 2000]
			31,8*	Hlavní charakteristiky nízkoteplotní odsiřování konverze CO nízkoteplotního typu použití katalyzátoru syntézy amoniaku s kobaltem jako promotorem separace CO ₂ s využitím tuhých sorbentů dodávání procesní páry syčením syntézního plynu procesním kondenzátem	[3, European Commission, 1997]

Výrobní proces	Surovina	Palivo	Čistá spotřeba	Poznámka	Zdroj
	GJ (výhřevnost) na tunu NH ₃				
Parciální oxidace	28,8	5,4 – 9,0	35,1 – 37,8		[1, EFMA, 2000]
	29 - 34	6 - 20			[6, German UBA, 2000] and references within to [48, EFMA, 1995] (updated in 2000)
			36		
			39 – 42		
			38,7	Hlavní charakteristiky Clausova jednotka v konečném stupni čištění syntézního plynu z parciální oxidace je použito praní kapalným dusíkem	
<i>x Konečná čistá spotřeba energie je ovlivněna místní cenou nakupované elektrické energie a výkonem výroby.</i>					

Tabulka 2.6: Uváděné úrovně spotřeby energií ve výrobnách amoniaku

2.3.2 Úrovně emisí NO_x

V Tabulce 2.7 jsou shrnuty údaje o emisních NO_x uváděné výrobcí amoniaku.

Výrobní proces	Úroveň emisí			Poznámka	Zdroj
	NO _x vyjádřené jako NO ₂ v suchém plynu				
	mg/Nm ³	ppm (objemově)	kg na tunu NH ₃		
Parní reforming s primárním reformerem vyhříváním spalováním plynu	200 - 400	98 - 195	0,6 – 1,3		[1, EFMA, 2000]
	142 – 162			Primární reformer s instalací SNCR, snížení emisí 30 – 50 %, úniky amoniaku nižší než 1 – 5 mg/Nm ³	[9, Austrian UBA, 2002]
	470			Před rokem 1992, bez přídavných měření	DSM, Geleen (AFA-3)
	200			1992 – 2003 se SNCR	
	160 – 160			2003 bylo 12 hořáků konvenčního typu nahrazeno hořáky se sníženou produkcí NO _x	Kemira, Tertre
	280			Dosaženo při instalaci SNCR	
Parní reforming obecně	200 - 400		0,6 – 1,3		[6, German UBA, 2000] a odkazy v této publikaci
	200		0,45	Odhadováno na 10 – 20 kg NO _x za hodinu ze spalování syntézního plynu při najíždění a za mimořádných situací	
Zdokonalený proces konvenčního typu	157		0,32	Zachycování amoniaku z koncového odpadního plynu a z expanzních plynů sekce syntézy amoniaku Hořáky s nízkou produkcí NO _x	[3, European Commission, 1997]
	155 129		0,315 0,286	Úrovně r let 2000 až 2004 Hořáky s nízkou produkcí NO _x	[33, VITO, 2005]
Reforming se sníženým výkonem primárního reformeru	90		0,27	Emise NO _x v rozsahu 0,3 kg na tunu jsou dosahovány pouze při předehřívání vzduchu odpadním plynem z turbín, v němž je nízká koncentrace kyslíku a vysoká koncentrace oxidu uhličitého. Pokud je spalovací vzduch významně předehříván a k dispozici není odpadní plyn z plynových turbín, emise NO _x se pohybují okolo 130 mg/Nm ³ nebo okolo 0,39 kg na tunu NH ₃ .	[3, European Commission, 1997]
Reforming výměňkového typu	snížení emisí o 80 %, oproti reformingu vyhříváním spalováním plynu				[1, EFMA, 2000]
	80		0,175**	Předehřev procesního vzduchu	Zachycování amoniaku z koncového odpadního plynu a expanzních plynů ze syntézy amoniaku
	20			Pomocný kotel	

Výrobní proces	Úroveň emisí			Poznámka	Zdroj	
	NO _x vyjádřené jako NO ₂ v suchém plynu					
	mg/Nm ³	ppm (objemově)	kg na tunu NH ₃			
Parciální oxidace	<700			Pomocný kotel	[1, EFMA, 2000]	
	560		1,04	Pomocný kotel s hořáky s nízkou produkcí NO _x	[3, European Commission, 1997]	
	185		0,41	Přehříváč páry s hořáky s nízkou produkcí NO _x		
	200 – 450			Přehříváč páry		
		350		0,056	Termické spalování plynů z Clausovy jednotky	[6, German UBA, 2000]
		200 – 450		0,2 – 0,5	Přehříváč páry	
		700		1,3	Pomocný kotel	
		500		0,562	Přehříváč páry	[28, Comments on D2, 2004]
		900		334	Termická oxidace koncových plynů	

x) není specifikováno, zda je procesní a spalovací vzduch předehříván xx) celková produkce, včetně započítávání podílu odpovídajícího nakupované elektrické energii

Tabulka 2.7: Uváděné emise NO_x z výroby amoniaku

2.3.3 Úrovně spotřeb surovin

Proces		Hodnota	Jednotka	Poznámka	Odkaz
Procesní pára	Parní reforming	0,6 – 0,7	kg/kg NH ₃	Při stechiometrické konverzi	[1, EFMA, 2000], [6, German UBA, 2000], [9, Austrian UBA, 2002]
		1,5		Dodávána surovina s poměrem S/C 3,0	
		1,6		Pro každou výrobní linku Agrolinz Malamin	
	Parciální oxidace	1,2		Celková spotřeba	
Procesní vzduch	Konvenční parní reforming	1,1	kg vzduchu/kg NH ₃	Odpovídá 0,85 kg N ₂ na kg amoniaku, úrovně jsou o 50 – 100 % vyšší při použití reformingu se sníženým výkonem primárního reformeru	
	Parciální oxidace	4		Vzduch využití jako surovina v jednotce destilace vzduchu	
Napájecí voda kotlů		0,7 – 1,5	kg/kg NH ₃	Vyhodnoceno za předpokladu úplného recyklování kondenzátu, jen ztráty jsou kryty spotřebou vody dodávanou do jednotky. Jinak je spotřeba závislá na tom, zda je kondenzát recyklován nebo ne. V praxi je nutné předpokládat jisté ztráty kondenzátu v oběhu, případně export páry či import páry. Spotřeba chladicího vzduchu nebo chladicí vody se liší od výrobně k výrobně.	
Rozpouštědla	Odstraňování CO ₂		kg na tunu NH ₃	Rozpouštědlo uniká zpravidla netěsností zařízení. Typickou hodnotou je únik 2 kg za hodinu.	
Aditiva				Aditiva a pomocné prostředky jsou využívány v jednotce přípravy napájecí vody. Jejich spotřeba se neliší od spotřeby v běžných jednotkách výroby napájecí vody.	
Výměna katalyzátoru	Hydrodesulfurace	1	m ³ za rok	Přibližné hodnoty založené na údajích o střední době životnosti katalyzátoru, objemu vrstvy katalyzátoru v reaktorech, pro výrobu využívající standardní parní reforming vyhříváný spalováním plynu. Hodnoty jsou vztaženy na kapacitu výroby 1500 tun za den. Spotřeby katalyzátoru v existujících výrobnách a ve výrobnách nových se mohou významně lišit.	
	Odstranění síry	5			
	Primární reforming	5			
	Sekundární reforming	4			
	Vysokoteplotní konverze	10			
	Nízkoteplotní konverze	20			
	Metanizace	2			
	Syntéza	10			

Tabulka 2.8: Údaje o spotřebách ostatních látek ve výrobnách amoniaku

2.3.4 Úrovně emisí ostatních látek

Parametr	Proces	Úrovně emisí			Poznámka	Odkaz
		mg/Nm ³	kg/t NH ³	ppm (obj.)		
CH ₄	Z desorpce CO ₂	10			Proces Selexol	[9, Austrian UBA, 2002]
CH ₄		72			Proces Benfield	
CO		125				
CO		0,4			Proces Selexol	
SO ₂	Z primárního reformingu	<0,1			Při obsahu síry v zemním plynu nižším než 0,5 mg/Nm ³ . Při vyšším obsahu síry v zemním plynu je nutné očekávat vyšší emise	
SO ₂	Konvenční parní reforming vytápěný plynem	0,1 – 2		30	Závisí na použitém palivu, může být vypočítáno z hmotnostních bilancí	[1, EFMA, 2000]
CO		<10				
CO ₂				0,3	8 % ve spalínách.	
CO				30		
Prach	Parciální oxidace	<50				
H ₂ S				0,3		
Metanol				<100		
CO	Parciální oxidace, přehříváč	95	0,105	100		
Metanol		876	1,526			
H ₂ S		0,1				
SO ₂		7				
Metanol	Parciální oxidace, zachycování CO ₂			600		
SO ₂	Parciální oxidace, termická oxidace odplynu	4 500	1,676			Yara, Brunsbüttel [28, Comments on D2, 2004]
CO	Parciální oxidace, termická oxidace odplynu	100	0,034			
BOD	Parciální oxidace, procesní kondenzát				80 mg/l, vstup do čistírny vody	
Prachové částice	Parciální oxidace, přehřívání	10				[3, European Commission, 1997]
Metanol		140				
H ₂ S		0,5				

Parametr	Proces	Úrovně emisí			Poznámka	Odkaz
		mg/Nm ³	kg/t NH ³	ppm (obj.)		
CO	Parciální oxidace, pomocný kotel	7			Hořáky se sníženou produkcí NO _x	
Metanol		94				
H ₂ S		0,3				
	Parciální oxidace, Clausův proces				Obsah síry 2 % v palivu	
	Parciální oxidace, za jednotkou Claus-termická oxidace	1 340	2,18			
CO		5	0,01			
Prachové částice		4	0,008			
Uhlovodíky		9	0,001			
NH ₃	Parciální oxidace, emise do vody		0,130			
Prachové částice	Primární reformer	5				
	Syntéza amoniaku, za praním koncových plynů	75	0,040			
	Úniky a těkavé emise				1 tuna amoniaku za rok	
	Zdokonalený konvenční proces, emise do vody		0,028		Stripování procesního kondenzátu a recyklování napájecí vody	
	Primární reformer se sníženým výkonem, emise do vody				Zanedbatelné	[3, European Commission, 1997]
	Reformer výměňkového typu, emise do vody		0,080		Dodávání procesní páry sycením syntézního plynu kondenzátem	
NH ₃	Emise do vody před instalací stripovací jednotky				25 m ³ za hodinu	
					49 m ³ za hodinu	
	Úniky amoniaku z SNCR za primárním reformerem	1,1 – 5,1			Měřeno čtyřikrát za rok	[9, Austrian UBA, 2002]
	Koncový odpadní plyn z výroby amoniaku				18 kg amoniaku do ovzduší	
	Syntéza amoniaku. Emise do ovzduší		0,014			[6, German UBA, 2000]
			0,011			
			0,032			
			0,006			
			0,032			
CO			0,032			

Parametr	Proces	Úrovně emisí			Poznámka	Odkaz
		mg/Nm ³	kg/t NH ³	ppm (obj.)		
Uhlovodíky			0,009			
Odpady	Obecné závěry		0,2		Katalyzátory a molekulová síta.	[3, European Commission, 1997]
			0,07		Vyčerpané katalyzátory, 13 t za rok	[9, Austrian UBA, 2002]
			0,09		Vyčerpané katalyzátory, 31 tun za rok	

Tabulka 2.9: Emisní úrovně ostatních látek pro výrobu amoniaku

2.4 Techniky uvažované při výběru nejlepších dostupných technik (BAT)

Konvenční parní reforming je popsán v Sekci 2.2.3.

Parciální oxidace je popsána v Sekci 2.2.4.

2.4.1 Zlepšený konvenční proces

Popis

Jednotlivé stupně konvenčního reformingového procesu jsou vzájemně propojeny výměnou hmotných a energetických proudů. Během mnohaletého vývoje bylo dosaženo úpravou a vývojem jednotlivých mezistupňů procesu významného snížení spotřeby energie. Navíc současné výrobní zařízení umožňují dosáhnout pozoruhodně vysoké termodynamické účinnosti procesu a vysokého stupně spolehlivosti. Stupeň využití fondu roční pracovní doby procesu vyššího než 93 % není výjimkou.

Výrobní jednotky využívající zdokonalený konvenční proces jsou charakterizovány následujícími parametry:

- vysoký výkon (vysoký podíl výkonu) primárního reformeru při využití vysokého tlaku, až 40 bar,
- instalace hořáků s nízkou produkcí NO_x,
- stechiometrický poměr vzduchu v sekundárním reformeru (stechiometrický poměr H/N),
- systém oddělování CO₂ s nízkou spotřebou energie.

Rozdíly v konfiguraci výrobního zařízení nabízeného různými dodavateli zařízení se liší optimalizací jednotlivých uzlů a zdokonaleným konstrukčním řešením jednotlivých zařízení. Příklady specifických řešení jsou tyto úpravy:

- Zvýšení teploty vstupního proudu směsi nástřiku a procesního vzduchu až na hodnoty, které připouštějí současná omezení tepelné odolnosti kovových konstrukčních materiálů. To umožňuje snížit příkon tepla spalováním topného plynu do primárního reformeru a současně snížit energii na kompresi syntézního plynu.
- Odpadní teplo ze sekundárního reformeru je využito pro výrobu páry a přehřívání páry.
- Zdokonalené řešení jednotky konverze CO, které umožňuje snížit poměr vodní pára surovina.
- Použití katalyzátoru menšího zrnění v syntézním reaktoru, což umožňuje zvýšit stupeň konverze.
- Účinný systém využití reakčního tepla ze syntézy amoniaku. To je umožněno využitím odpadního tepla ze syntézy pro výrobu vysokotlaké páry.
- Vysoká účinnost systému na kondenzaci amoniaku a vymrazovacího chladicího systému.

Vysoká úroveň emisí NO_x z konvenčního procesu souvisí s vysokou úrovní emisí ze spalování topného plynu v peci primárního reformeru, závisí tedy na podmínkách spalování. Emise NO_x je možné snížit použitím hořáků s nízkou produkcí NO_x, ale přesto je úroveň emisí relativně vysoká.

Environmentální přínos

V porovnání s konvenčním procesem jsou zlepšeny tyto parametry procesu:

- snížení příkonu na vyhřívání primárního reformeru, nižší emise NO_x,
- úspora energie.

Úrovně dosažitelných emisí jsou uvedeny v těchto tabulkách:

- Tabulka 2.6 – spotřeby energií.
- Tabulka 2.7 – emise NO_x.
- Tabulka 2.8 a Tabulka 2.9 úrovně ostatních emisí.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Relativně vysoké emise NO_x.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné jak v existujících, tak nově stavěných výrobnách, aplikace v existujících výrobnách vyžaduje provedení specifické analýzy daného případu.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[1, EFMA, 2000], [3, European Commission, 1997].

2.4.2 Proces se sníženým výkonem primárního reformeru a zvýšeným podílem procesního vzduchu

Popis

Některé procesní jednotky jsou projektovány tak, že je snížen výkon primárního reformeru a výkon je přesunut do sekundárního reformeru. Výhody tohoto uspořádání jsou uvedeny v Tabulce 2.10.

Procesní stupeň	Popis
Snížení intenzity ohřevu v primárním reformeru	Při využití této konfigurace je část výkonu primárního reformeru přenesena na reformer sekundární, čímž jsou sníženy nároky na vyhřívání primárního reformeru. Důsledkem je snížení spotřeby paliva v primárním reformeru a, a tím i snížení emisí NO _x . Dodávka paliva do primárního reformeru je snížena a výstupní teplota z primárního reformeru je nižší, okolo 700°C, zvyšuje se stupeň využití tepla, primární reformer může být menší, čímž jsou nižší i investiční náklady. Mírnější reakční podmínky prodlužují dobu životnosti katalyzátoru a trubkovnice reaktoru. Stupeň přeměny chemické reakce je nižší, v souladu s nižším množstvím dodaného tepla a s nižší teplotou. Oproti konvenčnímu postupu je snížen poměr pára-uhlík.
Zvýšení podílu vzduchu dávkovaného do sekundárního reformeru	Snížení dodávky tepla do primárního reformeru vyžaduje, aby k dosažení požadovaného stupně přeměny suroviny bylo zvýšeno množství vzduchu dávkovaného do sekundárního reformeru na vnitřní spalování části suroviny. V tomto procesu je možné připustit vyšší zbytkovou koncentraci metanu ve výstupním plynu, protože metan je zachycen ve stupni propírání syntézního plynu kapalným dusíkem. Spotřeba procesního vzduchu je u tohoto procesu asi o 50 % vyšší než u procesu konvenčního. To vyžaduje zvýšit výkon kompresoru a zvyšuje spotřebu energie v tomto kompresoru. Procesní kompresor může být poháněn plynovou turbínou, přičemž výstupní spaliny z turbíny mohou být využity jako spalovací vzduch k vyhřívání primárního reformeru. Je-li použita plynová turbína, z procesu odpadá jisté množství přebytečné páry.
Konverze vodního plynu, zachycování CO ₂ a metanizace	Tyto stupně výroby se významně neodlišují od konvenčního postupu.
Kryogenní konečné čištění syntézního plynu	V tomto čistícím procesu je přebytek dusíku, většina přítomného metanu a část argonu odstraněna ze syntézního plynu kondenzací při teplotě okolo -180°C. Oddělená směs metanu a dusíku je použita jako palivo v primárním reformeru. Vyčištěný syntézní plyn je pak téměř prostý nečistot, s výjimkou malých množství argonu, helia a metanu. V porovnání s konvenčním procesem kryogenní čištění syntézního plynu umožňuje podstatně snížit množství plynu odebíraného ze syntézního okruhu pro odstranění inertů. Expansní plyn ze snížení tlaku kapalného amoniaku obsahuje ještě malá množství argonu přítomného v recyklační smyčce syntézy. Energie na chlazení je získávána expansí hlavního plyného proudu v turboexpanderech a expansí odpadních plynů obsahujících metan.
Syntéza amoniaku	Odstranění většiny inertů ve stupni přípravy syntézního plynu představuje významné zlepšení procesu, v porovnání s konvenčním procesem, kde je pro čištění plynu používána pouze metanizace. Spolu s vyšším stupněm konverze a snížením podílu odváděného odpadního proudu je zvýšena i účinnost cirkulační smyčky syntézy amoniaku

Tabulka 2.10: Charakteristiky procesu se sníženým výkonem primárního reformeru

Environmentální přínos

Hlavními přínosy jsou:

- nižší tvorba NO_x,
- minimalizace spotřeby energie,
- vyšší účinnost využití tepla v primárním reformeru,
- zvýšení doby životnosti trubek reaktoru a sběrače,
- vyšší konverze na jeden průchod a snížení podílu plyného odpadního proudu odebíraného s cirkulačního systému syntézy amoniaku a vyšší účinnost syntézní smyčky.

Hodnoty dosažitelných emisí a spotřeb jsou uvedeny v Tabulkách:

- spotřeba energie Tabulka 2.6,
- emise NO_x Tabulka 2.7,
- emise ostatních látek Tabulka 2.8 a 2.9.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Vyšší spotřeba energie na kompresi vzduchu.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné v nově stavěných výrobnách.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[1, EFMA, 2000], [3, European Commission, 1997].

2.4.3 Autotermní reforming výměňikového typu

Popis

Z termodynamického hlediska je využívání výstupních plynů z primárního reformeru a sekundárního reformeru (obojí s výstupní teplotou okolo 1 000°C) pouze k výrobě páry plynáním energií. Současné moderní trendy směřují k využití tepla přímo v samotném procesu jeho recyklováním. Využíváno je tak, že tepelný obsah výstupního plynu ze sekundárního reformeru v nově vyvíjených typech primárního reformeru (reformer vyhříváný reakční směsí, reformer výměňikového typu), čímž je vyloučena nutnost vyhřívání primárního reformeru spalováním plynu. V tomto případě je ovšem nutné, k dosažení vyrovnané tepelné bilance autotermního režimu, do sekundárního reformeru dávkovat přebytečný vzduch nebo kyslíkem obohacený vzduch.

Reakční teplo pro endotermní reakci je do trubek reaktoru naplněných katalyzátorem dodáváno přenosem tepla stěnou trubek. Kolem trubek proudí výstupní procesní plyn ze sekundárního reformeru. V procesu s využitím reformeru výměňikového typu musí být v sekundárním reformeru, kde je teplo získáváno vnitřním spalováním suroviny, použit přebytek vzduchu. Pro zajištění tepelné bilance je tedy nutné použít stechiometrický přebytek vzduchu oproti poměru potřebnému pro syntézu. Reaktory na vysokoteplotní a nízkoteplotní stupeň konverze CO používané v konvenčním procesu, jsou nahrazeny jediným reaktorem výměňikového typu (trubkový reaktor). Proces je označován termínem isotermní konverze CO. V tomto procesu je reakční teplo konverzní reakce využito k sycení reakčního plynu vodní parou, přičemž je kondenzát recyklován. K oddělování oxidu uhličitého a zbytkových množství oxidu uhelnatého a metanu je použit postup založený na adsorpci za střídání tlaku (Pressure Swing Adsorption PSA). Může být vložen i stupeň kryogenního čištění plynu pro oddělení přebytečného dusíku. Proces může být dále zjednodušen použitím reaktoru syntézy

amoniaku jednodušší konstrukce, v němž je použit zlepšený typ katalyzátoru, který dovoluje snížit reakční tlak při syntéze.

V jiných modifikacích konfigurace výrobní linky využívající reformer výměňkového typu jsou použita alternativní řešení založená na jiných variantách řešení konverze CO, čištění syntézního plynu a syntézy amoniaku. V jedné konstrukční variantě je pouze jedna třetina nastříkované suroviny dávkována do reformeru výměňkového typu. Zbylý podíl je pak veden přímo do sekundárního reformeru (autotermního reformeru), v němž je použit místo přebytku spalovacího vzduchu jako spalovací vzduch obohacený kyslíkem (30 % O₂). Při syntéze amoniaku může být využit katalyzátor, jehož aktivní složkou je ruthenium.

Environmentální přínos

- jsou podstatně sníženy emise do ovzduší, protože v primárním reformeru není spalován topný plyn,
- emise NO_x jsou sníženy o 50 %, případně i více, podle nutnosti využívat pomocná zařízení spalující plyn, v porovnání s konvenčním procesem.

Hodnoty dosažitelných emisí a spotřeb jsou uvedeny v Tabulkách:

- spotřeba energie Tabulka 2.6,
- emise NO_x Tabulka 2.7,
- emise ostatních látek Tabulka 2.8 a 2.9.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- může být nutné importovat energii na pohon mechanických strojů,
- vyšší celková spotřeba energie v porovnání s jinými koncepcemi parního reformingu.

Procesní údaje

Specifické informace nejsou udány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné v nově stavěných výrobnách.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou udány.

Důvody k zavedení

Tato koncepce umožňuje rychle postavit novou výrobu.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[1, EFMA, 2000], [3, European Commission, 1997], do současné doby byly postaveny a uvedeny do provozu výrobní kapacity s výkonem od 350 do 1 070 tun za den

2.4.4 Zvýšení kapacity výroby a energetické účinnosti rekonstrukcí

Popis

20 let stará výrobní s kapacitou 1100 tun za den, se sníženým výkonem primárního reformeru byla rekonstruována (revamping). Cílem rekonstrukce bylo zvýšit energetickou účinnost primárního reformeru využitím spojení parní turbíny a primárního reformeru k předehřívání směšného nástřiku do primárního reformeru do pece a instalací vysoce účinných plynových turbín, jejichž režim je možné nastavit tak, aby byly splněny požadavky na obsah kyslíku v topném systému pece. V Tabulce 2.11 je uveden přehled využitých opatření.

Opatření	Popis
Zdokonalení předehřevu směsi uhlovodík-vodní pára	Aby byla snížena spotřeba energie, byl snížen příkon radiční sekce pece významným předehříváním reakční směsi uhlovodík-vodní pára před vstupem do katalytických trubek. Toho bylo dosaženo instalováním předehřívacího hadu ze speciální slitiny umístěného v konvektivní části pece. Tímto opatřením je nahrazeno teplo předávané radiací teplem předávaným v konvektivní sekci pece při relativně vysoké teplotě.
Nová plynová turbína	Druhým klíčovým opatřením k snížení spotřeby topného plynu bylo instalování druhé plynové turbíny. Obsah kyslíku ve výstupních spalínách této turbíny je řízen tak, aby odpovídal požadavkům na obsah kyslíku v peci primárního reformeru. Tím je snížen průtok plynů radiční sekci pece, což umožňuje udržovat potřebnou vysokou teplotu s minimem paliva.
Úprava hořáků	Vzhledem k nízkému obsahu kyslíku v peci, bylo nutné upravit konstrukci hořáků tak, aby byla zajištěna rovnoměrná distribuce spalín z plynové turbíny do jednotlivých hořáků. Tento požadavek je důležitý pro dosažení úplného spálení paliva a pro rovnoměrné rozdělení toku tepla v peci. Tento druhý požadavek je důležitý z hlediska doby životnosti katalytických trubek, protože lokální přehřátí trubek může být příčinou jejich poškození. Po rekonstrukci postačoval výkon plynové turbíny na pohon kompresoru vzduchu, bylo tedy možné odstavit pomocnou turbínu. Spaliny z plynové turbíny měly teplotu 520°C a celý průtok spalín byl veden do radiční sekce reaktoru jako zdroj spalovacího kyslíku.
Změna uspořádání konvektivních hadů a instalace přídavné výměnné plochy	Protože je sníženo množství tepla produkovaného spalováním plynu, a protože byl zvýšen podíl tepla využitý v procesu reformingu (předehřívání nástřiku v konvektivní části a teplo předávané v katalytických trubkách), je množství tepla, které je k dispozici v ostatních částech konvektivního systému sníženo. Z tohoto důvodu byly přepočítány údaje pro výměnné systémy v konvektivní části pece, a kde to bylo nutné, byly zvětšeny výměnné plochy. Přeuspořádání konvektivní části pece je podstatnou částí rekonstrukce, jsou využívány i jiné možnosti, například zvýšení využití tepla snížením komínové ztráty.
Údržba	Okolo 50 % zvýšení účinnosti je dosahováno udržováním původního stavu výroby, např. eliminací netěsností

Tabulka 2.11: Některá opatření přijatá při rekonstrukci 20 let staré výroby

Environmentální přínos

- snížené emise NO_x <200 mg/Nm³ v důsledku snížení přebytku kyslíku,
- snížení spotřeby energie (před rekonstrukcí a po ní) z 36,0 na 31,1 GJ na tunu (palivo a nástřik),
- čistá spotřeba energie po rekonstrukci: 30,6 GJ na tunu.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou uvedeny.

Aplikovatelnost

Integrovaná opatření aplikovatelná v existujících výrobnách.

Ekonomické údaje

Celkové investiční náklady: EUR 5 700 000.

Doba návratnosti: kratší než jeden rok.

Důvody k zavedení

Ochrana prostředí a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[14, Austrian Energy Agency, 1998], [74, Verstele and Crowley, 1997], Yara ammonia unit C, Sluiskil.

2.4.5 Předřazený reformer

Cíl aplikace

Reformer předřazený primárnímu reformeru snižuje emise NO_x a spotřebu energie.

Popis

Předřazený reformer, zařazený před primárním reformerem snižuje emise NO_x a spotřebu energie. Je to technika, která je součástí procesu. Může být aplikována jak v nových, tak existujících výrobnách. Předřazený reformer je adiabatický katalytický reaktor zařazený před primární reformer. Reakční plyny ochlazené endotermní reakcí v předřazeném reformeru musí být před vstupem do primárního reformeru opět ohřáty. Pro ohřev směsi je možné využít zdroje tepla nízké a střední hodnoty (nízkoteplotní a středněteplotní teplo). V důsledku zařazení předřazeného reformeru se snižuje spotřeba paliva v primárním reformeru, a tím i emise NO_x. Současně zařazení pre-reformeru umožňuje pracovat s nižším poměrem vodní pára/uhlík, což přináší úspory energie.

Dosažené přínosy v ochraně prostředí

- spotřeba topného plynu v primárním reformeru se snižuje o 5 - 10 %,
- snižují se i emise do ovzduší.

Vedlejší efekty a přenos do jiné složky prostředí

Nejsou pravděpodobné.

Procesní data

Specifická informace nebyla obdržena.

Aplikovatelnost

Může být aplikována jak v nových, tak existujících výrobnách, i ve výrobnách se sníženým výkonem primárního reformeru.

Důvody k zavádění

Spojení poklesu emisí NO_x s využitím přebytečné páry v přilehlých výrobnách vede k úspoře nákladů.

Odkazy na literaturu a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997],[73,Rizebos,2001]

2.4.6 Energetický audit

Popis

Cílem energetického auditu je charakterizovat spotřeby energií ve velkém, komplexním výrobním komplexu, a vyhledat možnosti zlepšení energetické účinnosti. Provedení úplné a detailní analýzy energetického hospodářství vyžaduje dlouhou dobu a soustředěné úsilí a probíhá zpravidla ve strukturovaných stupních. Tyto stupně jsou zaměřeny na identifikaci možností dosáhnout zlepšení s minimálními náklady. Poskytují řadu bodů, v nichž je nutné rozhodnout, zda se má v analýze v daném směru pokračovat, podle odhadu možných úspor.

Strukturovaný energetický audit má zpravidla tyto stupně:

- **Stupeň 1 - stanovení předběžných cílů**
Tento stupeň spočívá v rychlé identifikaci potenciálních možností zlepšit využití energií. Cíle je dosaženo hledáním odpovědí na některé základní otázky týkající se výkonnosti výroby, historie výroby a spotřeby ve výrobně a pomocných zařízeních. Základem hodnocení spotřeb je zpravidla porovnání spotřeb energií s průmyslovými standardy.
- **Stupeň 2 – průzkumný audit**
Tento stupeň zahrnuje podrobnější analýzu a směřuje k porozumění provozu, včetně zpracování hmotnostních a energetických bilancí výroby. V tomto stupni jsou zpravidla identifikovány změny, které by mohly přinést rychlé zlepšení výkonnosti a energetické účinnosti výroby. Zpravidla jsou vytipovány další možnosti, které by bylo vhodné podrobněji prošetřit.
- **Stupeň 3 – hloubkový energetický audit**
V tomto třetím stupni jsou podrobněji prošetřovány a hodnoceny provozní operace, s cílem navrhnout zlepšení. Hloubková analýza zahrnuje tyto body:
 - sběr údajů
 - modelování jednotlivých případů
 - diskuse ve výrobně
 - vývoj a hodnocení významných zlepšení
 - zpracování zprávy.

Environmentální přínos

- poskytuje podklady pro strategie zvýšení energetické účinnosti

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné

[18, J.Pach, 2004]: Rutinní vyhodnocení zahrnuje tyto body:

- denní a týdenní spotřeby energií,

- měsíční a čtvrtletní hodnocení výroby amoniaku,
- rutinní sledování spotřeb energií, aby byly podchyceny mimořádné ztráty,
- rutinní přehled spotřeby a výroby páry,
- oprava a údržba izolací,
- identifikace možností úspor energie.

Jako vzor může sloužit následující kontrolní seznam:

Kontrolní seznam pro výrobu amoniaku				
				Datum vyplnění:
Popis	Jednotka	Standard	Aktuální hodnota	Poznámka
Sekce reformingu				
Přebytek kyslíku (O2AT11)	%	0,8 – 1,2		
Podmínky plamene hořáků		Plochý, bez kouře		
Oddělování CO ₂ , metanizace				
Spotřeba páry požadovaná/skutečná	t/h			
Průtok roztoku sorbentu	m ³ /h			
Parní systém				
SiO ₂ v odtahovaném proudu	ppm			
KS v odtahu (vizuálně)		Žádná pára		
O2PV302 op	%	0		
KS/HS snížení	%	<1		
Odpadní proud procesního plynu, pokud je vypouštěn				
Spalování plynu ve fakli (vizuálně)		žádný plamen		
Specifické energie				
Specifická energie (nástřík)	GJ/t	24,33		
Specifická energie (palivo)		6,53		
Specifická energie (nástřík + palivo)		30,86		
Specifická energie včetně pomocných zařízení		32,38		
Kontroloval:		Zpracoval:		

Tabulka 2.12: Příklad denního kontrolního seznamu pro výrobu amoniaku

Ekonomické údaje

Údaje nebyly dodány.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[13, Barton a Hunns, 2000], [18, J.Pach, 2004], [71, Maxwell a Wallace, 1993].

2.4.7 Metody pokročilého řízení procesu

Popis

Metody pokročilého řízení procesu (APC - Advanced Process Control) byly s úspěchem využity ve výrobě amoniaku v roce 2004. Řízení je založeno na použití prediktivního modelu. Aplikace nevyžadovala odstavení procesu, ani nevyvolá nutnost nouzového odstavení procesu. Při použití modelu je produkce stálá a vyrovnaná na vysoké úrovni.

Model APC poskytuje *významnou a hierarchickou* optimalizaci procesu. Pojem hierarchický označuje skutečnost, že jsou uvažovány různé třídy optimalizačních problémů klasifikované podle jejich důležitosti. Optimalizace na nižší hladině významnosti je využita pouze v případě, že byla řešena optimalizace na hladině nadřazené a byly zjištěny stupně volnosti. Díky této vlastnosti řídicího programu je možné přizpůsobit program scénáři dané výroby. Například pro případ, kdy bezpečnost provozu má vyšší váhu než kvalita produktu nebo když kvalita produktu má přednost před úsporami energie. Pojem významný označuje, že v optimalizačním procesu je možné jednu proměnnou označit jako významnější než jinou (například proto, že je nákladnější z hlediska výrobních nákladů).

Environmentální přínos

V uvedené výrobě bylo dosaženo významných ekonomických úspor, energetických úspor a zvýšení výrobní kapacity.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Aplikace uvedeného systému APC je očekávána na jednotce D v roce 2005 a je plánováno využití na další jednotky.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů. V uvedené výrobě byly náklady vráceny prakticky již v době zavádění systému, kdy bylo nutné prověřit kompletně systém řízení a provozní strategii.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[19, IPCOS, 2004], Yara ammonia unit E, Sluiskil.

2.4.8 Použití plynové turbíny k pohonu kompresoru procesního vzduchu

Popis

Technický postup aplikovatelný v nově stavěných výrobnách využívajících parní reforming jako zdroj vodíku. Při použití kondenzační parní turbíny k pohonu kompresorů procesního vzduchu je více než polovina tepla ve vodní páře převedena do chladicího media jak odpadní teplo a ztracena. Alternativním řešením je použití plynové turbíny jako pohonu kompresoru procesního vzduchu. Současně jsou využity horké spaliny z turbíny, které obsahují dostatečné množství přebytečného kyslíku, jako spalovacího vzduchu pro pec primárního reformeru. Při použití této techniky může celková energetická účinnost pro spojený pohon a předehřívání spalovacího vzduchu přesahovat 90 %. Předehřívání spalovacího vzduchu zvyšuje energetickou účinnost spalovacího procesu, s ním spojené zvýšení spalovací teploty však může zvýšit úroveň emisí NO_x.

Dosažené přínosy v ochraně prostředí

Významná úspora energie.

Vedlejší efekty a přenos do jiné složky prostředí

Zvýšení emisí NO_x.

Procesní data

Podrobnější informace nebyly dodány.

Aplikovatelnost

Součást výrobního procesu aplikovatelná v nově stavěných výrobnách, je typickým opatřením aplikovaným ve výrobnách se snížením podílu výkonu primárního reformeru.

Důvody k zavádění

Úspora nákladů.

Ekonomické aspekty

Podrobná informace není k dispozici.

Odkazy na literaturu a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.9 Kombinace Clausova procesu a zpracování koncového plynu

Popis

V Clausově procesu je část H₂S spálena na SO₂. Ten pak reaguje se zbylým H₂S na katalyzátoru na elementární síru. Použití Clausova procesu v různých variantách odpovídá současným požadavkům na zpracování odpadních plynů obsahujících sulfan. Po odstranění sulfanu jsou aplikovány další postupy úpravy koncových plynů.

Podrobnější informace o Clausově procesu a následném zpracování koncových plynů jsou uvedeny v literatuře [8, European Commission, 2002].

Environmentální přínos

Získávání síry s účinností 98,66 až 99,99 % kombinací Clausova procesu a zpracování koncových plynů [8, European Commission, 2002].

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Viz [8, European Commission, 2002].

Procesní údaje

Viz [8, European Commission, 2002].

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné jak v existujících, tak nově stavených výrobnách.

Ekonomické údaje

Viz [8, European Commission, 2002].

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997], [8, European Commission, 2002].

2.4.10 Instalace NSCR na primárním reformeru**Popis**

Selektivní nekatalytická redukce (Selective Non-catalytic Reduction - **SNCR**) je procesem, který slouží k odstraňování oxidů dusíku vznikajících ve spalovacím procesu.

V jednotce SNCR reagují oxidy dusíku s dávkovaným činidlem na dusík a vodu. Jednotka je provozována bez účasti katalyzátoru při teplotě v rozsahu 850 – 1 100°C. Jako redukční činidlo se ve výrobnách amoniaku používá amoniak.

Pro proces je důležité tzv. **optimální teplotní okno**. To je rozsah teplot, nad nímž je amoniak oxidován na oxidy dusíku, je tedy produkce NO_x zvyšována, a pod kterým je reakce oxidů dusíku s činidlem příliš pomalá a oxidy dusíku odcházejí do ovzduší. Navíc se může se změnami zatížení měnit struktura teplotních polí v konvektivní sekci. Aby byly nastaveny optimální poměry k nastříkávání amoniaku do spalin, je nutné volit více hladin nastříkování.

Reakce oxidů dusíku s amoniakem (případně močovinou) na dusík a vodu je významně závislá na teplotě a na době zdržení, a dále pak na poměru koncentrace oxidů dusíku k amoniaku.

Jak již bylo uvedeno, teplotní okno pro amoniak a uhlíčitan amonný je v rozsahu 850 – 1 100°C. Přičemž optimální se zdá být teplota 870°C. Pro porovnání uvádíme, že při použití močoviny jako redukčního činidla je šířka okna větší (800 – 1 100°C) s optimální teplotou 1 000°C.

Doba zdržení potřebná pro reakci při teplotě odpovídající teplotnímu oknu se pohybuje v rozsahu 0,2 – 0,5 s. Znovu upozorňujeme na skutečnost, že je nutné teplotu optimalizovat podle poměru NH₃ k NO_x. Stupeň odstranění NO_x roste s tímto poměrem, současně však rostou úniky nezreagovaného amoniaku. To vede ke zvýšenému znečištění navazujících

jednotek (výměnicích tepla, vedení spalin). Aby bylo nalezeno optimum mezi těmito dvěma protichůdnými vlivy, je nutné volit poměr NH_3 k NO_x v rozsahu 1,5 až 2,5. Tento poměr byl zjištěn jako optimální.

Environmentální přínos

Obecně je s použitím techniky nekatalytické redukce SNCR možné dosáhnout snížení obsahu NO_x o 40 – 70 % [11, European Commission, 2003].

Ve výrobnách amoniaku v Rakousku, které jsou vybaveny systémy SNCR na primárním reformeru, jsou dosahovány stupně odstranění NO_x v rozsahu 30 – 50 % a emisní koncentrace 140 – 160 mg/Nm^3 . Limitní hodnota pro úniky amoniaku je 10 mg/Nm^3 [9, Austrian UBA, 2002].

Úniky amoniaku se pohybují v rozsahu 1 – 5 mg/Nm^3 [17, 2ndTWG meeting, 2004].

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Většina problémů spojených s nekatalytickou redukcí (SNCR) je spojena s nerovnoměrnou distribucí činidla ve spalovací komoře. Je tedy nezbytné optimalizovat dávkovací systém činidla. Pro dávkování amoniaku jsou používány speciálně projektované systémy jeho dávkování do spalin.

Aby byly dosaženy vysoké hodnoty odstranění oxidů dusíku a nízké hodnoty úniku nezreagovaného amoniaku, musí být aditivum a NO_x ve spalinách dokonale smíšeny.

O výsledku rozhodují dva faktory:

- podmínky pro vznik NO_x ,
- spotřeba amoniaku.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Proces SNCR je aplikovatelný jak v nových, tak existujících výrobnách amoniaku. Proces SNCR obecně je považován za techniku vhodnou pro aplikaci v existujících výrobnách k snížení emisí NO_x . Metoda SNCR je vhodná pro rekonstrukci (retrofitting) reformerů starších výroben, protože může být aplikována i ve výrobnách staršího typu.

Rekonstrukce a modernizace je vhodná zejména v případě použití pecí typu Kellog, nezdá se však být použitelná při použití pecí typu Foster Wheeler. V některých typech pecí není možné dosáhnout vhodné kombinace reakční doby a teploty [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Ekonomické údaje

Protože redukční činidlo je dostupné přímo ve výrobě, náklady na zařízení a provozní náklady jsou nižší než při aplikaci na jiná spalovací zařízení. Ve výrobě amoniaku není nutné budovat skladovací zařízení na redukční činidlo.

Důvody k zavedení

Snížení emisí NO_x .

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

- dvě výrobní linky Agrolinz Melamin byly vybaveny jednotkami SNCR v letech 1998 a 2000.
- DSM, Geleen.
- Kemira, Tertre.

[9, Austrian UBA, 2002], [10, European Commission, 2005], [11, European Commission, 2003].

2.4.11 Zdokonalené zachycování oxidu uhličitého

Oxid uhličitý (CO_2) vznikající v procesu konverze oxidu uhelnatého (CO) jako vedlejší produkt je obvykle oddělován od syntézního plynu absorpcí v rozpouštědlech. V procesu absorpce je spotřebována mechanická energie na čerpání rozpouštědla v cirkulačním okruhu. Ve většině případů je nutné i dodávat do procesu teplo na desorpci oxidu uhličitého a regeneraci rozpouštědla. Tímto postupem je možné získávat téměř čistý oxid uhličitý. Ten pak může být využit např. jako surovina pro výrobu močoviny. Systém separace oxidu uhličitého využívající zdokonalený systém rozpouštědel, např. AIVIDEA, se vyznačuje podstatně nižší spotřebou energie než starší systémy. Spotřeba energie na oddělování oxidu uhličitého závisí také na způsobu, jakým je systém absorpce zapojen do výroby syntézního plynu závodu na výrobu čpavku a na způsobu desorpce oxidu uhličitého

Jednoduchým, relativně levným systémem se sníženou spotřebou energie, je systém využívající horký roztok uhličitanu draselného jako absorpční rozpouštědlo, ve spojení se speciálním katalyzátorem označovaným názvem Flexsorb, ACT-1 a LRS-10.

Dosažené přínosy v ochraně prostředí

Úspory energie v rozsahu 30 - 60 MJ/kmol CO_2 (okolo 0,8 – 1,9 GJ na tunu NH_3).

Vedlejší efekty a přenos do jiné složky prostředí

Nejsou pravděpodobné.

Procesní data

Specifické údaje nebyly dodány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné ve všech jednotkách parního reformingu, a to jak v nových výrobních, tak ve výrobních existujících.

Důvody k zavádění

Úspory nákladů.

Ekonomické aspekty

Dají se předpokládat úspory nákladů.

Odkazy na literaturu a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.12 Předehřívání spalovacího vzduchu

Popis

Spalovací vzduch je zpravidla předehříván s využitím odpadního tepla spalin z primárního reformeru nebo z pomocných kotlů. Zvýšení spalovací teploty související se zvýšením teploty spalovacího vzduchu zvyšuje produkci NO_x. Pokud je předehřev vzduchu významný, a není možné použít jako zdroj spalovacího vzduchu spaliny z plynových turbín, mohou emisní hodnoty 90 mg/Nm³ a 279 g na tunu amoniaku vzrůst na 130 mg/Nm³ a 390 g na tunu amoniaku.

Environmentální přínos

Úspora energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Zvýšení emisí NO_x.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné jak v existujících, tak nových výrobnách.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.13 Nízkoteplotní odsiřování

Popis

V standardních výrobních linkách je k ohřevu proudu reakčních plynů na teplotu desulfurizace využíváno teplo z primárního reformeru vyhříváného spalováním topného plynu. Bohužel, v jednotkách využívajících reformer výměňkového typu, který je vyhříván výstupem ze sekundárního reformeru, je nutné k ohřevu proudu plynů použít další zdroj tepla, který může být přídavným zdrojem emisí NO_x. Je-li ve stupni desulfurizace použit katalyzátor, který je aktivní při nižších teplotách, je možné k ohřevu proudu plynů na reakční teplotu využít nízkoteplotní páru místo přímého ohřevu spalovaným topným plynem. Tímto postupem jsou vyloučeny emise NO_x z desulfurační jednotky.

Environmentální přínos

- úspory energie,
- vyloučení přídavných emisních zdrojů.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Součástí procesu, která je využitelná v desulfuračních sekcích jak nových, tak existujících výroben využívajících autotermní reforming výměňkového typu.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.14 Použití reaktoru isotermního typu pro konverzi syntézního plynu**Popis**

Nižší teplota příznivě ovlivňuje chemickou rovnováhu silně exotermní chemické reakce. Proto je z katalyzátoru odebíráno teplo, což umožňuje snížit výstupní koncentraci CO. V konvenčních jednotkách konverze CO probíhá konverze ve dvou stupních: **vysokoteplotním** stupni při teplotě 360 – 400°C a v **nízkoteplotním** stupni při teplotě 200 – 250°C, při použití různých katalyzátorů. Mezi stupni je plyn chlazen.

Alternativou dvoustupňového procesu je jednostupňový proces. V tomto případě probíhá reakce prakticky isotermně v reaktoru, v němž je z vrstvy katalyzátoru kontinuálně odebíráno reakční teplo systémem chladicích trubek. V tomto případě není nutné používat katalyzátor snášející vysoké teploty používaný v konvenčním procesu (aktivní složkou je chrom). Protože v isotermním konverzním reaktoru není přítomen katalyzátor obsahující chrom, neprobíhá v něm Fisher-Tropschova reakce, což umožňuje použít nižší poměr vodní pára:uhlík.

Environmentální přínos

- úspory energie,
- vyloučena nutnost ukládat chromový katalyzátor na skládku,
- doba najetí jednostupňového procesu je snížena oproti době najetí konvenčního dvoustupňového procesu.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Integrovaná technika (součást procesu) využitelná v nově stavěných výrobních jednotkách. Ve zvláštních případech může být aplikována i při rekonstrukci existujících výroben.

Ekonomické údaje

Údaje nebyly dodány.

Důvody k zavedení

Úspora energie.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.15 Použití malého zrna katalyzátoru v reaktorech syntézy amoniaku**Popis**

Protože malé částice katalyzátoru mají vyšší aktivitu na jednotku objemu vrstvy katalyzátoru, umožňuje jejich použití snížit buď cirkulační rychlost, nebo tlak v syntézním reaktoru při výrobě amoniaku.

Jiným důsledkem může být možné snížení objemu katalytické vrstvy. Negativním důsledkem je zvýšení tlakové ztráty, které může zvýšit spotřebu energie na čerpání plynu.

Environmentální přínos

Úspory energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné jak v reaktorech syntéz amoniaku, tak v reaktorech parního reformingu. Aplikace je možná jak v nově stavěných, tak existujících výrobních.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.16 Stripování a recyklování procesních kondenzátů

Popis

Kondenzací přebytečné páry za reaktorem konverze vodního plynu vzniká kondenzát, který obsahuje amoniak (NH_3) a metanol (CH_3OH) jako kontaminanty. Tyto kontaminanty mohou být odstraněny stripováním kondenzátu vodní parou a vráceny do primárního reformeru. Kondenzát, který obsahuje ještě další nečistoty, může být recyklován po dalším čištění, např. průchodem přes měniče iontů a využit jako napájecí voda kotlů.

Environmentální přínos

Snížení emisí do vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba energie na stripování.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné jak v reaktorech syntéz amoniaku, tak v reaktorech parního reformingu, a to jak v nově stavěných, tak existujících výrobnách.

Ekonomické údaje

Náklady odhadnuty na 2,9 – 3,3 milionů EUR pro rekonstrukci existující jednotky s výrobní kapacitou 1 500 t za den.

Důvody k zavedení

Snížení emisí do vody.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[1, EFMA, 2000], [3, European Commission, 1997].

2.4.17 Použití nízkoteplotního katalyzátoru pro syntézu amoniaku

Popis

Nově vyvinuté typy katalyzátorů pro syntézu amoniaku obsahujících ruthenium a alkalický promotor na grafitovém nosiči mají mnohem vyšší aktivitu na jednotku objemu vrstvy katalyzátoru než konvenční katalyzátory, jejichž aktivní složkou je železo. To umožňuje snížit spotřebu energie v sekci syntézy amoniaku použitím nižšího tlaku při současném zvýšení stupně přeměny na jeden průchod. Je možné i snížit objem vrstvy katalyzátoru.

Environmentální přínos

Snížení spotřeby energie až na 1,2 GJ na 1 t amoniaku.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, technika aplikovatelná jak v nově stavěných, tak v existujících výrobnách, a to nezávisle na tom, zda využívají parní reforming nebo parciální oxidaci.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.18 Použití katalyzátoru odolného ke sloučeninám síry pro konverzi syntézního plynu z parciální oxidace**Popis**

Tento technický postup umožňuje oddělovat v jediném kroku sloučeniny síry i oxid uhličitý. Při použití konvenčních postupů jsou sloučeniny síry i oxid uhličitý oddělovány ve dvou oddělených krocích. Ve výrobnách amoniaku používajících k výrobě syntézního plynu parciální oxidaci je možné aplikovat dva *typy procesu*.

V *jedné konfiguraci* je syntézní plyn ochlazen za zplyňovacím reaktorem v kotli na odpadní teplo. H_2S je oddělen od syntézního plynu zkrápněním podchlazeným metanolem. Vyčištěný plyn je syčen vodní parou a vstupuje do vysokoteplotního stupně konverze CO. V tomto stupni konverze je použit konvenční katalyzátor, jehož aktivní složkou je železo. Po konverzi je oddělen CO_2 v konvenční jednotce na oddělení CO_2 , např. v druhé jednotce zkrápněním podchlazeným metanolem.

V *druhé konfiguraci* je surový syntézní plyn za jednotkou zplyňování ochlazen přímým nastříkáním vody (quench). Tím je současně do směsi vnesena vodní pára nezbytná pro proces konverze CO. V tomto uspořádání je zkrápnění plynu podchlazeným metanolem zařazeno až za jednotku konverze CO. CO_2 a H_2S jsou jímány jako dvě oddělené frakce. V této konfiguraci obsahuje syntézní plyn nastříkovaný do konverze veškerou síru přítomnou v surovém syntézním plynu. Proto je nezbytné použít katalyzátor odolný vůči sloučeninám síry. Tato druhá konfigurace může být energeticky výhodnější, protože není nutné opětovně ohřívat surový syntézní plyn před vstupem do sekce konverze CO.

Environmentální přínos

Úspory energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Technika využitelná v nově stavených výrobních využívajících k přípravě syntézního plynu parciální oxidaci.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.19 Použití praní kapalným dusíkem pro konečné čištění syntézního plynu**Popis**

Syntézní plyn je zkrápěn v protiproudém režimu kapalným dusíkem při teplotě okolo -185°C . Nečistoty - CO_2 , CO a CH_4 se rozpouštějí v kapalném dusíku a jsou získány odpařením a destilací pro využití jako palivo. Ve stupni zkrápění je současně dodáván do směsi dusík potřebný pro syntézu amoniaku. Čištěním je získán prakticky čistý syntézní plyn prostý inertů. Je-li použit syntézní plyn takovéto vysoké čistoty, není nutné odvádět ze syntézního okruhu významný proud odpadního plynu, aby bylo zabráněno hromadění inertů. Současně je možné zvýšit stupeň přeměny na jeden průchod.

Environmentální přínos

Eliminace nebo snížení podílu odpadního proudu odebíraného ze syntézního okruhu a zvýšení účinnosti syntézního okruhu.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Technický postup využitelný v nově stavěných výrobních.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.20 Použití nepřímého chlazení v reaktoru na syntézu amoniaku

Popis

V reaktoru syntézy amoniaku je katalyzátor rozdělen do několika vrstev, mezi nimiž je odebráno reakční teplo výměníky tepla, místo co by bylo odebráno přímým vstřikem studeného syntézního plynu. Reakční teplo je využíváno k výrobě vysokotlaké páry a pro ohřev napájecí vody kotlů. Spotřeba energie se snižuje tím, že je možné dosáhnout vyššího stupně přeměny na jeden průchod. Současně je možné snížit objem vrstvy použitého katalyzátoru.

Environmentální přínos

- úspora energie,
- vyšší stupeň konverze na amoniak na jeden průchod,
- zmenšení objemu vrstvy katalyzátoru.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Integrovaná technika použitelná v nově stavěných i existujících výrobních jednotkách využívajících jak parní reforming, tak parciální oxidaci pro výrobu syntézního plynu.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.21 Získávání vodíku z odpadního proudu odebíraného z cirkulačního okruhu syntézy

Popis

Ze syntézního okruhu čpavkového reaktoru je kontinuálně odebrán odpadní proud. S odpadním jsou z okruhu odebrány inertní (Ar a CH₄). Tento odebrávaný proud byl dříve zpravidla, buď přímo, nebo po zkrápění vodou, veden do topného plynu pece primárního reformeru.

Zjevné teplo tohoto plynného proudu bylo při tomto řešení využito, ale byla ztracena energie dodávaná v procesu na výrobu a čištění vodíku, který je v plynu obsažen. Nedávný vývoj

spěje k řešení, která umožňují získávat vodík z tohoto proudu a vracet jej do syntézního okruhu.

K oddělení vodíku mohou být využity různé techniky, např. kryogenní dělení, membránové technologie nebo adsorpce se střídáním tlaku (Pressure Swing Adsorption - PSA).

Environmentální přínos

Úspora energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Postup je aplikovatelný jak v nově stavěných, tak v existujících výrobnách.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.22 Získávání amoniaku z proudu odebíraného jako odpadní proud z cirkulačního okruhu syntézy amoniaku

Popis

Amoniak je získáván z odpadního proudu odebíraného z cirkulační smyčky syntézy amoniaku skrápěním vodou. Ke kompresi expanzních nízkotlakých plynů je použit mechanický kompresor nebo ejektor. Plyny jsou stlačeny, aby mohly být vedeny do kolony skrápěné vodou. Skrápěné plyny jsou po průchodu kolonou spalovány v sekci reformingu. Získaný amoniak je recyklován a vracen do vhodného procesu, nebo je destilován k získání čistého amoniaku.

Environmentální přínos

Snížení emisí NO_x, snížení emisí NH₃.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Zvýšení spotřeby energie.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Tato primární technika je aplikovatelná v nově stavěných i existujících jednotkách s konvenčním reformingem. Je nepravděpodobné, že by její aplikace byla výhodná pro zpracování velmi malých expanzních proudů, kdy negativní důsledky (zvýšení spotřeby energie) převáží environmentální přínosy (snížení emisí NO_x).

Ekonomické údaje

Informace nejsou k dispozici.

Důvody k zavedení

Snížení emisí NO_x a NH₃.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[1, EFMA, 2000], [3, European Commission, 1997].

2.4.23 Použití hořáků s nízkou produkcí oxidů dusíku**Popis**

Emise NO_x jsou sníženy úpravou spalovacího zařízení primárního reformeru a pomocných kotlů. Tvorba NO_x je závislá na tvorbě horkých zón ve spalovacím prostoru, dostupnosti kyslíku a době zdržení spalin v horkých zónách. Hořáky se sníženou tvorbou NO_x ovlivňují všechny uvedené faktory postupným přidáváním paliva anebo topného plynu. Může být využívána i částečná recirkulace spalin.

Informace o hořácích se sníženou produkcí NO_x je uvedena v literatuře [10, European Commission, 2005]

Environmentální přínos

Snížení produkce NO_x až o 70 % [10, European Commission, 2005.]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Technika, která je integrální součástí procesu, je využitelná jak v nových, tak existujících výrobnách. Aplikovatelná při použití reformingu i parciální oxidace k výrobě vodíku.

Ekonomické údaje

Cenu hořáků, v porovnání se standardní konfigurací, lze odhadnout na o 10 % vyšší, pokud je aplikováno recyklování spalin o 15 až 30 % vyšší [3, European Commission, 1997]. Náklady na rekonstrukci mohou být značné.

Důvody k zavedení

Snížení emisí NO_x.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997], [10, European Commission, 2005].

2.4.24 Získávání kovů z vyčerpaného katalyzátoru a řízené ukládání vyčerpaného katalyzátoru na skládku**Popis**

Řada specializovaných firem nabízí služby, jejichž podstatou je korektní zpracování odpadních katalyzátorů, s bezpečným transportem opotřebovaných katalyzátoru do místa přepracování a získáním hodnotných složek katalyzátoru.

Environmentální přínos

Umožňuje získat a opětovně použít kovy.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, postup řešení je použitelný pro většinu výroben amoniaku.

Ekonomické údaje

Přínos z prodeje opotřebovaného katalyzátoru.

Důvody k zavedení

Bezpečná likvidace nebo zhodnocení.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.25 Řízení najíždění a odstavování výroby a řízení výroby v mimořádných stavech**Popis**

Během najíždění výroby a během odstavování výroby je možné očekávat vyšší emise než během pravidelného provozu. Počáteční zahajování výroby je patrně z tohoto hlediska nejkritičtější. Důvodem je, že mimořádný stav může trvat dlouhou dobu. Výrobní amoniaku jsou najížděny a odstavovány podle předem připraveného plánu, kdy jsou postupně plyny reformingu a ze syntézy vypouštěny do ovzduší různými výdouchy. Může být také nutné vypouštět zemní plyn, a to během najíždění desulfurační jednotky (viz také Sekce 2.2.5).

Postupy k minimalizaci emisí je možné shrnout do těchto bodů:

- minimalizace doby pro najíždění a odstavování využitím uzávěr a logických sekvencí operací,
- využít recyklování inertů pro předehřívání zařízení,
- použít maximální povolené rychlosti ohřevu pro zařízení a katalyzátor,

- redukce nízkoteplotního katalyzátoru pro konverzi syntézního plynu s využitím nosného inertního plynu,
- najet syntézní smyčku syntézy amoniaku nejrychleji, jak je to možné,
- vést nezpracované plyny do termické oxidace nebo fagle).

Zvýšené emise mohou pocházet i z nouzového odstavení výrobního zařízení při poruše zařízení, poruše provozních podmínek, vlivem chyb obsluhy nebo jiných důvodů. K analýze příčin a návržení řešení havarijních situací je nutné provést systematickou analýzu rizika. Z té vyplynou postupy řešení mimořádných situací. K řešení problému emisí v mimořádných situacích jsou využívána různá řešení:

- uzávěr aparátu,
- instalace záložních aparátů nebo záložních zásobníků,
- řízení počítačem,
- instalace skrápěcích zařízení pro havarijní úniky plynů.

Pro odstavování jednotky je nutné vytvořit postup, který zabraňuje tvorbě toxického karbonylu niklu působením plynů obsahujících oxid uhelnatý. Tyto plyny mohou unikat z jednotky metanizace obsahující niklový katalyzátor při teplotách pod 150°C.

Environmentální přínos

Snížení emisí.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Informace nebyly dodány.

Důvody k zavedení

Snížení emisí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[3, European Commission, 1997].

2.4.26 Používání vodíku z elektrolýzy vody.

Popis

Vodík vyráběný elektrolýzou vody může být přímo využit k syntéze amoniaku. Proces je využíván v Egyptě, na Islandu a v Peru. V tomto procesu jsou vodík z elektrolýzy vody a dusík z destilace vzduchu vedeny do soustavy zásobníků, které zajišťují tlumicí kapacitu a zajišťují stabilizaci tlaku. Elektrolýzou vody je získáván vodík extrémní čistoty s obsahem kyslíku 0,1 – 0,2 % hm. V porovnání s vodíkem z petrochemických procesů je vodík mimořádně čistý. Kyslík je pro katalyzátor syntézy amoniaku katalytickým jedem a musí být z nástříku odstraněn.

K odstranění kyslíku je využíváno katalytické spalování, které je zařazeno bezprostředně za smíšením proudu vodíku a dusíku. Malý podíl vodíku reaguje s kyslíkem přítomným v nástřiku za vzniku vody. Vyčištěný plyn (nastřikovaný plyn) pak přechází do zásobníku, který slouží jako kapacita k tlumení fluktuací pro smyčku syntézy amoniaku. Samotná syntézní smyčka je stejná jako při použití vodíku vyráběného z petrochemických surovin.

Environmentální přínos

V porovnání s výrobou vodíku parním reformingem nebo parciální oxidací petrochemických frakcí jsou přímé emise z výroby minimální.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Aplikovatelnost

Výroba s využitím vodíku získávaného elektrolýzou vody je aplikována ve výrobnách s kapacitou do 500 tun za den. Proces je obecně pokládán za ekonomicky neschůdný. Nicméně, v jistých místních podmínkách (podle místní ceny elektrické energie) může představovat vhodné řešení, které je schopné konkurovat jiným metodám. Zejména pokud je k dispozici zdroj elektrické energie vyráběné z obnovitelných zdrojů.

Ekonomické údaje

Proces je obecně pokládán jako ekonomicky nevýhodný, protože cena elektrické energie je ve většině regionů vysoká.

Důvody k zavedení

Využití místních specifických podmínek.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[1, EFMA, 2000], [3, European Commission, 1997].

2.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro syntézu amoniaku

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je uplatnění zásad uvedených v Sekci 1.5.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je uplatnění zásad uvedených v dokumentu [5, European Commission, 2005].

Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro nově stavené výroby jsou charakterizovány takto:

- konvenční reforming (viz Sekce 2.4.1),
- primární reformer se sníženým výkonem (viz Sekce 2.4.2),
- reformer autotermního typu.

Nejlepší dostupné techniky (BAT) jsou následující techniky nebo kombinace technik, které umožňují dosahovat emisí NO_x uvedených v Tabulce 2.13:

- instalace SNCR (selektivní nekatalytická redukce oxidů dusíku) na primárním reformeru, pokud konstrukce pece umožňuje dosahovat potřebné kombinace doby zdržení a teploty spalování (viz Sekce 2. 4. 10),
- použití hořáků se sníženou produkcí NO_x (viz Sekce 2. 4. 23),
- získávání amoniaku z odpadního proudu odebíraného ze syntézní smyčky reaktoru a expansního proudu (viz Sekce 2. 4. 22),
- použití nízkoteplotní desulfurace při využití autotermního reformeru výměňkového typu (viz Sekce 2. 4. 13).

Koncepte výroby	Emise NO _x jako NO ₂
	mg/Nm ³
Zdokonalený proces parního reformingu a proces se sníženým výkonem primárního reformeru	90 – 230 ^x
Reformer výměňkového typu	a) 80 b) 20
a) Předehřívání procesního vzduchu b) Pomocný kotel na výrobu páry ^x Spodní hranice intervalu: nejlepší výkon pro nově stavěné jednotky	
<i>Nebyla zjištěna žádná přímá korelace mezi koncentrační úrovní a emisními faktory. Nicméně, jako cílové hodnoty je možné pokládat emisní faktor 0,29 – 0,32 kg na tunu NH₃, při použití konvenčního parního reformingu a při využití primárního reformeru se sníženým výkonem. Pro autotermní reformer výměňkového typu je možné jako cílovou hodnotu brát emisní faktor 0,175 kg na tunu NH₃.</i>	

Tabulka 2.13: Emise NO_x odpovídající nejlepším dostupným technikám (BAT)

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je aplikace energetického auditu (viz Sekce 2.4.6).

Nejlepší dostupnou technikou je použití některé z následujících technik nebo kombinace následujících technik k snížení spotřeby energií a dosažení úrovní spotřeb uvedených v Tabulce 2.14:

- zvýšení účinnosti předehřevu uhlovodíkového nástřiku (viz Sekce 2.4.4),
- předehřívání spalovacího vzduchu (viz Sekce 2. 4. 12),
- instalace plynových turbín druhé generace (viz Sekce 2.4.4 a 2.4.8),
- úprava hořáků v peci, která zajišťuje rovnoměrné rozdělení spalin z plynové turbíny do oblasti všech hořáků (viz Sekce 2.4.4),
- rekonstrukce výměnných systémů v konvektivní části pece a zvýšení výměnné plochy (viz Sekce 2.4.4),

- zařazení předřazeného reformeru, v kombinaci s opatřeními na úsporu páry (viz Sekce 2.4.5),
- zdokonalený systém odstraňování CO₂ (viz Sekce 2.4.11),
- využití nízkoteplotní desulfurace (viz Sekce 2.4.13),
- isothermní reaktor pro konverzi CO (hlavně pro nově stavěné výrobní), (viz Sekce 2.4.14),
- použití katalyzátoru s malou velikostí zrna v reaktoru syntézy amoniaku (viz Sekce 2.4.15),
- použití katalyzátoru syntézy amoniaku s malou tlakovou ztrátou (viz Sekce 2.4.17),
- použití katalyzátoru odolného vůči sloučeninám síry pro konverzi CO při jeho výrobě parciální oxidací (viz Sekce 2.4.18),
- aplikace koncového čištění syntézního plynu praním kapalným dusíkem (viz Sekce 2.4.19),
- aplikace nepřímého chlazení reakční směsi v reaktoru syntézy amoniaku (viz Sekce 2.4.20),
- izolace vodíku z odpadního proudu plynů odebíraného z cirkulační smyčky reaktoru syntézy amoniaku (viz Sekce 2.4.21),
- využití pokročilých způsobů řízení procesu (viz Sekce 2.4.7).

Koncepte výroby	Čistá spotřeba energie ^x
	GJ (LHV) na tunu NH ₃
Konvenční reforming, proces se sníženým výkonem primárního reformeru nebo autotermní reformer výměňikového typu	27,6 – 31,8

^x Pro interpretaci uvedených hodnot spotřeb energie viz Sekce 2.3.1.1. V důsledku rozptylu údajů se mění spotřeba energie v rozmezí 1,5 GJ. Uvedené úrovně byly zpravidla zjištěny v ustáleném provozu, který byl zjišťován před jeho rekonstrukcí nebo modernizací, LHV – výhřevnost

Tabulka 2.14: Spotřeby energií spojené s využitím nejlepších dostupných technik (BAT)

Nejlepší dostupnou technikou při využití parciální oxidace je získávání síry ze spalin, například kombinací Clausova procesu a procesu zpracování koncových plynů. Výsledkem dosahování emisních úrovní odpovídajících nejlepším dostupným technikám (BAT) podle dokumentů [8, European Commission, 2002], viz Sekce 2.4.9.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je odstraňování amoniaku z procesních kondenzátů, např. stripováním.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je odstraňování amoniaku z odpadních proudů odebíraných z cirkulační smyčky reaktoru a expansních plynů.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je řízení procesů najetí výrobní linky a odstavování výrobní linky a řešení mimořádných situací podle zásad uvedených v Sekci 2.4.25.

3. KYSELINA DUSIČNÁ (HNO₃)

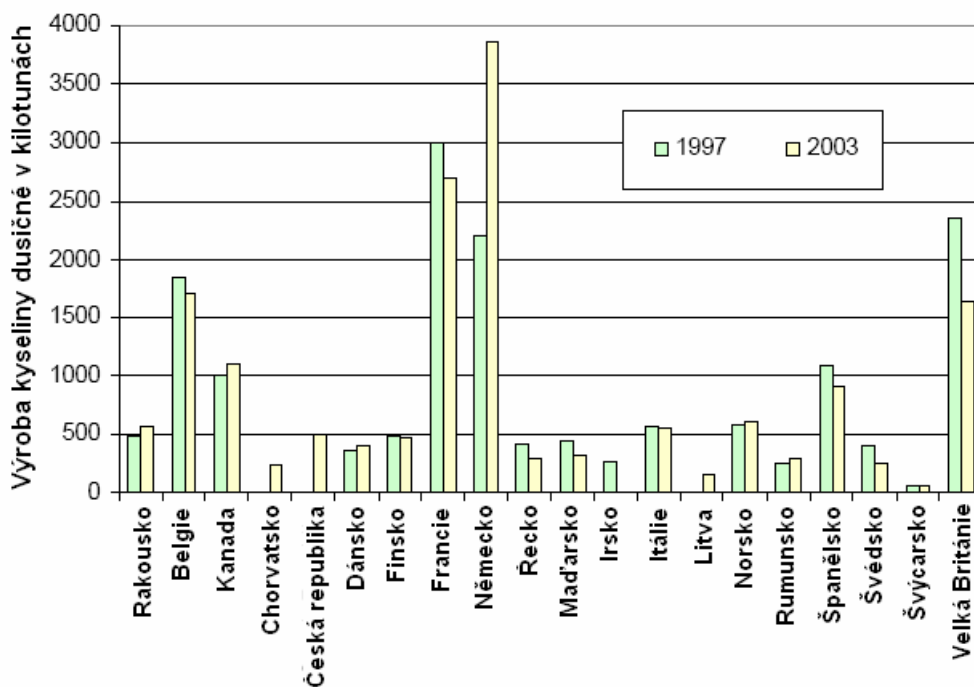
3.1 Obecné informace

Vysvětlivka: v textu jsou pro označení procesů využívány symboly odvozené z angličtiny:

- *L (low) nízkotlaký proces,*
- *M (medium) středotlaký proces,*
- *H (high) vysokotlaký proces.*

Kyselina dusičná (nitric acid, HNO₃) je jednou z **nejdůležitějších chemikálií**. Z hlediska vyráběných množství patří mezi prvních deset chemikálií. Produkce v devadesátých letech poklesla, protože vzrostla výroba močoviny. V roce 2003 bylo v Evropě vyrobeno 16,6 milionů tun HNO₃ [102, EFMA, 2000].

Ve státech EU 25, Švýcarsku a Norsku existovalo v roce 2006 asi 100 výroben kyseliny dusičné. Výrobní kapacita se pohybovala od 150 do 2 500 tun za den [154, TWG, 2006].



Obrázek 3.1: Výroba HNO₃ v některých evropských státech v roce 1997 a 2003

[117, UNFCCC, 2006]

Většina vyrobené kyseliny dusičné je používána k výrobě **průmyslových hnojiv**. Kyselina dusičná je zpravidla neutralizována amoniakem (NH₃) na dusičnan amonný (NH₄NO₃) [15, Ullmanns, 2001].

Z dalších významných použití kyseliny dusičné je:

- výroba **průmyslových výbušnin** založená na použití dusičnanu amonného (NH₄NO₃),
- výroba **chemikálií**, například kaprolaktamu, kyseliny adipové, dinitrotoluenu a nitrobenzenu.

Z hlediska celkové produkce tvoří hlavní produkt *zředěná (slabá) a koncentrovaná (silná)* kyselina dusičná.

Podle požadavku na její použití:

- Slabá kyselina je vyráběna v koncentraci 50 – 65 % hm. a je vhodná pro výrobu průmyslových hnojiv.
- Silná kyselina až do koncentrace 99 % hm. a je používána pro reakce organických látek.

Koncentrovaná kyselina dusičná může být vyráběna *přímo nebo nepřímě*.

Proces přímé výroby koncentrované kyseliny dusičné se zásadně liší od výroby slabé kyseliny dusičné.

V nepřímém procesu je slabá kyselina dusičná používána jako výchozí látka.

Jiným typem procesu je proces pracující na *dvou úrovních tlaku*, aby byla zvýšena účinnost absorpce.

Starší výrobní pracující na dvou úrovních tlaku využívají kombinaci nízkého (L) a středního tlaku (M). Nově stavěné výrobní kombinaci středního tlaku (M) a tlaku vysokého (H).

Produkce skleníkového plynu oxidu dusného (N₂O) jako vedlejšího produktu

Oxidací amoniaku (NH₃) vzniká oxid dusnatý (NO), a jako vedlejší produkt oxid dusný (N₂O). Přejedem procesů v poslední dekádě na vyšší tlak, z 1 baru na 5 barů, se poněkud zvýšily emisní úrovně N₂O. Podle údajů literatury [107, Kongshaut, 1998] emitují výrobní v Evropě průměrně 6 kg N₂O na tunu HNO₃, což efektivně odpovídá produkci oxidu uhličitého (CO₂) na tunu 100% HNO₃.

3.2 Používané procesy a techniky

V následující části je popsána výrobní typické konstrukce, v detailech se mohou výrobní vzájemně lišit.

3.2.1 Přehled

Na obrázku 3.2 je uvedeno přehledné schéma výrobní kyseliny dusičné. Podle počtu stupňů absorpce a podle tlaku aplikovaného v oxidaci a v absorpci se rozlišují čtyři základní typy výroben uvedené v Tabulce 3.1.

Typ výroby		Tlak v bar		Zkratka
Počet úrovní tlaku	Úrovně tlaku	Oxidace	Absorpce	
dvě	nízký/střední	<1,7	1,7 – 6,5	dual L/M
jedna	střední/střední	1,7 – 6,5		mono M/M
dvě	střední/vysoký	1,7 – 6,5	6,5-13	dual M/H
jedna	vysoký/vysoký	6,5-13		mono H/H

Tabulka 3.1: Čtyři základní typy výroben kyseliny dusičné

Tabulka je založena údajích převzatých z [88, InfoMil, 1999], [102, EFMA, 2000], [104, Schöffel, 2001].

Aby byl zvýšen tlak v absorpční sekci, je mezi kondenzační chladič a absorpční kolonu vložen kompresor. Kompresní teplo je odebíráno ve výměníku tepla koncovým plynem a/nebo je využíváno v kotli na výrobu páry. V druhém kondenzačním chladiči je teplota plynu snížena na 50°C chladicí vodou.

3.2.2 Příprava surovin

Kapalným amoniakem (NH_3) je odpařen a filtrován. Vzduch je filtrován ve dvou nebo třech stupních. Cílem filtrace vzduchu a amoniaku je odstranit pokud možno dokonale prachové částice, aby nedesaktivovaly katalyzátor ve stupni oxidace.

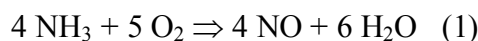
Vzduch je rozdělen do dvou proudů:

- jeden proud je veden do katalytického reaktoru,
- druhý do tzv. bělicí sekce absorpční kolony.

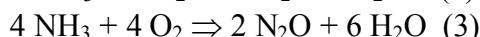
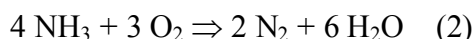
Amoniak je míšen se vzduchem v poměru 1:10 (je respektováno dosažení dolní meze výbušnosti) a (někdy) filtrován.

3.2.3 Oxidace NH_3

Amoniak v oxidační sekci reaguje se vzduchem (O_2) za přítomnosti katalyzátoru. Katalyzátorem je slitina platina-rhodium. Produktem je oxid dusnatý (NO) a voda (H_2O), podle následujících rovnic:



Současně vzniká oxid dusný (N₂O), dusík (N₂) a voda (H₂O) reakcemi popsanými následujícími rovnicemi:



Jak dokumentuje následující Tabulka 3.2, závisí výtěžek oxidu dusnatého (NO) na tlaku a teplotě:

Tlak (bar)	Teplota (°C)	Výtěžek NO (%)
Pod 1,7	810 – 850	97
1,7 až 6,5	850 – 900	96
Nad 6,5	900 – 940	95

Tabulka 3.2: Vliv tlaku a teploty na výtěžek NO

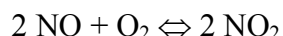
[102, EFMA, 2000]

Reakce probíhá v přítomnosti katalyzátoru. V typickém případě je použit katalyzátor ve formě několika tkaných nebo pletených sítěk z drátu obsahujícího 90 % platiny legované rhodiem. Aby byla zvýšena mechanická pevnost, někdy slitina obsahuje i palladium.

Zjevné teplo horkých reakčních plynů je využíváno k výrobě páry nebo/a k predehřování odpadních koncových plynů z výroby. Plyn vycházející ze spalování po ochlazení pro výrobu energie má teplotu 100 až 200°C, podle podmínek procesu a je dále chlazen vodou. V chladicích kondenzátorech kondenzuje reakční voda, voda je vedena do absorpční kolony.

3.2.4 Oxidace NO a absorpce v H₂O

Během chlazení plynných produktů je oxid dusnatý (NO) oxidován na oxid dusičitý (NO₂) podle rovnice:



Aby oxidace proběhla dokonale, je přidáván k plynné směsi vznikající ve stupni oxidace amoniaku sekundární vzduch, čímž je zvýšen obsah kyslíku ve směsi na 2 – 4 % (objemově). Na hlavu absorpční kolony je přiváděna demineralizovaná voda nebo kondenzát. Současně je přiváděna i zředěná kyselina dusičná (o koncentraci asi 43 %) z kondenzátorů. Oxid dusičitý (NO₂) přichází do styku s vodou v protiproudém režimu a reaguje na kyselinu dusičnou (HNO₃) a oxid dusnatý (NO).

Absorbér pracuje v protiproudém režimu plynu a vody. V absorpčním stupni probíhá absorpce oxidu dusičitého (NO₂) a jeho reakce na kyselinu dusičnou (HNO₃) a oxid dusnatý (NO) současně jak v kapalně, tak plynné fázi, podle rovnic (4) a (5). Průběh těchto reakcí závisí významně na teplotě a tlaku, přičemž příznivý je vysoký tlak a nízká teplota.

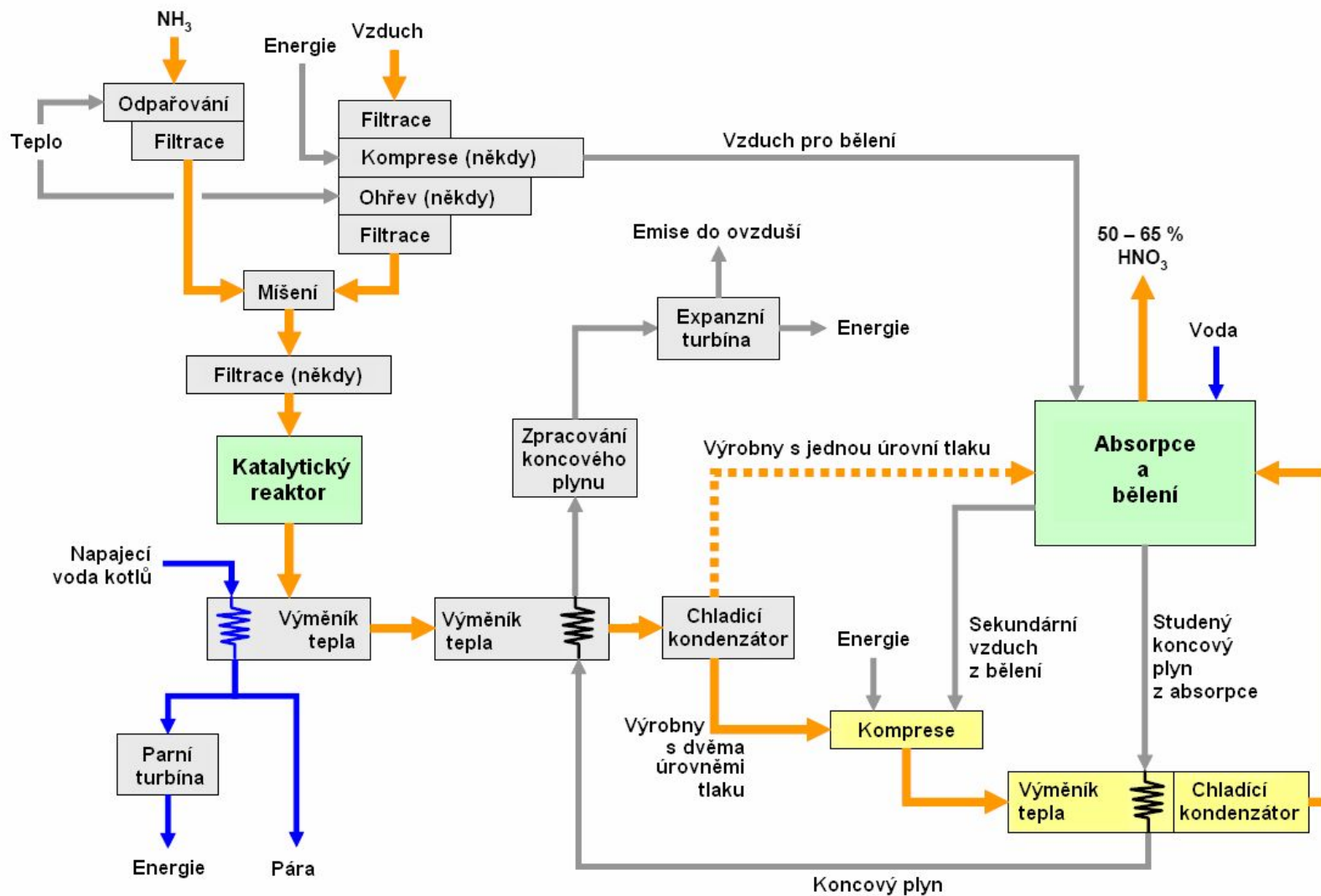


Jak oxidační reakce, tak absorpce jsou exotermní, absorbér musí být proto kontinuálně chlazen. Protože pro reakci NO na NO₂ je příznivá nízká teplota, proběhne reakce v absorpční koloně do vysokého stupně přeměny. Kyselina dusičná vznikající v absorpční koloně

obsahuje rozpuštěné oxidy dusíku, je proto vedena do stupně bělení kyseliny působením sekundárního vzduchu.

Ze spodní části kolony je odebírán vodný roztok kyseliny dusičné. V závislosti na teplotě, tlaku, počtu teoretických pater absorpční kolony a koncentrací oxidů dusíku v zpracovávaném plynu se koncentrace kyseliny může měnit v rozsahu 30 - 70 % hm.

Plynné složky, které nejsou absorbovány v roztoku kyseliny dusičné, jsou odváděny z hlavy kolony s teplotou přibližně 20 – 30°C. Výstupní plyn je zpravidla označován názvem koncový plyn. Je dále ohříván v sekci regenerace tepla. V některých výrobnách je koncový plyn veden systémem záchytu NO_x do expanzní turbíny koncových plynů. Výstupní teplota koncového plynu je vyšší než 100°C, aby bylo zabráněno tvorbě úsad dusičnanu amonného a dusitanu amonného. Plyn je veden do komína na odpadní plyny.

Obrázek 3.2: Přehled výroby HNO_3

Obrázek je převzat z [88, InfoMil,1999], [102, EFMA, 2000]

3.2.5 Vlastnosti koncového plynu a snižování emisí

Složení koncových plynů závisí na provozních podmínkách. V Tabulce 3.3 je uveden přehled vlastností koncových plynů.

Parametr	Úroveň	Jednotka
NO _x jako NO ₂	200 – 4 000	mg/Nm ³
poměr NO/NO ₂	okolo 1:1	molární poměr
N ₂ O	600 – 3 000	mg/Nm ³
O ₂	1 – 4	% objemová
H ₂ O	0,3 – 0,7	% objemová
Tlak	3-12	bar
Teplota za absorpcí	20 - 30	°C
Teplota za opětovným ohřevem	200 - 500	°C
Objemový průtok	20 000 -100 000	Nm ³ za hodinu
	3 100 – 3 300 ^x	Nm ³ na tunu 100 % HNO ₃

Tabulka 3.3: Koncové plyny za absorpčním stupněm

[94, Austrian ABU, 2001], ^x[112, Gry, 2001]

Ke zpracování koncových plynů z výroby kyseliny dusičné se používají následující techniky:

- SCR (pro odstranění NO_x, viz Sekce 3.4.9),
- NSCR (pro odstranění NO_x a N₂O, viz Sekce 3.4.8).

Novější postupy snižování emisí NO_x a N₂O zahrnují následující postupy:

- optimalizaci oxidačního stupně /viz Sekce 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 a 3.4.5,
- katalytický rozklad N₂O, aplikovaný již v samotném oxidačním reaktoru, přímo za vrstvou oxidačního katalyzátoru (viz Sekce 3.4.6),
- optimalizace absorpčního stupně (viz Sekci 3.4.4),
- kombinace katalytického odstraňování NO_x/N₂O nastřikováním amoniaku do koncových plynů před expansní turbínou (viz Sekce 3.4.7).

3.2.6 Výroba energie pro využití v jiných procesech

Proces výroby kyseliny dusičné prošel v posledních desetiletích vývojem zaměřeným na vysoký stupeň využití energií. S tím souvisí přechod tlakového režimu výroby M/M na režim M/H. Při reakci amoniaku na kyselinu dusičnou se teoreticky uvolňuje 6,3 GJ na tunu 100 % HNO₃. Výrobu páry ovšem snižuje spotřeba energií kompresory a odvádění tepla chladicí vodou. Pokud by byla veškerá tepelná energie transformována na energii elektrickou v parní turbíně, produkce energií pro použití mimo výrobu (export) by byla snížena asi o 65 %.

	GJ na tunu 100 % HNO ₃	Poznámka
Moderní závod M/H	2,4	jako vysokotlaká pára
Střední produkce páry pro export v evropských výrobnách	1,6	
Nejlepší výroby před 30 lety	1,1	

Tabulka 3.4: Přehled možné výroby energie při výrobě kyseliny dusičné pro export do jiných výroben

[94, Austrian ABU, 2001], [107, Kongshaug, 1998]

3.2.7 Výroba koncentrované kyseliny dusičné

Přímý proces pro výrobu koncentrované kyseliny dusičné je založen na výrobě kapalného N₂O₄, který reaguje za zvýšeného tlaku s kyslíkem a zředěnou kyselinou dusičnou na HNO₃.



Oxidy dusíku vznikající při spalování amoniaku při středním tlaku jsou úplně oxidovány na NO₂ (v oxidačním a dodatečném oxidačním stupni). NO₂ je promyt koncentrovanou kyselinou dusičnou (absorpční krok) a pak procesním kondenzátem a zředěnou kyselinou dusičnou (konečný absorpční krok). NO₂ (nebo jeho dimer N₂O₄) je oddělen od koncentrované kyseliny dusičné (bělení) a zkapalněn. Koncentrovaná kyselina je vyráběna ze zkapalněného N₂O₄ a zředěné kyseliny dusičné (z konečného stupně skrápění) v reaktoru za tlaku asi 50 bar. Koncentrovaná kyselina dusičná je recyklována do absorpce a do konečného absorpčního kroku, část kyseliny je odebírána jako produkt. Odpadní plyny jsou vypouštěny z konečného absorpčního stupně. Procesní kondenzáty a zředěná kyselina dusičná z katalytické oxidace amoniaku, oxidačního a dodatečného oxidačního stupně jsou opětovně použity. Nicméně, v procesu vzniká více procesního kondenzátu než je možné v procesu výroby koncentrované kyseliny dusičné využít. Část kondenzátu musí být využita v jiných výrobnách nebo zpracována jako odpadní voda.

Nepřímý proces je založen na extraktivní destilaci a rektifikaci slabé kyseliny dusičné. Jako dehydratační činidlo je používána kyselina sírová nebo dusičnan hořečnatý. Při použití kyseliny sírové je slabá kyselina dusičná přehřáta a destilována s kyselinou sírovou. Při použití dusičnanu hořečnatého je k odstranění vody z kyseliny dusičné použit roztok dusičnanu hořečnatého. Dehydratační činidlo je regenerováno destilací ve vakuu. Při regeneraci vzniká odpadní kondenzát, který musí být čištěn jako odpadní voda. K výrobě koncentrované kyseliny dusičné je používána pára odebíraná z hlavy destilační kolony. Odpadní plyny obsahují kyselinu dusičnou a jsou skrápěny zředěnou kyselinou dusičnou.

3.3 Současné úrovně spotřeb a emisí

V tabulkách 3.5 a 3.6 je uveden přehled a příklady spotřebních úrovní výroby HNO₃. Na obrázku 3.3 je vyznačen empirický korelační vztah mezi úrovní specifických emisí N₂O s koncovými plyny. V Tabulce 3.7 jsou uvedeny ohlašované emise N₂O a v Tabulce 3.8 ohlašované emise NO_x

	M/M	H/H	M/H	Jednotka
Pracovní tlak	6	10	4,6/12	bar
Amoniak	286	290	283	kg na tunu 100% HNO ₃
Elektrická energie	9	13	8,5	kWh na tunu 100% HNO ₃
Primární ztráty platiny	0,15	0,26	0,13	g na tunu 100% HNO ₃
Pára na ohřev 8 bar, nasycená	0,05	0,35	0,05	tuny na tunu 100% HNO ₃
Přebytek páry, 40 bar, nasycená	0,75	0,58	0,65	tuny na tunu 100% HNO ₃
Chladicí voda ^x	100	125	105	tuny na tunu 100% HNO ₃

^x $\Delta T = 10\text{ K}$, včetně vody pro chladicí kondenzátory turbin

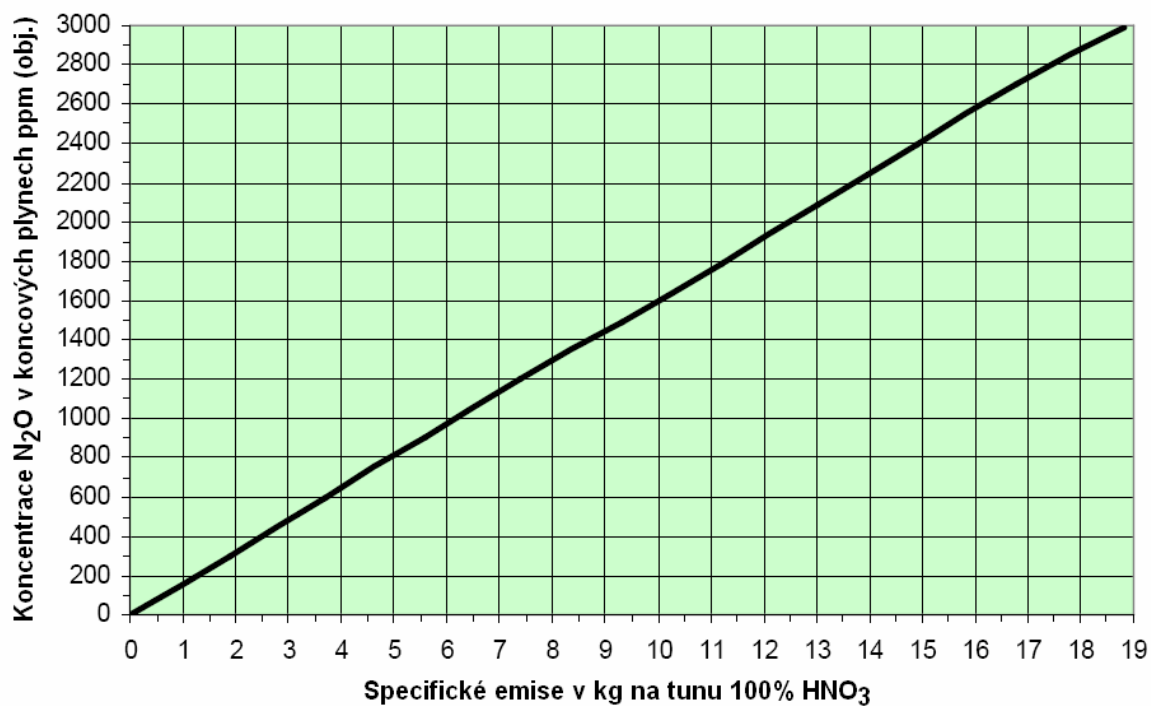
Tabulka 3.5: Příklady úrovní spotřeby energie ve výrobnách kyseliny dusičné využívajících k pohonu parní turbíny při obsahu NO_x v koncových plynech nižších než 50 ppm

Spotřeba energie	M/H	L/M	Jednotka
Výrobní kapacita	300 000	25 ^{xx}	tuny za rok
Kompresory s elektrickým pohonem	5		MWh za hodinu
Komprese s parním pohonem		20 ^{xx}	tuny páry za hodinu
Jiné spotřeby energií	0,55	0,60	MWh za hodinu
Výroba páry	43 ^x	25 ^{xx}	tuny páry za hodinu

^x 42 bar 520°C ^{xx} 23 bar 350°C

Tabulka 3.6: Příklady spotřeby energie a produkce páry ve výrobnách kyseliny dusičné typu M/H a L/M

[94, Austrian UBA, 2001]



Obrázek 3.3: Empirická korelace mezi specifickými emisemi N₂O a koncentrací N₂O v koncových plynech

[96, Maurer and Groves, 2004]

Typ procesu	Úroveň emisí N ₂ O		Poznámka	Odkaz
	kg na tunu 100 % HNO ₃	ppm (obj.)		
Aplikace NSCR		300		
Změny během doby životnosti platinových katalytických sít	5,6 - 9	900 – 1 500	Se středotlakými hořáky, související vznik N ₂ O 1,5 – 2,5 %	[96, Maurer and Groves, 2004]
Všechny výroby	1,9 – 21,6	300 – 3 500		[102, EFMA, 2000]
Norsk Hydro	2,5	400	Moderní integrovaný závod	
Nízkotlaká oxidace	4 - 5	650 - 810		[86, IPCC, 2000]
Středotlaká oxidace	6 – 7,5	970 – 1 220		
Výrobna v EU s dvěma úrovněmi tlaku	8 - 10	1 300 – 1 620		
Několik zastaralých výroben	10 - 19	1 620 – 3 080		
19 výroben Yara	3 – 9	490 – 1 500		
Výroby s atmosférickým tlakem	5	810		[80, Jenssen, 2004]
Středotlaká oxidace	7	1 140		
Vysokotlaká výroba	5 - 9	810 – 1 500		
Průměr v EU	6	970		
Podle podmínek procesu	3,1 – 12,3	500 – 2 000		[98, ADEME, 2003]
Representativní úroveň EU	6 - 8	970 – 1 300		[99, IRMA, 2003]
Průměr EU	7	1 140		[87, InfoMil, 2001]
Výrobna M/H	0,12 – 0,25	20 - 40	Od roku 2003 kombinovaný systém zpracování koncových plynů	[100, AMI, 2006]
	4,9 – 8,6	800 – 1 400	Pře 2003, 3,3/8 bar	[94, Austrian UBA, 2001]
Dvě úrovně tlaku L/M	3,4 – 4,9	550 - 800	0/3,8 bar	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
Jedna úroveň tlaku M/M	4,9	800	Průměr z doby životnosti katalyzátoru, zdokonalený oxidační katalyzátor Heraeus (viz Sekce 3.4.3), 4,5 bar, 250°C před expanderem	SKW Piesteritz
Jedna úroveň tlaku M/M	6,2 – 7,4	1 000 – 1 200	230°C před expanderem	Sasol Nitro, South Africa
Dvě úrovně tlaku M/H	7,7	1 250	Kapacita 584 000 tun za rok, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Dvě úrovně tlaku M/H	9	1 500	Kapacita 500 000 tun za rok, 5/11 bar 500°C před expanderem	DSM Geleen
Jedna úroveň tlaku M/M	7,1	1 150	Kapacita 210 000 tun za rok, 5 bar	DSM Geleen

Typ procesu	Úroveň emisí N ₂ O		Poznámka	Odkaz
	kg na tunu 100 % HNO ₃	ppm (obj.)		
			450 0C před expanderem	[103, Brink, 2000]
Dvě úrovně tlaku M/H	7,7	1 205	Kapacita 730 000 tun za rok, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Jedna úroveň tlaku M/M	5,7	920	Kapacita 255 000 tun za rok, 4 bar, 450°C před expanderem	DSM IJmuiden [103, Brink, 2000]
Dvě úrovně tlaku M/H	9	1 500	Kapacita 245 000 tun za rok, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Jedna úroveň tlaku M/M	3,8	613	Kapacita 80 000 tun za rok, 2,5-3,6 bar	Kemira Agro Pernis x
Jedna úroveň tlaku M/M	0,2	27	Kapacita 400 000 tun za rok, NSCR, 9 bar	Kemira Agro Rozenburg x
Dvě úrovně tlaku M/H	5,3	860	Kapacita 1 100 tun den, 3,5/12,8 bar stáří platinových sít v době měření 5 měsíců	Agropolychim, Devnia
Středotlaká výroba	1,9	300	Sekundární katalyzátor Heraeus	GP Rouen AN6
Dvě úrovně tlaku M/M (KD6)	5,5		Sekundární katalyzátor Heraeus	Lovochemie, Lovosice
			Sekundární katalyzátor Heraeus	Agropolychim
Dvě úrovně tlaku M/H (Uhde 2)	7,2	1 350	Kapacita 750 tun za den	Kemira GrowHow, Tertre
Dvě úrovně tlaku M/M (Uhde 3)	7,1	1 150	Kapacita 550 tun za den	
Dvě úrovně tlaku H/H (Dupont)	0,2	33	Kapacita 850 tun za den, SNCR	
Dvě úrovně tlaku M/H (SZ2)	1,8	285	Sekundární katalyzátor BASF, 12 cm (6,7 kg před redukcí)	BASF, Antwerp
Dvě úrovně tlaku M/H (SZ3)	1,7	272	Sekundární katalyzátor BASF, 12 cm (6,7 kg před redukcí)	
Dvě úrovně tlaku M/H	6,7			
Dvě úrovně tlaku H/H	0,01		NSCR	
M/H	2,0	325	sekundární katalyzátor YARA, 50 % plnění (7 kg před redukcí)	YARA, Ambes
	3,3	535	sekundární katalyzátor YARA, 40 % plnění (7 kg před redukcí)	
M/H	2,8	445	sekundární katalyzátor YARA, 25 % plnění (5,2 kg před redukcí)	YARA, Montoir
	0,8	130	sekundární katalyzátor YARA, 75 % plnění (5,2 kg před redukcí)	

^x závod uzavřen

Tabulka 3.7: Údaje o emisích N₂O ve výrobnách kyseliny dusičné

Typ procesu	Úroveň emisí NOx		Systém DeNOx		Poznámka	Odkazy
	mg/Nm ³	ppm (obj.)	Typ	Účinnost %		
Dvě úrovně tlaku výrobní Line E		5	kombinovaný	99	Kombinovaný systém zpracování koncových plynů od 9/2003, 3,3/8 bar, 30 000 tun za rok, žádné úniky NH ₃	[100, AMI, 2006] [108, Groves, 2006]
	180 - 190	90	SCR	82	Před 2003, 3,3/8 bar, 300 000 tun za rok, úniky amoniaku 0,26 -2,6 mg/Nm ³	94, Austrian UBA, 2001]
Dvě úrovně tlaku L/M výrobní Line F	320 - 330	155 - 160	SCR	92 - 95	0/3,8 bar, 180 000 tun za rok, úniky amoniaku 0,05-0,1 mg/Nm ³	[94, Austrian UBA, 2001] [100, AMI, 2006]
	158	90			Optimalizace SNCR v roce 2006	
Dvě úrovně tlaku M/H	164 - 185	80 - 90	--	--	5/11 bar, 2 000 tun za den, nízká teplota chladicí vody	YARA, Porsgrunn
Dvě úrovně tlaku M/H	410	200	--	--	Kapacita 584 000 tun za rok, 5/10 bar	YARA, Sluiskil 6
Dvě úrovně tlaku M/H	348	170			Kapacita 500 000 tun za rok, 5/11 bar, 500 0C před expanderem	DSM Geleen
Jedna úroveň tlaku M/M	154	75	SCR	97	Kapacita 210 000 tun za rok, 5 bar 450 0C před expanderem	DSM Geleen
Dvě úrovně tlaku M/H	369	180			Kapacita 730 000 tun za rok, 4/11 bar	YARA, Sluiskil 7
Jedna úroveň tlaku M/M	410	200	SCR	87	Kapacita 255 000 tun za rok, 4 bar, 400 0C před expanderem	DSM IJmuiden
Dvě úrovně tlaku M/H	410	200			Kapacita 245 000 tun za rok, 4/10 bar	DSM IJmuiden
Jedna úroveň tlaku M/M	492	240	SCR	87	Kapacita 75 000 tun za rok, 2,6 – 3,6 bar	Kemira Agro Pernis x
Jedna úroveň tlaku H/H	205	100	NSCR	95	Kapacita 400 000 tun za rok, 8,4 bar	Kemira Agro Rozenburg x
Dvě úrovně tlaku L/M	205	100	SCR	80	Kapacita okolo 73 000 tun za rok, 0/3,5 bar	Kemira Agro Denmark
		<200	SCR	90	Kapacita 500 tun za den, absorpce při 3,6 bar, SCR od 1990	Kemira Agro, Willebroek x
Dvě úrovně tlaku M/H	145 - 161	70	SCR	50 - 67	Kapacita 650 tun za den, 5/10 bar, 350°C před expanderem (roční průměr)	BASF Antwerp
Dvě úrovně tlaku M/H	145 - 161	<100	SCR	70 - 76	Kapacita 2x945 tun za den, 5/10 bar, úniky NH ₃ pod 10 ppm, 350 °C před expanderem (roční průměr)	

Typ procesu	Úroveň emisí NOx		Systém DeNOx		Poznámka	Odkazy
	mg/Nm ³	ppm (obj.)	Typ	Účinnost %		
Jedna úroveň tlaku H/H	156 - 75	75	NSCR		9,5 bar, teplota za SNCR okolo 620 0C (roční průměr)	
Čtyři výroby L/M		<150	SCR	67 - 81	Kapacita 4x 270 tun za den, tlak v oxidaci 1,3 bar, v absorpci 7,3 bar, SCR zavedena 1975/1977	BASF Ludwigshafen
		165	SCR	87	Kapacita 225 tun za den, absorpce 3,3 bar, SCR zavedena 1976	CFK Köln
		<200	SCR	60	Kapacita 270 tun za den, absorpce 4,5 bar, SCR zavedena 1979	GUANO, Krefeld
		<200	SCR	83	Kapacita 180 tun za den, absorpce 7,0 bar, SCR zavedena 1983	GUANO, Nordenham
Dvě výroby		200	SCR	90 - 92	Kapacita 225 tun za den, absorpce 3,4 a 3,2 bar, SCR zavedena 1979/1980	SUPRA Landskrona x
		<200	SCR	64	Kapacita 300 tun za den, absorpce 4,5 bar, SCR zavedena 1982	SUPRA, Koeping
		<500	SCR	75 - 83	Kapacita 390 tun za den, absorpce 1,5 bar SCR zavedena 1982	SUPRA, Koeping
		<200	SCR	60	Kapacita 360 tun za den, absorpce 4,9 bar, SCR zavedena 1982	Quimigal, Alverca
		<200	SCR	60	Kapacita 360 tun za den, absorpce 4,9 bar, SCR zavedena 1982	Quimigal, Lavradio
		<500	SCR	41	Kapacita 920 tun za den, absorpce 7,0 bar, SCR zavedena 1982	PEC, Ottmarsheim
		<200	SCR	60	Kapacita 450 tun za den, absorpce 4,7 bar, SCR zavedena 1983	YARA, Rjukan x
		<200	SCR	71 - 80	Kapacita 900 tun za den, absorpce 4,7 bar, SCR zavedena 1985	YARA, Ravenna
		<200	SCR	80	Kapacita 170 tun za den, absorpce 6,26 bar, SCR zavedena 1988	YARA, Ravenna
		<200	SCR	92	Kapacita 172 tun za den, absorpce 6,35 bar, SCR zavedena 1987	YARA, Ravenna
		300	SCR	88	Kapacita 670 tun za den, absorpce 3,7 bar, SCR zavedena 1985	YARA, IJmuiden
		<170	SCR	76	Kapacita 500 tun za den, absorpce 4,6 bar, SCR zavedena 1986	DuPont, Orange (USA)
		<200	SCR	80	Kapacita 300 tun za den, absorpce 3,8 bar, SCR zavedena 1987	Lonza, Visp.

Typ procesu	Úroveň emisí NOx		Systém DeNOx		Poznámka	Odkazy
	mg/Nm ³	ppm (obj.)	Typ	Účinnost %		
		<200	SCR	90	Kapacita 500 tun za den, absorpce 3,57 bar, SCR zavedena 1990	RADICI, Novara
		<100	SCR	80	Kapacita 225 tun za den, absorpce 11,2 bar, SCR zavedena 1991	FCC, Pascagoula (USA)
		<100	SCR	90	Kapacita 245 tun za den, absorpce 11,2 bar, SCR zavedena 1992	BP Lima (USA)
Jedna úroveň tlaku M/M	410	200	SCR	83	Kapacita 65 000 tun za rok, 4,5 bar	SMX Sasolburg
Dvě úrovně tlaku M/H		170 - 200	--		Kapacita 1 100 tun za den, 3,5/12,8 bar, absorpce při 20 – 40°C	Agropolychim, Devnia
3 výroby		70	SCR			Hu-Chems, Korea
Jedna úroveň tlaku H/H	103	50	SCR nebo NSCR	95	Kapacita 120 000 tun za rok, 7 bar, únik NH ₃ okolo 50 ppm	[88, infoMil, 1999]
Dvě úrovně tlaku, M/H, AK-72 (GIAP)	103	50	SCR nebo NSCR	93	Kapacita 380 000 tun za rok, 4/10 bar, uniky NH ₃ okolo 50 ppm	
M/H (Uhde 2)		190 – 200	--		Kapacita 750 tun za den	Kemira GrowHow, Tertre
M/M (Uhde 3)		150 – 180	SSC	75 – 90	Kapacita 550 tun za den	
H/H (Dupont)		150 - 180	NSCR	75 - 90	Kapacita 850 tun za den	
<i>x výroba zavřena</i>						

Tabulka 3.8: Údaje o úrovních emisí z různých výroben HNO₃

3.4 Techniky uvažované při výběru nejlepších dostupných technik (BAT)

3.4.1 Výkon oxidačního katalyzátoru a délka doby jeho životnosti

Popis

Na funkci katalyzátoru mohou mít negativní vliv následující faktory:

- otrava vlivem znečištění vzduchu a vlivem nečistot v amoniaku
- málo účinný způsob míšení amoniaku a vzduchu
- nerovnoměrné rozdělení plynné směsi ve vrstvě katalyzátoru.

Uvedené vlivy mohou snížit výtěžek až o 10 %. Navíc představuje lokální zvýšení koncentrace amoniaku riziko tím, že může být překročena spodní mez výbušnosti reakční směsi. Dále pak může způsobit lokální přehřívání katalytických sít. Aby byl vliv těchto efektů minimalizován, jsou v některých výrobních instalacích instalovány magnetické filtry. Na těchto filtrech jsou zachyceny stopy rzi přítomné v amoniaku, statické mixery, které zajišťují vysokou intenzitu míšení směsi a další filtrační zařízení směsi vzduchu a amoniaku. V hlavě hořáku je někdy instalována děrovaná deska nebo mříž (typu včelí plást) k zajištění rovnoměrné distribuce plynu před vstupem na katalytická síta. Rychlost proudění směsi katalytickými sítí musí být stabilizována.

Složení katalytických sít. Platina je zpravidla legována rhodiem, aby se zvýšila mechanická pevnost sít a aby byly sníženy ztráty katalyzátoru. V minulosti bylo rhodium dražší než platina, což zvyšovalo cenu katalyzátoru. Jako optimální byl vyhodnocen podíl rhodia 5 – 10 %. Pokud je při reakci teplota udržována na nižších hodnotách, tj. pod 800°C, je možné použít i čistou platinu.

Jiným problémem je akumulace oxidu rhoditého na povrchu katalyzátoru, což může způsobit snížení aktivity katalyzátoru. Aby byla snížena cena katalyzátoru, je do slitiny přidáváno i paladium. Cenu katalyzátoru je možné snížit přidáním až 5% paladia, což neovlivní katalytické vlastnosti, protože paladium je levnější než platina a rhodium.

Vliv délky doby životnosti katalyzátoru na tvorbu N₂O

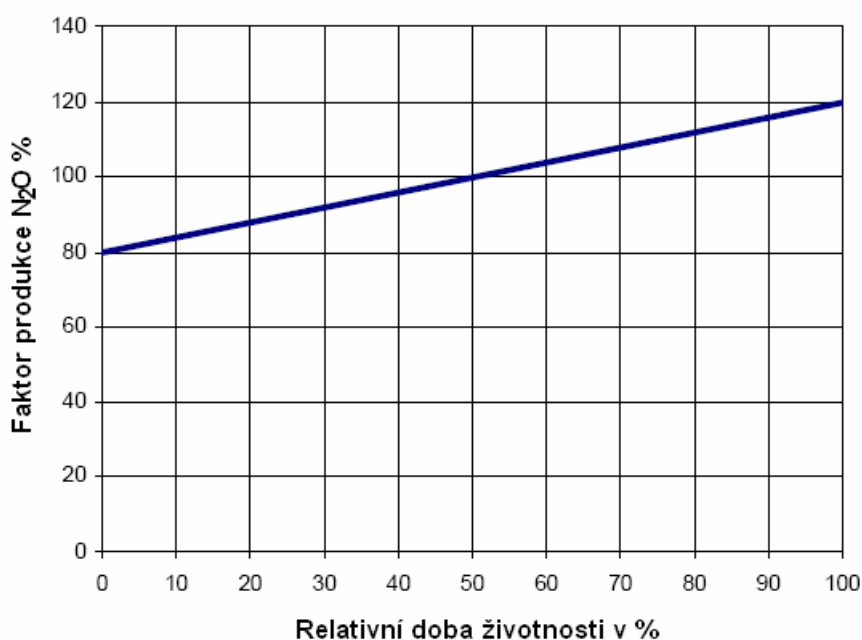
Jistá část platiny a rhodia se může během reakce odpařovat, proto je většinou za reaktorem instalován systém zachycování platiny. Tento systém využívá schopností slitiny paladia a zlata zachycovat platinu a rhodium. Toto zařízení je známo pod názvem *zachycovač* nebo *getter* a umožňuje zachytit 60 až 80 % úniků platiny a rhodia. Nicméně ztrátám katalyzátoru není možné nikdy zabránit úplně. V Tabulce 3.9 je uveden přehled různých parametrů ve vztahu k pracovnímu tlaku. Doba životnosti katalytických sít se pohybuje mezi 1,5 až 12 měsíci.

Pro středotlaké spalovací zařízení vzniká na čerstvých katalytických sítích <1,5 % N₂O, což vede ke koncentracím v koncovém plynu <1 000 ppm. Tato koncentrace může stoupnout na konci doby životnosti katalytických sít na 1 500 ppm. To znamená, že asi 2,5 % amoniaku je převedeno na N₂O [96, Maurer and Groves, 2004]. Na obrázku 3.4 je vynesena tvorba N₂O

jako funkce délky doby použití katalytických sít. Údaje jsou převzaty z [118, French Standartization, 2003].

Náhly vzrůst koncentrace N_2O může indikovat, že je katalyzátor poškozen, v důsledku čehož amoniak prochází mimo síta. Možným důsledkem tohoto poškození může být tvorba dusičnanu amonného v chladnějších částech aparatury a přehřívání navazujících zařízení.

Z uvedených důvodů je základním požadavkem bezpečnosti výroby monitorování výkonu katalyzátoru (monitorováním koncentrací N_2O , na jehož základě je pak možné vyhodnotit účelnou dobu životnosti katalytických sít.



Obrázek 3.4: Relativní N_2O během životního cyklu katalyzátoru

Tlak v oxidaci amoniaku	1	3 - 7	8 - 12	bar
Vrstva katalyzátoru	3 - 5	6 - 10	20 - 50	
Rychlost proudění plynu	0,4 – 1,0	1 - 3	2 - 4	m/s
Teplota	840 - 850	850 - 900	900 - 950	°C
Ztráty katalyzátoru	0,04 – 0,06	0,10 – 0,16	0,25 – 0,32	g na tunu HNO_3
Délka životního cyklu katalyzátoru	8 - 12	4 - 7	1,5 - 3	Měsíce

Tabulka 3.9: Parametry oxidace amoniaku ve vztahu k pracovnímu tlaku

[88, InfoMil,1999], [94, Austrian UBA, 2001]

Environmentální přínos

- optimalizace výtěžku NO ,
- minimalizace tvorby N_2O .

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Viz Tabulka 3.9.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné

Současný vývoj oxidačních katalyzátorů naznačuje, že katalytická síta jsou vyměňována 1 až 4 za rok [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Ekonomické údaje

- přídavné náklady na monitorování,
- přídavné náklady na výměnu katalyzátoru při kratší době životnosti,
- zisk ze zvýšení výtěžku NO.

Důvody k zavedení

Zvýšení výtěžku NO a snížení produkce N₂O.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

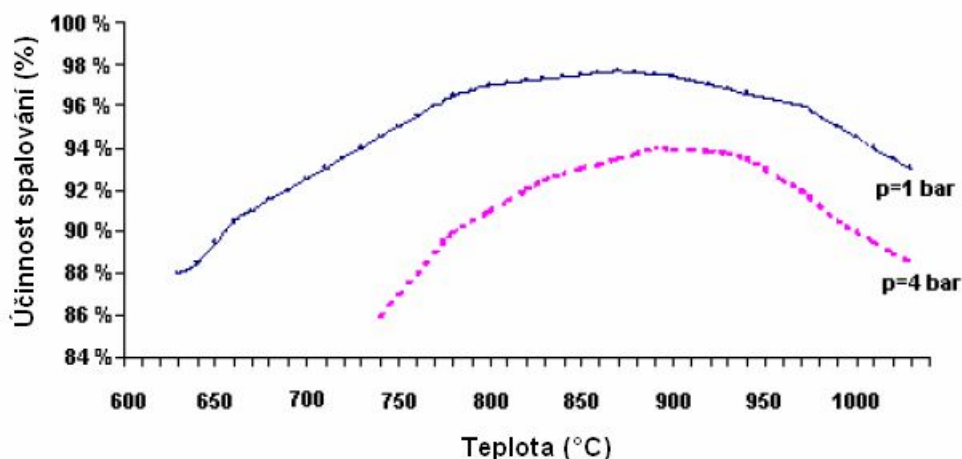
[87, InfoMil, 2001], [96, Maurer and Groves, 2004], [102, EFMA, 2000].

3.4.2 Optimalizace oxidačního stupně**Popis**

Cílem optimalizace oxidačního stupně je dosažení co nejvyššího výtěžku NO. To znamená, že je nutné snížit produkci nežádoucích vedlejších produktů, např. N₂O. Výtěžek NO v oxidačním stupni je nejvyšší při poměru NH₃/vzduch v rozsahu 9,5 - 10,5 %. Současně je nutné zajistit dokonalé promíchání amoniaku a vzduchu a rovnoměrné rozdělení toku plynné směsi napříč sít katalyzátoru. Příznivý je nízký tlak (nejnižší reálně dosažitelný) a optimální teplota (750 – 900°C).

Poměr amoniak-vzduch. Spalování amoniaku je z inženýrského hlediska jednou z nejlépe zvládnutých katalytických reakcí. Výtěžky dosahují až 98 %. Směs amoniaku a vzduchu by měla podle stechiometrické rovnice reakce obsahovat 14,38 % amoniaku. V praxi je používán z řady důvodů poměr nižší.

Nejdůležitějším důvodem je skutečnost, že účinnost konverze s rostoucím obsahem amoniaku klesá. Navíc amoniak se vzduchem tvoří výbušnou směs. Spodní mez výbušnosti (Lower Explosion Level - LEL) klesá s tlakem. Z toho vyplývá, že vysokotlaký katalytický reaktor může pracovat až s koncentrací do 11 % amoniaku, zatímco v nízkotlakých reaktorech je možné pracovat se směsí s obsahem amoniaku do 13,5 %. V praxi je však nutné udržovat jistou bezpečnostní diferenci mezi použitou koncentrací a mezí výbušnosti. Důvodem je to, že v reálném zařízení mohou být vlivem nedokonalého promíchávání vytvořeny oblasti s vyšší koncentrací, než je koncentrace střední. Proto je v mnoha výrobnách používána koncentrace okolo 10 % amoniaku.



Obrázek 3.5: Vztah mezi účinností spalování amoniaku a teplotou spalování při tlaku 1 a 4 bar

Tlak. Provozování při nízkém tlaku zvyšuje, v souladu se zákony termodynamiky, konverzi NH_3 na NO .

Vysoká **reakční teplota** urychluje spalování amoniaku, ale v důsledku zvýšené tvorby N_2 a N_2O snižuje konverzi na žádané produkty.

Reakce probíhá zpravidla v teplotním intervalu 850 až 950°C, s výtěžkem okolo 96 %.

Je možné využívat i teploty nad 950°C, důsledkem však jsou vyšší ztráty katalyzátoru vypařováním.

Z hlediska tvorby N_2 a N_2O probíhá reakce selektivněji při nižších teplotách katalyzátoru. Při těchto teplotách (850 – 950°C) je N_2O nestabilní a rozkládá se zčásti na N_2 a O_2 . Tento rozklad je podporován dlouhou dobou zdržení a vysokou teplotou v reaktoru. Reakční teplota je přímo ovlivněna poměrem amoniak/vzduch, zvýšení obsahu amoniaku o 1 % zvyšuje reakční teplotu asi o 68°C.

Environmentální přínos

- optimalizace výtěžku NO ,
- minimalizace tvorby N_2O .

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

V existujících výrobnách je nutné počítat s jistými omezeními, ale v nových výrobnách je úprava jednodušší a schůdná. Výše uvedené parametry: poměr amoniak/vzduch, teplota a tlak ovlivňují jednak produktivitu procesu, jednak kvalitu produktu. Proto jsou tyto parametry nastavovány tak, aby byly co nejbližší optimálním hodnotám, při respektování omezení specifických pro danou výrobu.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Zvýšení výtěžku NO a snížení tvorby N₂O.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[88, InfoMil, 1999].

Dá se očekávat, že ve všech výrobnách kyseliny dusičné ve světě budou podmínky reakce optimalizovány, s cílem maximalizovat výtěžek NO. Výtěžek NO zásadním způsobem ovlivňuje efektivitu výroby. Proto musí být cílem jeho výtěžek zvýšit co nejvíce, v rámci technických a ekonomických možností daného závodu. Jako maximální dosažitelný výtěžek je možné brát výtěžek 98 %, zbytek amoniaku je přeměněn na N₂O a N₂.

3.4.3 Alternativní oxidační katalyzátory

Popis

- **Zdokonalené platinové katalyzátory** jsou modifikovány složením a geometrií sít a mohou být využity k zvýšení konverze amoniaku na NO, nebo ke snížení tvorby N₂O. Současně je možné dosáhnout zvýšení doby jejich životnosti. Příklady: katalyzátory označované jako FTC a FTCplus firmy Heraeus nebo oxidační katalyzátory firmy Umicore [87, InfoMil, 2001], [105, Muller, 2UU3], [145, Nitrogen 2003, 2003].
- **Alternativními katalyzátory** jsou katalyzátory obsahující jako aktivní složku Co₃O₄, které jsou již dostupné 30 až 40 let. V některých pramenech je uváděno, že na těchto katalyzátorech probíhá reakce s výtěžkem 94-95 %, podle jiných pramenů pouze 88-92 % při oxidaci za vysokého tlaku. Normálně se výtěžek NO ve výrobnách kyseliny dusičné pohybuje v rozsahu 93 až 97 %. Navíc je však doba životnosti katalyzátoru delší, čímž je snížen počet nucených odstávek výroby, byla také pozorována nižší tlaková ztráta. Na straně druhé způsobuje zvýšení teploty a s ním spojená redukce Co₃O₄ na CoO deaktivaci katalyzátoru.
- V zemích CIS (Rusko) jsou využívány **dvoustupňové katalytické systémy**. Za jedním nebo více katalytickými platinovými sítí, která představují první katalytický stupeň, je zařazen, jako stupeň druhý, neplatinový katalyzátor.

Environmentální přínos

- V jedné výrobně byla snížena produkce N₂O o 30 – 50 % použitím zdokonaleného platinového katalyzátoru Heraeus [105, Muller, 2003]. V tomto závodě, typu M/M, byly s tímto katalyzátorem dosaženy emise na úrovni 500 – 1 000 ppm, při době životnosti půl roku, a střední hodnotou okolo 800 ppm. V jiném závodě (typu M/M) bylo dosaženo emisních koncentrací 600 – 700 ppm.
- Snížení produkce N₂O až o 30 % použitím zdokonaleného platinového katalyzátoru [87, InfoMil, 2001].
- Bylo prokázáno, že s použitím alternativních oxidačních katalyzátorů byla snížena produkce N₂O až o 80 – 90 % než na platinovém katalyzátoru, tento výsledek může však být znehodnocen snížením výtěžku NO, a tím zvýšenou spotřebou amoniaku.
- Použití dvoustupňových katalytických systémů snižuje spotřebu platiny o 40 – 50 % a ztráty platiny jsou sníženy o 15 až 30 %, za srovnatelných podmínek.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Optimalizované platinové a neplatinové katalyzátory jsou nabízeny na světovém trhu. Dá se tedy předpokládat, že jsou použitelné ve všech výrobních kyseliny dusičné, a to jak ve výrobních nových, tak existujících.

Ekonomické údaje

Pro nově stavěné výroby může být použití alternativních katalyzátorů vhodnou volbou. V existujících výrobních se odhadují náklady na rekonstrukci (retrofitting) v roce 1999 USD 1,5 – 2 miliony (okolo 1 425 000 – 1 900 000 EUR). V úvahu je nutné brát i nižší výtěžek NO, jako významný ekonomický faktor.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení produkce N₂O.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[87, InfoMil, 2001], [94, Austrian UBA, 2001], [105, Muller, 2003].

- SKW Piesteritz GmbH: zdokonalený platinový katalyzátor Heraeus.
- Grande Paroisse, Rouen: zdokonalený platinový katalyzátor Heraeus.
- Incitec (Australia) a Simplot (Kanada): použití kobaltového katalyzátoru.
- Dvoustupňové katalytické systémy (Svaz nezávislých států-Rusko).

3.4.4 Optimalizace absorpčního stupně

Popis

Viz také Sekce 3. 4. 10 Dávkování H₂O₂ do posledního absorpčního stupně.

Cílem optimalizace absorpčního stupně není jen zvýšení účinnosti tvorby kyseliny dusičné, ale i zamezení emisím NO a NO₂ do ovzduší. V této části textu je pod pojem absorpční stupeň zahrnuta oxidace oxidu dusnatého (NO), absorpce NO₂ ve vodě jako N₂O₄ a reakce N₂O₄ na kyselinu dusičnou. Pro všechny uvedené reakce jsou příznivé tyto parametry:

1. Tlak

Pro absorpční stupeň výroby kyseliny dusičné je příznivý *vysoký tlak*. Při vysokém tlaku probíhá tvorba kyseliny dusičné s vysokou účinností a současně jsou minimalizovány emise NO_x. Proto je v absorpčním stupni udržován tlak vyšší než atmosférický. V moderních výrobních kyseliny dusičné je nejběžnější střední tlak (1,7 - 6,5 bar), který je považován za optimální. Vliv tlaku na absorpční stupeň ilustruje Tabulka 3.10. Na obrázku 3.6 je ilustrován vliv tlaku v absorpci na úroveň koncových plynů.

2. Teplota

V adsorpčním stupni probíhá tvorba kyseliny dusičné ve spodní třetině absorpční kolony a je silně *exotermní* reakcí. Pro řízení teploty je proto nutné chladit reakční směs. Směs je před

vstupem do absorpční kolony ochlazována na teplotu 50°C nebo nižší, aby byl proces absorpce optimalizován.

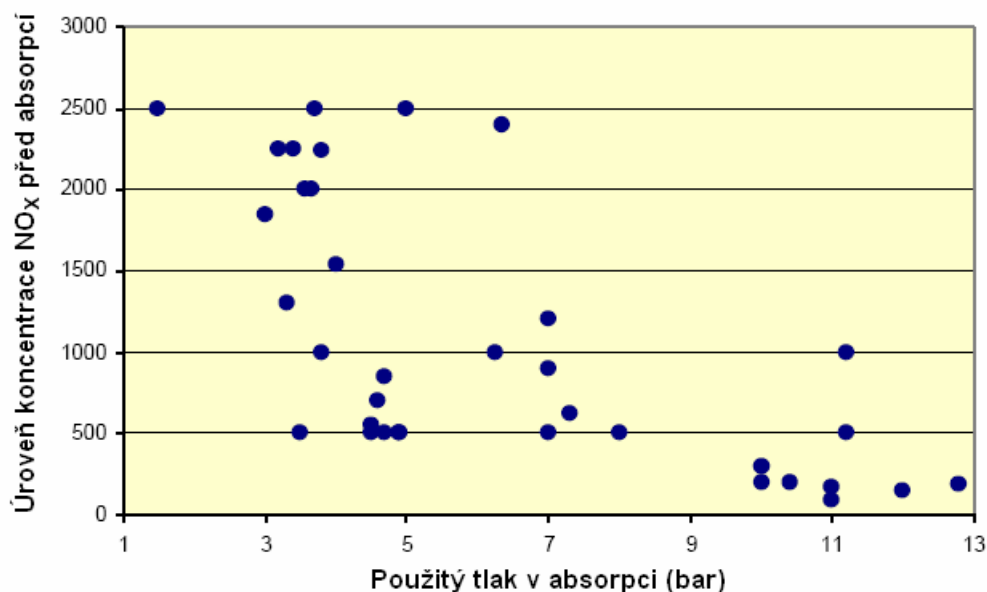
3. Optimální styk mezi NO_x, O₂ a vodou

Optimální kontakt uvedených sloučenin je zajišťován konstrukčním řešením absorpční kolony. Účinnost konstrukčního řešení je závislá na celé řadě parametrů konstrukce, např. objemu kolony, počtu a typu pater kolony, vzdálenosti mezi patry kolony a na počtu zařazených kolon. Dále pak je stupeň přeměny NO_x na kyselinu dusičnou závislý na době zdržení reakční směsi v absorpčním stupni, s čímž souvisí i emise NO_x. Ve většině výroben kyseliny dusičné je instalována jediná absorpční kolona se sítovými nebo kloboučkovými patry. Vzdálenost mezi patry absorpční kolony se zvětšuje směrem od horních pater ke spodním.

Typ výroby	M/H	L/M	Jednotka
Tlak v absorpci	8	3,8	bar
Teplota v absorpci	25	25	°C
Účinnost absorpce	99,6	98,2	%
Koncentrace NO _x před SCR	≤ 500	2 000 – 3 000	ppm

Tabulka 3.10: Parametry absorpce ve výrobnách typu M/H a L/M

[94, Austrian UBA, 2001]



Obrázek 3.6: Vztah mezi použitým tlakem v absorpci a emisní úrovní NO_x v koncovém plynu

Obrázek je založen na údajích převzatých z Tabulky 3.8

Optimalizace konstrukčních parametrů absorpční kolony současně minimalizuje emise neoxidovaného NO a neabsorbované kyseliny dusičné. Pro optimalizaci některých z uvedených parametrů nebo více uvedených parametrů se využívá více systémů.

Vysokotlaké systémy

Průběh absorpčních reakcí je možné zlepšit optimalizací tvorby HNO₃ a snížením emisí NO_x.

Ve výrobních pracujících s jedinou úrovní tlaku probíhá oxidace amoniaku a absorpce NO₂ při stejném tlaku. Obecně je možné konstatovat, že existují tři typy výroben pracujících při jediné úrovni tlaku:

- nízkotlaké (P < 1,7 bar),
- středotlaké (P = 1,7 - 6,5 bar),
- vysokotlaké (P = 6,5 - 13 bar).

Ve výrobních pracujících při dvou úrovních tlaku je používán vyšší tlak ve stupni absorpce a nižší tlak ve stupni katalytické oxidace. Většina výroben pracujících na dvou úrovních tlaku kombinuje nízký tlak a střední tlak, nebo střední tlak a vysoký tlak.

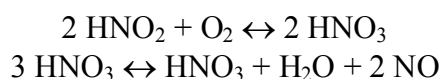
Absorpce se zvýšenou účinností

Při využití absorpce se zvýšenou účinností jsou snižovány emise NO_x zvýšením účinnosti absorpčního stupně. Zvýšení účinnosti je dosahováno instalací jediné velké absorpční kolony, jejíž výška je větší než výška běžně používaných absorpčních kolon, nebo zařazením druhé absorpční kolony zařazené v sérii. Výsledkem zvýšení objemu kolony a počtu absorpčních pater je snížení úrovně emisí.

Absorpce se zvýšenou účinností je často kombinována s aplikací systému chlazení procesu. Spodní část absorberu zahrnující asi 40 - 50 % absorpční účinnosti je chlazena běžnou chladicí vodou. Pro chlazení absorpční kolony v její horní části (50 - 60 % pater) je použita podchlazená voda nebo jiný typ chladicího media s teplotou přibližně 2 - 7°C. Chladicí medium je vyráběno buď v cirkulačním okruhu chladicí stanice, nebo je podchlazováno odpařováním amoniaku ve výparníku amoniaku.

Absorpce vysoké účinnosti (High Efficiency Absorption – HEA)

Při absorpci NO₂ vzniká jisté množství kyseliny dusité (HNO₂). Kyselina dusitá se v procesu vzniká a přeměňuje podle následujících rovnic:



V absorpčních jednotkách s vysokou účinností (High Efficiency Absorption - HEA) je možné vyrábět kyselinu dusičnou bez produkce NO. Kontaktování plynu s kapalinou v absorpční koloně je uspořádáno tak, že umožňuje zvýšit obsah kyslíku v cirkulačním okruhu kyseliny. Výsledkem je oxidace HNO₂ v kapalné fázi, čímž je preferována reakce první oproti reakci druhé.

Environmentální přínos

- Jsou dosažitelné úrovně emisních koncentrací v koncovém plynu 40 – 50 ppm NO_x (82 – 103 mg NO_x/Nm³) (15 bar, produkce středně silné kyseliny dusičné, kompletně optimalizovaná absorpční kolona).
- Při kombinaci technicky a ekonomicky schůdné varianty absorpční kolony při aplikaci vysokého absorpčního tlaku je možné dosáhnout hodnot 100 – 150 ppm (210 – 308 mg NO_x/Nm³).

Konstrukce dosud používaných absorpčních kolon dosažení těchto hodnot neumožňuje, proto by měly být absorpční kolony rekonstruovány a modernizovány.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Použití vysokého tlaku může snížit produkci přebytečné páry.
- Zdokonalená absorpce s účinným chlazením může spotřebovávat více energie. Chladicí systém je nezbytný pro dosažení nižších teplot, tím mohou růst ztráty tepla ze zařízení, vypouštění teplé vody může mít nepříznivý vliv na recipient odpadních vod.
- Systémy H/H vykazují nižší výtěžky NO a vyšší produkci N₂O.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Vysokotlaké systémy. V existujících výrobnách může být tlak zvýšen, možné zvýšení je však omezeno místními technickými podmínkami. Obecně aplikovatelné v nových výrobnách, které jsou zpravidla projektovány jako jednotky typu M/H.

Zdokonalená absorpce. Může být aplikována jak v existujících, tak v nově stavěných jednotkách.

V existujících jednotkách modernizace vyžaduje zařazení druhé absorpční kolony zařazené v sérii k již existující koloně. Případně vyžaduje nahrazení starší kolony nově konstruovanou účinnou kolonou novou. Nové výroby jsou zpravidla projektovány jako výroby s jednou velkou vysoce účinnou kolonou, která je integrální součástí výrobního zařízení. Zdokonalená absorpce využívající speciální postupy chlazení je zdůvodněná pouze ve výrobnách kyseliny dusičné, v nichž absorpce probíhá při tlaku vyšším než 9 bar. Chladicí zařízení a s ním související potrubí zvyšují náklady na výrobu. Společnost Haifa Chemicals Ltd. řešila problém přidáním druhé kolony k existujícímu zařízení (7 bar).

Absorpce vysoké účinnosti (High Efficiency Absorption – HEA). Metoda může být aplikována jak v existujících, tak nově stavěných jednotkách.

V existujících výrobnách může být nová účinná kolona zařazena do série s existující absorpční kolonou.

Firma ZAK Tarnov rozhodla nahradit osm existujících výrobních linek jedinou typu M/H (5/15 bar) s produkcí 700 tun za den. Instytut Nawozow Sztucznych (INS), který je akademickým ústavem, který v dané instituci pracuje, vyvinul počítačový program pro optimalizaci řešení nové absorpční kolony. Tento program může simulovat funkci této kolony. V Tabulce 3.11 je uveden výsledek studia vlivu konstrukce kolony (struktury síťových pater, vzdálenosti mezi patry, rozměrů kolony) na výsledek absorpce.

		Varianta 1	Varianta 2	Varianta 3
		Projektové hodnoty, nízká výroba páry	Nízká koncentrace HNO ₃ nízká produkce páry	Nejekonomičtější řešení, vysoká produkce páry
Absorpční tlak (bar)		15	15	12
Koncentrace vyráběné kyseliny		65	56	60
Úroveň NO_x v koncových plynech	ppm	100	40	130 – 170
	mg/Nm³	205	82	267 - 349

Tabulka 3.11: Teoretická studie optimalizace absorpčního stupně návrhu v podniku ZAK, Tarnow

[88, InfoMil,1999]

Výrobní kyseliny dusičné Yara, Porsgrunn byla postavena v roce 1992 s kapacitou 2 000 tun kyseliny dusičné za den. Výrobní je typu M/H (5/11 bar). V důsledku konstrukce absorpční kolony a v důsledku nízké teploty chladicí vody (voda má bez chlazení teplotu 4 – 6°C), se pohybovaly emise NO_x v rozsahu 80 – 90 ppm (164 – 185 mg/Nm³) bez instalace speciálních absorpčních koncových zařízení.

Výrobní kyseliny dusičné ve výrobě Agropolychim, Devnia, byla postavena v roce 2003 s kapacitou 1 100 tun za den a je projektována jako typ M/H (3,5/12,8 bar). Při teplotě absorpce 20 – 40°C je úroveň emisí NO_x 170 – 200 ppm.

Ekonomické údaje

- V minulosti bylo prokázáno, že provozování jednotky při jediném tlaku je ekonomicky výhodné. Investiční náklady jsou nižší, protože je nutné instalovat pouze jedinou kompresní jednotku. Pokud je surovina a energie levná, zajišťují nižší investiční náklady krátkou dobu návratnosti investic. Pokud je surovina i energie drahá, je nutné zvolit řešení s vysokou účinností a vyšší investiční náklady jsou přijatelné a zdůvodněné. Významnou roli hraje i velikost výroby. Pro výrobní s vysokou kapacitou výroby (>1 000 tun za den 100 % HNO₃) je pak racionální projektovat jednotku jako jednotku pracující na dvou úrovních tlaku.
- V jednotkách pracujících na dvou úrovních tlaku je nutné instalovat dvoustupňový kompresní systém s kompresory z antikorozní oceli pro kompresi NO_x. Důsledkem je skutečnost, že investiční náklady jsou asi o 15 až 20% vyšší než investiční náklady na jednotky pracující na jedné úrovni tlaku. Na straně druhé, ve výrobě pracující na dvou úrovních tlaku je možné optimalizovat výtěžek NO, spotřeby energií a regeneraci energií, což umožňuje kompenzovat vyšší investiční náklady. Jak bylo uvedeno výše, výrobní pracující na dvou úrovních tlaku jsou ekonomicky zdůvodněné v případě velkých výrobních kapacit (>1 000 tun za den 100 % HNO₃).
- Celkové náklady na zachycování NO_x při použití absorpce vysoké účinnosti byly v roce 1998 0,6 USD na tunu vyrobené HNO₃ (asi 0,55 EUR na tunu vyrobené kyseliny dusičné, údaj je odhadnut pro výrobní kapacitu 365 tun 100 % HNO₃ za den).

Důvody k zavedení

Optimalizace výtěžku HNO₃ a snížení emisí NO_x.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

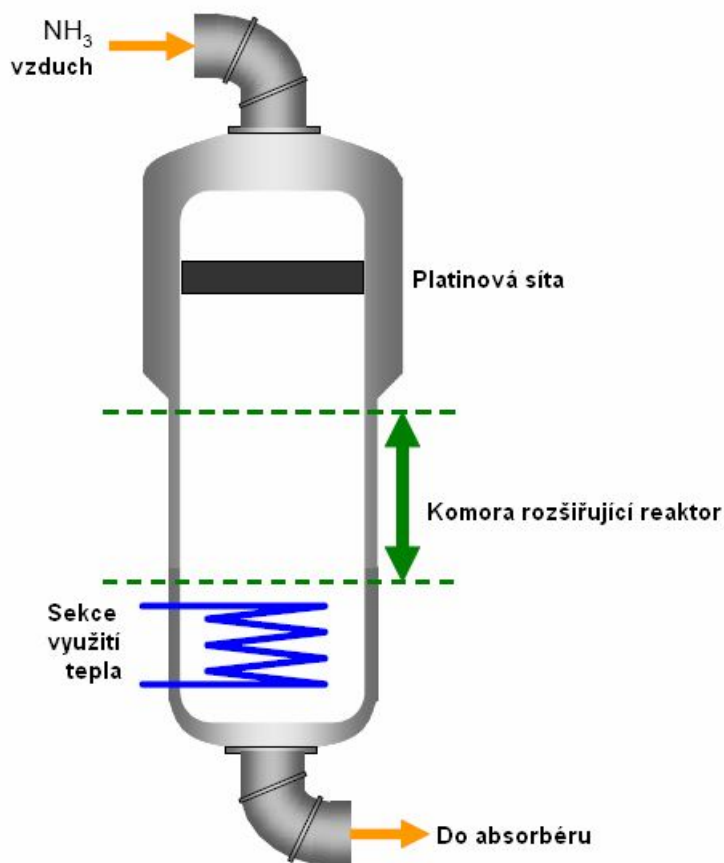
[88, InfoMil, 1999], [94, Austrian UBA, 2001], ZAK, Tarnow; Yara, Porsgrunn, Agropolychim, Devnia, Haifa Chemicals Ltd.

3.4.5 Rozklad N_2O rozšířením komory reaktoru

Popis

Firma Yara vyvinula a patentovala technologický postup se sníženou produkcí N_2O . Proces je založený na prodloužení doby zdržení horkých reakčních plynů v reakční zóna při teplotách 850 – 950°C.

Technologie je založena na zvětšení reaktoru o prázdnou reakční komoru, délky asi 3,5 m. Komora je vložena mezi platinový katalyzátor a první stupeň výměníku tepla. Prodloužení doby zdržení v horké zóně na dobu 1 až 3 sekundy způsobí snížení obsahu N_2O o 70 – 85 %, protože N_2O je při vyšších teplotách nestálý a rozkládá se na dusík a kyslík. Příklad konstrukce reaktoru je uveden na obrázku 3.7.



Obrázek 3.7: Homogenní rozklad N_2O rozšířením reaktoru o rozkladnou komoru

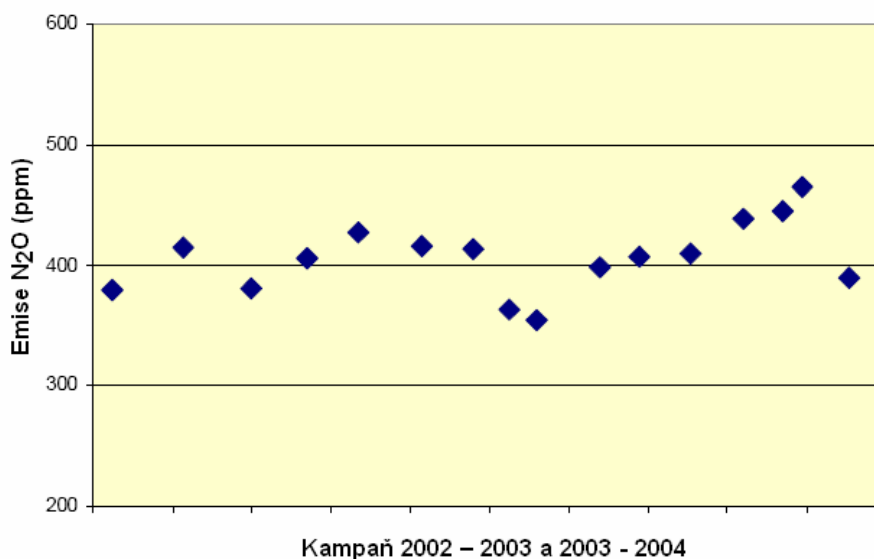
Obrázek je převzat z literatury [87, InfoMil, 2001]

Dosažené přínosy k ochraně prostředí

V případě závodu, v němž je zlepšení aplikováno jsou dosahovány úrovně emisí N_2O 2 – 3 kg na tunu 100 % HNO_3 [80, Jensen, 2004], [104, Schoffel, 2001] nebo okolo 400 ppm [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Vedlejší efekty a přenos do jiné složky prostředí

Nejsou pravděpodobné



Obrázek 3.8: Úrovně emisí dosahované aplikací metody ve výrobě

[17, 2nd TWG meeting, 2004]. Příklad je z výroby provozované za tlaku 5 bar s oxidací na platinových sítích s teplotou 890°C. Komora reaktoru je rozšířena o 4 m.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné v nově stavěných výrobnách. Nelze aplikovat v nízkotlakém zařízení. Firma Hydro Agri (Yara) instalovala tento systém s úspěchem bez výrazného vlivu na výtěžek ve výrobě Porsgrun (Norsko).

Rekonstrukce výroby zavedením této techniky není doporučována, protože je spojena s přídatnými náklady [104, Schoffnel, 2001].

Metodu je možné aplikovat v reaktorech o průměru do 4 m, protože ve větších reaktorech není možné zajistit mechanickou pevnost lože oxidačního katalyzátoru [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Ekonomické aspekty

- Nízké přídatné investiční náklady,
- mnohem větší přídatné investiční náklady pro existující výroby,
- zanedbatelné provozní náklady.

Důvody pro zavádění

Snížení emisí N₂O

Literatura a referenční výroby

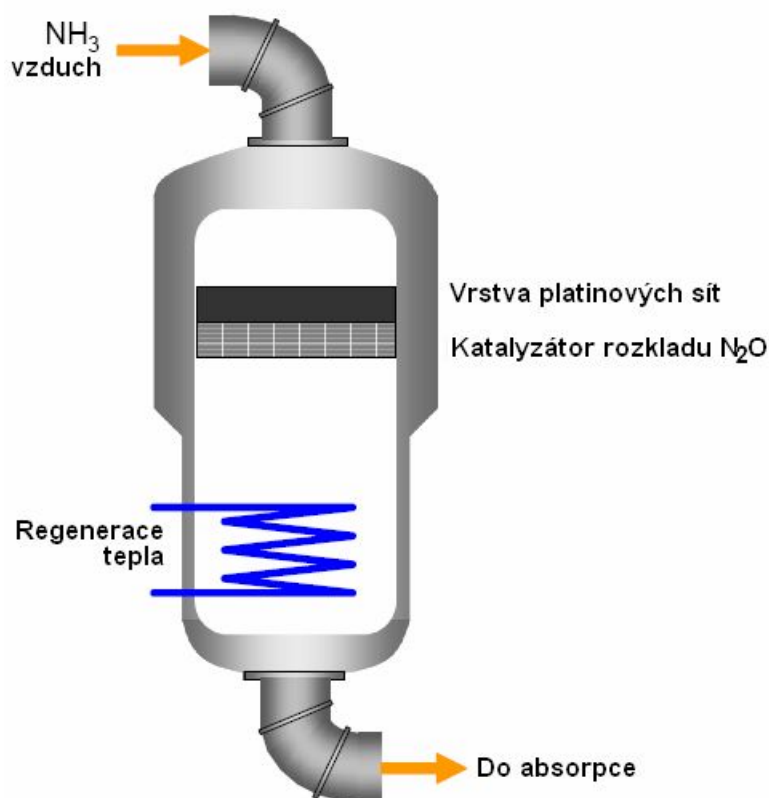
[17, 2nd TWG meeting, 2004], [80, Jenssen, 2004], [87, InfoMil, 2001], [104, Schoffnel, 2001], Yara, Porsgrunn (1991).

3.4.6 Katalytický rozklad N_2O v oxidačním reaktoru

Popis

N_2O může být rozložen bezprostředně za místem jeho vzniku průchodem selektivním katalyzátorem De- N_2O umístěných v zóně vysoké teploty (mezi 800 – 950°C). Opatření je realizováno zařazením koše s vrstvou katalyzátoru přímo za platinová katalytická síta. Většina spalovacích systémů na výrobu kyseliny dusičné je opatřena koši naplněnými Rashigovými kroužky. Tyto kroužky poskytují mechanickou oporu spalovacím platinovým sítům. Katalyzátor může být proto do reaktoru vložen tak, že je použit jako náhrada části Rashigových kroužků. Proto zpravidla není nutné rekonstruovat koš pod oxidačním katalyzátorem a oxidační platinová síta jsou instalována tak, jak je obvyklé.

Podle zdroje [109, Lenoir, 2006], zajišťuje instalace vrstvy katalyzátoru o výšce 50 až 200 mm vysoký stupeň rozkladu, aniž zvyšuje významně tlakovou ztrátu. Při zvýšení pracovního tlaku v oxidaci tlaková ztráta na katalyzátoru roste.



Obrázek 3.9: Katalytický rozklad N_2O v oxidačním reaktoru

Obrázek převzat ze zdroje [87, InfoMil, 2001].

Environmentální přínos

Podle výšky vrstvy katalyzátoru a jeho deaktivace je možné dosahovat emisních úrovní N_2O 130 – 325 ppm, viz Tabulka 3.12.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

K dispozici je více katalyzátorů, např.:

1. Katalyzátor vyvinutý firmou Yara [109, Lenoir, 2006]:

- katalyzátor s oxidem ceričitým jako nosičem a kobaltem jako aktivní složkou,
- vícevrstvé válečky 9x9 mm,
- objemová hustota 1,1 – 1,3 g/cm³,
- radiální odolnost vůči rozdrčení větší než 20 Newton,
- účinnost roste se zvyšující se teplotou a tlakem,
- nesnižuje výtěžek NO.

2. Katalyzátor vyvinutá BASF [111, NCIC, 2004], [149, BASF, 2006]:

- k dispozici různé typy, typy „O3-85“,
- složení (hmotnostně) CuO 20 %, ZnO 16%, plus Al₂O₃ a promotory,
- různý tvar zrna,
- provozovatelný při nízkém, středním i vysokém tlaku v oxidaci,
- žádné měřitelné snížení výtěžku NO.

3. Katalyzátor vyvinutý firmou Heraeus [113, Sasol, 2006], [149, Jantsch, 2006]:

- vzácný kov na keramickém nosiči,
- žádné měřitelné snížení výtěžku NO,
- úroveň emisí N₂O ovlivnitelná výškou vrstvy katalyzátoru.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné jak v existujících, tak nově stavěných výrobnách. V Tabulce 3.12 jsou uvedeny příklady aplikace.

Ve výrobnách pracujících při atmosférickém tlaku zvýšení tlakové ztráty snižuje výrobní kapacitu [149, BASF, 2006].

Podle lokálních podmínek může být využitelnost katalyzátoru na rozklad N₂O omezena z následujících důvodů [49, BASF, 2006]:

- v některých výrobnách je nutná rekonstrukce reaktoru k vestavění katalytického koše,
- řešení katalytického koše a podmínky v něm,
- využitelná výška katalytického koše pro naplnění rozkladným katalyzátorem, potřebná výška se může měnit od 5 do 14 cm,
- možnost obtoku katalytického koše prostory u stěny,
- teplota plynné směsi, její tlak a průtok,
- zvýšení tlakové ztráty, podle velikosti a tvaru katalytických částic,
- zvýšené mechanické namáhání reaktoru vahou katalyzátoru a zvýšením tlakové ztráty.

Ekonomické údaje

- Zvýšení nákladů cenou katalyzátoru,
- katalyzátor je možné instalovat jednoduše a bez významných nákladů,
- je nutné stejně instalovat systém zachycování NO_x.

Podle [89, Kuiper, 2001] porovnání různých katalyzátorů (Yara, BASF a UHDE) neprokazuje, že mezi nimi byly významné rozdíly v nákladech na jejich aplikaci a v nákladech na výrobu tuny kyseliny dusičné. Náklady na snížení emisí skleníkových plynů,

vyjádřené jako ekvivalentní tuny CO₂ jsou odhadovány na 0,71 – 0,87 EUR na tunu ekvivalentu, a na 0,98 – 1,20 EUR na tunu vyrobené kyseliny dusičné.

Důvody k zavedení

Snížení emisí N₂O.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[87, InfoMil, 2001], [104, Schonel, 2001], [106, Yara, 2006], [109, Lenoir, 2006], [110, F&C, 2005], [111, NCIC, 2004], [113, Sasol, 2006], příklady jsou uvedeny v Tabulce 3.12.

Výrobna	Typ	Úrovně emisí N ₂ O		Povolená hodnota emisí N ₂ O kg/t HNO ₃	Poznámka
		kg/t	ppm		
YARA , Ambès	M/M	2,0	325	7	Zaváděno v květnu 2002 až 2003, dosaženo s polovičním plněním katalyzátoru.
	M/M	3,3	535		Zaváděno od ledna 2004 do března 2006, dosaženo s plněním katalyzátoru 40 %.
YARA, Montoir	M/H	2,8	445	5,2	Zavedeno v srpnu 2003, 25 % katalyzátoru.
	M/H	0,8	130		Zavedeno v srpnu 2005, nový katalyzátor, plnění 75 %.
YARA, Pardies	M/M				
BASF, Ludwigshafen	L/M				Zavedeno 1999, katalyzátor DeN ₂ O byl vyjmut 2002 pro snížení výrobní kapacity, nyní ve vývoji.
BASF, Antwerp SZ2	M/H	1,8	285	6,7	Zavedeno 2005/2006, 12 cm vrstva katalyzátoru, nový katalyzátor.
BASF, Antwerp SZ2	M/H	1,7	272		Zavedeno 2005/2006, 12 cm vrstva katalyzátoru, nový katalyzátor.
Lovochemie KD6	M/M	5,5	890		Dosaženo s katalyzátorem Heraeus.
Grande Paroisse, Rouen	M/H	1,9	300		Dosaženo kombinací katalyzátoru Heraeus a zdokonaleného oxidačního katalyzátoru (FTCplus).
Ube Industries, Yamaguchi					Katalyzátor BASF, 2001.
F&C Ltd, Israel	H/H				Katalyzátor Yara, plánováno.
NCIC Ltd, China	M/?				Katalyzátor BASF, plánováno.
NFL Ltd, India	M/?				Katalyzátor BASF, plánováno.
Sasol					Katalyzátor Heraeus, plánováno.

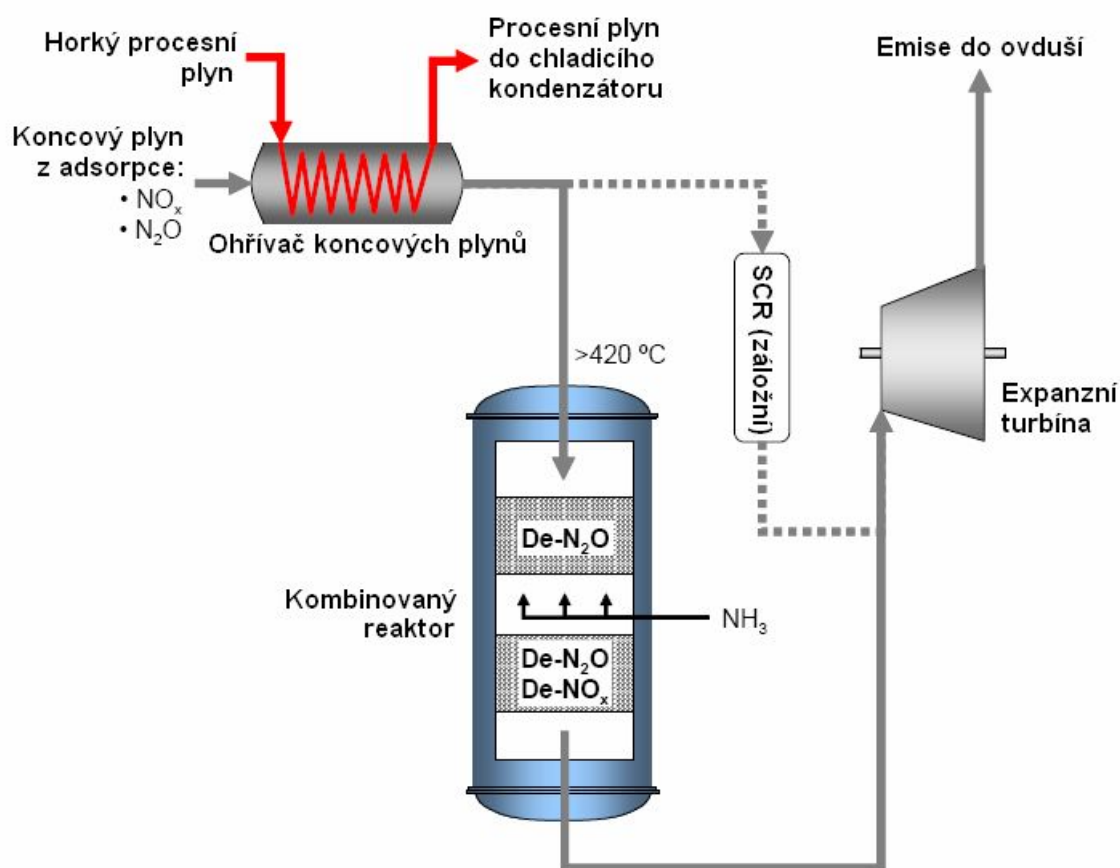
Tabulka 3.12: Příklady aplikací katalyzátoru na rozklad N₂O v oxidačním reaktoru

[87, InfoMil, 2001], [104, Schonel, 2001], [106, Yara, 2006], [109, Lenoir, 2006], [110, F&C, 2005], [111, NCIC, 2004], [113, Sasol, 2006], [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

3.4.7 Kombinace zachycování NO_x a N_2O z koncových plynů

Popis

Součástí zařízení je reaktor, v němž probíhá současná přeměna N_2O a NO_x . Reaktor je zařazen ve výrobní lince mezi výměníkem na ohřev koncových plynů a turbínu využívající kompresní práce koncových plynů. Reaktor pracuje při teplotě 400 – 480°C. V reaktoru na současné odstranění N_2O a NO_x jsou dvě vrstvy katalyzátoru (Fe zeolit) mezi nimiž je do reaktoru nastříkáván amoniak. V první vrstvě katalyzátoru (stupeň De N_2O) probíhá rozklad N_2O na dusík a kyslík při velké koncentraci NO_x . Oxidy dusíku NO_x urychlují rozklad N_2O (ko-katalýza). V druhé vrstvě katalyzátoru (stupeň De N_2O /De NO_x) jsou oxidy dusíku NO_x redukovány amoniakem. Probíhá i další rozklad N_2O .



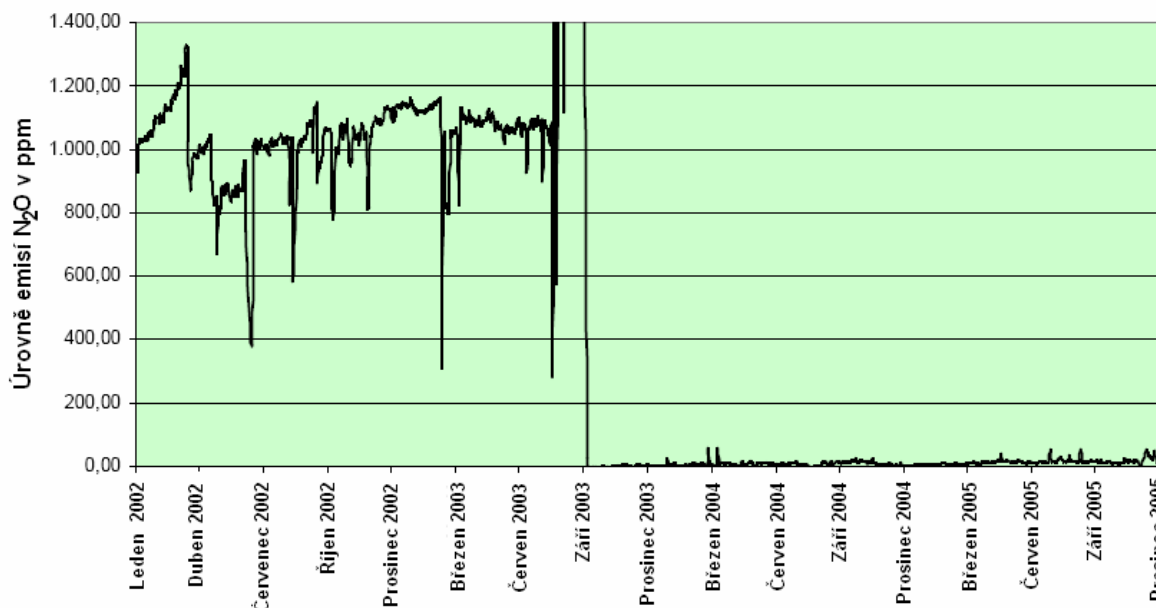
Obrázek 3.10: Spojené odstraňování NO_x a N_2O

[82, Uhde/AMI, 2004]

Environmentální přínos

- Současné odstranění N_2O a NO_x ,
- účinnost odstranění N_2O 98 – 99 %,
- dosažitelné úrovně emisí 0,12 – 0,25 kg N_2O na tunu 100 % HNO_3 nebo 20 – 40 ppm,
- účinnost odstranění NO_x 99 %,
- emisní úrovně NO_x nižší než 5 ppm [108, Groves, 2006],
- žádný únik amoniaku.

Pro ilustraci úrovní emisí dosahovaných v letech 2003 – 2005 je uveden obrázek 3.11.



Obrázek 3.11: Emise N₂O před spuštěním a po spuštění jednotky kombinovaného zpracování koncových plynů

[100, AMI, 2006]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba amoniaku.

Procesní údaje

Data z vybrané výroby:

- typ M/H (3,3/8 bar),
- kapacita: 1 000 tun za den,
- objemový průtok: 120 000 Nm³ za hodinu,
- NO_x v koncovém plynu: <ppm,
- N₂O v koncovém plynu: 800 – 1 400 ppm, typicky 1 000 – 1 100 ppm,
- platinová síta byla měněna asi dvakrát za rok, absorpční stupeň při 25°C.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné v nově stavěných výrobnách kyseliny dusičné. V existujících výrobnách aplikovatelné bez větších rekonstrukcí, pokud je teplota koncových plynů vyšší než 420°C. Podle zdroje [104, Schoffel, 2001] má koncový plyn potřebnou (nebo vyšší) teplotu v následujících typech výroben:

- výroby typu M/H, po nedávné rekonstrukci,
- výroby typu H/H (v Evropě je jich jen málo).

Příklady provozoven s vysokou teplotou koncových plynů jsou uvedeny ve zdroji [88, InfoMil, 1999], [103, Brink, 2000].

- výroba typu M/M firmy DSM v Geelenu (450°C, spuštěna 1968),
- výroba typu M/M firmy DSM v IJmuiden (400°C, spuštěna 1966),

- výrobní typu M/H firmy DSM v Ijmunden (500°C, spuštěna 1987),
- výrobní typu M/H firmy DSM v Geelenu (500°C, spuštěna 1989).

Podle zdroje [119, Hu-Chems, 2006] může být s jistými omezeními teplota koncových plynů zvýšena snížením výměnné plochy sekundárního chladiče a instalováním vnitřního obtoku, v uváděném příkladu z 387 na 435°C.

Ekonomické údaje

Investiční náklady. Investiční náklady na jednotku AMI byly 2 100 000 EUR. Na základě zkušeností s instalací jednotky AMI jsou předpokládány náklady na podobné jednotky pro výrobu kyseliny dusičné s podobnou výrobní kapacitou okolo 1 700 000 EUR, s využitím úspor na některých částech zařízení.

Provozní náklady. Téměř žádný vzrůst nákladů na energie, protože vyšší tlaková ztráta (asi + 50 mbar) je kompenzována zvýšením teploty koncových plynů (asi o 10 K), protože rozklad N₂O je exotermní reakcí. Specifické náklady na katalyzátor a délka doby životnosti katalyzátoru nejsou známy, nejsou proto známy celkové provozní náklady ani specifické výrobní náklady.

Podle zdroje [89, Kuiper, 2001] porovnání různých postupů rozkladu N₂O (Yara, BASF a Uhde) neprokázalo významné rozdíly v nákladech a specifických nákladech na tunu kyseliny dusičné. Náklady jsou odhadovány na 0,71 – 0,87 EUR, přepočteno na ekvivalent skleníkových plynů, bráno jako tuna ekvivalentního CO₂ a 0,98 – 1,20 EUR na tunu vyrobené HNO₃.

Důvody k zavedení

Snížení emisí N₂O.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[108, Groves, 2006], [82, Uhde/AMI, 2004], [83, Maurer and Groves, 2005], [84, Schwefer, 2005], [85, Uhde, 2004], [92, Maurer and Groves, 2003], [95, Wiesenberger, 2004], [96, Maurer and Groves, 2004], [100, AMI, 2006].

AMI Linz (změna z aplikace SCR na kombinované zpracování koncového plynu září 2003).

3.4.8 Neselektivní katalytická redukce (NSCR) NO_x a N₂O v koncových plynech

Popis

Při neselektivní katalytické redukci NO_x jsou oxidy dusíku redukovány reakcí s redukčním činidlem (palivem) za vzniku dusíku a vody. Přestože byl tento proces vyvíjen s hlavním cílem odstraňování NO_x, může být využit k významnému snížení emisí N₂O. Proces je označován termínem neselektivní, protože přidávané palivo reaguje především s volným kyslíkem přítomným v plynu a dále pak odstraňuje i NO_x a N₂O. Nejpoužívanějším palivem je zemní plyn nebo metan z jiných zdrojů, vodík a odpadní proud plynů z okruhu syntézy amoniaku (hlavní složka vodík) a benzin. Aby byla zajištěna přeměna oxidů dusíku, včetně oxidu dusného na dusík a je nutné použít přebytek paliva.

Aktivní složkou katalyzátorů pro NSCR je platina, oxid vanadičný, oxidy železa nebo titan. Nosičem katalyzátorů jsou obvykle tablety aluminu nebo keramické voštinové elementy (honeycomb substrate). Spotřeba paliva je určena spotřebou paliva na vyčerpání veškerého kyslíku přítomného v odpadním proudu (volného a vázaného v oxidech dusíku) zvýšenou o pojistný přebytek (asi 0,5 %, počítáno jako CH₄). Protože katalyzátor postupně stárne, je nutné na zajištění úplného rozkladu NO_x a N₂O postupně zvyšovat přebytek paliva.

Před vlastním katalytickým reaktorem musí být koncový plyn předehříván. Teplota, na kterou je nutné plyn ohřát závisí na použitém palivu a pohybuje se od 200 – 300°C (pro H₂) do 450 – 575°C (pro zemní plyn). Protože při procesu probíhají exotermní reakce, může být výstupní teplota koncového plynu vysoká (vyšší než 800°C), někdy vyšší, než je přípustné pro expanzní turbínu zařazenou za reaktorem. Pro řešení tohoto problému v jednotkách NSCR byly navrženy dva postupy [35, InfoMil/novem, 2001]:

- jednostupňový proces,
- dvoustupňový proces.

Jednostupňový proces může být použit pouze v případě, kdy je obsah kyslíku v koncovém plynu nižší než 2,8 % (při koncentraci kyslíku 2,8 % je teplota výstupních plynů z jednotky NSCR přibližně 800°C). Aby výstupní plyn s touto teplotou mohl být veden do expanzní turbíny, musí být ochlazen ve výměníku tepla a zkrápen vodou, aby jeho teplota odpovídala omezení pracovní teploty expanzní turbíny.

Dvoustupňový proces s vloženým nastříkáním vody je používán v případech, kdy je obsah kyslíku ve vstupním plynu vyšší než 3 %. Používají se dvě varianty dvoustupňového procesu. V jedné variantě jsou použity dva reaktory, mezi nimiž je vložen výměník tepla, v němž je část tepla odebrána. V druhé variantě se předehřívá jen 70 % koncového plynu na teplotu okolo 480°C, je přidáno palivo v množství, které zaručuje dosažení žádané výstupní teploty. Zbytkové množství 30 % koncového plynu je předehříváno pouze na teplotu okolo 120°C a je přidáváno do výstupního proudu koncových plynů z reaktoru. Směs plynů, do které je přidáno další palivo v množství zaručujícím úplnou redukci NO_x a N₂O je veden do druhého katalytického reaktoru. Z tohoto druhého reaktoru je plyn veden do expanzní turbíny.

Environmentální přínos

- současné odstranění N₂O a NO_x,
- snížení emisí N₂O minimálně o 95 %, snížení emisních koncentrací pod 50 ppm,
- snížení emisních koncentrací NO_x na 100 – 150 ppm (205 – 308 mg/m³).

Vedlejší efekty-přenos na jiné složky prostředí

- Pokud použité palivo obsahuje uhlovodíky, jsou produktem emise obsahující oxid uhelnatý (CO), oxid uhličitý (CO₂) a uhlovodíky (C_xH_y). Emise CO jsou zpravidla nižší než 1 000 ppm (1 250 mg/m³), ale emise uhlovodíků mohou dosahovat hodnot až 4 000 ppm. Emise CO₂ jsou vyšší než 6 300 ppm (12 g/m³).
- Koncový plyn musí být předehříván na relativně vysokou teplotu, zejména v případě, kdy je použito uhlovodíkové palivo. Vstupní teplota koncového plynu do oxidačního reaktoru musí být udržována v intervalu ± 50°C na hodnotě 250 – 300°C pro vodík a na hodnotě 450 – 550°C pro uhlovodíkové palivo (zemní plyn). K ohřevu koncového plynu může být využita energie odpadající v jiných částech procesu, ale spotřeba této energie snižuje výrobu páry, která může být předávána do jiných výrobních jednotek závodu.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Aplikace v existujících výrobnách však vyžaduje velké změny a aplikace NSCR je méně schůdná.

Ekonomické aspekty

Podle údajů uvedených v literatuře [87, InfoMil, 2001] se pohybují náklady na jednotku NSCR mezi 106 000 a 143 000 USD/m³ (≈EUR/m³ 98 000 -131 000). Jsou zahrnuty i náklady na technické služby a údržbu. Na zpracování průtoku 48 232 m³/h je nutný objem vrstvy katalyzátoru 1,2 m³. Protože reakce neprobíhá selektivně, jsou současně odstraněny NO_x. V uvedeném případě je pro snížení koncentrace NO_x z 2 000 ppm na 150 ppm (ze 4 100 na 308 mg/m³) spotřebováno za hodinu 290 m³ zemního plynu. Stupeň odstranění N₂O není znám, ale dá se předpokládat, že je vysoký. Náklady na palivo jsou v uvedeném případě 29 USD za hodinu (≈26,8 EURO/h) nebo USD 1,95 na 1 t vyrobené kyseliny dusičné (100 %) (≈1,8 EUR). Upozorňujeme, že tyto náklady zahrnují pouze náklady na katalyzátor a palivo. Nejsou zahrnuty náklady na instalaci a údržbu. Náklady na zemní plyn pro katalytickou jednotku mohou být zčásti kryty ziskem z prodeje energie. Na straně druhé, vysoké procesní teploty katalyzátoru (> 800°C) snižují dobu životnosti katalyzátoru na 3 - 5 let.

Důvody k realizaci

Snížení emisí NO_x a N₂O.

Odkazy na literaturu a příklady realizace

[80, Jenssen, 2004], [87, InfoMil, 2001], [88, InfoMil, 1999], [94, Austrian UBA, 2001].

Výrobna typu H/H BASF, Antwerp.

V závodě Kemira Agro Rozenburg (Nizozemí) je používán proces SNCR jako proces De-NO_x. Výrobna má kapacitu 400 000 tun 100 % kyseliny dusičné za rok a pracuje při tlaku 9 bar (typ H/H). Výrobna byla projektována tak, aby mohla být připojena na jednotku SNCR, čímž byly sníženy emise N₂O na 27 ppm (53 mg/m³). Jednotka NSCR měla následující charakteristiky:

- NO_x před odstraněním 2 000 ppm (4 100 mg/m³),
- NO_x po odstranění, 100 ppm (205 mg/m³),
- použité palivo: zemní plyn,
- emise CH₄: 0,4 tuny za rok,
- emise CO: 0,7 tuny za rok,
- emise CO₂: 6 216 tun za rok,
- emise VOC (nemetanické): 0,3 tuny za rok.

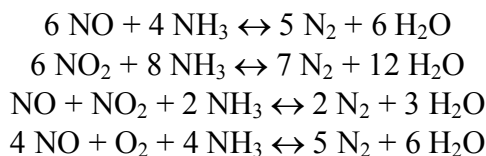
Po odstavení výroby Kemira Rosenberg byla jednotka SNCR přeinstalována a využita ve výrobě Tertre, Belgie [33, VITO, 2005]:

- NO_x před odstraněním 2 000 ppm
- NO_x po odstranění, 150-190 ppm
- použité palivo: zemní plyn.

3.4.9 Selektivní katalytická redukce NO_x (SCR)

Popis

Při použití selektivní katalytické redukce jsou oxidy dusíku eliminovány reakcemi s amoniakem, jimiž jsou převáděny na dusík a vodní páru podle následujících rovnic [11, InfoMil, 1999]:

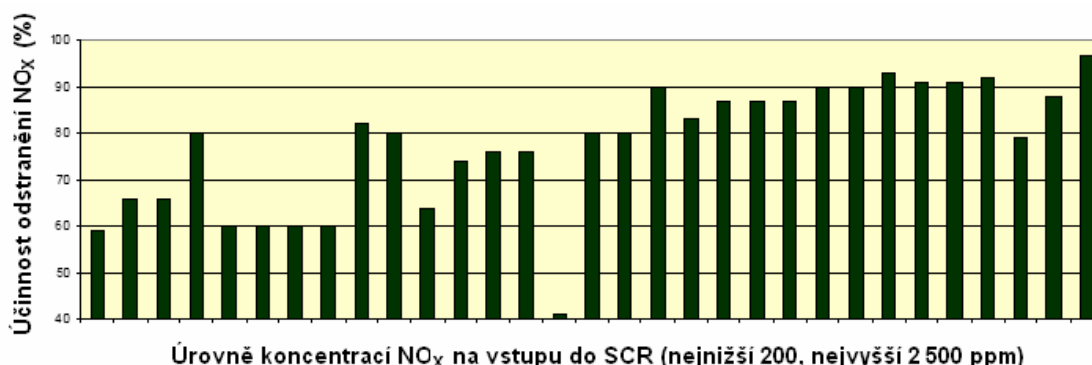


Plynný amoniak nebo odpařený vodný roztok amoniaku je nastříkovan v požadovaném stechiometrickém množství do proudu odpadního plynu. Amoniak reaguje přednostně s oxidy dusíku na katalyzátoru, který reakce katalyzuje. Koncový plyn musí být předehříván na reakční teplotu, která závisí na použitém katalyzátoru, zpravidla na teplotu mezi 120 a 140°C. Plyn je zpravidla předehříván průchodem výměníkem tepla, kde je předáváno teplo ze směsi vzniklé oxidací amoniaku. Jednotka SCR může být zařazena před nebo za expandérem.

Odstraňování NO_x použitím jednotky SCR z odpadních plynů z výroby kyseliny dusičné je odlišné od odstraňování oxidů dusíku z jiných zařízení, např. z elektráren. Rozdíl je ve složení nečištěného plynu. Vysoká koncentrace NO₂ v odpadním plynu z výroby kyseliny dusičné, která se pohybuje v rozsahu 50 – 75 % významně ovlivňuje chování katalyzátoru. V důsledku toho nemohou být některé katalyzátory používané v elektrárnách použity ve výrobních kyseliny dusičné.

Environmentální přínos

- dosažitelná konverze NO_x 80 – 97 %, [11, European Commission, 2003],
- dosažitelné úrovně emisních koncentrací 74 -100 ppm, [11, European Commission, 2003],
- amoniak reaguje přednostně s oxidy dusíku, spotřeba redukčního činidla je tedy nižší než při aplikaci SNCR, při použití SNCR může však být využita energie procesu.
- Dosažitelné úrovně emisí jsou uvedeny v Tabulce 3.8. Viz též Sekce 3.4.7 Kombinované odstranění NO_x a N₂O v koncových plynech.



Obrázek 3.12: Účinnost odstranění NO_x z odpadních plynů z výroby kyseliny dusičné ve výrobě kyseliny dusičné

Účinnost je vztažena na vstupní koncentraci NO_x ve směsi přicházející z výroby. Obrázek je založen na údajích uvedených v Tabulce 3.8.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Spotřeba amoniaku jako pomocného činidla, závisí na vstupní koncentraci NO_x ,
- úniky amoniaku, zpravidla menší než 10 ppm ($7,6 \text{ mg/Nm}^3$),
- starší katalyzátor může produkovat jistá množství N_2O .

Procesní údaje

- Optimální reakční teplota v rozsahu $200 - 350^\circ\text{C}$,
- tlaková ztráta před expandérem 0,01 až 0,1 bar,
- teplota koncových plynů po odstranění oxidů dusíku $200 - 300^\circ\text{C}$ je podstatně nižší než při použití NSCR ($650 - 800^\circ\text{C}$), což umožňuje použít méně náročné a levnější konstrukční materiály.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. V zásadě mohou být jednotky SCR aplikovány jak v nově stavěných, tak v existujících výrobních a mohou být provozovány na všech tlakových úrovních.

Ekonomické údaje

Na základě údajů získaných ve výrobně typu M/H s výrobní kapacitou 1 000 tun za den 100 % HNO_3 , při fondu pracovní doby 8 400 hodin za rok, je možné odhadnout náklady takto:

- investiční náklady: 2 000 000 EUR,
- roční náklady: 300 000 EUR.
- Celkové náklady: přibližně 1,3 USD na tunu kyseliny dusičné (vztaženo na rok 1998 (což je asi 1,16 Eur na tunu vyrobené kyseliny dusičné v roce 1998)).

Při předpokládané ceně katalyzátoru 35 000 USD a 53 000 USD na m^3 (asi 32 000 – 49 000 EUR na m^3), včetně technických služeb a údržby, může být pro následující podmínky: objem katalyzátoru $3,75 \text{ m}^3$, průtok plynu 48235 m^3 za hodinu, snížení koncentrace NO_x z 2 000 ppm na 150 ppm (ze 4 100 na 308 mg/Nm^3), kalkulována tato cena:

- náklady na palivo: 15,40 USD za hodinu (14,20 EUR za hodinu),
- 1,03 USD na tunu 100 % HNO_3 (asi 0,55 EUR).

Založeno na těchto předpokladech: cena NH_3 200 USD za tunu (185 EUR za tunu), střední hodnoty průtoku $3 230 \text{ m}^3$ na tunu vyrobené 100 % HNO_3 , roční fond provozní doby 8 640 hodin za rok při průtoku plynů $48 235 \text{ m}^3$ za hodinu, roční výroba kyseliny dusičné 129 kt 100 % HNO_3 za rok.

Důvody k zavedení

Snížení emisí NO_x .

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[11, European Commission, 2003], [88, InfoMil, 1999], [94, Austrian UBA, 2001].

3.4.10 Přidávání H₂O₂ do posledního stupně absorpce

Popis

Na konci roku 2006 byla firma Haifa Chemicals postavena před úkol snížit emise NO_x z výroby kyseliny dusičné. Přehled parametrů výroby je uveden v Tabulce 3.13. Po tom, že byla z bezpečnostních důvodů zamítnuta možnost instalace jednotky SCR, byla zvolena možnost dávkovat do posledního stupně absorpce H₂O₂. Tato varianta byla testována zavedena v provozním měřítku.

Příčinou obav z bezpečnostního hlediska byla skutečnost, že za expanční turbínou jsou plyny ochlazené na teplotu nižší než 85 °C a bylo nutné brát v úvahu zbytkovou koncentraci NO_x (za jednotkou SCR) a možné úniky amoniaku. Při tak nízké teplotě je rizikem tvorba vrstvy dusičnanu amonného nebo dusitanu amonného na lopatkách turbíny a v komíně.

Proto bylo jako řešení, místo instalace SCR zvoleno dávkování H₂O₂ do druhé adsorpční kolony, aby byla zvýšena účinnost absorpce, současně byla přijata opatření, aby koncentrace H₂O₂ byla udržována na ekonomicky přijatelné úrovni.

	Linka 1	Linka 2
Tlak v absorpci	4 bar	7 bar
Teplota před expanční turbínou	210 °C	175 °C
Teplota za expanční turbínou	120 °C	35 °C
Emise před dávkováním peroxidu	2000 ppm ^x	500 ppm ^{xx}
Úroveň emisí po zavedení přídavných opatření	80 ppm (SCR) ^x	150 ppm (H ₂ O ₂)
<p>Odkaz: Haifa Chemicals Ltd (Israel) ^x v důsledku kolísání teploty chladicí vody v Izraeli se úroveň měnila kolem hodnoty 1 400 ppm (v zimě) a okolo 2 500 ppm (v létě). Při použití SCR je úroveň emisí ovlivněna úrovní dávkování amoniaku. ^{xx} před instalací druhé adsorpční kolony byla úroveň asi 1 000 ppm</p>		

Tabulka 3.13: Parametry výroby kyseliny dusičné s aplikací peroxidu vodíku

Environmentální přínos

- V uvedené výrobě bylo dosaženo emisních koncentrací asi 150 ppm,
- zvýšení výtěžku kyseliny dusičné.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Spotřeba vodíku.

Procesní údaje

- Koncentrace HNO₃ v první adsorpční koloně: 60 – 62 %.
- Koncentrace HNO₃ v druhé adsorpční koloně: asi 8 %.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné

Ekonomické údaje

Investiční náklady: 500 000 USD pro kapacitu 384 tun za den (127 000 tun za rok)
 Specifické náklady: 2,5 USD na tunu HNO₃.

Důvody k zavedení

Snížení emisí NO_x při velmi nízké teplotě koncového plynu.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

- Roister Clark Nitrogen, US,
- Agrium Kenewick, US,
- Apach Nitrogen, US (pro najíždění a odstavování),
- Haifa Chemicals Ltd, Israel.

3.4.11 Snížování emisí NO_x během najíždění a odstavování výroby

Viz také sekce 3.4.10 Dávkování H₂O₂ do posledního absorpčního stupně.

Popis

Během najíždění a odstavování je proces výroby kyseliny dusičné v nestabilním stavu. Při najíždění jsou během prvních 10 až 45 minut emise NO_x vyšší než během stacionárního provozu a mění se v rozsahu 600 – 2 000 ppm (1 230 – 4 100 mg NO_x/m³). To představuje roční zvýšení emisí o 100 – 1 000 kg NO_x za rok. Podobně se zvyšují emise i při odstavování výroby a pohybují se během 10 - 30 minut v rozsahu 600 – 2 000 ppm (1 230 – 4 100 mg NO_x/m³), což představuje navýšení ročních emisí o 500 kg NO_x za rok.

Během normálního stacionárního provozu se podíl NO₂ v NO_x pohybuje v rozsahu 50 - 75 %. Podíl NO₂, zejména při najíždění výroby, však roste a je větší než podíl NO (70 % NO₂ a 30 % NO). To způsobuje, že je koncový plyn hnědočerveně zbarvený. Zbarvení koncového plynu odcházejícího z výpustního komína je často příčinou stížností obyvatel v okolí závodu.

Pro snížení emisí NO_x během najíždění a odstavování výroby je navrženo mnoho technologických postupů. Náklady na jejich zavedení jsou však neúměrně vysoké vzhledem k snížení emisí, kterého je možné dosáhnout. Přídavné emise NO_x související s najížděním a odstavováním výroby představují méně než 1 % celkových emisí NO_x z výroby za rok. Je účelné proto uvažovat o zavedení opatření, která umožňují odbarvit koncové plyny. Opatření, která jsou integrální součástí procesu, byla popsána již dříve. Koncové technologie využitelné k tomuto účelu jsou popsána níže:

Ohřev koncových plynů

K ohřevu koncových plynů je nutné instalovat ohřevnou pec, parní vyhřívač nebo vřazený hořák. Pokud ohřevný systém ohřívá plyn na teplotu mezi 180 – 450°C, což je teplota optimální pro funkci katalytických jednotek SCR nebo NSCR, je výsledkem zkrácení doby najíždění, po kterou jsou koncové technologie neúčinné.

Instalování nízkoteplotní SCR:

Instalování katalytické jednotky SCR, pracující v širokém rozmezí teplot, která umožňuje odstraňovat NO_x při teplotách již od 180°C je možné zkrátit dobu, po kterou není katalytická jednotka účinná.

Instalování zkrápěné kolony:

Zvýšené emise během najíždění a odstavování výroby je možné snížit instalováním zkrápěné kolony, v níž jsou emise zachycovány zkrápěním roztokem louhu, uhličitanu sodného nebo roztokem amoniaku.

Instalování absorpční kolony s tuhým absorbentem:

Snížení emisí NO_x během najíždění je možné dosáhnout vedením koncových plynů do kolony naplněné suchým sorbentem, např. silikagelem nebo molekulovým sítem.

Výše uvedená opatření jsou méně vhodná pro omezení emisí během odstavování výroby, kdy tlak a teploty rychle klesají.

Dosažené přínosy k ochraně prostředí**Ohřev koncových plynů:**

Přesné údaje nejsou k dispozici, je však možné očekávat, že po většinu doby najíždění jsou emise NO_x sníženy o nejméně 70 %.

Instalování nízkoteplotní katalytické jednotky SCR:

Přesné údaje nejsou známy. Přes nízkou pracovní teplotu katalytické jednotky (180°C a vyšší) uniká během najíždění výroby jistý podíl zvýšených emisí, doba najíždění je však zkrácena. V době kdy je katalytická jednotka SCR funkční, jsou emise NO_x sníženy o 80 - 95 %.

Instalování zkrápěné kolony:

Přesné údaje nejsou známy, je však možné očekávat snížení emisí během najíždění o 70 %.

Instalování kolony s tuhým sorbentem:

Přesné údaje nejsou známy. Je však možné očekávat snížení emisí NO_x během najíždění výroby o 70 %.

Vedlejší efekty a přenos do jiné složky prostředí**Ohřev koncových plynů:**

Ohřev koncových plynů na teplotu optimální pro funkci katalytických jednotek SCR nebo NSCR je spojen se spotřebou energie. Použití vložených hořáků zvyšuje havarijní riziko procesu. Pokud není katalytická jednotka najeta správným způsobem, může se vytvořit v zařízení explozivní směs. Hořák pak může působit jako iniciační zdroj a iniciovat explozi.

Instalování nízkoteplotní katalytické jednotky SCR:

Amoniak dávkovaný do koncových plynů před jednotkou SCR za nestabilních podmínek, které jsou typické pro najíždění a odstavování procesu, může reagovat s NO_x za tvorby dusičnanu amonného nebo dusitanu amonného.

Úsady těchto solí představují potenciální riziko exploze. Aby bylo riziko exploze vyloučeno, musí být teplota koncových plynů být vyšší než 180°C.

Instalování zkrápěné kolony:

Pokud katalytická jednotka SCR pracuje při teplotě 200 – 350°C, je z kolony unášeno velké množství vodní páry. To zvyšuje spotřebu vody v procesu. Vyčerpaný absorpční roztok nemůže být recyklován, musí být likvidován jako odpad.

Instalování adsorpční kolony s tuhým sorbentem:

Vyčerpaný sorbent představuje tuhý odpad, který musí být likvidován.

Procesní data

Specifické informace nebyly dodány.

Aplikovatelnost

Ohřev koncových plynů:

Vyžaduje instalaci zařízení na ohřev koncových plynů, k tomu je zapotřebí odpovídající stavební prostor, zejména, má-li být zařízení vloženo do existující jednotky. Toto opatření může však být využito jak v nově stavěných, tak existujících výrobních kyseliny dusičné vybavených katalytickými jednotkami SCR nebo NSCR. Zvýšení teploty plynu na teplotu optimální pro katalytické jednotky SCR a NSCR, tj. teplotu 180 – 450°C je spojeno se spotřebou energie.

Instalování nízkoteplotní katalytické jednotky SCR:

K instalaci jednotky v existujících výrobních je nutný odpovídající stavební prostor. Pokud je starší typ katalyzátoru nahrazován novým typem katalyzátoru, nový typ katalyzátoru musí mít vlastnosti vhodné pro existující jednotku.

Instalace zkrápěné kolony:

Instalace vyžaduje dostatek stavebního prostoru.

Instalování absorpční kolony plněné pevným absorbentem:

Musí být k dispozici stavební prostor pro instalaci kolony. Teploty, které jsou nezbytné pro funkci katalytické jednotky SCR (200 – 350°C) mohou být tak vysoké, že způsobují desaktivaci sorbentu.

Ekonomické aspekty

Obecně je možné konstatovat, že většina koncových technologií použitelných k snížení emisí NO_x během najíždění a odstavení výroby je velmi drahá, ve srovnání s koncovými technologiemi využívanými pro snížení emisí NO_x v běžném provozu.

Ohřev koncových plynů:

Náklady na zařízení jsou pro instalaci vloženého hořáku okolo USD 200 000 (≈EUR 91 000). Instalování ohřevné pece (zařízení a výstavba) je spojeno s náklady nejméně USD 1 000 000 (≈EUR 450 000). Ostatní ekonomické údaje nejsou známy.

Instalace nízkoteplotní jednotky SCR:

Investiční náklady na kompletní jednotku SCR jsou nejméně USD 1 000 000 (≈EUR 450 000). Instalace jednotky je ekonomicky nepřijatelná, pokud by cílem instalace bylo pouze snížení emisí při najíždění výroby. Další ekonomické údaje nejsou známy.

Instalování zkrápěné kolony:

Pro zkrápění není možné použít vodu, absorpcí NO_x roste kyselost roztoku, proto je nutné ke zkrápění použít alkalické roztoky. Z tohoto důvodu jsou provozní náklady procesu vysoké. Přesné údaje nejsou známy.

Instalování adsorpční kolony s tuhým sorbentem:

Předpokládá se, že provozní náklady jsou vysoké, protože je nutné vyměňovat vyčerpanou náplň sorbentu. Přesné údaje nejsou známy.

Důvody k zavádění

Především odstranění viditelného červeného dýmu a žlutého zabarvení odpadních plynů vycházejících z komína.

Odkazy na literaturu

[88, InfoMil, 1999]. viz Sekce 3.4.1

3.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny dusičné

Nejlepší dostupnou technikou je aplikace společných rysů nejlepších dostupných technik uvedených v Sekci 1.

Nejlepší dostupnou technikou pro skladování je dodržování zásad uvedených v literatuře [5 European Commission, 2005].

Nejlepší dostupnou technikou je využívat kogeneraci topné páry a elektrické energie.

Nejlepší dostupnou technikou je snižovat emise N_2O a dosahovat emisní faktory a emisní koncentrace uvedené v Tabulce 3.14, a sice aplikací následujících technik:

- optimalizací filtrace surovin, viz Sekce 3.4.1,
- optimalizací míšení surovin, viz Sekce 3.4.1,
- optimalizací toku plynu vrstvou katalyzátoru, viz Sekce 3.4.1,
- monitorováním výkonu katalyzátoru a optimalizací doby využívání katalyzátoru, viz Sekce 3.4.1,
- optimalizací poměru amoniak/vzduch, viz Sekce 3.4.2,
- optimalizací teploty a tlaku v oxidačním stupni, viz Sekce 3.4.2,
- v nových závodech využívat rozklad N_2O rozšířením komory reaktoru, viz Sekce 3.4.5,
- využívat katalytický rozklad N_2O v reaktorové komoře, viz Sekce 3.4.6,
- kombinovat zachycování N_2O a NO_x ve stupni čištění odpadních plynů viz Sekce 3.4.7.

Typ výroby		Úroveň emisí N_2O ^x	
		kg na tunu 100 % HNO_3	ppm (objemově)
M/M,H/H,H/H	Nová výroba	0,12 – 0,6	20 - 100
	existující výroba	0,12 – 1,85	20 - 300
Výroba L/M		Není možné udělat závěry	

^x emise jsou vztaženy na střední dobu životnosti oxidačního katalyzátoru

Tabulka 3.14: Úrovně emisí N_2O související s aplikací nejlepších dostupných technik (BAT)

Rozdílnost stanovisek:

Průmysl a jeden členský stát nesouhlasí s úrovněmi emisí N_2O spojených s využitím nejlepších dostupných technik v již existujících výrobnách.

Jako důvod jsou uvedeny dosud malé zkušenosti s technikami pro odstranění N_2O uvedenými v sekcích 3.4.6 a 3.4.7. Dále pak velká variační rozpětí výsledků získaných při testování a velký počet technických a provozních omezení pro použití těchto metod v současných výrobnách kyseliny dusičné v Evropě. Podle názoru těchto oponentů jsou katalyzátory pro tento proces dosud jen ve stadiu vývoje, přesto, že jsou již uvedeny na trh. Zástupci průmyslu také žádají, aby byly hodnoty emisí uváděny jako průměrné hodnoty pro celou dobu životnosti katalyzátoru na rozklad N_2O , přesto, že doba životnosti katalyzátoru není zatím ještě známa. Zástupci průmyslu a jeden členský stát navrhuje, že hodnota emisí pro nejlepší dostupnou techniku pro již existující výroby by měla být 2,5 kg N_2O na tunu 100 % HNO_3 .

Rysem nejlepší dostupné techniky je dosahování emisí NO_x uvedených v Tabulce 3.15, a to použitím jednoho nebo více z následujících opatření:

- optimalizací stupně absorpce, viz Sekce 3.4.4,
- kombinací zachycování NO_x a N₂O v koncovém zařízení na čištění odpadních plynů, viz Sekce 3.4.7,
- instalací SCR, viz Sekce 3.4.9,
- přidáváním H₂O₂ do koncového stupně absorpce, viz Sekce 3.4.10.

Rysem nejlepší dostupné techniky je snižování emisí během odstavování výroby a během jejího najíždění (viz Sekce 3.4.10 a Sekce 3.4.11).

	Úroveň emisí NO _x (jako NO ₂)	
	g na tunu 100 % HNO ₃	ppm (objemově)
Nová výroba	---	5 – 75
Existující výroba	---	5 – 90 ^x
Úniky NH ₃ z SCR	---	<

^x do 150 ppm (objemově), ve výrobnách, kde je nutné omezit účinnost jednotky SCR z bezpečnostních důvodů omezit tvorbu dusičnanu amonného a v jednotkách, kde je dávkován H₂O₂ místo instalace SCR

Tabulka 3.15: Úrovně emisí NO_x související s aplikací nejlepších dostupných technik (BAT)

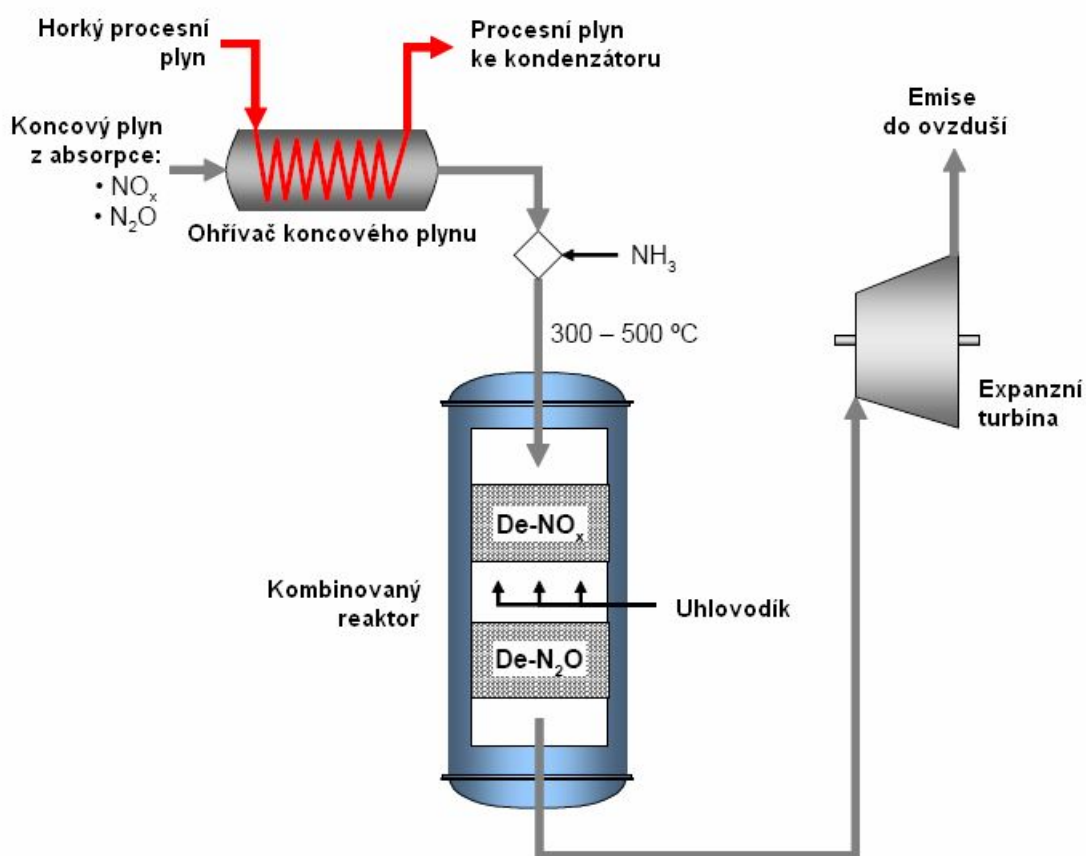
3.6 Nově vyvíjené techniky pro výrobu kyseliny dusičné

3.6.1 Spojené snižování emisí NO_x a N_2O dávkováním uhlovodíků

Popis

Viz též sekce 3.4.7.

Na rozdíl od techniky popsané v uvedené sekci, jsou oxidy dusíku NO_x odstraněny reakcí s amoniakem v prvním stupni (srovnatelném se SCR), v druhém stupni pak je N_2O odstraněn reakcí s uhlovodíky, které jsou dávkovány do plynu. Jako redukční činidlo se využívá zemní plyn nebo propan, viz Obrázek 3.13.



Obrázek 3.13: Schéma kombinovaného reaktoru pro současné oddělení NO_x a N_2O působením uhlovodíku

Environmentální přínos

- současné odstranění N_2O a NO_x na úrovni uvedené v Sekci 3.4.7,
- očekávaná účinnost odstranění N_2O okolo 97 %.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- spotřeba uhlovodíku a amoniaku,
- nejsou zatím známy informace o ostatních polutantech (např. CO).

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné ve výrobnách, v nichž má koncový plyn teplotu v rozsahu 300 – 500°C. Vývoj je zaměřen na rozšíření tohoto intervalu. S jistými omezeními může být teplota koncového plynu zvýšena snížením výměnné plochy chladiče nebo zavedením obtoku chladiče.

Ekonomické údaje

Specifická informace není k dispozici.

Důvody k zavedení

Snížení emisí N₂O.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

- [146, Uhde, 2006]
- Abu Oir Fertilizer Company, Egypt, mělo být spuštěno v srpnu 2006.
- Hu-Chems Fine Chemical Corporation, South Korea, má být spuštěno 2007.

4. KYSELINA SÍROVÁ (H₂SO₄)

4.1 Obecné informace

Produkce *kyseliny sírové (sulphuric acid, H₂SO₄)* ve světě je větší než produkce jiných chemikálií.

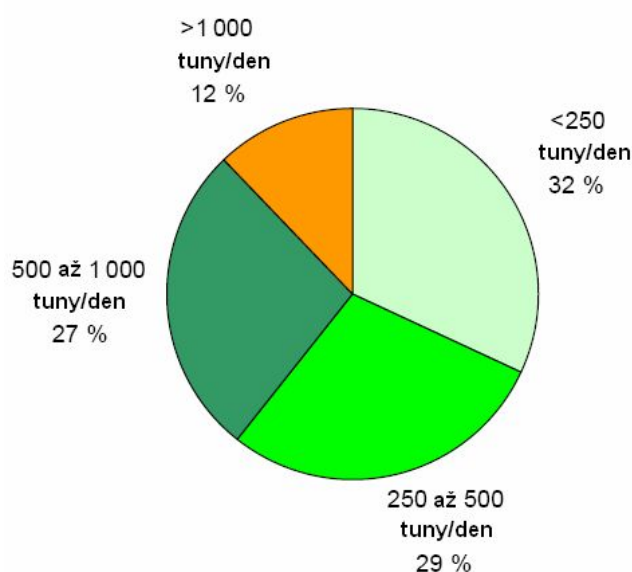
V Západní Evropě bylo v roce 1997 vyrobeno více než 19 Mtun kyseliny sírové, roční produkce je odhadována na 150 Mtun. Asi polovina tohoto množství je vyráběna v Severní Americe, Západní Evropě a Japonsku.

V Tabulce 4.1 jsou uvedeny hodnoty výroby kyseliny sírové v některých evropských státech. Pro státy EU-25 je výrobní kapacita kyseliny sírové odhadována na 22 megatun kyseliny sírové (v roce 2004) [17, 2nd TWG meeting, 2004]. Ve státech EU-25 byla kyselina sírová v roce 2004 vyráběna v 95 závodech. Na obrázku 4.1 je uvedena distribuce velikosti výroben. V Tabulce 4.2 je uveden přehled výrobců kyseliny sírové zpracovaný ESA.

Mt H ₂ SO ₄	1994	1997	2000	2006
Belgie/Lucembursko	1 515	2 160	2 238	1 942
Finsko	1 373	1 570	1 655	1 760
Francie	2 227	2 242	2 269	1 755
Německo	3 380	3 496	4 898	4 595
Řecko	630	675	688	815
Itálie	1 228	1 590	1 042	1 616
Nizozemí	1 073	1 040	988	988
Norsko	585	666	569	315
Španělsko	2 348	2 810	2 418	3 500
Švédsko	518	630	629	1 010
Velká Británie	1 225	1 205	1 058	447

Tabulka 4.1: Výroba kyseliny sírové v některých evropských zemích

[58, TAK-S, 2003]



Obrázek 4.1: Rozložení objemu produkce v EU-25 v roce 2004

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

Země	Společnost	Lokalita	Kapacita (tuny za rok)	Zdroj SO ₂	Produkt
Rakousko	Donau Chemie AG	Pischelsdorf	230 000	Síra	H ₂ SO ₄
	Lenzing AG	Lenzing	90 000	Síra	H ₂ SO ₄
Belgie	BASF Antwerpen NV	Antwerpen	230 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Lanxess Antwerpen NV	Antwerpen	340 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Prayon SA	Engis	165 000	Síra	H ₂ SO ₄
	PVS Chemicals Belgium NV	Gent	70 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Misa Eco Services Sulfuriqu	Gent (Rieme)	250 000	Síra/odpadní kyseliny/odpad	H ₂ SO ₄ /oleum/Na ₂ S
	Sadaci	Gent	22 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
	Tessengerlo Group	Ham	365 000	Síra	H ₂ SO ₄
	Umicore	Hoboken Balen	76 000 384 000	Pražení rud Pražení rud	H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₄
Bulharsko	Cumerio	Pirdop	1 000 000	Pražení rud	
	KCM	Plovdiv	110 000	Pražení rud	
	OCK	Kardjali	35 000	Pražení rud	
Švýcarsko	SF Chemie	Basel	85 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
Chorvatsko	Petrolkemija	Kutina	495 000	Síra	
Česká republika	Synthesia	Pardubice	76 000	Síra/ odpadní kyseliny	
Německo	Xstrata Zink GmbH	Nordenham	210 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
	Berzelius Stolberg GmbH	Stolberg	100 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
	BASF	Ludwigshafen	610 000	Síra	H ₂ SO ₄
		Leverkusen	160 000	Síra	H ₂ SO ₄
		Lanxess AG	Leverkusen Dormagen	20 000 94 000	Regenerace Regenerace
	Degussa AG	Marl	50 000	Síra	H ₂ SO ₄
		Wesseling	120 000	Síra	H ₂ SO ₄
		Worms	230 000	Regenerace	H ₂ SO ₄
		Mannheim	65 000		H ₂ SO ₄
	Deutsche Steinkohle AG	Bottrop	15 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	DOMO Caproleuna GmbH	Leuna	260 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Grillo-Werke AG	Frankfurt	258 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Tronox	Uerdingen	65 000	Pyrit	H ₂ SO ₄ a oleum
			25 000	Síra	
	Metaleurop Weser GmbH	Nordenham	50 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄ a oleum

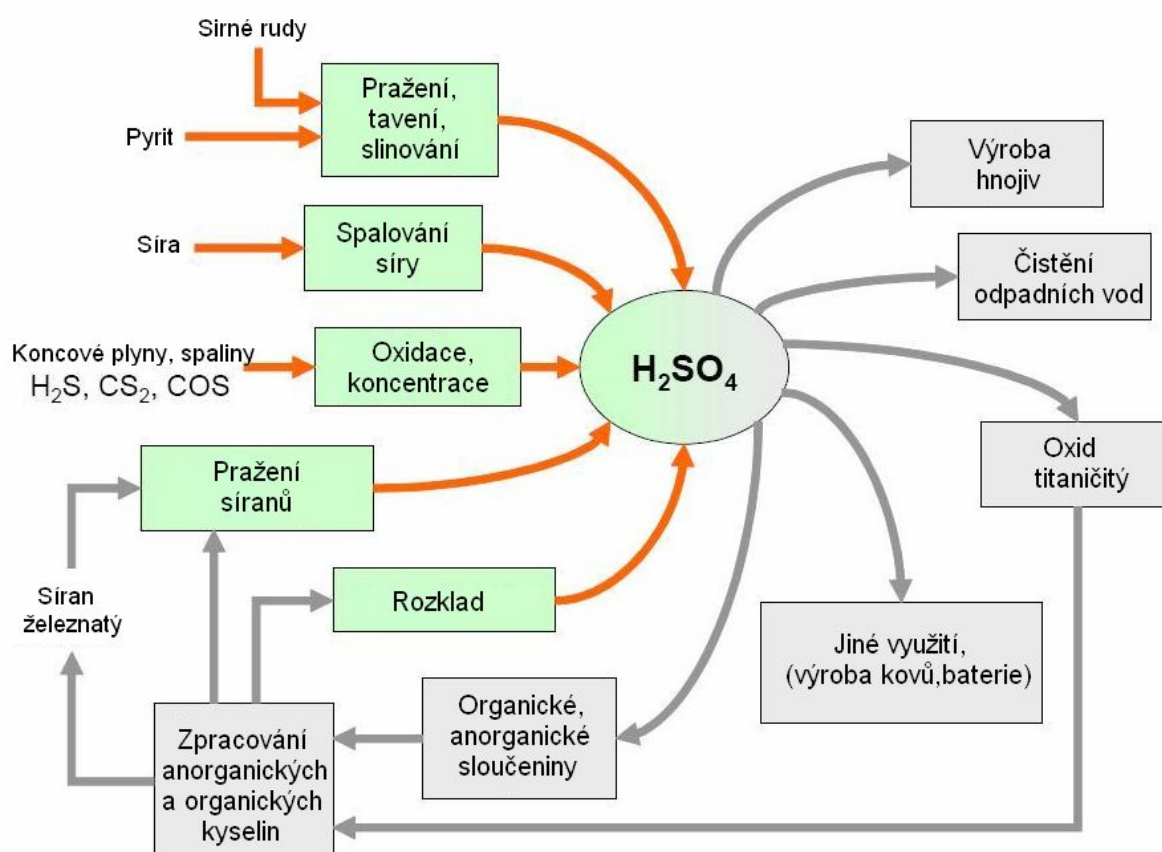
Země	Společnost	Lokalita	Kapacita (tuny za rok)	Zdroj SO ₂	Produkt
	Norddeutsche Affinerie AG	Hamburg	1 300 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄ a oleum
	PVS Chemicals Germany GmbH	Kelheim	120 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Ruhr-Zink	Datteln	200 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
	Sachtleben Chemie GmbH	Duisburg	500 000	Síra, pyrit, recyklované	H ₂ SO ₄ a oleum
Španělsko	Atlantic Copper	Huelva	1 350 000	Výroba mědi	H ₂ SO ₄
	Asturiana de Zinc	Avilés(Asturias)	730 000	Výroba zinku	H ₂ SO ₄ a oleum
	Fertiberia SA	Huelva	890 000	Síra	H ₂ SO ₄
	UBE Chemicals	Castellón	90 000	Síra	H ₂ SO ₄
	Befesa Desulfuracion SA	Luchana-Barakaldo	320 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
Finsko	New Boliden	Harjavalta	660 000	Výroba mědi a niklu	H ₂ SO ₄
	Kemira Oy	Kokkola	320 000	Výroba zinku	H ₂ SO ₄ a oleum
	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	530 000	Pyrit	H ₂ SO ₄
	Kemira Oy	Pori	220 000	Síra	H ₂ SO ₄
Francie	Rhodia Eco Services Sulfurique	Les Roches	250 000	Síra/odpadní kyseliny	H ₂ SO ₄ a
	Lyondell	Le Havre	275 000	Síra	H ₂ SO ₄
		Thann	45 000	Síra	H ₂ SO ₄
	Huntsman	Calais	300 000	Síra	H ₂ SO ₄
		St. Mihiel	300 000	Síra	H ₂ SO ₄
	Grand Paroisse	Bordeaux	90 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Albemarle	Port de Bouc	20 000	Síra	H ₂ SO ₄
	Arkema	Pierre Bénite	165 000	Síra	H ₂ SO ₄
		Pau	35 000	Síra	H ₂ SO ₄
		Carling	155 000	Síra	H ₂ SO ₄
Umicore	Auby	200 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄	
Clariant	Lamotte	130 000	Síra	H ₂ SO ₄ , oleum a SO ₂	
Řecko	Phosphoric Fertilizers Industry SA	Kavala	180 000	Síra	H ₂ SO ₄
			280 000		
		Thessaloniki	130 000	Síra	
			225 000		
Itálie	Nuova Solmine S.p.A	Scalino (GR)	600 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Nuova Solmine	Serravalle Scrivia (AL)	60 000	Regenerace	H ₂ SO ₄ a oleum
	Marchi Industriale Marano	Veneziano (VE)	90 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Portovesme s.r.l.	Porto Vesme (CA)	400 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄

Země	Společnost	Lokalita	Kapacita (tuny za rok)	Zdroj SO ₂	Produkt
	ENI S.p.a	Gela (CL)	180 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
			120 000	Není uvedeno	
	ERG-Priolo	Priolo (SR)	30 000	Regenerace	H ₂ SO ₄
	Ilva-TA	Taranto (TA)	20 000	Není uvedeno	H ₂ SO ₄
	Fluorsid	Macchiareddu (CA)	100 000	Síra	H ₂ SO ₄
Makedonie	Zletlovo	Titov Veles	132 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
Nizozemí	Zinifex Budel Zink BV	Budel	380 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
	DSM Fibre Intermediates B.V.	Geleen	400 000	Síra	oleum
	Climax	Rotterdam	40 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
	Corus	Velsen	18 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
Norsko	New Boliden	Odda	195 000	Pražení rud	H ₂ SO ₄
	Falconbridge Nikkelverk A/S	Kristiansand	110 000	Výroba niklu	H ₂ SO ₄
Portugalsko	Quimitecnica SA	Barreiro-Lavradio	25 000	Desulfurace ve výrobně amoniaku	H ₂ SO ₄
Rumunsko	Sofert	Bacau	200 000	Síra	
Švédsko	Kemira Kemi AB	Helsingborg	360 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	New Boliden	Skelleftehamn	640 000	Výroba mědi a olova	H ₂ SO ₄
Srbsko	RHMK Trepca	Mitrovica		Výroba olova a zinku	
	Sabac	Sabac		Výroba olova	
Slovinsko	ESIMIT	Nuova Gorica	100 000	Síra	
Velká Británie	Degussa	Knottingley(Yorks)	30 000	Síra	H ₂ SO ₄
	INEOS Enterprises	Runncorn Site	280 00	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
	Rhodia Eco Services Ltd.	Staveley	117 000	Síra	H ₂ SO ₄ a oleum
Turecko	Bagfas	Bandyрма	500 000	Síra	
	Tugsas	Samsun	214 000	Pyrit	
	Etibor	Bandyрма	240 000	Pyrit	
	Black Sea Copper	Samsun	282 000	Pražení rud	

Tabulka 4.2: Výrobci kyseliny sírové organizovaní v ESA

[154, TWG on LVIC-AAF]

Na obrázku 4.2 je uveden přehled nejdůležitějších surovin pro výrobu kyseliny sírové, oblastí jejich použití a ekonomických cyklů její výroby. V Tabulce 4.3 je uvedeno rozdělení výrob podle zdrojů oxidu siřičitého (SO_2), který využívají. Nejdůležitějším uživatelem kyseliny sírové je výroba průmyslových hnojiv. Dalšími uživateli kyseliny sírové je rafinace ropy, výroba pigmentů, moření oceli, výroba neželezných kovů a výroba výbušnin, detergentů (sulfonace a sulfatace), výroba plastů a umělých vláken. V chemickém průmyslu je dále kyselina sírová využívána pro výrobu speciálních produktů, barviv, farmaceutických produktů a derivátů fluoru.



Obrázek 4.2: Přehled hlavních surovin pro výrobu kyseliny sírové, oblastí použití kyseliny sírové a recyklování kyseliny sírové

Údaje na obrázku jsou převzaty ze zdroje [58, TAK-S, 2003]

Zdroj SO_2	%
Síra	43,7
Neželezné kovy	39,0
Regenerace H_2SO_4	7,5
Pyrit	4,2
	5,6

Tabulka 4.3: Rozložení zdrojů SO_2 pro výrobu kyseliny sírové v roce 2005

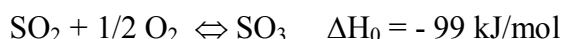
[154, TWG on LVIC-AAF]. Údaje v tabulce popisují stav v EU-25, Norsku a Švýcarsku.

4.2 Využívané procesy a techniky

4.2.1 Přehled

Schéma výroby kyseliny sírové je uvedeno na obrázku 4.3. Kyselina sírová je vyráběna z oxidu siřičitého, který je získáván z různých zdrojů (viz Sekce 4.2.3). Například spalováním síry nebo pražením sulfidů kovů.

Výroba kyseliny sírové je založena na exotermní vratné katalytické reakci v plynné fázi, jíž je oxid siřičitý (SO₂) převáděn na oxid sírový (SO₃):



Režim reaktoru je charakterizován stupněm přeměny oxidu siřičitého (SO₂) na jeden průchod

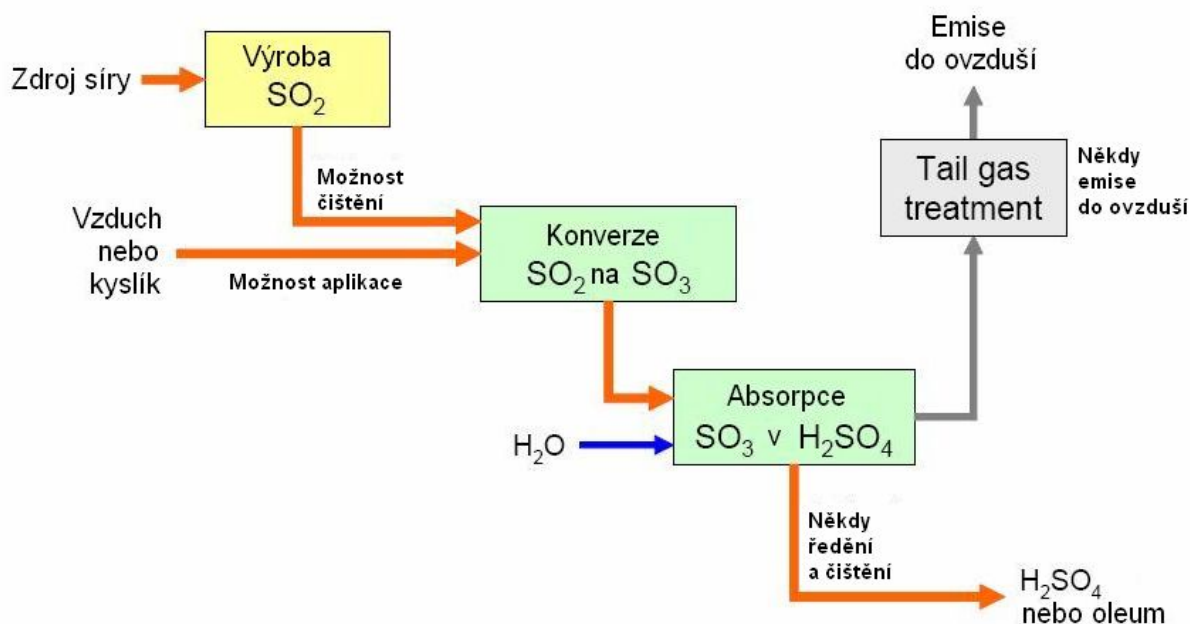
$$\text{Stupeň přeměny na jeden průchod (\%)} = 100 \times [(\text{SO}_2)_{\text{vstup}} - (\text{SO}_2)_{\text{výstup}}] / (\text{SO}_2)_{\text{vstup}}$$

Při optimalizaci režimu reaktoru je nutné brát v úvahu vliv termodynamických vlastností reakce (vliv podmínek na rovnovážné složení směsi) i vlivy kinetické, které ovlivňují, jak rychle se složení směsi rovnovážnému složení přibližuje. Pro odhad vlivu teploty a tlaku na rovnovážné složení lze využít princip, který navrhl **Lechatelier a Braun**.

Podle tohoto principu platí: je-li rovnovážný systém vystaven působení vnějších vlivů, reaguje tak, aby kompenzoval vliv vnějších vlivů. Vnějšími vlivy jsou např. změny teploty, změny tlaku a změny koncentrací reagujících látek.

Z principu plynou pro systém SO₂-SO₃ pro dosažení příznivějšího rovnovážného složení tyto závěry:

- protože reakce je exotermní je rovnovážné složení příznivější při nižší teplotě, tomu odpovídá režim, při kterém je reakční teplo odebráno chlazením,
- rovnovážné složení je příznivější při vyšší vstupní koncentraci kyslíku,
- rovnovážné složení je možné posunout oddělením SO₃ (v procesu se zařazenou adsorpcí mezi vrstvami katalyzátoru),
- příznivý je vyšší tlak,
- příznivějšího rovnovážného složení je možné dosáhnout při použití katalyzátoru, který je aktivní již při nízkých teplotách,
- rovnovážnému složení je možné se přiblížit prodloužením doby kontaktu směsi s katalyzátorem.



Obrázek 4.3: Schéma výroby kyseliny sírové

Obrázek je založen na údajích ze zdroje [58, TAK-S, 2003]

Při optimalizaci výkonu reaktoru je nutné hledat kompromis mezi vlivem teploty na rovnovážné složení směsi a vlivem teploty na rychlost, s jakou se složení rovnovážnému složení přibližuje. Optimální režim je závislý i na vstupní koncentraci oxidu siřičitého (SO_2) a na proměnlivosti vstupní koncentrace. V důsledku toho jsou optimální podmínky méně nebo více specifické pro každý zdroj oxidu siřičitého.

V minulosti byly využívány dva typy reaktorů:

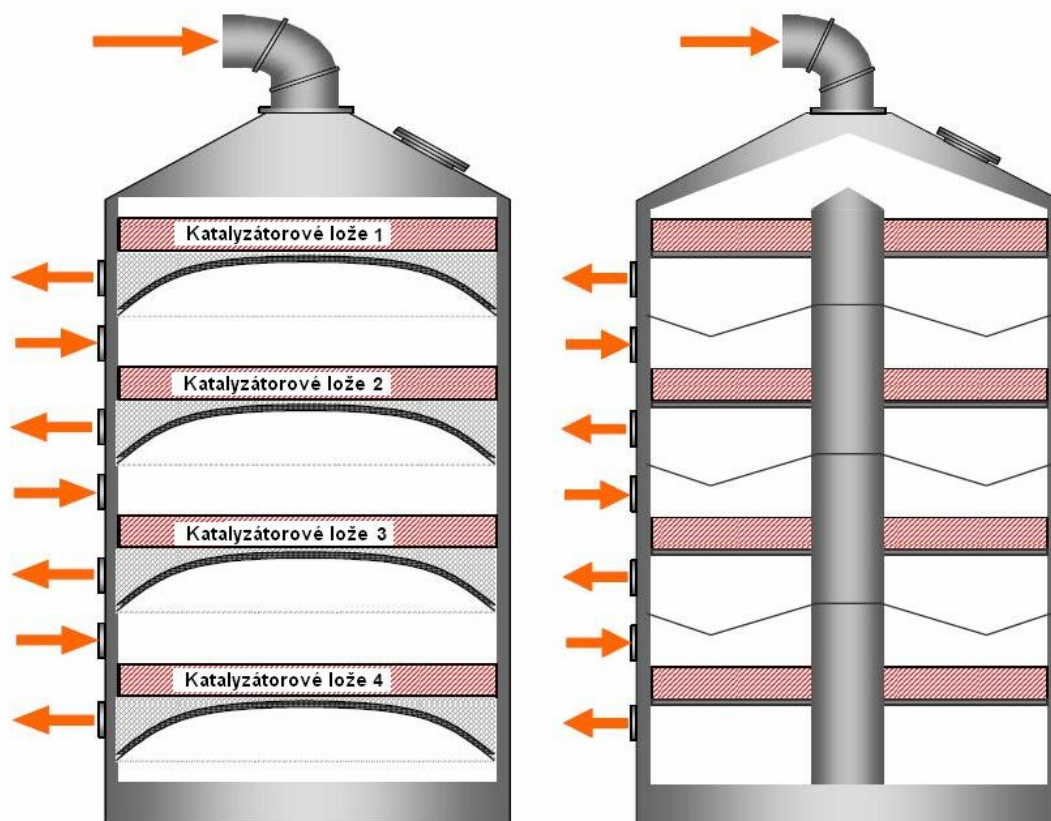
- reaktory s keramickou klenbou,
- reaktory s ocelovou výztuží kolonového typu (stále používané v Severní Americe).

Novějšími typy jsou tyto typy:

- konvertory (reaktory) s centrální trubkou,
- konvertory s jedním nebo dvěma zabudovanými výměníky tepla (s výměníkem tepla zabudovaným ve středové trubce reaktoru nebo v plášti reaktoru).

U konvenčních reaktorů je plášť reaktoru zhotoven z běžné oceli pro stavbu kotlů, která je chráněna keramickým obložením a zpravidla zpevněním hliníkem, aby se materiál neodlupoval. Výhodou reaktorů s keramickou vyzdívkou je velká tepelná kapacita, která umožňuje prodloužit dobu odstavení linky bez přehřívání. Nevýhodou je skutečnost, že starší v reaktorech s keramickou klenbou může být keramický materiál pórovitý a proud reakčních plynů může jimi částečně procházet jako obtokový proud (viz Sekce 4.4.6 Náhrada reaktorů s keramickou klenbou).

Novější typy reaktorů jsou vyráběny z antikorozi oceli typu 304 nebo 321, aby byla zajištěna jejich dlouhá doba životnosti. Vyšší náklady na antikorozi ocel jsou kompenzovány jejich nižší hmotností, protože stěna reaktoru může být tenčí. Na obrázku 4.4 je uvedeno schéma reaktoru s keramickou klenbou a reaktoru s centrální trubkou.



Obrázek 4.4: Schéma reaktoru s keramickou klenbou (vlevo) a reaktoru s centrální trubkou (vpravo)

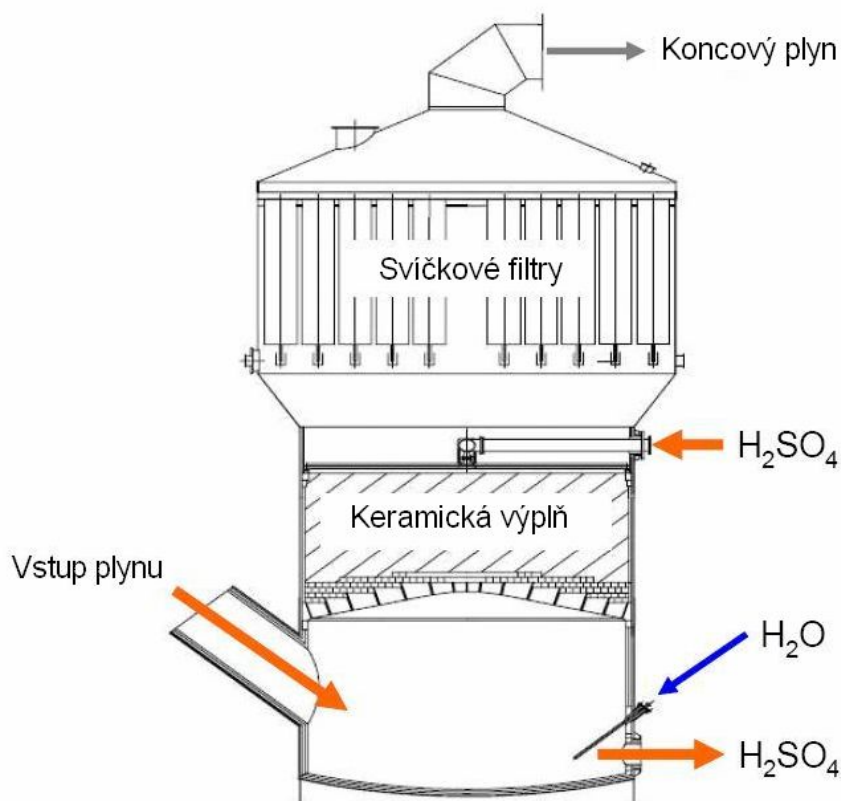
Obrázky jsou převzaty ze zdroje [67, Daum, 2000]

V závěrečném stupni je kyselina sírová je získávána absorpcí oxidu sírového (SO_3) a vody v kyselině sírové (o koncentraci nejméně 98 %). Příklad absorberu je uveden na obrázku 4.5.

Účinnost absorpce je závislá na těchto faktorech:

- na koncentraci H_2SO_4 v absorpční kapalině (98,5 - 99,5 %),
- teplotě v absorberu (zpravidla 70 – 120°C),
- způsobu uvádění absorpční kyseliny do absorberu,
- na obsahu mlhy v surovém plynu (podílu unikajícím jako mlha z absorpčního zařízení),
- na účinnosti filtru na zachycování mlhy,
- na teplotě vstupního plynu,
- na systému toku plynu a absorpční kapaliny v absorberu (soproud, protiproud).

Korelační vztah mezi emisemi SO_2 a obsahem SO_2 v koncových plynech je uveden v Sekci 4.3.



Obrázek 4.5: Příklad konstrukce koncového absorbéru oxidu sírového

Obrázek je převzat ze zdroje [68, Outukumpa, 2006]

Emise SO_2 ze zařízení závisí na těchto faktorech:

- na teplotě plynu na výstupu z absorpce,
- na konstrukci a způsobu řízení režimu koncového absorbéru,
- na účinnosti zařízení na zachycování aerosolu,
- na tvorbě mlhy tvořené v proudu před vstupem do absorbéru vlivem vzdušné vlhkosti,
- na celkové účinnosti absorpčního stupně.

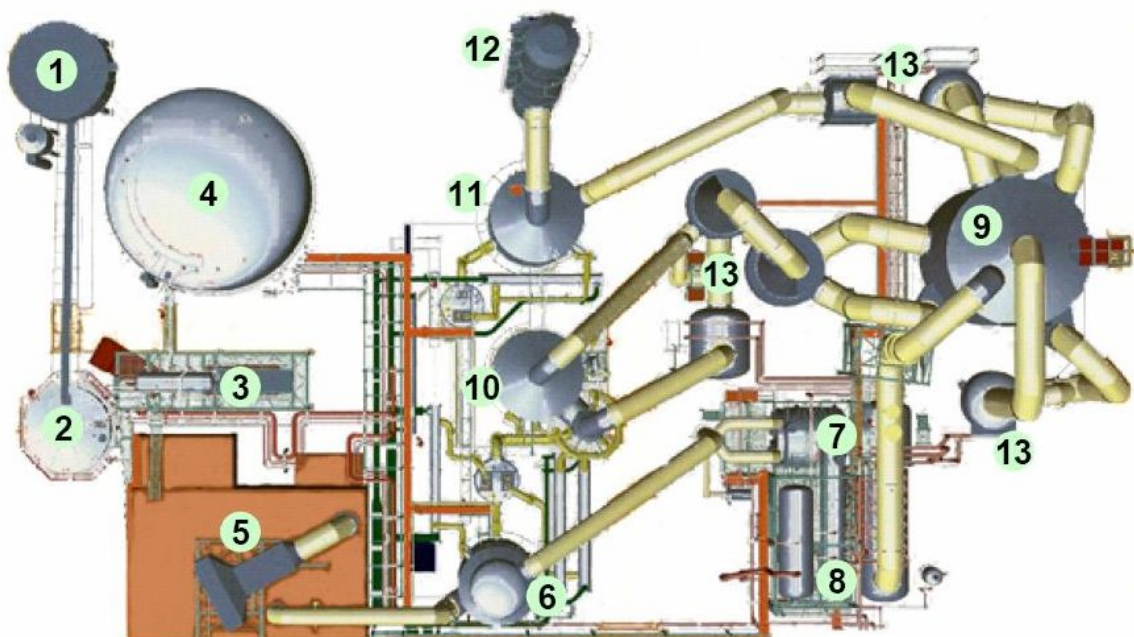
Na obrázku 4.6 je uvedeno schéma výroby kyseliny sírové, pro dvoustupňovou reakci a dvoustupňovou absorpci, při použití síry jako zdroje oxidu siřičitého.

1. skladování tuhé síry,
2. tavení síry,
3. filtrace kapalné síry,
4. skladování kapalné síry,
5. filtrace vzduchu s tlumiči,
6. sušení vzduchu,
7. spalování síry, dva hořáky s nezávislými zdroji vzduchu,
8. kotel na výrobu páry, tank napájecí vody, kotel na odpadní teplo,
9. konverzní reaktor,
10. meziabsorbce,
11. konečná absorpce,
12. komín (výdech),
13. výměníky tepla, ekonomizéry a přehřívače páry.

Během let byly vyvinuty různé varianty výroby kyseliny sírové. Různé varianty se liší zdroji oxidu siřičitého. Podrobnější informace je uvedena v těchto sekcích:

- Sekce 4.4.1 Systémy s jednostupňovou a dvoustupňovou reakce,
- Sekce 4.4.2 Systémy s jednostupňovou a dvoustupňovou absorpcí,
- Sekce 4.4.8 Mokrý katalytický proces,
- Sekce 4.4.9 Kombinovaný proces-suchý-mokrý.

Zpracování koncového plynu je popsáno v Sekci 4.4.19 a 4.4.22.



Obrázek 4.6: Příklad schématu výroby kyseliny sírové (pohled shora)

1- skladování tuhé síry, 2-tavení síry, 3-filtrace kapalné síry, 4-skladování kapalné síry, 5-filtrace vzduchu s tlumiči, 6-sušení vzduchu, 7-spalování síry, dva hořáky s nezávislými zdroji vzduchu, 8-kotel na výrobu páry, tank napájecí vody, kotel na odpadní teplo, 9-konverzní reaktor, 10-meziaabsorbce, 11-konečná absorpce, 12-komín (výduch), 13-výměníky tepla, ekonomizéry a přehřívače páry.

[68, Outokumpu, 2006]

4.2.2 Katalyzátory

Pro technické použití se jako účinnými katalyzátory pro oxidaci oxidu siřičitého ukázaly být pouze sloučeniny vanadu, platina a oxid železitý. V současné době se používá téměř výhradně oxid vanadičný (V_2O_5).

Komerční katalyzátory obsahují 4 - 9 % oxidu vanadičného jako aktivní složky katalyzátoru, spolu se sírany alkalických kovů jako promotory. Za podmínek reakce tyto sloučeniny tvoří kapalnou taveninu, v které probíhá reakce. Jako promotor se běžně používá síran draselný, v minulosti se však používal i síran cesia. Síran cesia snižuje bod tání taveniny, což umožňuje použít katalyzátor při nižší teplotě. Nosičem katalyzátoru jsou různé formy oxidu křemičitého.

Nosič katalyzátoru je zpracován do formy pasty, která je pak vytlačována ve formě extrudátů formy válcových částic, prstenců nebo prstencovitých hvězdiček, které jsou pak vypalovány při vysoké teplotě. Katalyzátory ve formě prstenců nebo prstencovitých hvězdiček, které jsou v současné době téměř výhradně používány, mají nízkou tlakovou ztrátu a jsou odolné vůči otěru a uvolňování prachu.

Limit spodní teplota, při které je katalyzátor ještě aktivní je pro konvenční katalyzátory 410 – 430°C, pro katalyzátory se sloučeninami cesia pak 380 – 390°C. Horní limit teploty, který ještě snáší katalyzátor je 600 – 650°C. Nad touto teplotou ztrácí katalyzátor aktivitu poklesem velikosti aktivního povrchu. Průměrná doba životnosti náplně katalyzátoru je okolo 10 let. Dobu životnosti katalyzátoru omezují ztráty katalyzátoru a aktivní složky při třídění zrn sírováním katalyzátoru, které je v jistých periodických intervalech nutné pro to, aby byly z katalyzátoru odstraněny prachové částice.

Viz též Sekci 4.4.4 Aplikace katalyzátorů s cesiem jako promotorem.

4.2.3 Zdroje oxidu siřičitého pro jeho výrobu

V Tabulce 4.5 je uveden přehled zdrojů oxidu siřičitého (SO₂) využívaných pro výrobu kyseliny sírové a charakteristiky plynů obsahujících oxid siřičitý z různých zdrojů.

4.2.3.1 Spalování síry

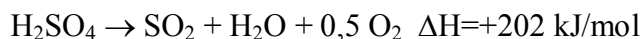
Elementární síra (S) je získávána *Clausovým procesem* při odsiřování ropných frakcí a zemního plynu. Elementární síra je zpravidla dodávána do výroben v kapalném stavu (s teplotou 140 – 150°C), někdy však i ve stavu tuhém. Kapalná síra je, podle potřeby filtrována před spalováním.

Síra je spalována, podle podmínek výroby, v jednostupňovém nebo dvoustupňovém procesu, při teplotě 900 až 1 500°C. Spalovací jednotka je tvořena spalovací komorou, za níž je zařazen kotel na využití odpadního tepla. Obsah oxidu siřičitého ve spalinách je běžně vyšší než 18 % (objemových), a obsah kyslíku je nízký (ale vyšší než 3 %). Plyn vstupující do konverzního reaktoru má obsah oxidu siřičitého zpravidla mezi 7 – 13 %, pokud je to účelné, je ředěn vzduchem.

4.2.3.2 Regenerace odpadních kyselin

Odpadní kyseliny jsou produkovány v procesech, kde je kyselina sírová nebo oleum využíváno jako katalyzátor, reakční činidlo (alkylace, nitrace, sulfonace, atd.) nebo z procesů, kde je kyselina sírová využívána k sušení, čištění nebo odstraňování vody.

Termický rozklad odpadní kyseliny na oxid siřičitý je prováděn za oxidačních podmínek v peci s teplotou okolo 1 000°C. Proces je popsán rovnicí:



Odpadní kyselina je rozptýlena do malých kapek, které jsou tepelně štěpeny. Teplo je dodáváno horkými spalinami. Přidáváním spalin je oxid siřičitý naředěn. Zředění může být sníženo přehříváním spalovacího vzduchu nebo obohacením spalovacího vzduchu kyslíkem.

Reduktivní rozklad je prováděn nastříkovaním odpadní kyseliny a jiných zbytků do rotační pece, do níž je dávkován koks, při teplotách 400 – 1 000°C. Odpadní kyselina se rozkládá na oxid siřičitý. Organické látky jsou transformovány zčásti na koks, ale protože v peci je redukční prostředí, jsou transformovány i na oxid uhelnatý a těkavé organické látky (VOC), které mohou zvýšit škodlivé emise do životního prostředí. Anorganické látky, jako sloučeniny Mg, Fe, Pb a těžké kovy zůstávají v koksu. Koncové plyny jsou zpracovány termickou oxidací při teplotě 1 100 až 1 300°C při dostatečně dlouhé době zdržení.

Obsah oxidu siřičitého v získaném plynu je závislý na složení odpadní kyseliny (na obsahu vody a organických sloučenin) a může se měnit od 2 do 15 %. Aby byl zajištěn potřebný obsah oxidu siřičitého, může být do pece dávkována síra. Významný podíl spalovacího tepla může být převeden na výrobu topné páry v kotli na odpadní teplo. Spaliny jsou čištěny v zařazených koncových zařízeních, kde je zachycena mlha kapalných částic, plyn je sušen a veden do reaktoru.

Jinou možností je využití oxidu siřičitého k výrobě vedlejšího produktu- hydrogensířičitanu sodného.

4.2.3.3 Pražení pyritu (FeS_2)

Nejlepším typem zařízení na pražení pyritu (FeS_2) jsou zařízení s fluidní vrstvou pyritu. Jsou oproti ostatním typům zařízení výhodnější jak z hlediska výkonu, tak z hlediska nákladů. Při použití pyritu k výrobě oxidu siřičitého jsou vedlejšími produkty dva produkty:

- oxid železitý (Fe_2O_3),
- energie.

K výrobě jedné tuny kyseliny sírové je nutné rozložit 0,5 tuny pyritu.

Protože kvalita surového pyritu je proměnná, mění se i obsah oxidu siřičitého v plynu, v rozmezí 6 – 14 % (pro plyn bez kyslíku). Plyn je čištěn tří nebo čtyřstupňových průchodem cyklony, rukávovými filtry, skrápěnými kolonami a elektrostatickými odlučovači prachu. Voda ze skrápěcích kolon je před vypouštěním čištěna. Získaný plyn je zředěn na obsah oxidu siřičitého 6 – 10 % a sušen. Pak je veden do konverzního procesu.

4.2.3.4 Odpadní kyselina z výroby oxidu titaničitého (TiO_2) a odpadní sírany kovů

Odpadní kyselina z výroby oxidu titaničitého (TiO_2) je regenerována zahříváním za sníženého tlaku, s využitím tepla získávaného ve výrobě kyseliny sírové. Koncentrovaná kyselina sírová je vracena do výroby TiO_2 , sírany kovů jsou s využitím tepla rozkládány.

Rozklad síranů, např. síranu železnatého (FeS) je prováděn v pecích, rotačních pecích a pecích s fluidní vrstvou při teplotách vyšších než 700°C za přídavku elementární síry, pyritu, koksu, plastů, dehtu, lignitu, uhlí nebo topného oleje jako spalovacích přísad. Obsah SO_2 v plynu je závislý na typu použitého paliva, obsah SO_2 v plynu se pohybuje po čištění plynu okolo 6 %. Je běžné, že koncentrace hodně kolísá.

V prvním stupni je heptahydrát dehydratován při teplotě 130 – 200°C spalinami v rozprašovací sušárně nebo ve fluidní vrstvě na monohydrát nebo směsný hydrát. V druhém stupni je materiál rozkládán při teplotě přibližně 900°C. Plyny z tohoto rozkladu obsahují asi 7 % (objemově) SO_2 . V současné době je běžnou praxí rozkládat síran železnatý v pecích

na rozklad pyritu v pecích s fluidní vrstvou při teplotě 850°C nebo vyšší. Jako přídatné palivo může být použita elementární síra, uhlí nebo topný olej. Plyn vystupující z pece je ochlazen v kotli na odpadní teplo na teplotu asi 350 – 400°C a je veden do čistícího systému. Vyčištěný plyn je veden do reaktoru na výrobu kyseliny sírové.

Směsi síranů kovů nebo síranu amonného, případně i zbytkové kyseliny sírové ze stupně zahušťování kyseliny sírové ve výrobně oxidu titaničitého nebo ze sulfonací organických sloučenin mohou být také zpracovány v reaktorech s fluidní vrstvou nebo v pecích. V některých případech je síran železnatý rozkládán v pecích působením spalin získaných spalováním topného oleje nebo zemního plynu.

4.2.3.5 Výroba neželezných kovů

Příkladem jsou procesy, jako je pražení, tavení a sintrování (slinování) rud při výrobě kovů, jako jsou Cu, Zn, Pb. Podrobné informace je možné nalézt v literatuře [61, European Commission, 2003].

V produkci kyseliny sírové výroba neželezných kovů představuje asi 39 % (viz Tabulka 4.3). Mnoho sulfidů kovů při pražení produkuje oxid siřičitý. Množství plynu, který vstupuje do výroby kyseliny sírové z výroby kovu, určuje objemové množství plynu, které musí být zpracováno na danou kapacitu výroby kyseliny sírové. Někdy je kapacita pražení záměrně zvýšena, aby byl zajištěn průtok plynu z pražení a požadovaný vstup oxidu siřičitého do výroby kyseliny sírové. Navíc pro výrobu existuje jistá minimální koncentrace oxidu siřičitého, která umožňuje zpracování plynného proudu bez zvýšení vrstev katalyzátoru ve výrobně. V Tabulce 4.4 jsou uvedeny charakteristiky metalurgických výroben a jejich vliv na výrobu kyseliny sírové.

Variační rozpětí koncentrace oxidu siřičitého (objemově)	Vliv na stupeň přeměny v %	Kolísání poměru SO ₂ /O ₂
>4 %	-0,4	extrémně vysoké
2 – 4 %	-0,3	hodně vysoké
1 – 2 %	-0,2	vysoké
< 1 %	-0,1	slabé
	-0,2 po dobu čištění a kontroly	
	-0,2 po dobu kolísání průtokové objemové rychlosti	

Tabulka 4.4: Některé charakteristiky metalurgických procesů a jejich vliv na výrobu kyseliny sírové

[154, TWG on LVIS-AAF, 2006]

Pro výrobu mědi je charakteristické nejen kolísání koncentrace SO₂ v konvertoru, ale i kolísání objemového průtoku plynu. Důvodem je skutečnost, že 30 % operační doby konvertoru je využito na plnění konvertoru a odběr strusky. Získávání mědi pyrometalurgickými postupy je založeno na rozkladu komplexní měděné sulfidické rudy na sulfid měďnatý. Za rozkladem následuje selektivní oxidace, oddělení části strusky obsahující sloučeniny železa a konečná oxidace sulfidů mědi. Tyto fáze výroby jsou známy pod názvem pražení, tavení a konverze (v současné době se projevuje snaha první dva stupně spojit do kroku jediného). Nejpoužívanějším pyrometalurgickým procesem je proces skokového tavení.

Do konvertorů je uváděn vzduch nebo vzduch obohacený kyslíkem vháněný do měděné rudy za vzniku surové mědi (Cu). Prakticky je veškerá síra přítomná v rudě převedena na oxidu siřičitý. Oxidací koncentráту CuFeS_2 se získává téměř jedna tuna síry (2 tuny oxidu siřičitého) na tunu získané mědi.

Proces výroby mědi byl zdokonalován dvojím způsobem. Jedním je snížení spotřeby energie maximálním využitím reakčního tepla procesu. Druhým je snížení proudu plynů, a tím zvýšení koncentrace SO_2 v metalurgických plynech použitím vzduchu obohaceného kyslíkem, což příznivě působí na ochranu životního prostředí. Plyn je čištěn ochlazením, skrápěním a průchodem elektrostatickými odlučovači k odstranění prachu z oxidu siřičitého.

4.2.3.6 Jiné zdroje surového plynu

Pro výrobu kyseliny sírové mohou být použity, přímo, nebo po úpravě i plyny z jiných zdrojů.

Například:

- plyny získávané termickou nebo katalytickou oxidací sirovodíku (H_2S), sirouhlíku (CS_2) nebo COS.

Příkladem jsou plyny bohaté na sulfan (H_2S) z koksovacích pecí, z výroby syntézního plynu, zplyňovacích nebo desulfuračních pecí v petrochemickém průmyslu, koncové plyny z Clausova procesu nebo odpaliny z výroby viskozové stříže. Tyto odpadní plyny obsahují zpravidla i vodní páru, proto je nutné je před výrobou kyseliny sírové sušit nebo použít mokré katalytický proces (viz Sekce 4.4.8 a 4.4.9).

- spaliny ze spalování paliv obsahujících síru [10, European Commission, 2005]

Příkladem je proces Wellman-Lord, při němž je ze spalin získáván plyn obohacený oxidem siřičitým pro výrobu kyseliny sírové. Proces je založen na absorpci a desorpci oxidu siřičitého v roztoku NaHSO_3 .

Jiným příkladem je proces Bergbau-Forschung nebo proces aktivní uhlí.

Oba procesy jsou využitelné k zachycení oxidu siřičitého ze spalin. Procesy jsou založeny na adsorpci a desorpci oxidu siřičitého na aktivním uhlí, jejich produktem je směs oxidu siřičitého a vodní páry, která je pak použita k výrobě kyseliny sírové mokrým katalytickým postupem (viz Sekce 4.4.8 a 4.4.9).

- jako zdroj oxidu siřičitého mohou být použity odpadní plyny s obsahem až 90 % oxidu siřičitého z výroby organických sloučenin, sulfonátů a siřičitanů, po odstranění organických sloučenin.

V uvedených případech je důvodem k zavádění procesů využití koncových plynů obsahujících oxid siřičitý z výrob organických látek a z koncových technologií k zachycování sloučenin síry k výrobě kyseliny sírové.

Zdroj síry/proces výroby SO ₂		Obsah SO ₂ % obj.	Obsah SO ₂ před kontaktním procesem % obj.	Fluktuace obsahu SO ₂ s časem	Charakteristiky zdroje
Elementární síra		9 - 12	9 - 12	velmi nízké	čistění surového plynu není nutné
Pyrit		<15	8 - 10	nízké	čistění surového plynu nutné, velký podíl spalovacích odpadů, které nejsou zpravidla využity
Výroba neželezných kovů	měď	1 – 20	1 – 12	spíše vysoké, diskontinuální proces	Čistění plynu nutné, konverze SO ₂ nižší v případě fluktuací obsahu SO ₂ v plynu nebo objemového průtoku plynu
	olovo /sintrace (slinování) olovo, pražení, tavení	2 – 6 7 - 20	2 – 6 7 - 12		
	zinek	5 - 10	5 - 10	spíše nízké	čistění surového plynu nutné
Síran železnatý		6 - 15	6 - 12	vysoké	FeSO ₄ je zpracováván spolu s odpadními kyselinami z výroby pigmentů
Odpadní kyseliny z organických výrob, kyselé kaly		5 - 10	5 - 10	závisí na odpadní kyselině, zpravidla vysoké	čistění surového plynu nutné, odpadní plyn může obsahovat nespálené uhlovodíky, jejich dodatečné spálení může být nutné
Plyny s obsahem sulfanu ^{xx}		0,3 – 10 ^x	Závisí na procesu	střední, při současném přídatném spalování síry	mokrý surový plyn je získáván spalováním H ₂ S, koksového plynu, H ₂ S může být oddělen skrápěním
Spaliny ze sirných paliv		0,1 - 6	Závisí na procesu	nízké až vysoké	nízký obsah SO ₂ , velký objem plynu

^x při spalování síry obsah vyšší, ^{xx} plyn z koksoven, odpadní plyny ze spřádacích lázní, plyny z čištění zemního plynu nebo odsíření ropy

Tabulka 4.5: Hlavní zdroje síry a jejich charakteristiky

[57, Austrian UBA , 2001], [154, TWG on LVIC-AAF]

4.2.4 Zpracování vyrobené kyseliny sírové

V Tabulce 4.6 jsou uvedeny postupy zpracování vyrobené kyseliny sírové.

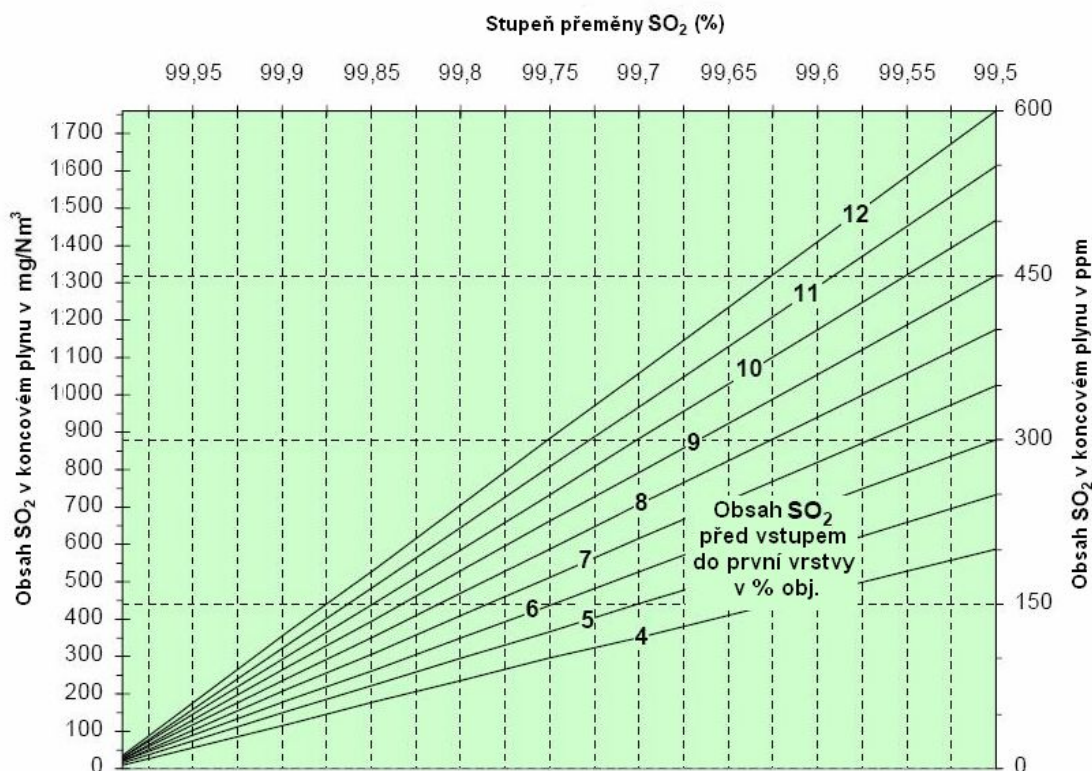
Postup	Popis	Složky odpadních plynů	Aplikovatelnost		
Ředění	Vyráběná kyselina, zpravidla o koncentraci 94 %, 96 % nebo 98,5 – 99,5 % je zředěna vodou nebo kondenzátem na požadovanou komerční koncentraci (25 – 99 % H ₂ SO ₄). Ředění je prováděno vsádkově (přidáváním kyseliny do vody nebo naopak, nebo kontinuálně.	žádné			
Stripování SO ₂	Horká kyselina je stripována vzduchem, aby byla snížena koncentrace rozpuštěného oxidu siřičitého pod 30 mg/kg. Stripovací plyn je vrácen do kontaktního procesu.	žádné			
Zachycení prachu	Při odstávce výroby pro údržbu může kyselina obsahovat tuhé částice složené z nerozpustných síranů železa, křemičitanů z obložení nebo plniv. Ty jsou odstraněny s využitím konvenčních metod. Kyselina je filtrována do automobilových nebo železničních cisteren.	žádné			
De-nitrifikace	Je přidáno ekvivalentní množství redukčního činidla potřebné k redukcí NOHSO ₄ (nitrosylsírové kyseliny) na dusík nebo NO _x	Močovina	Absorbér/tank	dusík	omezeno pro <% H ₂ SO ₄
		Dihydrázinsulfát (40 % roztok)	Absorbér/tank	dusík, N ₂ O	pro kyselinu a oleum
		Amidosulfonová kyselina (15 % roztok) síran hydroxylaminu	Absorbér/tank	dusík	omezeno pro 50 – 99,5 % H ₂ SO ₄
		Kyselina nasycená SO ₂	78% H ₂ SO ₄ /separátní věž	dusík, N ₂ O	omezeno bilancí vody
Odfarbení „bělení“	Kyselina z tavení nebo recyklování kyselin může obsahovat sloučeniny uhlíku a mít černavé zbarvení	H ₂ O ₂	Absorbér/tanky	žádné	obecně aplikovatelné
Odstranění rtuti	Metoda Bolchem	V kyselině koncentrace 99 % jsou sloučeniny rtuti oxidovány na HgO, po zředění na koncentraci asi 80 % se sloučeniny rtuti vysráží roztokem thiosíranu jako HgS a jsou odfiltrovány na tlakových filtrech. Je dosažena koncentrace rtuti 0,05 ppm., podle obsahu NO _x v kyselině. Podle bilance vody je kyselina využita jako absorpční kyselina.			
Speciální odstranění rtuti	Adsorpce Hg na měničích iontů obsahujících crown ethery	Dosahována koncentrace Hg asi 0,1 ppm.			
Odstranění rtuti metodou Toho	Přidávání KI ke kyselině 93 % a vysrážení jako HgI ₂	Vyžaduje teplotu kyseliny asi 0°C			

Tabulka 4.6: Přehled postupů zpracování vyráběné kyseliny sírové

[58, TAK-S, 2003]

4.3 Současné úrovně spotřeb a emisí

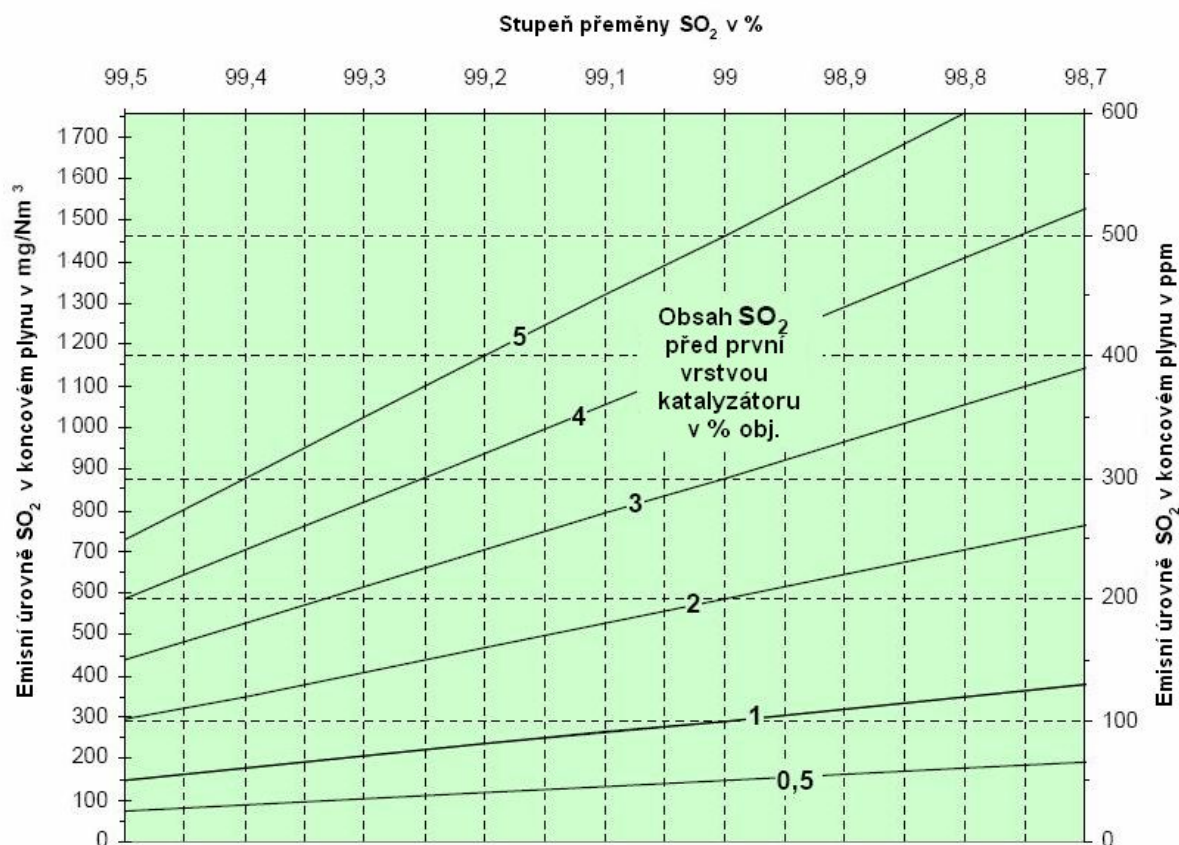
Na obrázku 4.7 a obrázku 4.8 jsou uvedeny korelace mezi úrovní emisí SO_2 v koncovém plynu a stupněm přeměny SO_2 . Na obrázku 4.9 je uveden korelační vztah mezi specifickým zatížením koncového plynu SO_2 a stupněm přeměny SO_2 . V Tabulce 4.7 je uveden přehled stupně přeměny SO_2 a emisními úrovněmi SO_2 . V Tabulce 4.8 jsou uvedeny úrovně emisí SO_2 do ovzduší, v Tabulce 4.9 pak příklady složení odpadních vod z výroby kyseliny sírové před jejich čištěním, a v Tabulce 4.10 přehled produkce tuhých odpadů z výroby kyseliny sírové.



Obrázek 4.7: Vztah stupně přeměny oxidu siřičitého v rozsahu 99,5 – 99,9 % a koncentrací SO_2 v koncových plynech a obsahem SO_2 na vstupu do první vrstvy katalyzátoru

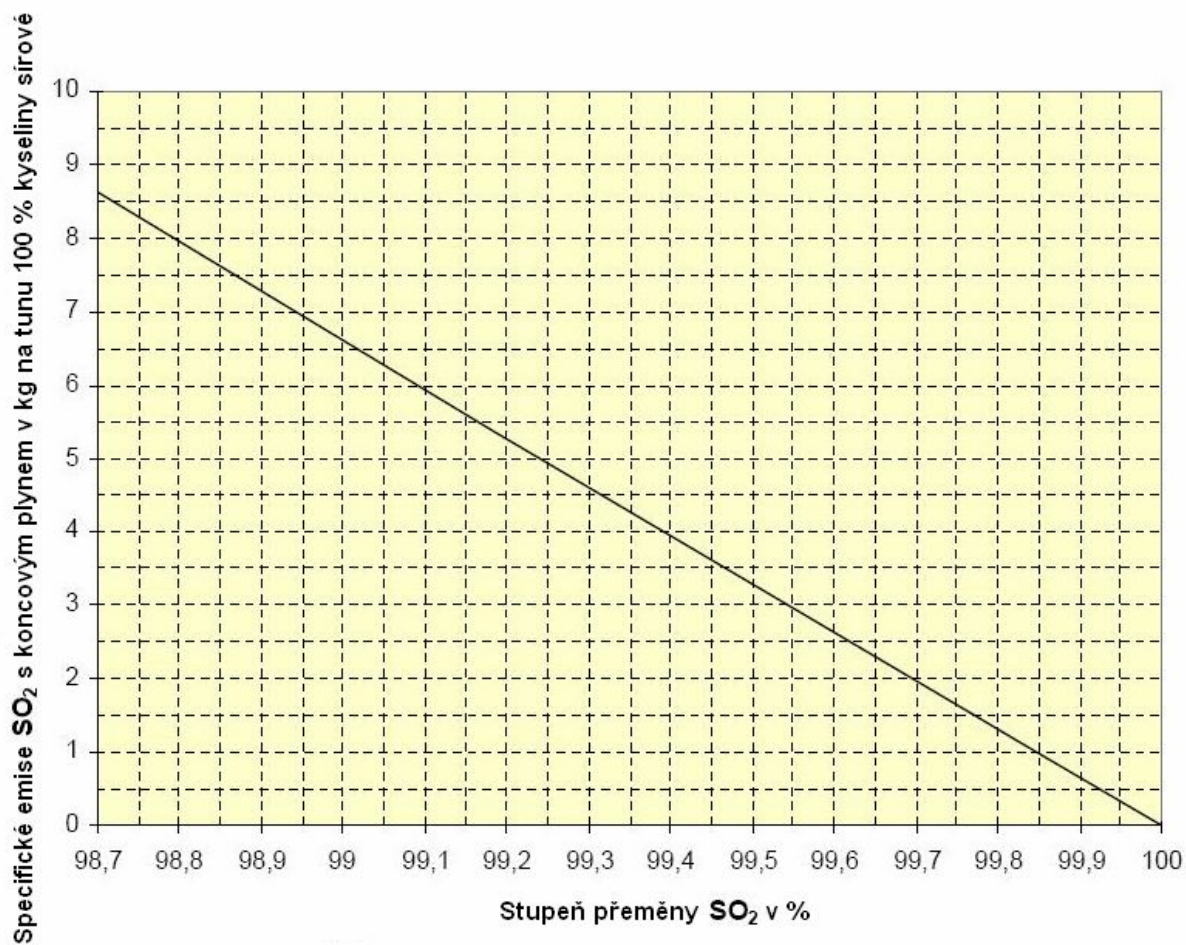
Obrázek je založen na údajích převzatých z literatury [57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], vztahuje se převážně na výrobní s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí, viz Sekce 4.4.2.

Poznámka: pro převod jednotek z ppm na mg/Nm^3 je použit faktor 2,93



Obrázek 4.8: Vliv koncentrace SO₂ na vstupu do první vrstvy katalyzátoru na stupeň přeměny SO₂ v koncovém plynu v rozsahu 98,7 až 99,5 %.

Obrázek je založen na údajích převzatých ze zdrojů [57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003] a vztahuje se na výrobu s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí



Obrázek 4.9: Korelace mezi stupněm přeměny SO₂ a specifickými emisemi SO₂ s koncovými plyny

Obrázek je založen na údajích převzatých ze zdrojů [57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003]

Kapacita t 100 % H ₂ SO ₄ /den	Zdroj SO ₂	Typ procesu a koncové technologie	Počet vrstev	Cs jako promotor?	Vstup SO ₂ % obj.	Kolísání SO ₂ na vstupu	Stupeň přeměny (%)	Emise SO ₂		Odkaz
								mg/m ³	kg/t H ₂ SO ₄	
20	H ₂ S z koksoven	Jednostupňová konverze	4	•	2		99,5	430	4,5	VOEST Linz
690	Síra	dvoustupňová konverze	4		9,5		99,7 – 99,8	600 - 700	2,1	Donau Chemie
66	síra + bohatý plyn z viskózy	kombinace suchého a mokrého procesu	4		8		99,8	500	1,18	Lenzing AG
146	síra + chudý i bohatý plyn z viskózy	mokrý proces, skrápění H ₂ O ₂	2		5,9		98,9 – 99,9 xxx	170		Lenzing AG Nová linka
270	síra	Dvoustupňová konverze	4		11 -11,5		99,8	810	1,4	Lenzing AG
17	bohatý plyn z viskózy	mokrý úproces (jedna vrstva katalyzátoru) WESP	1		8 400 mg/Nm ³		99	120	9	Glanzstoff Austria
850	síra	Dvoustupňový proces	4	•	10,5 – 11,5		99,7 – 99,8		1,7	INEOS Enterprises
2 000	odpadní kyseliny, pražení síranů	Dvoustupňový proces	4		<8,0		99,5 – 99,7			Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg
1 300	výroba mědi	Dvoustupňový proces	5	•	5 - 12		99,8			Norddeutsche Affinerie
1 300	výroba mědi	Dvoustupňový proces	4	•	5 - 12		99,7 – 99,8			
1 300	výroba mědi	Dvoustupňový proces	4	•	5 - 12		99,7 – 99,8			
750	výroba zinku	Dvoustupňový proces	4	•			99,7 – 99,8			Ruhr Zink GmbH
750	síra	Dvoustupňový proces	4				99,7 – 99,8			Grillo Werke, Frankfurt
600	odpadní kyseliny, FeSO ₄ ,pyrit	Dvoustupňový proces	5				99,7 – 99,8			Kerr McGee, Krefeld
768	síra	Dvoustupňový proces	5				99,7 – 99,8			Domo Caproleuna GmbH

Kapacita t 100 % H ₂ SO ₄ /den	Zdroj SO ₂	Typ procesu a koncové technologie	Počet vrstev	Cs jako promotor?	Vstup SO ₂ % obj.	Kolísání SO ₂ na vstupu	Stupeň přeměny (%)	Emise SO ₂		Odkaz
								mg/m ³	kg/t H ₂ SO ₄	
400	Odpadní kyseliny	Dvoustupňová konverze + skrápění H ₂ O ₂	4				99,7 – 99,8	<8 (1100 před skrápěním)		Degussa AG (Röhm),Wesseling
560	Odpadní kyseliny	Dvoustupňová konverze	5				99,6 – 99,7			Degussa AG (Röhm),Wesseling
435	síra, odpadní kyseliny	Dvoustupňová konverze	4	•			99,83 – 99,87			Lanxess Deutschland GmbH
980	síra	Dvoustupňová konverze	4	•	10 - 11		99,7 – 99,8	400 - 600	0,78 – 1,18	Lanxess, Antwerp
330	síra	Dvoustupňová konverze	4		8 – 11		99,6 – 99,7		<2,8	Clariant, Lamotte
1 750	síra	Dvoustupňová konverze	4		10,5 – 11,5		99,7 – 99,8	700 - 800	1,4 – 1,6	Nuova Solmine
250	síra, plynný SO ₂	Dvoustupňová konverze	4				99,8			SFChem, Pratteln
590	výroba zinku	Dvoustupňová konverze	4		5 – 8,5		99,5 – 99,7			Extrata Zinc, Nordenham
200	síra	Jednostupňová konverze	4	•			99,1			PVS Chemicals
	výroba mědi	Dvoustupňová konverze	4	•	13,1		99,91			LG Metals, Korea
	výroba mědi	Dvoustupňová konverze	4	•	14		99,95			Kennecott, Utah
320	výroba olova, proces QLS a O ₂	Dvoustupňová konverze	4	•(2 vrstvy)	12		99,6 – 99,7	<480		Berzelius Metallhütten GmbH, Stolberg
910										Boliden, Sweden
540	Síra	jednostupňová konverze + zpracování koncového plynu								Enichem, Italy
339										Sarlux
1 000	výroba zinku	Dvoustupňová konverze	5		5 - 7,2	nízké	99,92	<200		Zinifex, Budel

Kapacita t 100 % H ₂ SO ₄ /den	Zdroj SO ₂	Typ procesu a koncové technologie	Počet vrstev	Cs jako promotor?	Vstup SO ₂ % obj.	Kolísání SO ₂ na vstupu	Stupeň přeměny (%)	Emise SO ₂		Odkaz
								mg/m ³	kg/t H ₂ SO ₄	
900	metalurgie	Dvoustupňová konverze		•						Asturiana de Zinc S.A.
1 000	síra	Dvoustupňová konverze + skrápění H ₂ O ₂	5	•	10		99,92 (99,98 se skrápěním)	30 (250 před skrápěním)	0,15	Kemira Kemi, Helsingborg
1 000	síra	Dvoustupňová konverze, regenerace tepla	4		11,5	konstantní	99,73	1 083	1,77	Tessengerlo Chemie
		jednostupňová konverze, skrápění NH ₃					99,94	150		DSM, Geleen
1 500	síra, odpadní kyseliny	jednostupňová konverze, skrápění NH ₃	4		6 - 10		99,6	598	2,39	Misa Eco
400	síra	Dvoustupňová konverze	5				99,9			Fluorsid, Macchiareddu
1 250	výroba mědi	Dvoustupňová konverze	5		5 -10,2		99,7 – 99,8			Atlantic copper, Huelva
1 735	výroba mědi	Dvoustupňová konverze	5	•	5 – 9		99,7			
600	výroba mědi	Dvoustupňová konverze	4		5 – 8,5		99,65	<1 200		
2 400	síra	Dvoustupňová konverze	4		10,5 – 11,5		99,75		1,38	Fertiberia, Huelva
612	síra	Dvoustupňová konverze	3/1		10	9 -11	99,8 – 99,85	<500		Fertiberia, Huelva
490	síra	Dvoustupňová konverze	3/1		10	9 – 11	99,85 – 99,9	<500		
370	Odpadní kyseliny	Dvoustupňová konverze	2/2		7	5 – 8	99,5 – 99,6	<1 300		
300	Odpadní kyseliny	Dvoustupňová konverze	2/2		7	5 - 8	99,5 – 99,6	<1 300		
735	Síra	Dvoustupňová konverze	3/1		11,6		99,7 – 99,8			BASF, Antwerp
800	síra	Dvoustupňová			11,5		99,6		2,6	Millennium, Le

Kapacita t 100 % H ₂ SO ₄ /den	Zdroj SO ₂	Typ procesu a koncové technologie	Počet vrstev	Cs jako promotor?	Vstup SO ₂ % obj.	Kolísání SO ₂ na vstupu	Stupeň přeměny (%)	Emise SO ₂		Odkaz
								mg/m ³	kg/t H ₂ SO ₄	
		konverze								Havre
940	síra		5							Rontealde S.A., Bilbao
537	komplex vsádkové výroby Pb,CuS	Dvoustupňová konverze	4	•	0 -6,5	Silné	99,5 – 99,7	1 200		UMICORE, Hoboken
570	výroba zinku	Dvoustupňová konverze	4		8 – 8,5		99,5 – 99,7	900 – 1 200		UMICORE, Auby
320	Výroba zinku	Jednostupňová konverze, skrápění ZnO	4	•	5 – 6,5		98,8 – 99,1 (bez skrápění)	600-900 (se skrápěním)		UMICORE, Balen K11
850	Výroba zinku	Dvoustupňová konverze	4	•	8,9 – 9,5		99,5 – 99,6	<1 200		UMICORE, Balen K12
490	Metalurgie	Dvoustupňová konverze + skrápění H ₂ O ₂								Newmont Gold, USA
400	Metalurgie	Dvoustupňová konverze + skrápění H ₂ O ₂								CPM, Brazil
895	Tavení olova, pražení ZnS	Mokrý proces	2		6,5		98 - 99			OA0 Kazzinc 1,40 – 3,75
1 140	Pražení CuS	Mokrý proces	2				99,6			ZAO Karabashmed
170	Pražení MoS ₂	Mokrý proces	3							Molibdenos y Metales in planning
		Skrápění NH ₃						210		[57, Austrian UBA, 2001]
	Síra	Dvoustupňová konverze	4	•	11,5	konstantní	99,9	250		[57, Austrian UBA, 2001]
84	H ₂ S z výroby syntézního plynu	Mokrý proces					98			Amoníaco de Portugal

Tabulka 4.7: Dosahované stupně přeměny SO₂ a dosahované úrovně emisí SO₂ při výrobě kyseliny sírové

Systém zachycování	Emise SO ₃ a mlhy kyseliny sírové, jako H ₂ SO ₄		Odkaz
	mg/m ³	kg na tunu H ₂ SO ₄	
Vysoce účinné svíčkové filtry	25 - 35		Grillo-Werke AG, Frankfurt
	18		VOEST Linz
	10 – 15	0,01 – 0,02	Donau Chemie
	30	0,07	Lenzing AG
	<50	<0,08	Lenzing AG
WESP	neurčeno	neurčeno	Glanzstoff Austria
	20 – 30		[57, Austrian UBA, 2001]
Drátěné síťové filtry	<100	<0,14	[58, TAK-S, 2003]
Vysoce účinné svíčkové filtry	<50	<0,07	
Skrápění koncového plynu			
ESP	<20	0<0,03	
		0,21	[6, German UBA, 2000] (některé závody)
		0,053	
		0,056	
		0,017	
		0,0061	
		0,031	
		0,094	
		0,08	
	28		
	35		
	42		

Tabulka 4.8: Dosahované úrovně emisí SO₃ do ovzduší z výroben kyseliny sírové.

	Odpadní kyseliny a soli z výroby TiO ₂	Odpadní kyseliny a soli z výroby TiO ₂
	g na tunu	g na tunu
SO ₄	2 910	2 238
Fe	23	90
Pb	0,1	0,38
Ni		0,05
As		0,24
Cd		0,005
Cr		0,38
Zn		1
Cu	0,16	0,1
Hg	0,002	0,02
celkový N		
ChSK	446	19

Tabulka 4.9: Příklad zátěže odpadních vod z výroby kyseliny sírové před jejich čištěním
[21, German UBA, 2000]

	Tuhé odpady	g na tunu 100 % H ₂ SO ₄
Spalování síry, jedностupňová konverze	Desaktivovaný katalyzátor	10 – 20
Spalování síry, dvoustupňová konverze		
Pražení pyritu	Desaktivovaný katalyzátor	okolo 40
Výroba Zn a Pb	Desaktivovaný katalyzátor	20 – 40
Komplexní vsádkové zpracování (Pd,Cu)	Desaktivovaný katalyzátor	20 – 40
Výroba mědi	15 – 35 % odpadní katalyzátor a čištění plynu	20 – 40
Rozklad odpadních kyselin	Odpadní katalyzátor	40
	Popeloviny	400

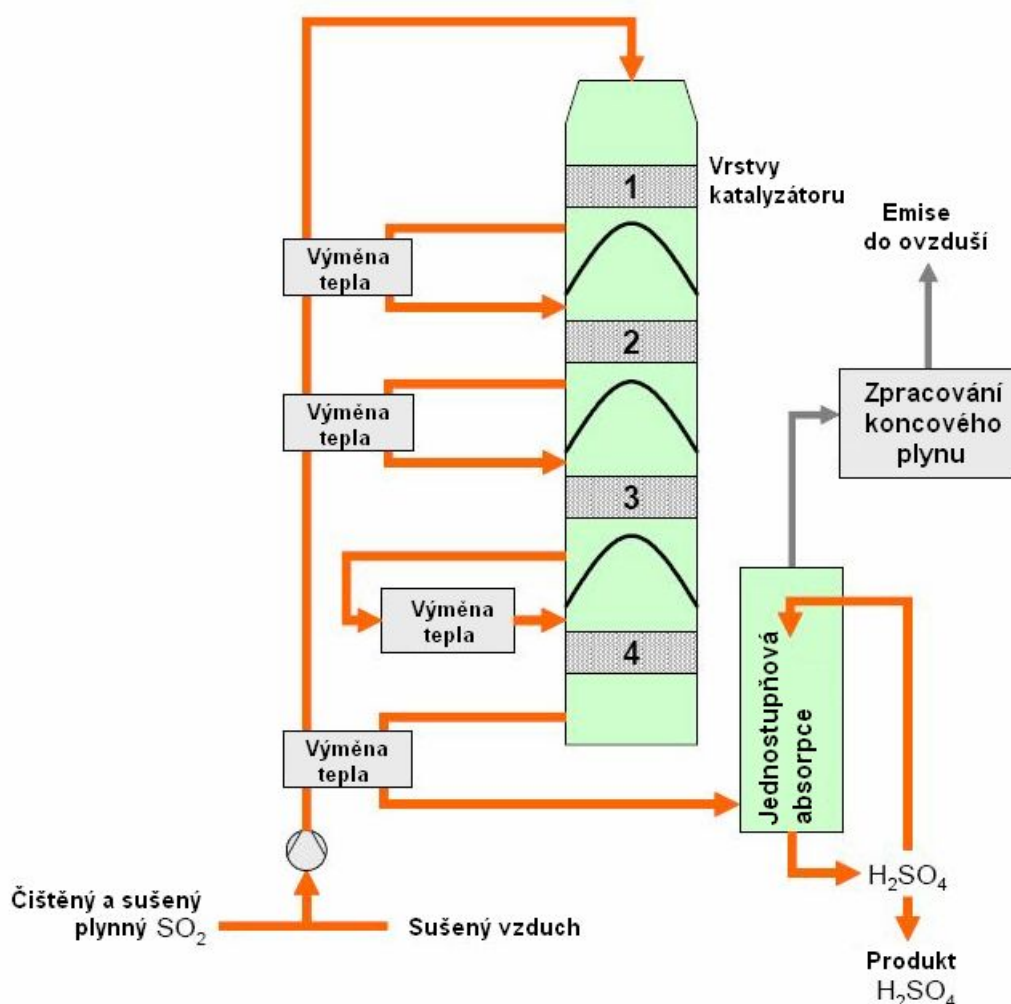
Tabulka 4.10: Tuhé odpady z výroby kyseliny sírové
[62, EFMA, 2000]

4.4 Techniky uvažované při výběru nejlepších dostupných technik (BAT)

4.4.1 Proces s jednostupňovou konverzí a jednostupňovou absorpcí

Popis

Oxid siřičitý (SO_2) je nejprve čištěn a sušen. Pak je veden do reaktoru se čtyřmi vrstvami katalyzátoru, jehož aktivní složkou jsou alkálie a oxid vanadičný (V_2O_5). Po výstupu z reaktoru je oxid sírový absorbován v kyselině sírové, a pokud je to nutné, je před absorpcí instalována absorpce v oleu. SO_3 reaguje s vodou na kyselinu sírovou. Koncentrace kyseliny sírové v absorberu je udržována na hodnotě okolo 99 % (hmotnostně) přidáváním vody nebo zředěné kyseliny sírové.



Obrázek 4.10: Příklad výroby kyseliny sírové v zařízení s jednostupňovou konverzí a jednostupňovou absorpcí

Obraz byl převzat z literatury [59, Outukumpu, 2005] a [57, Austrian UBA, 2001]

Environmentální přínos

Poznámka: Stupeň přeměny oxidu siřičitého, koncentrace oxidu siřičitého a specifické emise oxidu siřičitého jsou ve vzájemné korelaci, viz obrázek 4.7, obrázek 4.8 a obrázek 4.9.

V existujících výrobnách je obtížné dosáhnout stupně přeměny vyššího než 98 %, v některých výrobnách jsou však dosahovány konverze 98,5 % [58, TAK-S, 2003].

Konverze okolo 97,5 % mohou být dosahovány bez přijetí opatření ve výrobě i v koncových technologiích [57, Austrian UBA, 2001].

V nových výrobnách je běžné dosažení stupňů přeměny 98 – 99 % [59, Outokumpu, 2005].

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Bez přijetí dalších opatření jsou emise oxidu siřičitého do ovzduší relativně vysoké, protože tento typ procesu neumožňuje dosahovat vysokých hodnot stupně přeměny.

Procesní údaje

Typický poměr O_2/SO_2 : 1,7.

Aplikovatelnost

Proces s jednostupňovou konverzí a jednostupňovou absorpcí je obecně využíván při obsahu oxidu siřičitého ve vstupním plynu v rozsahu 3 – 6 %. Nově stavěné jednotky s jednostupňovou konverzí jsou stavěny pouze pro zpracování plynů s proměnným obsahem oxidu siřičitého [58, TAK-S, 2003].

Typická je aplikovatelnost na zpracování plynů s obsahem oxidu siřičitého nižším než 4 % objemová. Metoda je aplikovatelná pouze v kombinaci s primárními a sekundárními opatřeními k snížení emisí oxidu siřičitého (např., při použití katalyzátoru s cesiem jako promotorem nebo při využití skrápění koncových plynů) [57, Austrian UBA, 2001].

Protože autotermní proces má příznivou energetickou bilanci, může být provozován jako autotermní proces již při vstupní koncentraci oxidu siřičitého vyšší než 2 % objemová [59, Outokumpu, 2005].

Ekonomické údaje

Nižší investiční náklady ve srovnání s procesy s dvoustupňovou konverzí.

Důvody k zavedení

Vhodné pro zpracování plynů s nízkou nebo proměnnou koncentrací oxidu siřičitého.

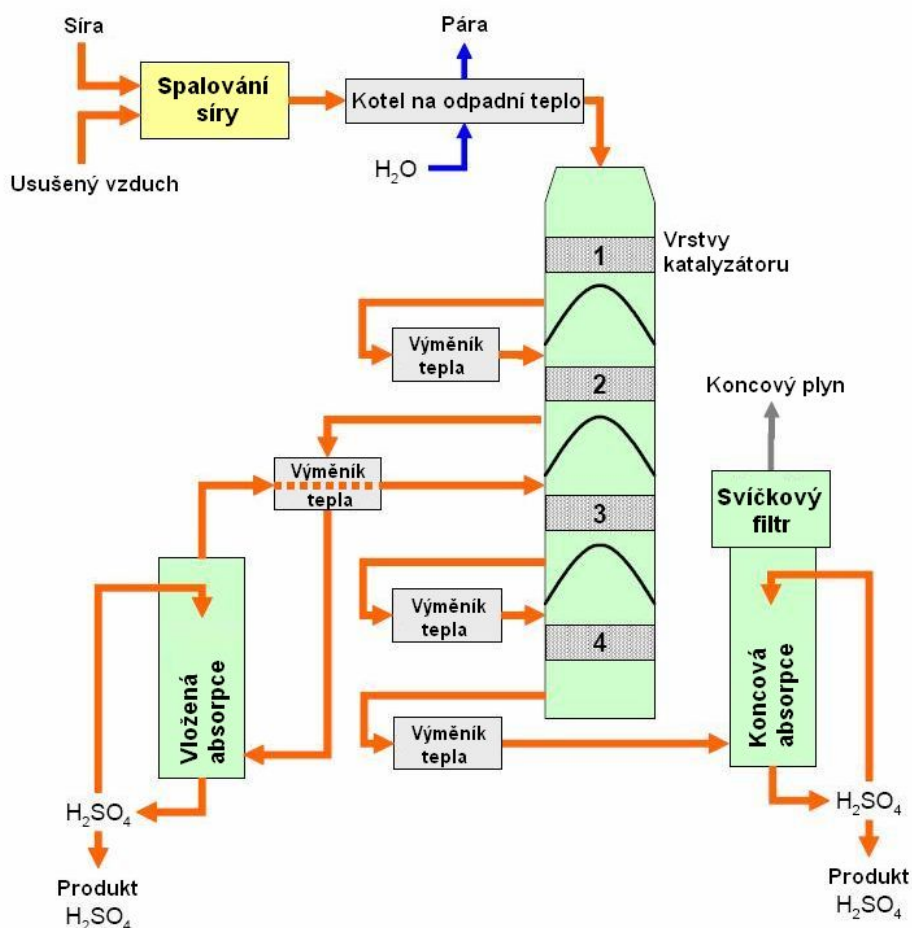
Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], Voest Alpine Stahl.

4.4.2 Proces s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí

Popis

U procesu s dvoustupňovou konverzí je v prvním stupni dosahována konverze oxidu siřičitého asi 85 – 95 %, směs pak vstupuje do primárního absorbéru, kde je absorbován oxid sírový. Konverze v prvním stupni závisí na uspořádání výroby a zatížení katalyzátoru. Po ochlazení reakčního plynu na teplotu asi 190°C ve výměníku tepla je vytvořený oxid sírový absorbován v kyselině sírové o koncentraci asi 98,5 – 99,5 %. Pokud je žádoucí, je zařazena před absorpcí v kyselině sírové i absorpce oxidu sírového v oleu. Absorpcí oxidu sírového se posunuje chemická rovnováha oxidace oxidu siřičitého směrem k tvorbě oxidu sírového. Výsledkem je dosažení vyšších stupňů přeměny při vedení plynu ochuzeného o oxid sírový do dalších vrstev katalyzátoru (zpravidla jedné nebo dvou). Na obrázku 4.11 je uvedeno schéma výroby s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí. Symbol 2+2 indikuje počet vrstev před vloženou absorpcí a za vloženou absorpcí. Symbol 3+1 představuje alternativní řešení se čtyřmi vrstvami katalyzátoru, symbol 3+2 označuje běžné řešení s pěti vrstvami katalyzátoru (viz Sekce 4.4.3).



Obrázek 4.11: Příklad výroby s dvoustupňovou konverzí a s vloženou absorpcí (dvoustupňová absorpce)

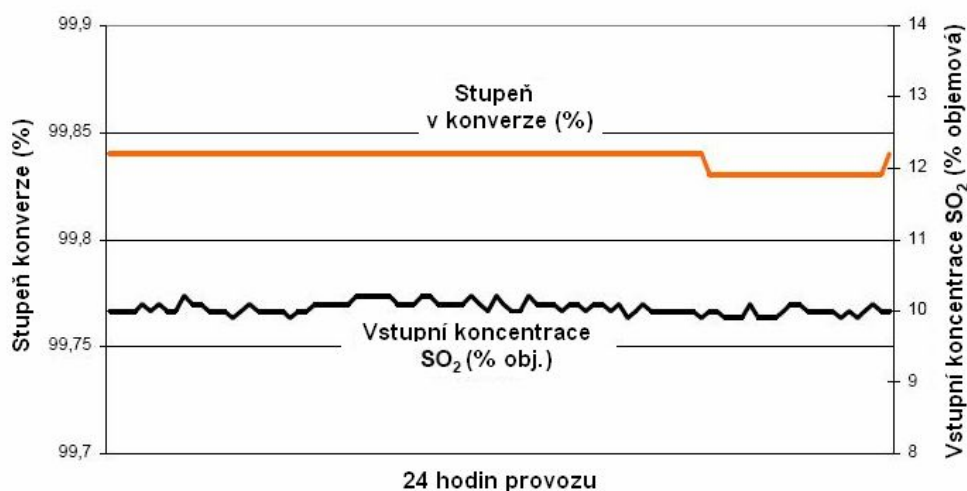
Obrázek je převzat z literatury [57, Austrian UBA, 2001]

Environmentální přínos

Poznámka: Stupeň přeměny, koncentrace oxidu siřičitého v koncovém plynu a specifické emise oxidu siřičitého jsou vzájemně korelovány, příklad je uveden na obrázku 4.7, 4.8 a 4.9.

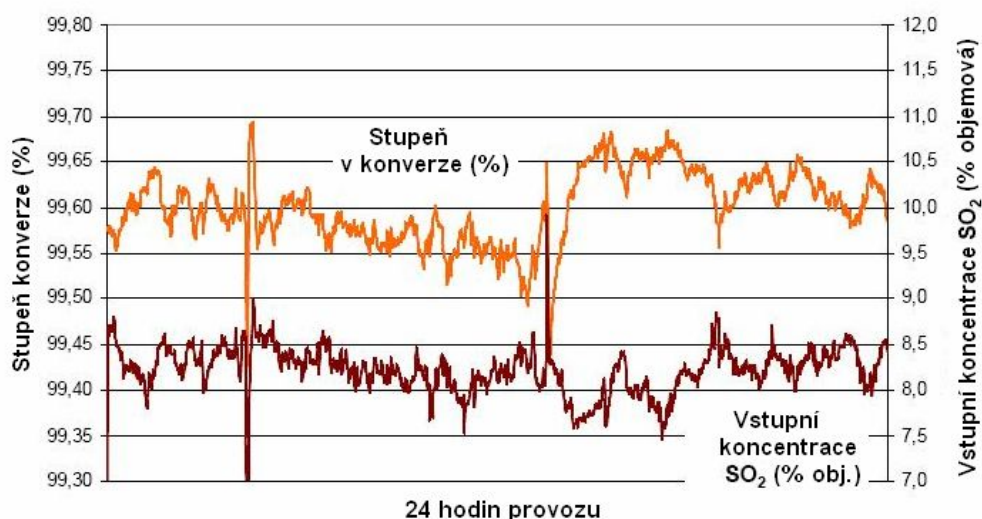
Při použití těchto systémů s dvoustupňovou konverzí se střední hodnoty stupně konverze se pohybují v oblasti nejméně 99,7 – 99,9 % [154, TWG on LVIC-AAF]. Při použití čtyř vrstev katalyzátorů jsou dosažitelné stupně konverze 99,8 %, pokud se vstupní složení a průtok vstupního plynu příliš nemění. Při použití čtyř vrstev katalyzátoru pro zpracování plynů z výroby neželezných kovů (s vysokou fluktuací složení a průtoku) je možné dosahovat stupňů přeměny 99,7 % [57, Austrian UBA, 2001]. Příklady změn koncentrace oxidu siřičitého ve vstupním plynu a změn stupně jeho přeměny jsou uvedeny na obrázku 4.12 a obrázku 4.13.

Problém výroby energie a jejího využití mimo výrobu kyseliny sírové je probrán v Sekci 4.4.15.



Obrázek 4.12: Průběh koncentrace SO₂ na vstupu do reaktoru a průběh stupně konverze na výstupu z reaktoru při použití spalování síry jako zdroje oxidu siřičitého

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]



Obrázek 4.13: Průběh koncentrace SO₂ na vstupu do reaktoru a průběh stupně konverze na výstupu z reaktoru při použití plynu z pražení zinkové rudy jako suroviny

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné

Procesní údaje

Obecně je možné říci, že v procesu jsou využívány plyny s obsahem oxidu siřičitého 10 – 11 % [58,TAK-S, 2003]. Vstupní teplota plynu je asi 400°C. Plyny s nižší teplotou, například plyny z metalurgických procesů, které mají po čištění nižší teplotu, musí být předehřívány z teploty 50°C na teplotu 400°C. K předehřívání je zpravidla využíváno teplo získávané vlastní konverzní reakcí, tj. oxidací oxidu siřičitého [57, Austrian UBA,2001].

Aplikovatelnost

- aplikovatelné pro vstupní obsah oxidu siřičitého 5 – 12 % (objemových) [58,TAK-S, 2003],
- aplikovatelné pro vstupní směsi s obsahem oxidu siřičitého vyšším než 4,5 %, až do koncentrace 14 % (objemových). Při koncentraci nižší než 4,5 % není možné provozovat proces s dvoustupňovou konverzí v autotermním režimu [59, Outokumpu, 2005].

Tlakový kontaktní proces. Je znám jeden příklad, kdy je kontaktní proces provozován při zvýšeném tlaku, asi 5 bar. Zvýšení tlaku působí příznivě na rovnováhu reakce a posunuje ji směrem k tvorbě oxidu sírového. V dvoustupňovém tlakovém procesu je možné dosahovat stupně přeměny v intervalu 99,8 – 99,85 %, kdy koncový plyn obsahuje 200 – 250 ppm SO₂. Nevýhodou tohoto procesu je vyšší spotřeba elektřiny, a současně nižší výroba páry. Použitím vyšší teploty pro spalování síry je vyšší produkce emisí NO_x (1 800°C). Oproti klasickému řešení jsou sníženy investiční náklady, protože při zvýšeném tlaku je zařízení menší, tato výhoda však je kompenzována vyššími nároky na bezpečnost procesu provozovanému při vyšším tlaku.

Ekonomické údaje

Proces s dvoustupňovou konverzí je pokládán za ekonomický při koncentraci oxidu siřičitého ve vstupním plynu vyšší než 4,5 % (objemově).

Důvody k zavedení

Vyšší účinnost oproti jedностupňovému procesu.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA,2001],[58,TAK-S,2003], Donau Chemie AG, Lenzing AG, Degussa AG.

4.4.3 Přidání páté vrstvy katalyzátoru v procesu s dvoustupňovým kontaktem

Popis

Modernizací existujících jednotek vložением páté vrstvy katalyzátoru je možné dosahovat stupně přeměny 99,9 %, a současně je možné kompenzovat fluktuace koncentrace oxidu siřičitého na vstupu do reaktoru. Modernizace existujících reaktorů vložением páté vrstvy katalyzátoru je však možná jen v případě, kdy je v reaktoru dostatek prostoru pro vložení další vrstvy katalyzátoru. Reaktory s pěti vrstvami katalyzátoru jsou zpravidla realizovány jako reaktory uspořádání 3 + 2 vrstvy (3 vrstvy před vloženou absorpcí a dvě vrstvy za vloženou absorpcí).

Environmentální přínos

Poznámka: Stupně přeměny, koncentrace oxidu siřičitého v koncovém plynu a specifické emise oxidu siřičitého jsou vzájemně korelovány, viz obrázek 4.7, obrázek 4.8 a obrázek 4.9.

- snížení emisí oxidu siřičitého zvýšením stupně jeho přeměny.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Vyšší tlaková ztráta a tím poněkud vyšší spotřeba elektrické energie.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobnách s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí, pokud je k dispozici prostor pro vložení další vrstvy katalyzátoru. Ve výrobě Hamburger Affinerie AG, v níž jsou, jako surovina pro výrobu kyseliny sírové využívány odpadní plyny z pražení měděné rudy je třetí výrobní linka vybavena pátou katalytickou vrstvou. Linka má kapacitu asi 1 300 tun za den a byla instalována v roce 1991. Zvýšení nákladů na katalyzátor v páté vrstvě katalyzátoru bylo asi 1 000 000 EUR. Emise oxidu siřičitého ve výrobě s dvoustupňovou konverzí jsou průměrně asi 300 mg/Nm³, což odpovídá průměrnému stupni konverze okolo 99,89 %.

Ekonomické údaje

Náklady na modernizaci jsou uvedeny v Tabulce 14.1.

Důvody k zavedení

Snížení emisí SO₂.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAJ-S 2003], [60, Winhager, 1993] Hamburger Affinerie AG, Atlantic Copper, Huelva, Rontealde S.A., Bilbao.

			EUR za rok
Objem odpadního plynu (Nm ³ za hodinu)	36 000		
Fond pracovní doby (hodiny za rok)	8 400		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu před aplikací čištění (mg/Nm ³)	1 200		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu po čištění (mg/Nm ³)	300		
Snížení emisí SO ₂ (kg za hodinu)	32		
Zvýšení investičních nákladů (EUR)	1 090 000		
Náklady na investice (včetně úroků) EUR za rok			112 300
Doba návratnosti (roky)	15		
Úroková míra (%)	6		
Zvýšení nákladů na údržbu a opotřebení (EUR za rok)			21 800
Údržba a opotřebení (% investičních nákladů)	2		
Zvýšení tlakové ztráty způsobené 5. vrstvou katalyzátoru (mbar)	60		
Zvýšení spotřeby energie na ventilátor (kWh za hodinu)	92	0,044 EUR/kWh	33 700
Zvýšení spotřeby energie na provoz cirkulačního čerpadla a jiných zařízení (kWh za hodinu)	42	0,044 EUR/kWh	15 500
Zvýšení nákladů na katalyzátor (včetně úroků 6 %)			8 900
Zvýšení objemu katalytické vrstvy přidáním páté vrstvy (m ³)	30		
Doba životnosti katalyzátoru (roky)	10		
Specifická cena katalyzátoru		2 180 EUR/m ³	
Získaná kyselina sírová (kg za hodinu)		0,051 EUR/kg	-21 200
Odhad zvýšení ročních nákladů (EUR za rok)			171 000
Specifické zvýšení nákladů na snížení emisí SO ₂ (EUR na tunu SO ₂)			629
Specifické zvýšení nákladů vztaheno na vyrobenou kyselinu sírovou (EUR na tunu H ₂ SO ₄)			1,18
<i>Základ bilancí: koncentrace SO₂ 10,5 % objemově, kapacita 145 000 tun za rok</i>			

Tabulka 4.11: Odhady nákladů na rekonstrukci výroby s dvoustupňovou konverzí přidáním páté vrstvy katalyzátoru

[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.4 Použití katalyzátoru promotovaného cesiem

Popis

Konverze oxidu siřičitého na kysličník sírový je vratnou exotermní reakcí, proto je rovnováha reakce příznivější při nízkých teplotách. Konvenční katalyzátory jsou zpravidla aktivní v intervalu teplot 420 – 660°C. Katalyzátory s cesiem jako promotorem jsou aktivní i při nižších teplotách (v intervalu 380 – 400°C). To umožňuje zvýšit stupeň konverze oxidu siřičitého. Katalyzátory s cesiem jako promotorem mohou být použity v první vrstvě katalyzátoru, což umožňuje snížit vstupní teplotu syntézního plynu, nebo v poslední vrstvě (při nižší vstupní teplotě).

Environmentální přínos

- zvýšení stupně přeměny oxidu siřičitého o 0,1 % [17, 2nd TWG meeting, 2004],
- jedna výroba v České republice uvádí dosažení stupně konverze 99,8 – 99,9 (výroba s dvoustupňovou konverzí, 4 vrstvy katalyzátoru, katalyzátor s cesiem jako promotorem, 150 000 tun za rok); po čtyřech letech bylo nutné katalyzátor vyměnit a konverze klesla na 99,7 % [17, 2nd TWG meeting, 2004],

- ve výrobě s dvoustupňovou konverzí, při použití spalování síry jako zdroje oxidu siřičitého, je možné dosáhnout stupně konverze 99,99 % a snížení emisí o 30 – 70 % (v porovnání s konvenčním katalyzátorem). Ve výrobnách s jednostupňovou konverzí je možné dosáhnout stupně konverze 99,5 % a snížení emisí o 50 – 70 %.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Zvýšení tlakové ztráty asi o 15 mbar vlivem zvětšení objemu katalyzátoru [58, TAK-S, 2003].

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Zvětšení objemu katalyzátoru katalyzátorem s cesiem jako promotorem bylo aplikováno ve výrobě Voest Apline Stahl Linz GmbH. Jde o výrobu s jednostupňovou konverzí (zpracování plynů obsahujících sulfan z koksovacích pecí). Katalyzátor byl použit ve čtvrté vrstvě katalyzátoru. Emise SO₂ byly sníženy z hodnoty okolo 1 500 mg SO₂ na Nm³ na hodnotu nižší než 500 mg/Nm³. Současně je mezi vrstvou třetí a čtvrtou dávkován do reaktoru kyslík.

V případě existujících reaktorových systémů s využitím tepla může však být aplikace katalyzátoru s cesiem kontraproduktivní [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Ekonomické údaje

Přesto, že katalyzátory s cesiem jako promotorem jsou dražší než běžné katalyzátory, jsou zvýšené náklady na katalyzátor alespoň zčásti kompenzovány přínosy ve zvýšení výroby:

- v Tabulce 4.12 jsou uvedeny příklady nákladů na využití katalyzátoru s cesiem ve čtvrté vrstvě katalyzátoru ve výrobě s dvoustupňovou konverzí,
- v Tabulce 4.13 jsou uvedeny příklady nákladů na rekonstrukci jednotky s jednostupňovou konverzí využitím katalyzátoru s cesiem,
- odhad nákladů na rekonstrukci výroby kyseliny sírové je uveden v Tabulce 14.1.

Důvody k zavedení

Snížení emisí oxidu siřičitého

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], Voest Apline Stahl, Kemira Kemi, Atlantic copper Huelva.

			Eur za rok
Objem odpadního plynu (Nm ³ za hodinu)	36 000		
Fond roční pracovní doby (hodiny za rok)	8 400		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu před snížením emisí (mg/Nm ³)	1 200		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu po snížení emisí (mg/Nm ³)	400		
Snížení emisí (kg za hodinu)	29		
Zvýšení nákladů			
Zvýšení nákladů na katalyzátor (včetně úroku 6 %)			21 700
Zvětšení objemu katalyzátoru ve 4. vrstvě (m ³)	40		
Doba životnosti katalyzátoru (roky)	10		
Specifické náklady na katalyzátor		EUR 4 000/m ³	
Získaná kyselina sírová (kg za hodinu)	44	EUR 0,051/kg	-18 800
Odhad zvýšení ročních nákladů (EUR za rok)			2 900
Specifické náklady na snížení emisí SO ₂ (EUR na tunu SO ₂)			12
Specifické zvýšení specifických nákladů na výrobu H ₂ SO ₄			0,020
Základ výpočtu: vstupní koncentrace 10,5 % SO ₂ objemových, výrobní kapacita 145000 tun za rok kyseliny sírové, objem odpadního plynu 36000 Nm ³ za hodinu, vzrůst stupně konverze z hodnoty 99,6 % na hodnoty mezi 99,85 – 99,9 %			

Tabulka 4.12: Náklady na využití katalyzátoru s cesiem ve čtvrté vrstvě katalyzátoru ve výrobě s dvoustupňovou konverzí

[57, Austrian UBA, 2001]

			Eur za rok
Objem odpadního plynu (Nm ³ za hodinu)	1 000		
Fond roční pracovní doby (hodiny za rok)	8 400		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu před snížením emisí (mg/Nm ³)	1 500		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu po snížení emisí (mg/Nm ³)	500		
Snížení emisí (kg za hodinu)	10		
Zvýšení investičních nákladů (EUR)	580 000		
Zvýšení nákladů na investice včetně úroků (EUR za rok)	59 900		59 900
Doba odpisu (roky)	15		
Úroková míra (%)	6		
Zvýšení nákladů na údržbu a opotřebení (EUR za rok)	11 650		11 650
Údržba a provoz (% z investičních nákladů)	2		
Zvýšení nákladů na katalyzátor ((včetně úroků 6 %)			13 450
Zvýšení množství katalyzátoru (m ³)	16		
Doba životnosti katalyzátoru (roky)	10		
Specifické náklady na katalyzátor		EUR 6 200/m ³	
Získaná kyselina sírová (kg za hodinu)		EUR 0,051/kg	-6 550
Odhad ročních nákladů			78 400
Specifické náklady na snížení emisí SO ₂ (EUR na tunu SO ₂)			930
Základ výpočtu: vstupní koncentrace 10,5 % SO ₂ Výrobní kapacita 145000 tun za rok kyseliny sírové, objem odpadního plynu 36000 Nm ³ za hodinu, vzrůst stupně konverze z hodnoty 98 % na hodnoty mezi 99,5 %			

Tabulka 4.13: Odhad nákladů na modernizaci výrobní jednotky s jednostupňovou konverzí s využitím katalyzátoru s cesiem jako promotorem

[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.5 Přechod z jednostupňové absorpce na absorpci dvoustupňovou

Popis

Pokud výstupní plyn z jednostupňové absorpce obsahuje více než 4 % objemová SO₂, může být výrobní modernizována převedením na výrobní s dvoustupňovou absorpcí.

Environmentální přínos

Zvýšení účinnosti snížení emisí SO₂ o 75 %.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- zvýšení tlakové ztráty asi o 70 mbar, zvýšení příkonu na kompresi asi o 100 kW,
- ztráta konvertibilní energie.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobních s jednostupňovou konverzí a absorpcí, pro zadané hodnoty vstupní koncentrace SO₂.

Ekonomické údaje

Údaje o nákladech na modernizaci jsou uvedeny v Tabulce 14.1.

Důvody k zavedení

Snížení emisí oxidu siřičitého.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], Rhodia: 2 výrobní v Evropě, UMICORE, Hoboken v roce 2004.

4.4.6 Výměna konvertorů s keramickou klenbou typy jinými typy

Popis

Konvertory (reaktory) s keramickou klenbou byly v minulosti běžně využívány. Jejich výhodou je velká tepelná kapacita, která usnadňuje odstavení a najíždění jednotky. Jejich nevýhodou je v tom, že jsou pórovité, a jistý podíl reakční směsi jimi může procházet jako obtokový proud nevstupující do vloženého absorbéru. To se projeví snížením stupně přeměny. Zpravidla je ekonomicky neschůdné řešit problém utěsněním pórovité klenby absorbéru a zlepšení je nutné řešit výměnou konvertoru.

Environmentální přínos

Zvýšení stupně přeměny.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Specifické informace nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobních osazených konvertory s keramickou klenbou. Tyto typy konvertorů byly instalovány asi do roku 1980. Jsou tedy využívány ve výrobních starých, nebo starších než 25 let. Vedle konvertorů s keramickou klenbou je zpravidla nutné při rekonstrukci měnit i jiné aparáty. Pro rekonstrukci je tedy nutný vyhodnotit ekonomický přínos.

Ekonomické údaje

Náhrada konvertorů může být ekonomicky nákladná, protože se však zvýší výkon zařízení, může být ekonomicky schůdná.

Důvody k zavedení

Náhrada konvertorů méně výkonných výkonnějšími a snížení emisí oxidu siřičitého.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[17, 2nd TWG meeting, 2004], [68, Outukumpu, 2006].

4.4.7 Zvýšení poměru O_2/SO_2 ve vstupním plynu**Popis**

Na konverzi oxidu siřičitého má vliv chemická rovnováha, která ovlivňuje i koncentraci oxidu siřičitého na výstupu z reaktoru. Rovnovážné složení je ovlivněno obsahem kyslíku a oxidu siřičitého ve vstupním plynu. Je tedy závislé i na poměru koncentrace oxidu siřičitého a kyslíku. Moderní výroby využívající spalování síry jako zdroj oxidu siřičitého pracují se vstupním plynem obsahujícím 11,8 % obj. SO_2 a zbytkovým obsahem kyslíku 8,9 %, což odpovídá poměru O_2/SO_2 0,75. Tento poměr umožňuje dosahovat ve výrobě emise pod 2 kg SO_2 na tunu H_2SO_4 (odpovídá stupni přeměny okolo 99,7 %).

Do výroben je často přiváděn i plyn s vyšším obsahem oxidu siřičitého, zejména v případech, kdy je používán vzduch obohacený kyslíkem nebo ředící vzduch obohacený kyslíkem, což umožňuje řídit poměr O_2/SO_2 .

Environmentální přínos

Je možné dosáhnout snížení emisí oxidu siřičitého. V jednom závodě bylo dosaženo při použití této metody snížení emisí o asi 30 %.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Nižší produkce energie,
- spotřeba kyslíku nebo vzduchu obohaceného kyslíkem.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou uvedeny.

Aplikovatelnost

Tato technika je využitelná v již existujících výrobnách, když je skutečná výroba nižší než výroba projektovaná. V nových výrobnách musí být brána v úvahu snaha zvýšit kapacitu výroby oproti projektované.

Ekonomické údaje

V tabulce 4.14 jsou uvedeny odhady nákladů spojených se zvýšením poměru O₂/SO₂ ve vstupním plynu.

Důvody k zavedení

Snížení emisí SO₂.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [67, Daum, 2000], Donauchemie, GmbH.

			EUR za rok
Objem odpadního plynu (Nm ³ za hodinu a při obsahu SO ₂ ve vstupním plynu 10,5 % objemově)	36 000		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu (mg/Nm ³) při vstupní koncentraci SO ₂ 10,5 % objemových	1 200		
Objem odpadního plynu (Nm ³ za hodinu) při obsahu SO ₂ ve vstupním plynu 10,5 % objemově	40 000		
Koncentrace SO ₂ v odpadním plynu (mg/Nm ³) při obsahu SO ₂ v reakčním plynu 9,5 % objemově.	700		
Fond roční pracovní doby (hodiny za rok)	8 400		
Snížení emisí SO ₂ (kg za hodinu)	15		
Zvýšení investičních nákladů			
Zvýšení spotřeby energií	-		
Zvýšení spotřeby energie na pohon turbokompresoru SO ₂ při koncentraci SO ₂ 9,5 % objemových (kWh za hodinu)	68	EUR 0,044/kWh	24 900
Snížení výroby páry (40 bar) při použití koncentrace SO ₂ 9,5 % objemových (tuny za hodinu)	1,1		
Snížení výroby elektrické energie odpovídající snížení výroby páry (koncentrace SO ₂ 9,5 % objemově) (kWh za hodinu)	40	EUR 0,044/kWh	14 650
Získaná kyselina sírová (kg za hodinu)	23	EUR 0,051/kg	-9 950
Odhad ročního nárůstu nákladů (EUR za rok)			29 600
Specifické náklady na snížení emisí SO ₂ (EUR na tunu SO ₂)			232
Zvýšení specifických nákladů na výrobu kyseliny sírové (EUR na tunu kyseliny sírové)			0,204
<i>Základ bilancí: snížení vstupní koncentrace SO₂ (objemová %) z 10,5 % na 9,5 % ve výrobě s dvoustupňovou konverzí, s výrobní kapacitou 145 000 tun kyseliny sírové za rok, využívaná výrobní kapacita je nižší než projektovaná. Vzrůst objemového průtoku odpadních plynů z hodnoty 36 000 na 40 000 Nm³ za hodinu, vzrůst stupně přeměny z hodnoty 99,6 na hodnotu 99,74 %.</i>			

Tabulka 4.14: Odhad nákladů spojený se zvýšením poměru O₂/SO₂

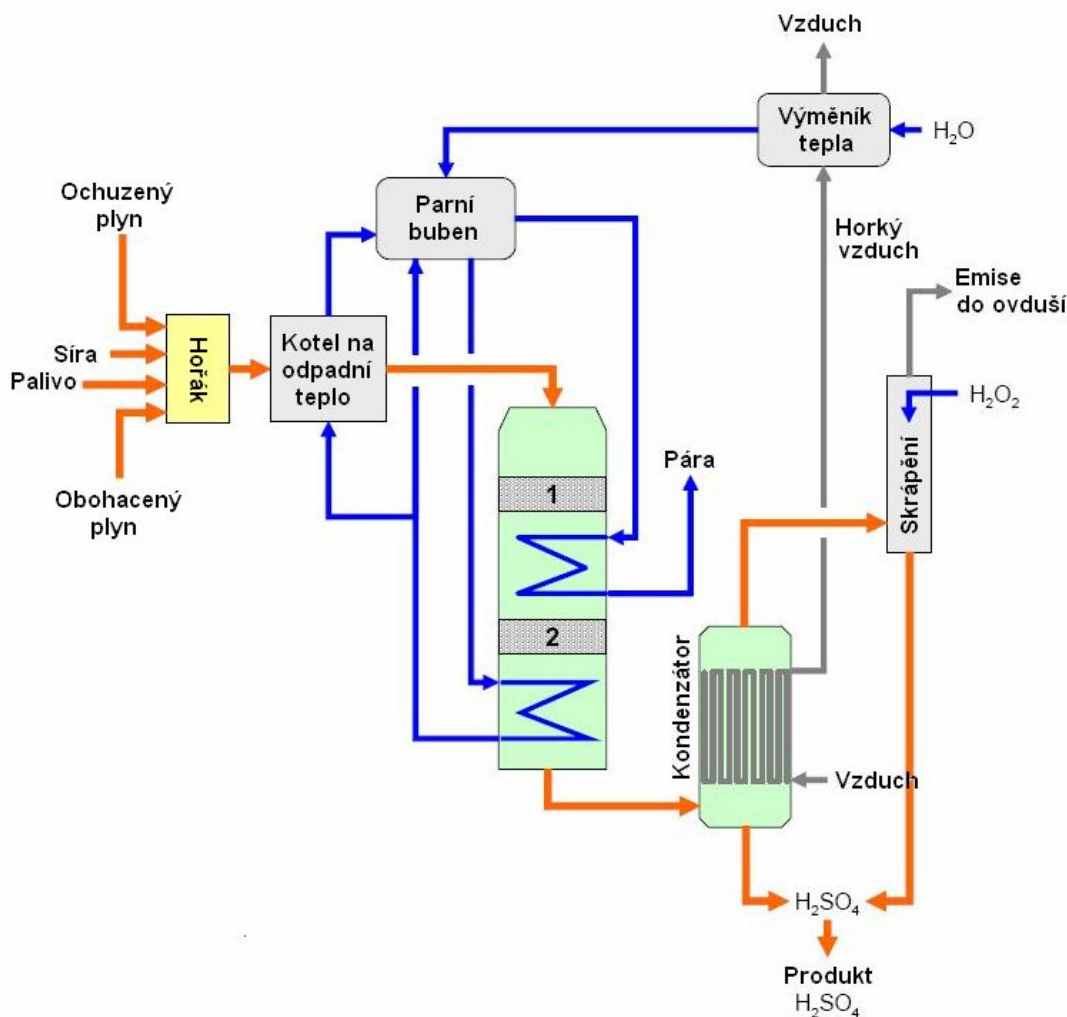
[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.8 Použití mokrého katalytického procesu

Popis

Vlhké plyny získávané spalováním odpadních plynů obsahujících sulfan (H_2S), například plynů z odsířování) jsou vedeny bez sušení přímo do katalytické konverze. Vznikající SO_3 reaguje s přítomnou vlhkostí za vzniku kyseliny sírové. Kyselina sírová je kondenzována v chladičích zařazených za katalytickým reaktorem. Proces může být řízen tak, že produktem je koncentrovaná kyselina sírová, a to s využitím těchto technik:

- proces *Concat* je navržen tak, aby umožňoval získávat koncentrovanou kyselinu sírovou s nízkým obsahem SO_2 . Vznikající kyselina sírová je kondenzována ve dvou stupních, v prvním stupni je použit kondenzátor typu Venturi (kondenzuje kyselina o koncentraci 93 %). V druhém stupni je skrápěná kolona, v níž je získávána kyselina o koncentraci 70 – 80 %.
- proces *Topsoe* WSA, jehož cílem je zejména omezit emise mlhy kyseliny sírové. Za reaktorem na konverzi SO_2 na SO_3 jsou plyny kondenzovány v odparce se stékajícím filmem tvořeným skleněnými trubkami. Tvorba mlhy je potlačena řízením teploty.



Obrázek 4.14: Příklad mokrého katalytického procesu Menzing AG po rozšíření

[63, Laursen,2005]

Environmentální přínos

V Tabulce 4.15 jsou uvedeny příklady aplikace mokrého katalytického procesu. Výhody procesu je možné shrnout takto:

- umožňuje zpracovat přímo vlhké plyny obsahující oxid siřičitý,
- emise z procesu Concat: <200 ppm SO₂ a <70 mg/Nm³ SO₃,
- proces Topsoe WSA: stupeň přeměny 99,3 %.

Výrobna	Zdroj SO ₂	Vstup SO ₂	Stupeň konverze	Emisní úrovně
		% objemová	%	mg/m ³
Lenzing AG, po rozšíření	Chudé a bohaté plyny z výroby viskosity + elementární síra	5,9	98,8 99,9 ^x	170 ^x
PT South Pacific Viscose, Indonésie				
Irving Oil Ltd., Kanada	Koncový plyn z Clausova procesu	1	98,1	341
Molymex SA, Mexiko	Pražení rud molybdenu	3,0 – 4,1	98,7 – 99,0	1 100 – 1 170
Sokolovská Uhelna, Česká republika	Regenerace v procesu Rectisol	1,58	97,9	944

^x včetně absorberu skrápěného H₂O₂

Tabulka 4.15: Příklady aplikace mokrého katalytického procesu

[63, Laursen, 2005], [64, Kristiansen and Jensen, 2004]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Potenciální možnost emisí mlhy kyseliny sírové do ovzduší.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné na vlhké plyny obsahující oxid siřičitý. Potenciální možnost tvorby a úniku mlhy kyseliny sírové může vyžadovat zařazení koncového stupně na zpracování koncových plynů, např. elektrostatické odlučovače, mokré elektrostatické odlučovače nebo skrápěnou kolonu [57, Austrian UBA, 2001].

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Specifické údaje nejsou známy.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], [63, Laursen, 2005], [64, Kristiansen and Jensen, 2004], Glanzstoff Austria, Arzberg power station, KGM Krefeld, Bayer Krefeld, viz také Tabulka 4.15.

4.4.9 Použití kombinace mokrého a suchého katalytického postupu

Popis

Procesy kombinující mokrý a suchý postup jsou postupy s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí. Využívané jsou zejména pro zpracování plynů obsahujících sulfan. Když je obsah sulfanu v plynu nízký, je plyn spalován spolu s elementární sírou. Po snížení teploty plynu na 400°C je vlhký plyn získaný spalováním veden přímo do reaktoru. Oxid siřičitý vytvořený katalytickou oxidací reaguje s vodou přítomno ve směsi na kyselinu sírovou. Kyselina sírová je absorbována za druhou nebo třetí vrstvou katalyzátoru. Zbýlý oxid siřičitý pak reaguje s kyslíkem na dalších vrstvách katalyzátoru, podobně jako v suchém katalytickém procesu.

V kombinovaném procesu (mokrý/suchý postup) jsou používány stejné typy katalyzátoru jako v konvenčním procesu s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí.

Environmentální přínos

- umožňuje konvertovat oxid siřičitý ve vlhkém plynu,
- je dosahována konverze oxidu siřičitého až 99,8 %,
- emise oxidu sírového jsou nižší než 30 mg/Nm³.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné na vlhké plyny obsahující oxid siřičitý, např. plyny získané spalováním odpadních plynů s nízkým obsahem sulfanu.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Využití síry z odpadních plynů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], Lenzing AG.

4.4.10 Kombinace SCR a mokrého katalytického postupu

Popis

Příkladem procesů jsou procesy SNOXTM a proces Desonox.

Po zachycení prachových částic v elektrostatickém odlučovači nebo tkaninovém filtru jsou spaliny ohřáty ve výměníku tepla. V katalytickém systému jednotky DeNO_x jsou oxidy dusíku selektivně zredukovány působením amoniaku na elementární dusík. Za touto jednotkou je

zařazen reaktor na oxidaci SO₂, v němž je oxid siřičitý oxidován na oxid sírový, který je zachycen v chladiči a získán ve formě koncentrované kyseliny sírové. Proud vzduchu přehřátý v chladiči je využit jako spalovací vzduch v kotli. Kombinovaná jednotka SCR/mokrý oxidace může být plně automatizován a může být řízen z centrálního velína teplárny bez požadavků na zvýšení stavů obsluhy. V zařízení nejsou akumulována velká množství ani kapalin, ani tuhých látek, odezva zařízení na změny režimu kotle je tedy velmi rychlá.

Environmentální přínos

- Umožňuje přímo vyrábět kyselinu sírovou z oxidu siřičitého ve spalinách,
- odstranění 95 % obsahu síry ze spalin.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba amoniaku.

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Aplikovatelné na plyny s nízkým obsahem oxidu siřičitého při vysokých objemových průtocích. Zpravidla je aplikováno na koncové plyny ze spalování paliv obsahujících sloučeniny síry. Proces je aplikovatelný na nově stavěné jednotky, je však využitelný i pro rekonstrukci existujících zařízení.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení emisí oxidu siřičitého. Lze předpokládat kompenzační zisk z prodeje kyseliny sírové.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [66, Haldor Topsoe, 2000].

4.4.11 Čištění surového plynu

Popis

Informace o výrobě neželezných kovů viz též [61, European Commission, 2003].

Surové plyny získávané pražením pyritu, při výrobě neželezných kovů a při zpracování odpadních kyseliny obsahují různé nečistoty. Ty musí být před výrobou kyseliny sírové odstraněny, aby nedesaktivovaly katalyzátor a nesnižovaly dobu jeho životnosti. V Tabulce 4.16 je uveden přehled významných znečišťujících látek a jejich původu.

Znečišťující látky	Původ
Prach	Hlavně z pražení rud, tavení a rafinačních procesů
Těkavé sloučeniny As, Se, Cd a Hg	Z pražení rud
Páry těkavých oxidů kovů a chloridů kovů	
Plynné sloučeniny, HCl, HF, CO a VOC	Rozklad odpadních kyselin, pražení pyritu nebo z výroby neželezných kovů za redukčních podmínek
<i>Chlorované dioxiny a chlorované dibenzifurany^x</i>	

Tabulka 4.16: Přehled kontaminantů v surovém plynu

[57, Austrian UBA, 2001],^x [58, TAK-S, 2003]

K čištění plynu jsou využívány tyto metody:

- suchý postup zachycení hrubých a jemných částic (cyklony, elektrostatické odlučovače),
- skrápění kapalinou (např. Venturiho trubice),
- chlazení a sušení,
- reaktivní absorpce (jen někdy),
- WESP – mokré elektrostatické odlučovače.

Surový plyn je ochlazen na teploty okolo 320 – 400°C a asi 85 – 90 % prachových částic je zachyceno v cyklonech. Prach je dále zachycen v elektrostatických odlučovačích na úroveň okolo 20 – 200 mg/Nm³. Podle místních podmínek je zachycený prach recyklován nebo ukládán na skládku. Ke skrápění je používána kyselina sírová o koncentraci 50 %, aby byly odstraněny HCl a HF, a současně zachyceny těkavé sloučeniny Se a As. Tuhé látky jsou ze skrápěcí kapaliny odděleny a ukládány na skládku, skrápěcí kapalina je recyklována. Její část je nahrazena čerstvou. Odpadní skrápěcí kapalina je stripována (odstranění SO₂), neutralizována a vypouštěna jako odpad, případně recyklována.

Po ochlazení plynu a jeho sušení, jsou možné příměsi fluoridů z plynu odstraněny reaktivní adsorpcí na vrstvě oxidu křemičitého.

V závěru, je zařazen dvoustupňový mokrá elektrostatický odlučovač na snížení obsahu prachových částic na úroveň nižší než 1 mg/Nm³.

Oxid uhelnatý (CO) je v kontaktním procesu oxidován na oxid uhličitý (CO₂). Zbytky znečišťujících látek pak přecházejí do kyseliny sírové nebo odcházejí komínem na odpadní plyny.

Environmentální přínos

- minimalizace nepříznivého vlivu nečistot na katalyzátor a dobu jeho životnosti
- nižší úroveň emisí.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba pomocných chemikálií a zvýšení spotřeby energií.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou uvedeny.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné na čištění plynů z metalurgických výroby a rozkladu odpadních kyselin.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou uvedeny.

Důvody k zavedení

Čistota vyráběné kyseliny a dlouhá životnost katalyzátoru.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003].

4.4.12 Předcházení poklesu aktivity katalyzátoru**Popis**

Aktivita katalyzátoru postupně klesá. Katalyzátor stárne vlivem vystavení vysoké teplotě (unikají aktivní složky) a je zanášen nečistotami. Některé typy katalyzátorů jsou tzv. **otráveny** sloučeninami síry, topných olejů, vodou a kyselinou sírovou. V mnoha metalurgických závodech je katalyzátor otráven působením sloučenin křemíku přenášených sloučeninami fluoru či odpařování sloučenin vanadu, které jsou aktivní složkou katalyzátoru působením sloučenin chloru.

Stav katalyzátoru musí být pravidelně vyhodnocován. Po jeho deaktivaci musí být vyměněn, zejména v první vrstvě katalyzátoru, v důsledku zachycování prachu na první vrstvě katalyzátoru. Vliv nečistot v plynu může být snížen aplikací účinných metod čištění plynu, zejména správně navržených elektrostatických odlučovačů prachu. To platí zejména o metalurgických závodech. Ve výrobnách využívajících spalování síry je možné prodloužit dobu životnosti katalyzátoru co nejdokonalejší filtrací vzduchu (ve dvou stupních) a dokonalou filtrací tavené síry, např. použitím koncových dočist'ovacích filtrů.

Environmentální přínos

Desaktivace katalyzátoru velice nepříznivě ovlivňuje stupeň konverze oxidu siřičitého a emise oxidu siřičitého do ovzduší.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Indikační veličinou, která upozorňuje na nutnost výměny katalyzátoru, je tlaková ztráta nebo nutnost prošetřit stav kotle na odpadní teplo. Protože pro výměnu katalyzátoru je nutné odstavit výrobu, jsou náklady na řešení mnohem vyšší v metalurgických výrobnách, protože je nutné odstavit celou výrobu [75, MESC, 2006].

V literatuře [17, 2nd TWG meeting, 2004] jsou uvedeny tyto údaje o výměně katalyzátoru:

- První vrstva: za 2 – 3 roky
- Ostatní vrstvy: okolo 10 let

Vyhodnocení stavu první vrstvy katalyzátoru je prováděno zpravidla 1 až 3 za rok, případně za 4 roky, podle literatury [68, Outukumpu, 2006].

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou k dispozici.

Důvody k zavedení

Součást procesu omezující emise oxidu siřičitého.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[17, 2nd TWG meeting, 2004], [67, Daum, 2000].

4.4.13 Udržování účinnosti výměníků na vysokém stupni**Popis**

Při dlouhodobém provozu je účinnost výměníků tepla snižována tvorbou úsad na výměnných plochách a korozí. Dobrá údržba jak vnitřních, tak externích výměníků tepla je zárukou a podmínkou intenzivní výměny tepla mezi reaktorem a ostatními součástmi aparatury, která je nutná pro využití aktivity katalyzátoru. Pokud nemohou být výměnné plochy očištěny, je nutné uvažovat o výměně zařízení.

Environmentální přínos

- přispívá k využití aktivity katalyzátoru i využití energií.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu, snížení emisí oxidu siřičitého, úspora energií.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

4.4.14 Monitorování úrovně koncentrací oxidu siřičitého (SO₂)**Popis**

Pro vyhodnocení stupně přeměny oxidu siřičitého v reaktoru vyžaduje monitorování vstupní koncentrace a výstupní koncentrace oxidu siřičitého za koncovým stupněm absorpce (tato koncentrace odpovídá emisní koncentraci oxidu siřičitého, v případě, kdy není instalována žádná koncová technologie). Pokud je instalována koncová technologie, například skrápění koncových plynů, měla by být i koncentrace za tímto zařízením monitorována.

Při monitorování by měly být dodržovány tyto frekvence:

- vyhodnocování stupně přeměny denně,
- úrovně koncentrací SO₂ kontinuálně.

Environmentální přínos

Stupeň konverze a emisní úrovně jsou hlavními indikátory funkce výroby, a to i funkce z hlediska ochrany životního prostředí.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou udány.

Důvody k zavedení

Monitorování klíčových parametrů režimu výroby.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[17, 2nd TWG meeting, 2004]

4.4.15 Získávání energie a export energie z jednotky

Popis

V tabulce 4.18 jsou uvedeny položky energetických bilancí pro výrobu s dvoustupňovou konverzí a jejich porovnání s položkami ve výrobě s jednostupňovou konverzí. V Tabulce 4.17, Tabulce 4.19 a Tabulce 4.20 jsou uvedeny příklady energetických bilancí procesů s dvoustupňovou konverzí. Věnujte pozornost skutečnosti, že příklady v Tabulce 4.17 a Tabulce 4.19 zahrnují i energii z výroby vstupního plynu získávaného spalováním síry, ostatní příklady předpokládají, že vstupuje chladný plyn.

Vstup surovin je zdrojem energie pro výrobu kyseliny sírové. Význačným rysem, z energetického hlediska, procesu s dvoustupňovou konverzí je možnost dosažení autotermního režimu. Ten je dosažen v moderních výrobnách využívajících i plyny s nízkou koncentrací oxidu siřičitého již od koncentrací 4 – 4,5 objemových %. V procesech, které využívají spalování síry jako zdroj oxidu siřičitého je možné až 67 % procesního odpadního tepla, které je produkováno spalováním síry a exotermní chemickou katalytickou reakcí využít k výrobě vysokotlaké páry. Teplo produkováno v sekci absorpce a chlazení kyseliny představuje 30 – 40 % celkového procesního tepla. Při použití systémů na využití tepla na nízké úrovni pro procesy sušení nebo pro výrobu nízkotlaké páry je možno dosáhnout energetické účinnosti výroby až 85 – 90 %.

Pro moderní výroby s jednostupňovou konverzí je možné dosáhnout autotermní režim již při vstupní koncentraci oxidu siřičitého vyšší než 2 % objemová [59, Outukumpu, 2005].

V případech, kdy je nutné zavést výrobu kyseliny sírové jako čisticí proces pro odpadní plyny, např. odpadní plyny z metalurgických závodů), surové vstupní plyny je nutné předehřívát výměnou tepla výstupními plyny z oxidačního reaktoru.

Environmentální přínos

- Moderní výroby s dvoustupňovou konverzí, při použití síry jako suroviny mohou exportovat okolo 6 GJ na tunu kyseliny sírové.
- Pražení zinku: výroba 0,6 až 1 tuny vysokotlaké páry (40 bar/400°C) na tunu suroviny.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

- Spotřeba elektrické energie: 35 – 50 kWh na tunu kyseliny sírové.
- Pražení pyritu vzduchem uvolňuje 13 GJ na tunu pyritu.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Množství využitelné a exportovatelné energie závisí na místní situaci (hlavně na zdroji oxidu siřičitého a na použitém procesu). Pokud v blízkosti není spotřebič energie, může být produkována energie zčásti převedena na energii elektrickou.

Pro využití tepla z chlazení kyseliny sírové existují tři hlavní možnosti [59, Outukumpu, 2005]:

- vést horkou vodu do městské teplovodné sítě,

- využít teplo k zahušťování kyseliny fosforečné,
- využít horkou vodu pro průmyslové účely, například promývání filtrů nebo destilaci mořské vody.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], Tessengerlo, Ham

Vstup energie	Využití a ztráty			
	Položka	Vlastnost	Použitelnost	GJ na tunu 100 % H ₂ SO ₄
Síra 97 %	Spalování síry s kotlem na odpadní teplo 37 %		jako vysokotlaká pára	3,1 – 3,4
	Vrstvy katalyzátoru a chlazení plynu 30 %			
	Chlazení kyseliny (vložená absorpce, konečná absorpce, sušení plynu) 31 %	85 – 120°C	Pro sušení jako nízkotlaká pára	2,1 – 2,4
Elektrická energie 3 %	Odpadní plyn (ztráta) 1,5 %		-	
	Vyrobená kyselina 0,5 %		-	

Základ bilancí: spalování síry, 1000 tun za den 100 % H₂SO₄, Vstup SO₂ 11 % objemových

Tabulka 4.17: Energetická bilance výroby kyseliny sírové s dvoustupňovou konverzí při použití spalování síry jako zdroje oxidu siřičitého

[57, Austrian UBA, 2001]

	Vstupy a výstupy energií				
Počet vrstev katalyzátoru a vstupní koncentrace SO ₂	2+2 / 11%	2+2 / 11% + nízkotlaká pára	3+2 / 11%	2+2 / 5%	4 / 5% jednostupňový proces
Procesní krok	GJ na tunu kyseliny sírové				
Ohřev vstupního plynu	+0,992	+0,992	+0,992	-2,119	+2,119
Chlazení vrstvy 1	-0,471	-1,471	-0,471	-0,704	-0,704
Chlazení vrstvy 2	-1,018	-1,018	-0,278	-1,766	-0,199
Vložená absorpce	-1,190	-0,673	-1,380	1,609	Bez vložené absorpce
Ohřev za vloženou absorpcí	+0,847	+0,610	+0,815	+1,959	
Chlazení vrstvy 3	-0,195	-0,195	-0,888	-0,061	-0,046
Chlazení vrstvy 4	-0,629	-0,629	-0,066	-1,413	-1,574
Chlazení vrstvy 5	bez páté vrstvy	bez páté vrstvy	-0,589	bez páté vrstvy	bez páté vrstvy
Konečná absorpce	-0,635	-0,901	-0,452	-0,777	-0,777
Chlazení kyseliny sírové na 25°C	-0,096	-0,096	-0,096	-0,096	-0,096
Potenciální export vysokotlaké a nízkotlaké páry	-0,475	-1,384	-0,486	Dovoz: 0,133	-0,404
Ztráta chlazením vodou nebo vzduchem	-1,921	-0,997	-1,928	-2,482	-0,873
(+) <i> vstup energie výměnou tepla (-) teplo využitelné k výrobě vysokotlaké páry (-) teplo využitelné k výrobě nízkotlaké páry (180°C) (-) ztráta do chladicí vody</i>					

Tabulka 4.18: Porovnání spotřeb a produkcí energií výroben s dvoustupňovou konverzí různých uspořádání s výrobnami s jednostupňovou konverzí

[58, TAK-S, 2003]

Vstup energie	Získávání energie a ztráty energie			
	Položka	Vlastnost	Využitelná	GJ na tunu 100 % kyseliny sírové
Síra 98 – 99,7 %	Spalování síry + kotel na odpadní teplo 34-37 %		Jako vysokotlaká pára 30 bar 57 – 62 %	
	Chlazení vrstvy katalyzátoru a procesního plynu 24 %			
	Chlazení kyseliny (vložená absorpce) 21 – 24 %	<120°C		
	Chlazení kyseliny (konečná absorpce) 7 – 9 %	<85°C		
	Ztráta s koncovým plynem 3 %	75°C	-	
Elektrická energie 1,3 – 2 %	Vyrobená kyselina (ztráta) 1,6 %	75°C	- -	
	Ostatní ztráty 2 – 3 %			

Základ bilancí: spalování síry, 500 t/d SO₃, vstup 10,5 % obj. SO₂

Tabulka 4.19: Energetická bilance výroby s dvoustupňovou konverzí při použití spalování síry jako zdroje oxidu siřičitého

[58, TAK-S, 2003]

Vstup energie	Regenerovatelná energie a ztráty			
	Položka	Vlastnost	Využitelnost	GJ na tunu 100 % H ₂ SO ₄
Plyn z pražení 94 %	Chlazení kyseliny (vložený absorbér, konečný absorbér, sušení plynu) 92 %	120 – 180°C	Pro sušení, jako nízkotlaká pára 92 %	okolo 2,4 ^x
	Ztráta s odpadním plynem 5 %			
	Ztráta s vyrobenou kyselinou 1 %			
Elektrická energie 6 %	Ostatní ztráty 2 %			

Základ bilancí: metalurgický koncový plyn, který je po čištění předehříván, 1 000 tun za den 100 % H₂SO₄, 8,5 % obj. SO₂ na vstupu
^x výpočet na základě 100 GJ/h a 1 000 t H₂SO₄ za den.

Tabulka 4.20: Energetická bilance výroby kyseliny sírové s dvoustupňovou konverzí využívající jako zdroj oxidu siřičitého plyny z metalurgického závodu

[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.16 Minimalizace a zachycování emisí oxidu sírového (SO₃)

Popis

Emise oxidu sírového a mlhy kyseliny sírové jsou důsledkem neúplné absorpce (u suchého postupu) a zejména pak důsledkem neúplné kondenzace (při mokřém postupu). Je možné je minimalizovat pravidelným monitorováním procesních podmínek a využitím následujících opatření:

- konstantní podmínky výroby oxidu siřičitého a minimalizací fluktuací koncentrace SO₂,
- použitím síry s minimálním obsahem nečistot (při použití síry jako suroviny),
- odpovídajícím sušením vstupního plynu a spalovacího vzduchu při použití suchého procesu,
- použití kondenzačního chladiče s velkou výměnnou plochou (při použití mokřého výrobního postupu),
- optimalizací distribuce toku kyseliny ve skrápění,
- optimalizací cirkulované kyseliny,
- sledování koncentrace a teploty skrápěcí kyseliny v absorberu,
- monitorováním úniku mlhy SO₃/H₂SO₄.

V Tabulce 4.21 jsou uvedeny možnosti k snížení emisí mlhy SO₃/H₂SO₅.

	Dosahitelné úrovně emisí		Investiční náklady	Poznámka
	mg/Nm ³ jako H ₂ SO ₄	kg SO ₃ na tunu H ₂ SO ₄		
Vysoce výkonné svíčkové filtry	<50	<,014	1 500 000	
Mokré skrápění				
Kovový síťový filtr	<100	<0,07	500 000	
Elektrostatický odlučovač	<20	<0,3	3 000 000	
Mokřý elektrostatický odlučovač	Nedetekovatelné			Zejména při mokřém katalytickém postupu, získávání H ₂ SO ₄ .

Tabulka 4.21: Přehled možností snížení emisí mlhy SO₃/H₂SO₄

Environmentální přínos

- nižší emise SO₃ nebo mlhy H₂SO₄.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba pomocných chemikálií a energie na skrápění plynu.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou uvedeny.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Viz Tabulka 4.21.

Důvody k zavedení

Snížení úrovně emisí SO₃.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003].

4.4.17 Minimalizace emisí oxidů dusíku (NO_x)**Popis**

Tvorbu oxidů dusíku (NO_x) je nutné brát v úvahu v těchto případech:

- spalování síry nebo plynů obsahujících síru při vysokých teplotách,
- rozklad odpadních kyselin,
- pražení sulfidických rud a pyritu.

Emise NO_x mohou být omezeny použitím hořáků se sníženou produkcí NO_x.

Environmentální přínos

- při spalování síry mohou být dosaženy emisní úrovně 20 mg NO_x na Nm³.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení emisí NO_x.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001]

4.4.18 Zpracování odpadních vod**Popis**

Zdrojem odpadních vod je zejména skrápění odpadních plynů. Zejména je to skrápění plynů v metalurgickém průmyslu, např. z čištění plynu z pražení pyritu a plynů z rozkladu a regenerace odpadních kyselin.

Odpadní vody procházejí sedimentací, filtrací nebo dekantací, kde jsou odstraněny tuhé látky. Odpadní vody je někdy nutné neutralizovat před vypouštěním do recipientu.

Environmentální přínos

- nižší úrovně emisí do vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy.

Důvody k zavedení

Nižší úrovně emisí do vody.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003].

4.4.19 Skrápění koncových plynů NH₃**Popis**

SO₂ je zachycován skrápěním roztokem amoniaku ve vodě a převeden na směs (NH₄)₂SO₃/SO₄.

Environmentální přínos

- Snížení emisí SO₂ o 88 %,
- dosažitelné úrovně emisí 150 mg/Nm³,
- přídavný efekt na snížení emisí mlhy SO₃/H₂SO₄.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Spotřeba chemikálií a energie,
- produkce směsi (NH₄)₂SO₃/SO₄.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, pokud je možné produkt absorpce v okolí výroby uplatnit.

Ekonomické údaje

Investiční náklady jsou odhadovány na 6 000 000 EUR [58, TAK-S, 2003].

Důvody k zavedení

Snížení emisí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003].

4.4.20 Skrápění koncových plynů suspenzí oxidu zinečnatého (ZnO)**Popis**

Oxid siřičitý (SO₂) je zachycován skrápěním suspenzí oxidu zinečnatého (ZnO) a je převeden na síran zinečnatý (ZnSO₄).

Environmentální přínos

- dosažitelné úrovně emisí 600 mg/Nm³,
- přídatný efekt na snížení emisí mlhy SO₃/H₂SO₄.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- spotřeba chemikálií a energie,
- produkce ZnSO₄ jako vedlejšího produktu.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, pokud je možné vedlejší produkt v okolí výroby uplatnit na trhu.

Ekonomické údaje

Investiční náklady 2 000 000 EUR pro zpracování plynu 50 000 m³ za hodinu (v roce 2002).

Důvody k zavedení

Snížení emisí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[75, MECS, 2006], UMICORE, Balen.

4.4.21 Zpracování koncových plynů: Sulfazidový proces**Popis**

V tomto procesu je do koncového plynu dávkována pára a plyn pak prochází reaktorem naplněným aktivním uhlím. V loži aktivního uhlí jsou adsorbovány SO₃, SO₂ a H₂SO₄. Přičemž SO₂ je oxidován kyslíkem na SO₃. Regenerací aktivního uhlí je získávána H₂SO₄ o koncentraci 20 – 25 %, která je vracena do výroby kyseliny sírové.

Environmentální přínos

- Emise oxidu siřičitého jsou sníženy o více než 90 %,
- navíc jsou sníženy emise mlhy SO₃/H₂SO₄.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba aktivního uhlí a energie.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Investiční náklady jsou odhadovány na 5 500 000 EUR.

Důvody k zavedení

Snížení emisí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], Kerr McGee, Krefeld (jako zpracování spalin z teplárny).

4.4.22 Skrápění koncových plynů peroxidem vodíku (H₂O₂)**Popis**

Oxid siřičitý sírový (SO₂) může být převeden na oxid sírový (SO₃) také oxidací peroxidem vodíku (H₂O₂) nebo kyselinou peroxosírovou (H₂SO₅). Stupeň konverze se pohybuje okolo 99 %. Tento postup výroby, v porovnání s konvenčním postupem s jednostupňovou nebo dvoustupňovou konverzí, není však ekonomicky schůdný, protože náklady na vstupní suroviny jsou vysoké. Přesto však, H₂O₂ nebo, elektrochemicky generovaná H₂SO₅, mohou být využívány jako skrápěcí medium pro zachycování oxidu siřičitého z koncových plynů. Produktem skrápění je kyselina sírová, která je recyklována a vracena do stupně skrápění koncových plynů výroby kyseliny sírové. Tento způsob zpracování koncových plynů není tedy spojen s produkcí odpadních proudů nebo odpadů.

Environmentální přínos

- Účinnost odstranění SO₂ je 98 % [57, Austrian UBA, 2001],
- dosažitelné úrovně emisí jsou 60 mg/Nm³ [59, Outokumpu, 2005].

V Tabulce 4.22 jsou uvedeny příklady aplikace metody ve výrobních závodech, a tam, pokud byla k dispozici data, i úrovně emisí SO₂.

Výrobna	Typ výroby	Úroveň emisí SO ₂ mg/Nm ³		
		Koncový plyn	Emise	Účinnost
Degussa, Wesseling	Dvoustupňová konverze	1 100	8	99%
Lenzing AG	Mokrý katalytický proces	2 000	170	91,5 %
Kemira Kemi, Helsingborg	Dvoustupňová konverze s pátou vrstvou katalyzátoru	250	30	88%
Newmont Gold, USA	Dvoustupňová konverze			
CPM, Brazílie	Dvoustupňová konverze			

Tabulka 4.22: Dosahované úrovně emisí SO₂ při použití skrápění H₂O₂

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba chemikálií a energie.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

V literatuře [58, TAK-S, 2003] je uvedeno, že odhadní náklady na peroxid vodíku pro skrápění v konečném absorpčním stupni ve výrobně s jednostupňovou konverzí (pro výrobu s kapacitou 1 000 tun kyseliny sírové za den, zachycení 10 tun oxidu siřičitého za den) jsou:

- Celkové náklady: EUR 1 965 000.

Náklady zahrnují náklady na obsluhu, odpisy, údržbu, elektrickou energii a suroviny.

Důvody k zavedení

Nižší emise SO₂.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[57, Austrian UBA, 2001], [58, TAK-S, 2003], [62, EFMA, 2000], [63, Laursen, 2005], Röhm GmbH Wesseling, Kemira Kemi Helsingborg (ve spojení s instalací páte vrstvy katalyzátoru), Lenzing AG, Newmont Gold (USA), CPM (Brazílie).

4.4.23 Odstraňování rtuti z koncových plynů**Popis**

Kyselina vyráběná z plynů vznikajících při metalurgických procesech může někdy obsahovat sloučeniny rtuti. Většina rtuti přicházející se vstupním plynem, pokud není odstraněna ve stupni čištění plynu, přechází do kyseliny sírové. Rtuť může být odstraněna i z vyrobené kyseliny sírové (viz Tabulka 4.6), jinou možností je její odstranění ze vstupního plynu. V Tabulce 4.23 je uvedeno přehled použitelných metod.

Metoda	Specifické podmínky	Koncentrace rtuti po čištění
Boliden-Norzink	Skrápění plynu roztokem obsahujícím Hg ²⁺ , tvoří se Hg ₂ Cl ₂	
(Kalomel)	<0,5 ppm, závisí na dosažitelných teplotách v praní a chlazení v dané výrobně	
Outukumpu	Skrápění plynu horkou (asi 190 °C) kyselinou sírovou (koncentrace asi 90 %) za tvorby Hg ₂ SO ₄	<0,5 ppm
DOWA	Adsorpce na částicích napojených PbS, za tvorby HgS	<0,1 ppm
Thiokyanát sodný jako činidlo	Promývání plynu thiokyanátem sodným za vzniku HgS	není známa
Filtr s aktivním uhlím	Absorpce HgO	není známa
Selenový filtr	Tvorba HgSe na zeolitu modifikovaném selenem	<ppm, určeno primárně pro snížení emisí SO ₂

Tabulka 4.23: Přehled metod odstranění rtuti z procesního plynu

Environmentální přínos

- snížení emisí rtuti z výroby kyseliny sírové

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba chemikálií a energie.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy.

Důvody k zavedení

Čistota produktu.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[58, TAK-S, 2003].

4.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny sírové

Nejlepší dostupnou technikou je (BAT) je aplikace technik uvedených v Sekci 1.5.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) jsou pro skladování techniky uvedené v dokumentu [5, European Commission, 2005].

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je využívat kogeneraci výroby elektrické energie, topné páry a horké vody (viz Sekce 4.4.15).

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je kombinace níže uvedených technik a dosahovat stupně přeměny a snížení emisních úrovní uvedených v Tabulce 4.24:

- dvoustupňovou konverzi a dvoustupňovou absorpci (viz Sekce 4.4.2),
- jednostupňovou konverzi a jednostupňovou absorpci (viz Sekce 4.4.1),
- vložení páté vrstvy katalyzátoru (viz Sekce 4.4.3),
- použití katalyzátoru modifikovaného cesiem ve 4. nebo 5. vrstvě katalyzátoru (viz Sekce 4.4.4),
- přechod z jednostupňové absorpce na absorpci dvoustupňovou (viz sekce 4.4.5),
- použít mokré postup výroby nebo kombinaci suchého a mokrého výrobního postupu (viz Sekce 4.4.9 a 4.4.9),
- pravidelné vyhodnocování aktivity katalyzátoru a jeho výměna, zejména ve vrstvě 1 (viz Sekce 4.4.12),
- výměna reaktorů s keramickou klenbou reaktory z antikorozi oceli (viz Sekce 4.4.6),
- zdokonalení postupu čištění vstupního plynu z metalurgických závodů (viz Sekce 4.4.12),
- zdokonalit filtraci vzduchu, například dvoustupňovou filtrací (při spalování síry) (viz Sekce 4.4.12),
- udržovat účinnost výměníků tepla na vysoké úrovni (viz Sekce 4.4.13),
- skrápět koncové plyny, za předpokladu, že produkty získané skrápěním mohou být v závodu recyklovány (viz Sekce 4.4.19, Sekce 4.4.20, Sekce 4.4.21 a Sekce 4.4.22).

Typ konverzního procesu		Denní průměr	
		Stupeň přeměny ^x	SO ₂ mg/Nm ³ ^{xx}
Spalování síry, dvoustupňová konverze, dvoustupňová absorpce	Existující výroby	99,8 – 99,92 %	30 – 680
	Nové výroby	99,9 – 99,92 %	30 – 340
Ostatní výroby s dvoustupňovou konverzí a dvoustupňovou absorpcí		99,7 – 99,92 %	200 – 680
Výroby s jednostupňovou konverzí a jednostupňovou absorpcí			100 – 450
Ostatní			15 - 170

^x uvedené hodnoty konverzí se vztahují na systém včetně absorpčních kolon, nezahnují však skrápění koncových plynů
^{xx} tyto hodnoty mohou zahrnovat i vliv skrápění koncových plynů

Tabulka 4.24: Stupně přeměny SO₂ a emisní úrovně SO₂ spojené s využitím nejlepších dostupných technik

Nejlepší dostupnou technikou je kontinuální monitoring koncentrací SO_2 , aby byl vyhodnocován stupeň konverze a emisní úrovně SO_2 .

Nejlepší dostupnou technikou je minimalizovat emise mlhy $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ použitím technik uvedených níže a dosažením emisních úrovní uvedených v Tabulce 4.25 (viz Sekce 4.4.16):

- použití síry s nízkým obsahem nečistot (v případě spalování síry),
- potřebné sušení reakčního plynu a spalovacího vzduchu (při využití suchého procesu),
- zvětšení výměnné plochy chladicího kondenzátoru (při mokřím katalytickém procesu),
- zajištění distribuce toku skrápěcích kapalin a cirkulační rychlosti v absorpci,
- použití svíčkových filtrů za absorpci,
- kontrola koncentrace a teploty kyseliny za absorpci,
- při použití mokřeho procesu instalovat procesy jako jsou elektrostatické odlučovače, mokré elektrostatické odlučovače a skrápění.

	Úrovně emisí, jako H_2SO_4
Všechny procesy	10 – 30 mg/Nm^3
Roční průměr	

Tabulka 4.25: Emise $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ související s aplikací nejlepších dostupných technik

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je snižovat emise NO_x (viz Sekce 4.4.17).

Nejlepší dostupnou technikou je recyklování odpadních plynů ze stripování vyrobené kyseliny sírové do kontaktního procesu (viz Tabulka 4.6).

5. KYSELINA FOSFOREČNÁ (H_3PO_4)

5.1 Obecná informace

[29, RIZA, 2000] informace o fosfátech čistoty pro potravinářský průmysl viz [155, European Commission, 2006].

Kyselina fosforečná (Phosphoric acid, H_3PO_4) je bezbarvá krystalická sloučenina, která je snadno rozpustná ve vodě. Komerčně je dodávána na trh v koncentraci 52 – 54 % oxidu fosforečného (P_2O_5). Po kyselině sírové je kyselina fosforečná nejběžnější anorganickou kyselinou z hlediska objemu výroby a ceny.

Nejvýznamnějším využitím kyseliny fosforečné je výroba jejích solí, zatímco volná kyselina fosforečná má jen omezené použití. Na trhu se rozlišují různé druhy kyseliny fosforečné podle stupně jejich čistoty. Nejdůležitější oblastí použití kyseliny fosforečné je výroba průmyslových hnojiv (asi 80 %) a výroba krmiv pro hospodářská zvířata (asi 8 %). Čistá kyselina fosforečná je používána k výrobě průmyslových fosforečnanů, zejména fosforečnanu sodného, draselného, vápenatého a amonného, dále je využívána k úpravě povrchů kovů. Fosforečná kyselina kvality pro potravinářský průmysl je používána k okyselení nápojů a k výrobě solí v čistotě pro potraviny.

Světová výroba kyseliny fosforečné se blíží hodnotě 41 600 kt za rok (2004) [154 TWG on LVIS-AAF, 2006].

V Západní Evropě se spotřeba průmyslových hnojiv výrazně snížila na konci devadesátých let. Z ekonomických důvodů byly stavěny nové výrobní v lokalitách, kde byl zdroj levné suroviny (buď fosfátu, nebo kyseliny sírové). V Evropě bylo zavřeno mnoho malých výroben kyseliny fosforečné a výroba byla soustředěna do menšího počtu velkokapacitních výroben. Mezi roky 1980 a 1992 klesl počet výroben v Evropě z 60 asi na 20, zatímco průměrná výrobní kapacita vzrostla z 80 000 tun za rok na 180 000 tun za rok (počítáno jako P_2O_5). Přehled výrobních závodů kyseliny fosforečné v Evropě je uveden v Tabulce 5.1.

Lokalita	Výrobní společnost	Typ procesu	Zpracování sádry	Kapacita kt P ₂ O ₅ za rok
Belgie	Nilefos	DH	Skládka, část prodána	130
	Prayon SA	DHH	Skládka, 80 % prodána	180
Česká republika	Fosfa	Thermal		50
Finsko	Kemira GrowHow	DH	Skládka	300
Francie	Grand Quevilly (uzavřena)	DH	Skládka	200
Řecko	PFI Ltd., Kavala	DH	Skládka	70
	PFI Ltd., Thessaloniki	DH	Skládka	110
Litva	AB Lifosa	HH	Skládka	350
Nizozemí	Hygro Agri Rotterdam (uzavřena)	HDH-2	Vypouštění do moře	160
	Kemira Agro Pernis Netherlands (uzavřena)	HDH-1	Vypouštění do moře	225
	Thermphos	Thermal		155
Polsko	Police S.A., Police	DH	Skládka	400
	Fosfory N.F., Gdansk	DH	Skládka	110
	Alwernia S.A.	Thermal		40
	Wizow S.A.	HH	Skládka	50
Španělsko	Fertiberia S.A.	DH	Skládka	420
	FMC Foret S.A.	DH	Skládka	130

Tabulka 5.1: Přehled výroben kyseliny fosforečné v Evropě

[154, TWG on LVIC-AAF]

5.2 Využívané procesy a techniky

5.2.1 Přehled

Pro výrobu kyseliny fosforečné jsou využívány dva typy výrobních procesů:

1. **Termický proces**, v němž je jako meziprodukt používán elementární fosfor (P). V tomto procesu je jako meziprodukt využíván elementární fosfor vyráběný z fosforové horniny, koksu a elektroodporové peci (viz Sekce 5.4.16).
2. **Mokrý proces**, v němž jsou fosfátové horniny rozkládány působením kyselin.

Ve státech EU je asi 95 % kyseliny fosforečné vyráběno mokrým výrobním postupem. Část kyseliny vyráběné mokrým výrobním postupem je čištěna tak, aby byla využitelná k výrobě technických solí a solí pro potravinářský průmysl, zpravidla s využitím extrakce rozpouštědly. Ve státech EU je dávana přednost výroby čisté kyseliny fosforečné s využitím rozpouštědel před výrobou termické kyseliny fosforečné. Důvodem je energetická náročnost výroby termické kyseliny fosforečné.

5.2.2 Mokrý výrobní postup

Podle kyseliny použité k rozkladu (tj. HNO_3 , HCl , H_2SO_4), jsou používány **tři výrobní postupy**.

Z hlediska objemu výroby je nejvýznamnější rozklad fosfátové horniny **kyselinou sírovou (H_2SO_4)**.

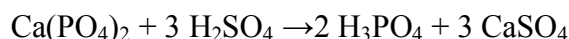
Popis výrobních stupňů založených na použití kyseliny sírové je uveden v sekcích:

- Sekce 5.4.1 Dihydrátový proces.
- Sekce 5.4.2 Hemihydrátový proces.
- Sekce 5.4.3 Hemi-dihydrátový proces s rekrystalizací, jednostupňová filtrace.
- Sekce 5.4.4 Hemi-dihydrátový proces s rekrystalizací, dvoustupňová filtrace.
- Sekce 5.4.5 Di-hemihydrátový proces s rekrystalizací, dvoustupňová filtrace.

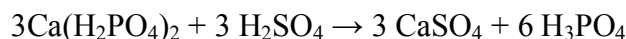
Popis **nitrofosfátového postupu** s využitím **kyseliny dusičné (HNO_3)**, viz Sekce 7.2.2.1.

Na obrázku 5.1 je uveden přehled výroby kyseliny fosforečné mokrým postupem.

Fosforečnan vápenatý ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$) ve fosforečné hornině reaguje s koncentrovanou kyselinou sírovou (H_2SO_4) za vzniku kyseliny fosforečné (H_3PO_4) a nerozpustného síranu vápenatého (CaSO_4):



Nerozpustný síran vápenatý (CaSO_4) je od kyseliny fosforečné (H_3PO_4) oddělen filtrací. Průběh rozkladu je ovlivněn vytvářením nepropustné vrstvy síranu vápenatého na povrchu částic fosfátové horniny. Tento brzdicí vliv je omezován cirkulací směsi obsahující kyselinu fosforečnou. Cílem je převést co nejvyšší podíl kyseliny fosforečné do rozpustné formy, se současným vysrážením síranu vápenatého:



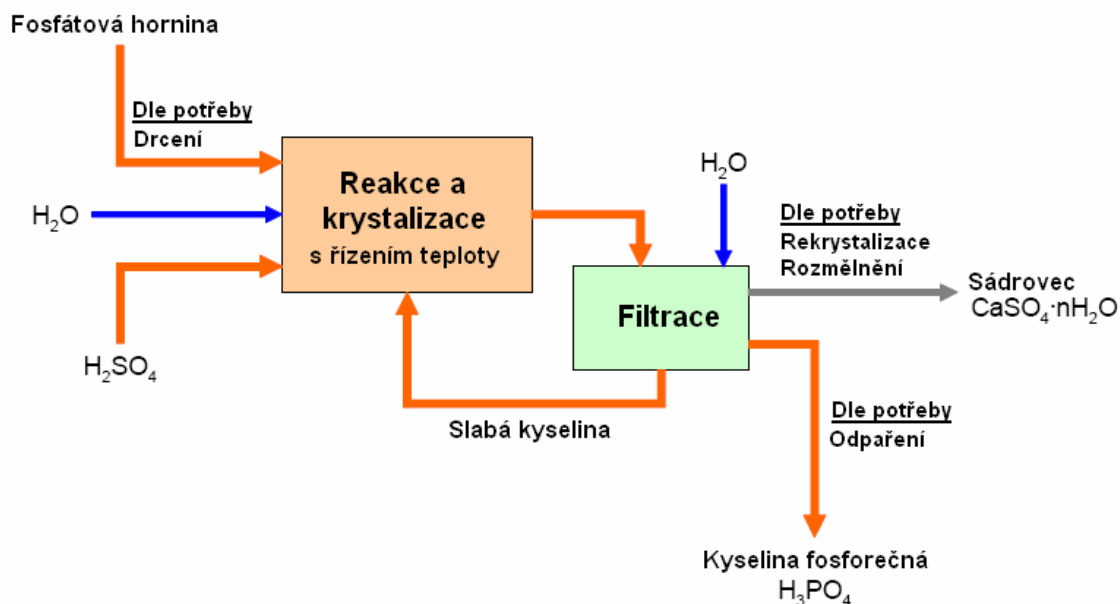
Síran vápenatý existuje v mnoha krystalografických formách, podle podmínek procesu, koncentrace P_2O_5 s koncentrace síranů.

Podmínky výrobního procesu jsou voleny tak, aby byl síran vápenatý vysrážen jako **dihydrát** ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) nebo jako **hemihydrát** ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$). To je 26-32 % P_2O_5 při teplotě 70 – 80°C pro tvorbu dihydrátu a 40-52 % P_2O_5 při teplotě 90-110°C pro hemihydrát. Cirkulační směsi v reaktoru je zajištěno potřebné promíchávání reakční směsi. Reaktorový systém je soustavou oddělených promíchávaných reaktorů. V některých výrobních je z úsporných důvodů soustava reaktorů nahrazena jedním dokonale promíchávaným reaktorem. Některé z reaktorů tohoto typu jsou rozděleny do sekcí, které vlastně představují individuální reaktory. Teplota suspenze v reaktorech je řízena odpařovacími chladiči. V nich je směs současně odplyněna, což usnadňuje čerpání směsi. Teplota může být řízena i cirkulačním vzdušným chladičem.

Filtrační stupeň. Ve filtračním stupni je kyselina fosforečná oddělována od síranu vápenatého. Na tunu vyrobené kyseliny fosforečné (jako oxid fosforečný - P_2O_5) vzniká asi 4 – 5 tun síranu vápenatého. Nejběžnějším typem filtračních zařízení jsou rotační a pásové filtry.

Filtrovaný materiál prochází soustavou filtračních stupňů v kontinuálním režimu. Po prvním stupni filtrace následuje nejméně dvoustupňové promývání, které zajišťuje dokonalé vmytí P_2O_5 . Dokonalé oddělení je možné dosáhnout jen při použití přetlaku nebo vakua v separačním procesu. V praxi je převážně využíváno vakuum. V závěrečné fázi separace je matečná kapalina oddělena od filtračního koláče, a koláč je vyjmut z filtru. Tkanina filtru je pak promyta, aby nebyla zaslepena tuhými látkami. Během této operace není aplikováno vakuum. V této fázi je účinným opatřením vedení vzduchu v opačném směru, aby byly odstraněny tuhé úsady z tkaniny filtru.

Filtrát a promývací kapaliny jsou oddělovány. V dalším stupni jsou pak upraveny působením vakua, aby byly odvzdušněny a bylo možné je dopravovat za atmosférického tlaku a využít jako produkt nebo jako recyklovaný proud. Tlakový rozdíl je vyrovnáván využitím propojení s tanky s barometrickým tlakem, které jsou umístěny níže než separátory.



Obrázek 5.1: Schéma výroby H₃PO₄ (mokrý proces s použitím H₂SO₄)

Obrázek je převzat ze zdroje [29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000]

5.2.2.1 Suroviny

5.2.2.1.1 Fosfátová hornina

[31, EFMA, 2000]

V Tabulce 5.2 a Tabulce 5.3 je uveden přehled vlastností surovin z různých lokalit.

Fosfátové suroviny jsou dvojího typu:

- vyvřelé,
- usazeniny.

Obojí horniny jsou apatitového typu. Rozdělují se do dvou typů:

- fluorapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH})_2$,
- frankolit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{F},\text{OH})_{2+x}$.

Fluorapatit převažuje ve vyvřelých horninách, frankolit v usazeninách.

Většina dobře těžitelných surovin je ve vrstvách usazenin. Tvorba těchto usazenin byla spojena s činností živých organismů, proto tato ložiska obsahují organické příměsi. Vrstvy fosfátů jsou proloženy vrstvami usazenin jiných hornin, složení vrstev těchto fosfátových hornin se tedy může měnit i v dané těžební lokalitě.

Většina fosfátových hornin musí být na místě těžby obohacována nebo koncentrována. Pro obohacení jsou využívány různé techniky pro odstranění hlušiny a jiných nečistot. Tyto stupně úpravy pak ovlivňují vlastnosti koncentrovaného produktu. Výroba kyseliny fosforečné musí reagovat na změny vlastností suroviny.

5.2.2.1.2 Kyselina sírová

[29, RIZA, 2000]

Ve většině výroben produkujících kyselinu fosforečnou je používána kyselina sírová, kdy je zdrojem oxidu siřičitého spalování síry, případně pražení sulfidických rud pro výrobu neželezných kovů nebo rozklad odpadních kyselin.

Podíl nečistot vnášených do výroby kyseliny fosforečné kyselinou sírovou je zpravidla velmi malý a nevýznamný, v porovnání se vstupem nečistot z fosfátové horniny. Významný může být vliv na obsah rtuti, případně olova, a to zejména v případech, kdy je jako hlavní zdroj kyseliny sírové používána kyselina získávaná z pražení rud.

Typický obsah rtuti se pak pohybuje v následujících rozsazích:

- kyselina sírová vyráběná spalováním síry <0,01 ppm,
- kyselina z pražení rud 0,1 – 1 ppm.

Původ	Region	Produkce Mt za rok	Zásoby ⁽²⁾ Mt	Čistota %	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	F	CO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Organika	Organický uhlík	SO ₃	Cl	SrO		
					Složení % hmotnostně																
Čína																					
Izrael	Nahal Zin	4,0	180																		
Jordánsko	El-Hassa																				
Maroko	Khouribga	22,0	5 700	73	33,4	50,6	1,9	4	4,5	0,4	0,2	0,3	0,7	0,1	0,3		1,6	0,1	0,1		
	Youssoufia																				
	Bu-Cra																				
Rusko	Kola ⁽¹⁾	10,5	200	84	38,9	50,5	1,1	3,3	0,2	0,4	0,3	0,1	0,4	0,5		0,1	0,1		2,9		
	Kovdor ⁽¹⁾				37,0	52,5	2,0	0,8		0,1	0,2	2,1				0,2					
Senegal	Taiba	2,0	50	80	36,7	50	5	3,7	1,8	1,1	0,9	0,1	0,3	0,1		0,4					
Jihoafrická r.	Pharlaborwa ⁽¹⁾	2,8	1 500	80	36,8	52,1	2,6	2,2	3,5	0,2	0,3	1,1	0,1	0,1	0,1		0,2		0,3		
Sýrie		2,1	100																		
Togo		0,8	30	80	36,7	51,2	4,5	3,8	1,6	1	1	0,1	0,2	0,1		0,1	0,3	0,1			
Tunis	Gafsa	8,1	100																		
USA	Florida	34,2	1 000	75	34,3	49,8	3,7	3,9	3,1	1,1	1,1	0,3	0,5	0,1	0,5	0,2	0,1				
	North Carolina																				
Ostatní		16,2	1 240																		
Svět		128,2	12 000																		

⁽¹⁾ Vyuřeliny, ⁽²⁾ Současný odhad zásob, které mohou být ekonomicky vytěženy [9, Austrian UBA, 2002]

Tabulka 5.2: Původ a typická složení fosfátových hornin (obsah P₂O₅ je zvýrazněn)-analýzy v minulosti

[9, Austrian UBA, 2002], [29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000] a odkazy uvedené v [154, TWG on LVIC-AAF]

Země	Region	Kovy vzácných zemin	U ₃ O ₈	As	Cr	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Kadmium ⁽²⁾
Čína											
Izrael	Nahal Zin										22
Jordánsko	El-Hassa										6
Maroko	Khouribga	900	185	13	200	0,1	10	35	200 - 400	40	15
	Youssoufia										
	Bu-Cra										
Rusko	Kola ⁽¹⁾	6 200	11	0,5	19	<0,1	2		20	37	1,2
	Kovdor ⁽¹⁾	1 400		2	3	0,001	3	2	5	30	<0,4
Senegal	Taiba		124	18	6	0,2	5				53
Jihoafrická r.	Pharlaborwa ⁽¹⁾	4 800	134	13	1	0,1	11	2	96	102	1,3
Sýrie											8
Togo				12		0,6					62
Tunis	Gafsa										
USA	Florida	600	101	11	60	0,02	17	28	70	13	9
	North Carolina										
Ostatní											
Svět											

⁽¹⁾ Vyvěřeliny, ⁽²⁾ partially [32, European Commission, 2001], ⁽³⁾ [29, RIZA, 2000]

Tabulka 5.3: Stopové prvky ve fosfátové hornině z různých dolů (obsah Cd je zvýrazněn)

Tabulka je založena na údajích ze zdroje [31, EFMA, 2000]

Země	Region	U-238	Th-232	Ra-226	Po-210	Pb-210
		Radioaktivita Bq/kg				
Čína						
Izrael	Nahal Zin	1 325	92	1 325	1 325	1 325
Jordánsko	El-Hassa					
Maroko	Khouribga					
	Yousoufia					
	Bu-Cra	750	16	750	750	750
Rusko	Kola ⁽¹⁾	35	90	35	35	35
	Kovdor ⁽¹⁾	30	30	12	13	8
Senegal	Taiba					
Jihoafrická r.	Pharlaborwa ⁽¹⁾	110	360	110	110	110
Sýrie						
Togo						
Tunis	Gafsa					
USA	Florida	1 500	37	1 300	1 300	1 300
	North Carolina					

⁽¹⁾ Vyrěliny

Tabulka 5.4: Radioaktivita ve fosfátové hornině z různých dolů

Tabulka je založena na údajích ze zdroje [29, RIZA, 2000]

5.2.2.2 Drcení a mletí

Podle vlastností fosfátové suroviny a podle použitého procesu je surovinu někdy nutné drtit a mlít. K tomu jsou používány kulové nebo tyčové mlýny. Oba typy mlýnů mohou zpracovávat jak suchou, tak mokrou surovinu. Některé typy komerčních surovin mletí nevyžadují, protože distribuce velikosti jejich částic již odpovídá požadavkům dihydrátového procesu. Většina fosfátových surovin však vyžaduje mletí, aby byla snížena velikost částic. Na mletí je spotřebovávána energie, jejíž množství je závislé na typu suroviny a pohybuje se v rozsahu okolo 15 – 18 kWh na tunu fosfátové suroviny [9, Austrian UBA, 2002].

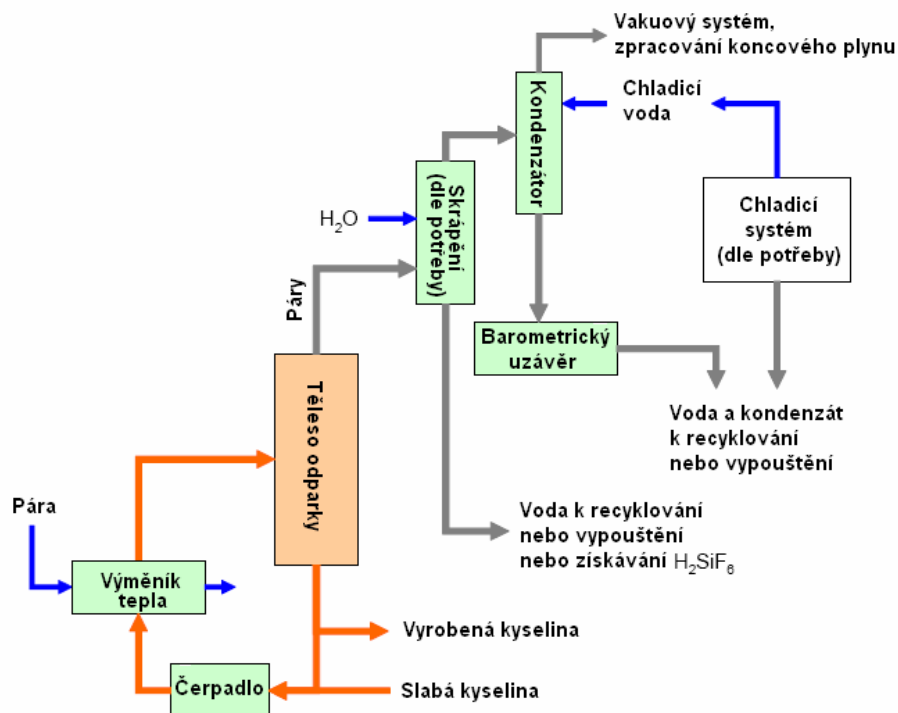
5.2.2.3 Rekrystalizace

Cílem rekrystalizace je zvýšení výtěžku P_2O_5 (účinnost vytěžení P_2O_5). Rekrystalizace je popsána c Sekci 5.4.3, Sekci 5.4.4 a Sekci 5.4.5.

5.2.2.4 Odpařování

V současné době se používají téměř výhradně odparky s nucenou cirkulací (viz obrázek 5.2). Odparky s nucenou cirkulací se skládají z výměníku tepla, odpařovací nebo expansní komory, kondenzátoru, vývěvy, cirkulačního čerpadla kyseliny a potrubního systému. Zpravidla je součástí zařízení i skrápěná kolona na zachycení kyseliny fluorokřemičité.

Odparky jsou zpravidla jednostupňové, protože směs je vysoce korozivní a má vysoký bod varu. Výměníky tepla jsou zhotoveny z grafitu nebo antikorozi oceli. Ostatní zařízení je ocelové, chráněné pogumováním. Zařízení musí být konstruováno s využitím špičkových inženýrských znalostí. Podle požadavků na zahuštění mohou však být použity i vícešupňové odparky.



Obrázek 5.2: Odparka s nucenou cirkulací pro zahušťování kyseliny fosforečné

Obrázek je převzat ze zdroje [15, Ullmanns, 2001], [31, EFMA, 2000]

5.2.2.5 Fosfosádra jako vedlejší produkt

Sádrovec (síran vápenatý - CaSO_4) je nutným vedlejším produktem výroby kyseliny fosforečné při použití mokrého postupu výroby (tzv. fosfosádra). Na každou tunu kyseliny fosforečné (P_2O_5) odpadá asi 4 – 5 tun sádrovce. Fosfátová hornina dále obsahuje nečistoty, které přecházejí zčásti do vyráběné kyseliny, zčásti do fosfosádry. Protože objem odpadní sádry je velký, a sádra může být znečištěna různými příměsemi, představuje environmentální problém.

5.2.2.6 Kyselina fluorokřemičitá (H_2SiF_6) jako vedlejší produkt

Většina fosfátových surovin obsahuje v množství 2 – 4 % (hmotnostní) fluoridů. Při kyselém rozkladu se tyto fluoridy uvolní, reagují však okamžitě s přítomným oxidem křemičitým za tvorby kyseliny fluorokřemičité. Hořčík a hliník reagují s HF za tvorby MgSiF_6 a H_3AlF_6 . Část sloučenin fluoru přechází do plynné fáze, tento podíl je závislý na reakčních podmínkách, jistá část zůstává v kyselině. Jistá část tohoto podílu se sráží dostatečně rychle nato, aby mohla být oddělena filtrací. Zbytek pak přechází do odpadních kalů. Těkávé sloučeniny fluoru mohou být přítomny v koncovém plynu z odparek.

5.3 Současné úrovně spotřeb a emisí

Dále uvedené údaje jsou platné pro mokrý proces výroby při použití kyseliny sírové jako rozkladné kyseliny. Emise a spotřeby pro termický proces jsou uvedeny v Sekci 5. 5. 15. V Tabulce 5.5 jsou uvedeny úrovně spotřeb pro výrobu kyseliny fosforečné. V Tabulce 5.6 jsou uvedeny emise do ovzduší. V Tabulce 5.7 jsou uvedeny emise do vody. V Tabulce 5.8 jsou uvedeny emise do vody ze skládek tuhého odpadu.

Spotřeba - položka	Na tunu P ₂ O ₅	Poznámky		Zdroj
Fosfátová hornina	2,6 – 3,5 t	Podle složení suroviny		[31, EFMA, 2000]
	2,6 – 3,5 t	Výrobna: Nilefos. Závisí na složení suroviny		[33, VITO, 2005]
	3,1 t	Proces Hydro Agri, HDH-2		[29, RIZA, 2000] ^x
	2,8 t	Výrobna: Kemira, proces HDH-1		
H ₂ SO ₄	2,6 t			
	2,4 – 2,9	Plant: Nilefos. Závisí na složení horniny		[33, VITO, 2005]
Procesní voda	2,6	Hydro Agri, HDH-2 proces		
	51 m ³	Plant: Kemira, HDH-1 proces		Včetně skrápěcí vody
	52 m ³	Hydro Agri, HDH-2 proces		Včetně skrápěcí vody
	3,6 – 4 m ³	Výrobna: Nilefos. Závisí na koncentraci získané filtrací		Nezahrnuje skrápěcí vodu
Chladicí voda	4 – 7 m ³	Závisí na koncentraci slabé kyseliny získané filtrací a na tom, zda je voda z odpařování recyklována		[31, EFMA, 2000]
	100 – 150 m ³	Závisí na daném procesu		
	110 – 120 m ³	Plant: Nilefos		voda do kondenzátorů a chladičů
	40 – 50 m ³	Hydro Agri, HDH-2 proces		voda do kondenzátorů a chladičů
Elektrická energie	101 m ³	Plant: Kemira, HDH-1 proces		voda do kondenzátorů a chladičů
	173 kWh			[29, RIZA, 2000] x
	167 kWh	Hydro Agri, HDH-2 proces		
	170 – 180 kWh	Plant: Nilefos		[33, VITO, 2005]
Pára	120 – 180 kWh	Závisí na tom, zda je nutné drcení suroviny		[31, EFMA, 2000]
	0,5 – 2,2 t	Používána hlavně v odparkách		
	1,0 t	Hydro Agri, HDH-2 proces		[29, RIZA, 2000] x
	2,2 t	Plant: Kemira, HDH-1 proces		
	1,9 – 2,4t	Výrobna: Nilefos, závisí na podílu, který musí být zahuštěn		[33, VITO, 2005]

^x výroby, které byly uzavřeny protože vypouštěly fosfosádru do moře

Tabulka 5.5: Uváděné úrovně spotřeb pro výrobu kyseliny fosforečné

Emitovaná látka	mg/Nm ³	g na tunu P ₂ O ₅	Komentář	Zdroj
Fluoridy	5	40	Nová výrobná	[31, EFMA, 2000]
	30		Existující výrobná	
	<1	6,1	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		2,8	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
	10 – 15	90 – 135	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Prachové částice	50		Nová výrobná	[31, EFMA, 2000]
	150		Existující výrobná	
		10 - 15	Nilefos, estimatio	[33, VITO, 2005]
	30	12	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ^x
		19	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
	10		Kemira Chemicals Oy	[17, 2nd TWG meeting, 2004]
^x výrobná uzavřena, protože fosfosádra byla vypouštěna do moře				

Tabulka 5.6: Uváděné emise do ovzduší při výrobě kyseliny fosforečné

Emitovaná látka	mg/l	g na tunu P ₂ O ₅	Komentář	Zdroj
Fosforečnany (P)		1 300	Kemira, HDH-1 process, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		700	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		1 000	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Fluoridy (F)		15 000	Kemira, HDH-1 process, 1996/97	[29, RIZA, 2000] x
		31 000	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		2 000	Nilefos, získávání kyseliny fluorokřemičité	[33, VITO, 2005]
Kadmium		0,03	Kemira, proces HDH-1, 1996/97, odhad na základě porovnání vstupů a výstupů	[29, RIZA, 2000] x
		0	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97, všechny hodnoty pod detekčním limitem	
		0 – 0,01	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Rtuť		0	Kemira, proces HDH-1, 1996/97 odhad na základě porovnání vstupů a výstupů	[29, RIZA, 2000] x
		0,01	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		<0,002	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Arsen		0,02	Kemira, proces HDH-1, 1996/97 odhad na základě porovnání vstupů a výstupů	[29, RIZA, 2000] x
		1,9	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		<0,3	Nilefos	[33, VITO, 2005]
Těžké kovy		1,9	Kemira, proces HDH-1, 1996/97 odhad na základě porovnání vstupů a výstupů	[29, RIZA, 2000] x
		2,8	Hydro Agri, HDH-2 process, 1996/97	
		<3	Nilefos	[33, VITO, 2005]

^x výrobní uzavřena, protože fosfosádra byla vypouštěna do moře

Tabulka 5.7: Uváděné emise do vody z výroby kyseliny fosforečné

Emitovaná látka	Jednotka	na tunu P ₂ O ₅	Komentář	Zdroj
Sádra	tuny	4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	[29, RIZA, 2000] ⁽³⁾
		4,7	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Fosforečnany (P)	kg	8,1	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		5,8	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Fluoridy (F)	kg	33	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		45	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Kadmium	g	0,5	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		1,4	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Rtuť	g	0,2	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		0,5	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Arsen	g	0,7	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		0	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97, všechny hodnoty byly pod detekčním limitem	
Těžké kovy ⁽¹⁾	g	53	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		27	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Kovy vzácných zemin ⁽²⁾	g	2 200	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		360	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Radium 226	mBq	1,4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		2,3	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Polonium 210	mBq	1,4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		2,3	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	
Olovo-210	mBq	1,4	Kemira, proces HDH-1, 1996/97	
		2,3	Hydro Agri, proces HDH-2, 1996/97	

(1) olovo, měď, zinek, nikl a chrom, (2) hlavně lanthan, cer, praseodym, neodym, (3) výroba uzavřena, protože fosfosádra byla vypouštěna do moře

Tabulka 5.8: Uváděné emise ze skládek fosfosádry při výrobě kyseliny fosforečné

5.4 Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)

5.4.1 Dihydrátový proces (DH)

Popis

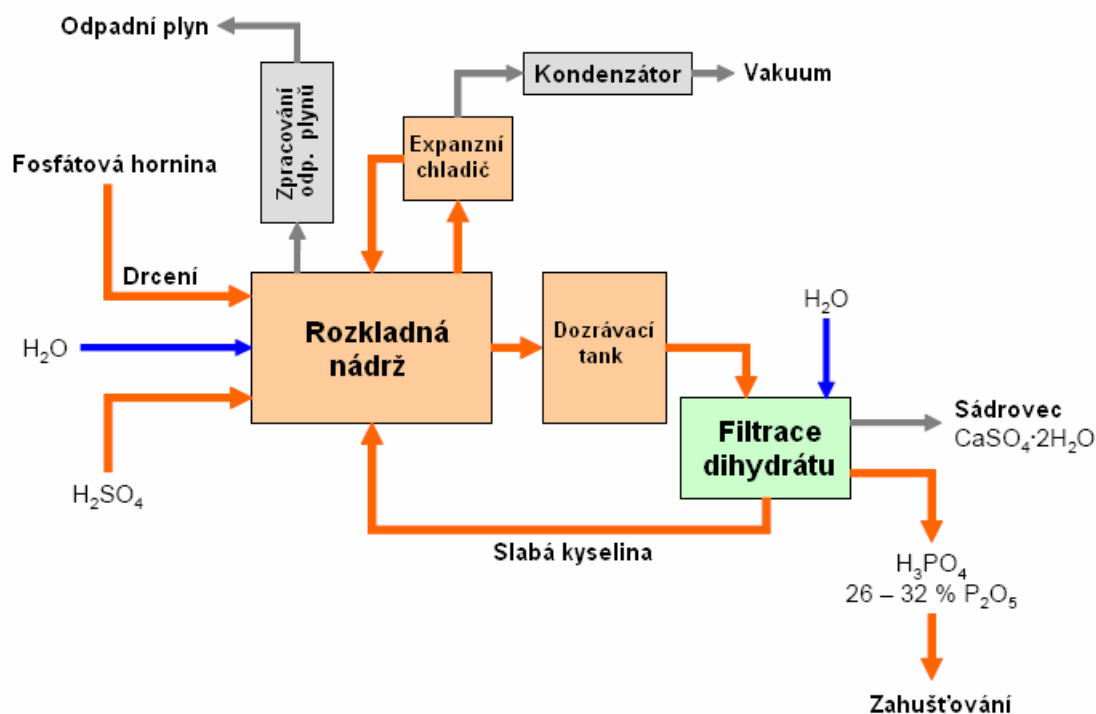
Dihydrátový proces má čtyři stupně:

1. drcení,
2. reakci,
3. filtraci,
4. zahuštění.

Na obrázku 5.3 je uvedeno schéma výrobní linky. Při použití dihydrátového procesu je možné využít více variant. Postup má tyto výhody:

- nejsou kladena žádná omezení na kvalitu fosfátové suroviny,
- využití fondu pracovní doby je vysoké,
- provozní teplota je nízká,
- najíždění a odstavení výrobní linky je jednoduché,
- je možné použít vlhkou surovinu, není tedy nutné surovinu sušit.

Optimální provozní podmínky dihydrátového procesu je možné charakterizovat takto: 26 – 32 % P_2O_5 a teplota 70 – 80°C. Teplota suspenze je řízena odpařováním v expanzním chladiči. Tím je současně odplyněna směs a snáze se čerpá. Teplota může být řízena i cirkulací směsi přes vzdušný chladič.



Obrázek 5.3: Schéma výroby kyseliny fosforečné dihydrátovým postupem

[31, EFMA, 2000]

Environmentální přínos

- nízká procesní teplota,
- úspora energie na sušení suroviny.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- relativně nízká koncentrace vyráběné kyseliny (26 – 32 % P_2O_5), s čímž souvisí vysoká spotřeba energie na zahušťování,
- nízký stupeň využití P_2O_5 v surovině: 94 – 96 %, ztráty vznikají ko-krytalizací se síranem vápenatým,
- vzniká nečistý dihydrát s obsahem 0,75 % P_2O_5 ,
- může vyžadovat drcení suroviny.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné

V literatuře [33, VITO, 2005] je popsán postup s vysokým výtěžkem. Modifikace spočívá v těchto úpravách:

- dvoustupňový rozklad (1. krok 70 % horniny, 2. krok 30 % s čerstvou kyselinou sírovou,
- prodloužená reakční doba,
- získávání P_2O_5 vymýváním fosfosádry při čerpání na skládku a získávání z dešťové vody.

Tento modifikovaný dihydrátový proces umožňuje dosahovat výtěžky P_2O_5 až > 97,5 %. Dihydrát obsahuje 0,58 % P_2O_5 . V závodech, kde je k dispozici odpadní teplo, které není možné využít jinak, není nutnost koncentrovat kyselinu z dihydrátového procesu brána jako nepříznivý rys výroby. Pro úpravu procesu však bylo nutné vynaložit významné investiční prostředky na zajištění prodloužené doby zdržení. Recyklování vody ze skládky je v průmyslu běžnou praxí.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Nejsou kladeny zvláštní požadavky na surovinu, využití fondu provozní doby je vysoké, lze použít vlhkou surovinu, snadné najíždění i odstavování výrobní linky.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

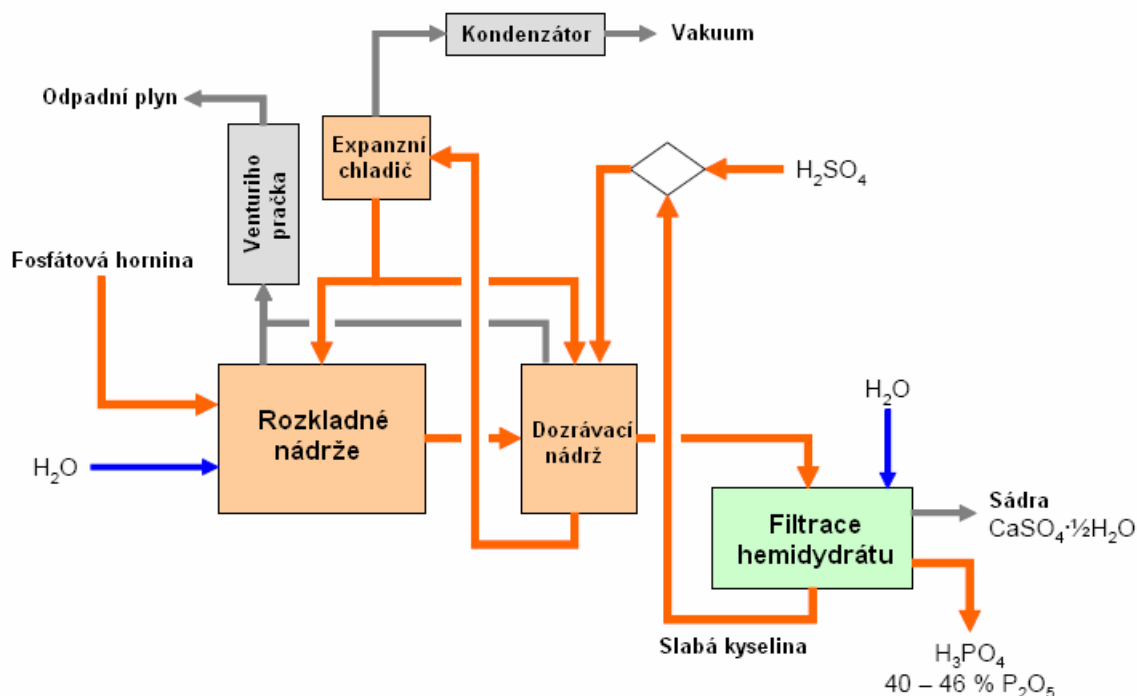
[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000], [33, VITO, 2005], Nilefos Chemie.

5.4.2 Hemihydrátový proces (HH)

Popis

Podmínky procesu jsou nastaveny tak, aby se síran vápenatý vylučoval ve formě hemihydrátu. Tím je možné vyrábět přímo kyselinu fosforečnou s obsahem P_2O_5 40 - 46 %, což je spojeno s úsporou energie. Na obrázku 5.4 je uvedeno schéma výroby hemihydrátovým postupem.

Kyselina z hemihydrátového procesu obsahuje mnohem méně volných síranů a suspendovaných látek a má nižší obsah hliníku a fluoru než zahušťovaná kyselina z dihydrátového procesu stejné koncentrace. Navíc lze dosáhnout přijatelné reakční rychlosti i s použitím větších částic fosfátové horniny než při dihydrátovém procesu, protože při hemihydrátovém procesu jsou používány mnohem tvrdší reakční podmínky.



Obrázek 5.4: Schéma výroby kyseliny fosforečné hemihydrátovým postupem

[31, EFMA, 2000]

Krystaly hemihydrátu jsou zpravidla menší a méně dokonale vyvinuté než krystaly dihydrátu. Hemihydrát se proto obtížněji odděluje filtrací, zejména pokud nejsou přidávány modifikátory krystalizace, které zabraňují tvorbě nukleačních částic. Při dobře vedeném hemihydrátovém procesu však není nutné modifikátory krystalizace přidávat.

Množství promývací vody, která může být použita, je omezeno bilancí vody. V důsledku vyšší koncentrace P_2O_5 v kapalině, která je oddělována filtrací, je podíl rozpustných sloučenin a nerozpustných sloučenin ve filtračním koláči vyšší než při použití dihydrátového postupu. Nicméně tyto vyšší ztráty P_2O_5 ve formě nerozpustných sloučenin zůstávajících ve filtračním koláči jsou vyváženy jednoduchostí hemihydrátového postupu. Další výhodou je skutečnost, že se na filtru nevytvářejí zaslepující vrstvy solí kyseliny fluorokřemičité a churkovitu (krystalický minerál).

Hemihydrát není stabilní krystalickou formou síranu vápenatého. Má proto tendenci, již během filtrace, přecházet na sádrovec. Podmínky pro hydrataci jsou příznivé zejména při promývání filtračního koláče. Při dobře vedeném procesu však hydratace neprobíhá v reaktorech.

Aby byla omezena tvorba úsad, je někdy nutné přidávat malá množství přípravků omezujících vylučování úsad. Přidávány jsou zejména v jednostupňovém hemihydrátovém procesu.

Filtrační koláč obsahuje vyšší množství kyselin než filtrační koláč u dihydrátového postupu, protože ztráty P_2O_5 jsou vyšší. Obsahuje také více fluoridů a kadmia.

Požadavky kladené na odolné součásti zařízení jsou vyšší než u dihydrátového procesu, zejména na míchadla a kalová čerpadla, protože reakční podmínky jsou tvrdší, vyšší teplota (100°C) a vyšší koncentrace kyselin (40 – 50 % P_2O_5).

Environmentální přínos

- Úspory energií, protože jsou sníženy nároky na zahušťování kyseliny.
- Snížení spotřeby energií, protože není nutné surovinu tak jemně drtit.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Nižší výtěžek P_2O_5 : 90 – 94 %.
- Tvorba nečistého hemihydrátu (obsah P_2O_5 1,1 %).

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Je ovšem zpracováván jen omezený počet surovin. Celkový výtěžek závisí na typu suroviny.

Ekonomické údaje

Vyžaduje použití dražších konstrukčních materiálů, protože je reakční teplota vyšší.

Důvody k zavedení

Ekonomicky výhodné.

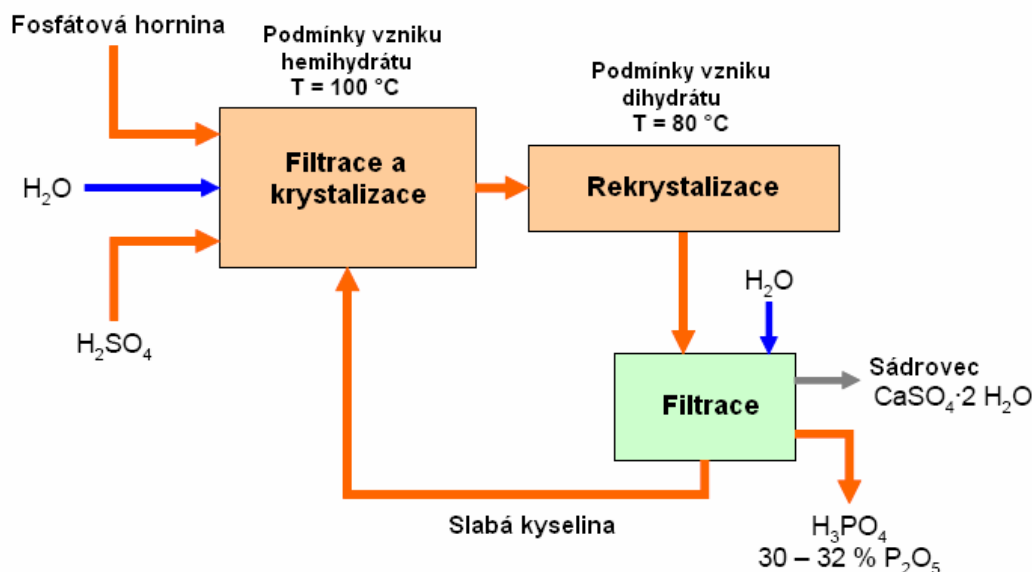
Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 200], [31, EFMA, 2000], Kemira Chemicals Oy, Finland.

5.4.3 Proces s rekrystalizací hemihydrát-dihydrát a jednostupňovou filtrací

Popis

Na obrázku 5.5 je uvedeno schéma výroby kyseliny fosforečné s rekrystalizací hemihydrátu (HRC nebo DHD-1). Rozkladný reaktor pracuje za podmínek, kdy vzniká hemihydrát. Režim reaktoru je pak převeden na podmínky, kdy vzniká sádrovec hydratací hemihydrátu. Tvorba sádrovce je podporována dávkováním očkovacích center recyklováním tuhých látek z filtru. Vyráběná kyselina má koncentraci podobnou jako kyselina z dihydrátového procesu, ale produkovaný sádrovec je mnohem čistší.



Obrázek 5.5: Schéma hemihydrátového procesu s rekrystalizací

[29, RIZA, 2000]

Environmentální přínos

- Vzniká relativně čistý dihydrát.
- Vysoký výtěžek P_2O_5 : 97 %.
- Nižší spotřeba kyseliny siřové.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Vyžaduje jemné mletí horniny.
- Vyžaduje ředění kyseliny siřové.
- Mohou se rozpouštět i méně rozpustné složky.
- Je nutné kyselinu zahušťovat.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné v nových výrobnách [154, TWG on LVIS-AAF].

Ekonomické údaje

Vyžaduje použití dokonalejších a odolnějších konstrukčních materiálů.

Důvody k zavedení

Snížení nákladů.

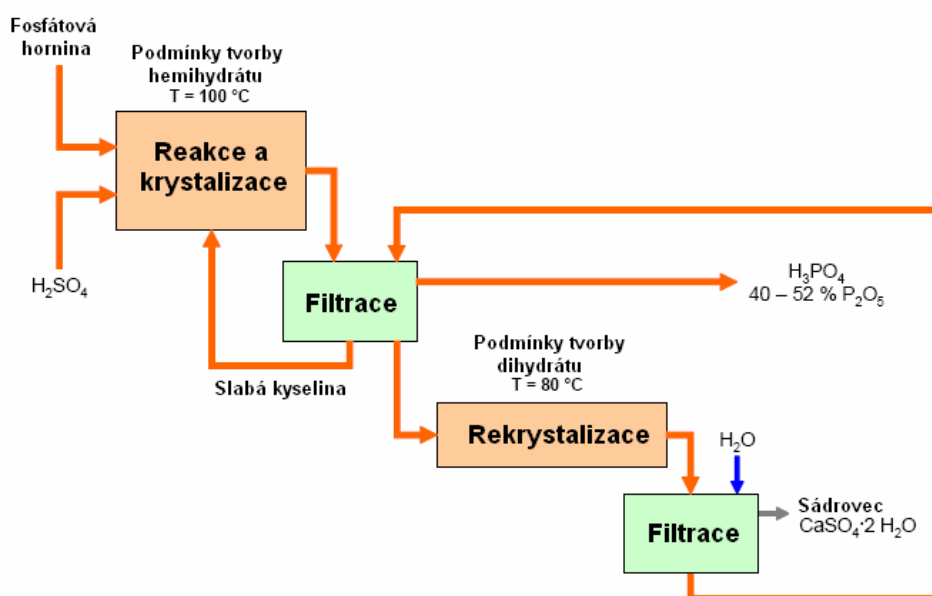
Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 200], [31, EFMA, 2000], Kemira Pernis (Nizozemí, podnik zavřen), ve státech EU žádný podobný závod není provozován.

5.4.4 Proces s rekrystalizací hemihydrát-dihydrát a dvoustupňovou filtrací

Popis

Na obrázku 5.6 je uvedeno schéma hemihydrátového výrobního postupu s dvoustupňovou filtrací (HDH-2). V tomto procesu je možné získat přímo kyselinu fosforečnou s koncentrací 40 – 52 % P_2O_5 . Kyselina je získávána rozkladem suroviny za podmínek tvorby hemihydrátu, kdy je hemihydrát oddělen před rekrystalizací. Přidání dalšího filtru a dalších přidavných zařízení je spojeno s investičními náklady, ale umožňuje snížit spotřebu energie na zahušťování kyseliny.



Obrázek 5.6: Schéma výroby kyseliny fosforečné hemihydrátovým postupem s dvoustupňovou filtrací

[29, RIZA, 2000]

Environmentální přínos

- Úspora energie snížením nebo vyloučením nutnosti kyselinu fosforečnou zahušťovat,
- výroba čistší kyseliny (nižší obsah SO_4 , Al, F),
- úspora energie na drcení suroviny (mohou být použity hrubší částice),
- nižší spotřeba kyseliny sírové,
- vyšší výtěžnost P_2O_5 : 98,5 %,
- relativně čistý dihydrát (0,19 % P_2O_5).

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, ale vhodné jen pro některé typy surovin.

Ekonomické údaje

- Vyšší výtěžnost P_2O_5 ,
- úspory na zahušťování kyseliny,
- dvoustupňová filtrace, nižší využití zařízení,
- velký objem zařízení na rekrystalizaci,
- vysoké investiční náklady,
- vyžaduje speciální odolné materiály na zařízení.

Důvody k zavedení

Ekonomicky výhodné.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

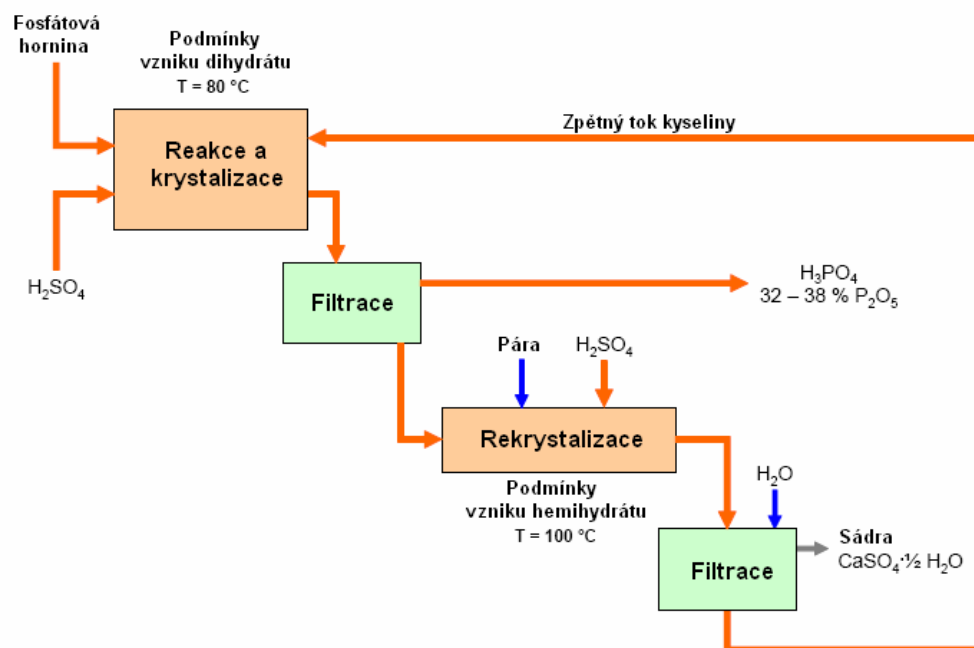
[29, RIZA, 200], [31, EFMA, 2000], Hdro Agri Rotterdam (Nizozemí, výroba zavřena), v současné době žádný takový typ výroby není v EU provozován.

5.4.5 Proces s rekrystalizací dihydrát-hemihydrát a dvoustupňovou filtrací

Popis

Na obrázku 5.7 je uvedeno schéma výroby kyseliny fosforečné procesem dihydrát-hemihydrát, s dvoustupňovou filtrací (DH/HH nebo DHH). V tomto procesu lze dosahovat ve stupni oddělování kyseliny od dihydrátu vysoké koncentrace P_2O_5 . To lze i přesto, že reakce probíhá za podmínek, kdy vzniká dihydrát.

Výsledkem procesu je směs obsahující asi 20 – 30 % P_2O_5 a 10 – 20 % kyseliny sírové. Koncentrace vyrobené kyseliny pak je asi 32 – 38 % P_2O_5 .



Obrázek 5.7: Schéma procesu dihydrát-hemihydrát s rekrystalizací a dvoustupňovou filtrací

[29, RIZA, 2000], [154, TWG on LVIC-AAF]

Environmentální přínos

- Vzniká relativně čistý hemihydrát.
- Sádrovec může být použit přímo pro výrobu omítkových směsí, sádrokartonů nebo jako retardér tuhnutí cementu, po přidání vápna a přírodní rehydrataci ve skladovacím zásobníku.
- Vysoký stupeň využití P_2O_5 : 98 %

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Přesto, že je vyráběna kyselina fosforečná relativně vysoké koncentrace, je nutné ji zahušťovat.
- Transformace dihydrátu na hemihydrát je spojena se spotřebou páry.
- Vyžaduje zpravidla mletí suroviny.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné v nových výrobnách. Přizpůsobivý postup z hlediska suroviny. Viz též důvody k zavádění.

Ekonomické údaje

- Dvoustupňová filtrace, nižší stupeň využití,
- vyšší investiční náklady,
- vyžaduje použití odolných konstrukčních materiálů.

Důvody k zavedení

Ekonomicky výhodné zejména proto, že proces umožňuje prodat fosfosádro.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

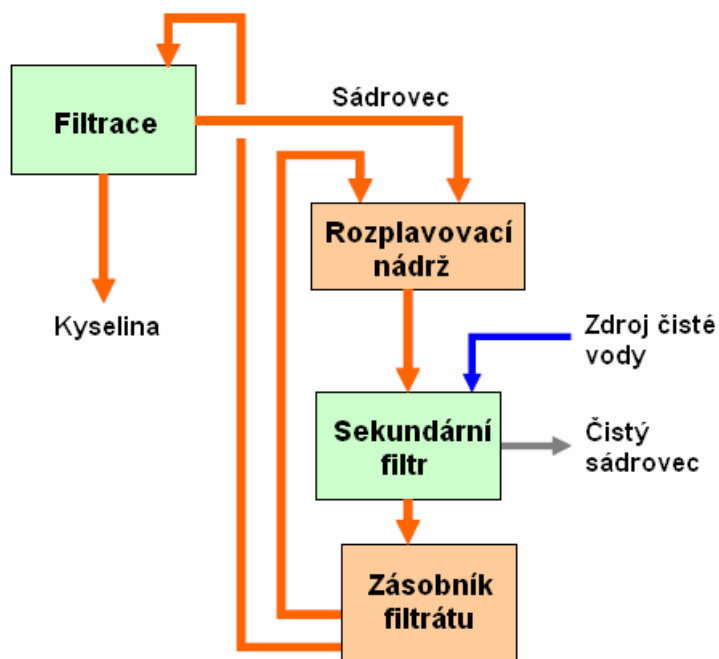
[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000].

5.4.6 Rozplavování

Popis

Na obrázku 5.8 je uvedeno schéma procesu rozplavování. Tento postup zdokonalení procesu s rekrystalizací (HRC nebo HDH-1) spočívá v rozplavení a promývání odfiltrovaného sádrovce, za nímž je zařazena druhá filtrace. Většina volné kyseliny, která nebyla odstraněna v prvním filtračním stupni, je odstraněna v tomto druhém stupni. Lze dosáhnout účinnosti odstranění až na 1 % (podle množství volné kyseliny).

Sádrovec z prvního stupně je rozplaven vodou v tanku a pak čerpán na sekundární filtr. Tam je sádrovec odvodněn. Dále je pak promyt čerstvou vodou. Voda odebíraná ze sekundárního filtru je pak použita jako prací voda primárního filtru. Proces rozplavování je vlastně přídatným krokem v protiproudém promývání sádrovce za využití vody vstupující do výroby.



Obrázek 5.8: Schéma procesu rozplavování

[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000].

Environmentální přínos

- Čistší sádrovec,
- vyšší účinnost.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné ve výrobnách s hemihydrátovým postupem.

Ekonomické údaje

Vysoké investiční náklady.

Důvody k zavedení

Úspory nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000], v současnosti není už postup v EU aplikován.

5.4.7 Získávání a zachycování fluoridů

Popis

Fluoridy jsou ve většině fosfátových surovin přítomny v množství 2 – 4 %. Toto množství představuje asi 20 – 40 kg na tunu fosfátové horniny nebo přibližně 60 až 120 kg na tunu P_2O_5 . Během výrobního procesu se sloučeniny fluoru rozdělují mezi vyráběnou kyselinu, sádrovec, páry vznikající v reaktoru a sekci zahušťování kyseliny. V prvním stadiu vzniká ze sloučenin fluoru fluorovodík (HF), který však reaguje s přítomným oxidem křemičitým (SiO_2) na kyselinu fluorokřemičitou (H_2SiF_6) a sloučeniny, jako je fluorokřemičitan hořečnatý ($MgSiF_6$) a kyselina fluorohlinitá (H_3AlF_6). Kyselina fluorokřemičitá se při vyšších teplotách rozkládá na těkavý fluorid křemičitý (SiF_4) a fluorovodík (HF).

Při použití dihydrátového procesu (DH) jsou teploty zpravidla příliš nízké, aby probíhal rozklad kyseliny fluorokřemičité. Většina sloučenin fluoru pak přechází do odpadních plynů ze stupně zahušťování slabé kyseliny. Při hemihydrátovém procesu (HH) se většina sloučenin fluoru uvolní při chemickém rozkladu suroviny. Fluoridy přecházejí, podle systému chlazení (expanzní chladič nebo vzdušný chladič), do kondenzační vody nebo do chladicího vzduchu. Aby byly vyloučeny emise sloučenin fluoru do kondenzační vody, je výhodné použít chladič s nepřímým chlazením, místo chladiče s přímým chlazením nastříkáním vody, čímž je dosaženo toho, že chladicí voda nepřichází do přímého styku se sloučeninami fluoru. Typické rozdělení sloučenin fluoru v dihydrátovém procesu je uvedeno v Tabulce 5.9.

	Proces DH (%)	Proces HH (%)
Kyselina	15	12
Sádrovec	43	50
Odplyn z reaktoru	5	8
Expanzní chladič	3	30
Páry z odparky	35	- ^(x)
^(x) za předpokladu, že kyselina není zahušťována		

Tabulka 5.9: Typické rozdělení sloučenin fluoru v procesech DH a HH

[31, EFMA, 2000]

Fluoridy mohou být zachycovány více způsoby, zpravidla skrápěním (viz také Sekce 6.4.6). Páry z vakuového expanzního chladiče a vakuové odparky jsou zpravidla vedeny do odlučovače k zachycení kapek kyseliny fosforečné. Kapky kyseliny jsou strhávány parami, aby bylo minimalizováno znečištění kyseliny fluorokřemičité kyselinou fosforečnou. Případně jsou páry vedeny do jiného aparátu, aby bylo sníženo znečištění skrápěcí kapaliny.

Pokud není fluor zachycován, je kapalina vedena do odpadu. Kapalina je neutralizována vápnem nebo vápencem, aby byl vysrážen fluor jako nerozpustný fluorid vápenatý před vypouštěním (viz též Sekce 6.4.9).

Mnoho výrobců získává sloučeniny fluoru ve formě kyseliny fluorokřemičité (H_2SiF_6). Kyselina je surovinou pro výrobu fluoridu hlinitého, případně dalších sloučenin fluoru, např. fluorosilikátu sodného nebo draselného. V tomto případě je jako skrápěcí kapalina používán zředěný roztok kyseliny fluorokřemičité. Tvorba kyseliny fluorokřemičité je spojena s tvorbou oxidu křemičitého. Tvorba úsad oxidu křemičitého se dá kontrolovat pečlivým

řízením koncentrace kyseliny fluorokřemičité. Oxid křemičitý je oddělen filtrací. Kyselina fluorokřemičitá je produkována zpravidla v koncentraci 20 – 25 %.

Environmentální přínos

- S jedním nebo více absorberů je možné dosáhnout účinnosti zachycení okolo 99 %. Podle zdroje [31, EFMA, 2000] jsou v nově stavěných jednotkách dosažitelné úrovně emisí 5 mg/Nm^3 (40 g na tunu P_2O_5). V Nizozemí byly dosaženy emise $1 - 5 \text{ mg/Nm}^3$ [29, RIZA, 2000].
- Získávání kyseliny fluorokřemičité (H_2SiF_6) pro její zhodnocení (viz Sekce 6.4.4), výroba HF z kyseliny fluorokřemičité, viz Sekce 6. 4. 10.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba vody, energie a chemikálií na skrápění.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Kyselina fluorokřemičitá může být zhodnocena a prodána, pokud je trhu o ní zájem.

Ekonomické údaje

Pro odhad nákladů, viz Tabulka 6.10.

Důvody k zavedení

Snížení emisí sloučenin fluoru.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000].

5.4.8 Získávání a zachycování prachu z procesu drcení fosfátové horniny

Popis

Emise prachových částic souvisejí s nakládáním, vykládáním suroviny, s manipulací se surovinou a drcením nebo mletím fosfátové horniny. Fosfátová hornina se zpravidla dopravuje lodní dopravou. Je vyložena a transportována do skladu a do sekce drcení nebo mletí pásovými dopravníky nebo v nákladních automobilech. Aby nedocházelo k úniku prachových částic, jsou dopravníkové pásy i skladovací prostory uzavřené a kryté. Emisím fosfátového prachu (větrem nebo při dešti) je možné zabránit dobrým systémem úklidu, jako je pravidelné splachování a zametání manipulačních ploch a nábřeží.

Prach z drcení a mletí fosfátové horniny může být zachycen vedením odtahového vzduchu do tkaninových filtrů. S použitím těchto filtrů je možné dosáhnout emisních úrovní $2 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ [11, European Commission, 2003]. Problémem může být lepivost částic fosforečné horniny, protože částice prachu mohou zaslepit plachetky tkaninového filtru. To má pak negativní účinek na spotřebu energie a účinek filtrů. Podle zdroje [31, EFMA, 2000] je dosažitelná úroveň emisí v nových výrobnách, při využití tkaninových filtrů, 50 mg/Nm^3 .

Výrobní typu SSP/TSP dosahují s využitím tkaninových filtrů emisních koncentrací pod 10 mg/m^3 . Omezení emisí prachových částic ze sekce drcení a mletí fosforečné horniny je možné dosáhnout i použitím svíčkových keramických filtrů, a to na hodnotu $<2,5 - 8 \text{ mg/Nm}^3$.

Environmentální přínos

- Získání suroviny,
- emise prachových částic pod 10 mg/m^3 [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Nutnost drcení a mletí suroviny je závislá na dané surovině a použitém procesu. Pramen [33, VITO, 2005] uvádí případ výroby, v níž je podle potřeby surovina mleta. Výrobna nemá žádné odvětrání, zdrojem emisí jsou tedy jen difusní emise.

Ekonomické údaje

Viz [11, European Commission, 2003].

Důvody k zavedení

Snížení emisí prachových částic.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[11, European Commission, 2003], [17, 2nd TWG meeting, 2004], [29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000].

5.4.9 Výběr fosfátové suroviny (1)

Popis

Ideální surovina by měla obsahovat pokud možno jen fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Nečistoty ve fosfátové hornině jsou přirozenou součástí, ale jsou nežádoucí. Nežádoucí jsou jak z hlediska ekonomického, technického i z hlediska ekologického.

Fosfátové horniny jsou buď vyvřelé, vulkanického původu, nebo sedimentační. Vyvřeliny (Jižní Afrika, Rusko) mají obecně vyšší obsah oxidu fosforečného (P_2O_5), ale jsou méně dostupné. Sedimentační horniny (USA, Maroko, Alžírsko) mají vyšší obsah sloučenin vápníku, čímž je snížen obsah P_2O_5 a je zvýšen poměr oxidu vápenatého ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$). Horniny sedimentačního původu jsou často na místě těžby zpracovány a zhodnocovány, aby byl zvýšen obsah fosfátů a byly odstraněny nečistoty a příměsi, například písek a kameny. Při zhodnocení, například flotací, jsou používány pomocné látky, zpravidla organické, které pak zůstávají v surovině. Počet států, které dodávají fosfátové suroviny na trh je omezený. Některé státy již fosfátové horniny nevyvázejí (USA) nebo vyvázejí jen v omezeném množství (Rusko). To ovlivňuje cenu surovin na světovém trhu. Při výběru suroviny je nutné brát v úvahu nejen dostupnost suroviny, ale i aspekty logistické, strukturu výroby, obsah

dalších příměsí (Ca, Fe, Al, C, SiO₂, atd.) i různá lokální hlediska. Tyto faktory je možné shrnout takto:

- obsah P₂O₅ rozhodující o nákladech na dopravu;
- poměr CaO/P₂O₅, který rozhoduje o spotřebě kyseliny a množství vedlejších produktů;
- fyzikální vlastnosti suroviny (ovlivňují například emise prachu při manipulaci);
- přítomnost organických látek, které ruší rozpouštění, a které mohou být příčinou tvorby větších množství NO_x, případně pachových látek;
- přítomnost dalších složek, např. F, Fe, Al, které působí v procesu rušivě, mohou působit uvolňování NO_x nebo emise fluoridů, či vyvolávat vznik tixotropních suspenzí (vlivem sloučenin Fe a Al), s nimiž se pak obtížně manipuluje, zanášení ploch zařízení, zejména výměnných ploch výměníků tepla a vedení odpadních plynů, může být významně zhoršena filtrovatelnost suspenzí, naopak, přítomnost některých příměsí může být žádoucí;
- přítomnost dalších složek, například Si, As, Cd, která může být z různých důvodů nežádoucí, naopak, některé z nečistot jsou mikronutrienty a jejich přítomnost může být žádoucí;
- zpracovatelnost dané suroviny (nebo směsi surovin) se nedá posoudit jen na základě chemické analýzy. K posouzení je nutné provést testy v provozním měřítku, se surovinou je nutné získat dlouhodobé zkušenosti, aby bylo možné přizpůsobit režim výroby dané surovině.

Environmentální přínos

Správným výběrem suroviny je možné dosáhnout těchto přínosů:

- minimalizovat spotřebu kyseliny,
- optimalizovat typ a množství vedlejších produktů,
- minimalizovat emise do životního prostředí.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, může však být omezeno dostupností vhodných surovin.

Ekonomické údaje

Dá se předpokládat, že ceny hodnotných surovin vlivem poptávky porostou [49, ERM, 2001].

Důvody k zavedení

Použití dobré suroviny umožňuje zvýšit efektivnost výroby.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000], [49, ERM, 2001].

5.4.10 Výběr fosfátové suroviny (2)

Popis

Aby byla jako vedlejší produkt vyráběna čistá sádra, je nezbytné používat fosfátovou horninu s nízkým obsahem nečistot. V současné době je pro výrobu stavebních materiálů nebo materiálů k dláždění silnic a chodníků využívána jen malá část vznikající sádry. Nicméně, podle velikosti produkce a nákladů výroba stavebních materiálů, zejména pro vnitřní části budov je jednou možných dalších využití odpadní sádry. Aby bylo možné uplatnit sádru na trhu, je důležité, aby obsahovala jen nízká množství radioaktivních materiálů.

Environmentální přínos

- Umožnění zhodnocení fosfosádry,
- snížení potenciálních úniků do životního prostředí.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Výběr suroviny s nízkým obsahem nečistot je také diskutován v souvislosti s akumulací sloučenin kadmia v některých zemědělských půdách [49, ERM, 2001]. Hlavním problémem využití odpadní sádry je však najít zájemce na trhu.

Ekonomické údaje

Dá se předpokládat, že se stoupajícím zájmem bude cena surovin s nízkým obsahem nečistot růst.

Důvody k zavedení

Finanční přínos v případě, že je možné odpadní sádru zhodnotit.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000], [49, ERM, 2001].

5.4.11 Odstranění kadmia z kyseliny fosforečné extrakcí

Popis

Proces odstraňování kadmia byl instalován v jedné výrobě v roce 1973 a byl aplikován po mokrému rozkladu fosfátové horniny kyselinou sírovou. Časnější postupy byly založeny na několikastupňové protiproudé extrakci s využitím izopropylalkoholu jako rozpouštědla. Prvotním cílem těchto procesů bylo odstranění organických látek ze surové kyseliny fosforečné. Na počátku devadesátých let byly zvýšeny požadavky na obsah kovů, zejména kadmia. Proto v uvedené výrobě byl vyvinut extrakční proces a byl zařazen před již existující extrakcí.

Proces odstraňování kadmia je možné popsat takto:

- kadmium je ze surové kyseliny odstraňováno extrakcí za použití organického rozpouštědla sestávající ze směsi inertního rozpouštědla a aminu nebo amoniové sloučeniny s chlorovým komplexem, který tvoří druhý ion.
- Organická fáze je oddělena
- Kadmium je z organického rozpouštědla odstraněné re-extrakcí vodným roztokem (obsahující kyselinu chlorovodíkovou nebo chlorokomplex např. Zn nebo Fe). Proces je možné označit jako vzájemnou výměnu kadmia a komplexu mezi fázemi.
- Fáze jsou vzájemně odděleny.
- Kadmium je získáno z vodné fáze.

Ideální procesní teplota se pohybuje mezi 15 a 25°C. Proces může být provozován jako vsádkový i kontinuální. Specifickým požadavkem procesu je výroba surové kyseliny rozkladem fosfátové horniny kyselinou sírovou a ne rozkladem kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou. Postup je aplikován na kyselinu fosforečnou s obsahem P₂O₅ mezi 28 – 58 % hmotnostních, kadmium je možné odstranit z 95 %.

V konečném stupni je kadmium odstraněno z vodné fáze srážením, které je zařazeno jako poslední stupeň. Tento stupeň probíhá takto:

- fyzikální oddělení vodného roztoku od organické fáze,
- destilace zředěného roztoku kyseliny chlorovodíkové,
- ochlazení koncentrovaného roztoku, jehož výsledkem je vysrážení sloučenin kadmia v jemné krystalické formě,
- dekantace vysrážených sloučenin kadmia.

Zbývající filtrát je po odstranění kyseliny chlorovodíkové a sloučenin kadmia vrácen zpět do vstupní surové kyseliny fosforečné a kyselina chlorovodíková je recyklována do extrakce. Kapaliny tedy obíhají v uzavřeném cyklu.

Environmentální přínos

Odstranění 95 % kadmia.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Vysoká spotřeba energie.

Procesní údaje

Viz popis

Aplikovatelnost

Techniku je možné doporučit pro výrobu kyseliny fosforečné pro speciální účely, např. pro výrobu krmiv a potravin a pro farmaceutický průmysl [50, German UBA, 2002].

Pro oddělení arsenu je k surové kyselině fosforečné přidáván roztok Na₂S, jímž je arsen srážen jako sulfid, který je oddělen filtrací.

Oddělování sloučenin kadmia působením komplexotvorných činidel, např. alkylestry alkyldithiofosforečné kyseliny je možné také klasifikovat jako srážení. Jako srážení jej můžeme označit proto, že tuhý komplex kadmia je odstraňován filtrací v tuhé formě, a to buď

přímo, nebo po přidání pomocného filtračního činidla či absorbentu. Takovýto proces je komerčně využíván ve výrobě Tessenderlo Chemie, Belgie.

V dalším stupni může být kyselina fosforečná zbavována kationických nečistot, zejména Fe, Mg a Ca neutralizací kyseliny louhem. Vysrážené fosforečnany kovů jsou odfiltrovány tlakovou filtrací od roztoku fosforečnanu sodného, který obsahuje 18 – 20 % P_2O_5 . Aby byly sníženy ztráty P_2O_5 s filtračním koláčem z hodnot >10 % na <5 %, je filtrační koláč opracován přidáním dalšího louhu, aby se vytvořil fosforečnan sodný a byly vysráženy hydroxidy kovů. Protože u tohoto neutralizačního procesu je kyselina fosforečná převedena do formy soli, je jeho použití omezené. Např., kyselina fosforečná vyráběná mokrým postupem je používána k výrobě tripolyfosforečnanu sodného pro výrobu detergentů. Pro tyto účely je v EU tento postup využíván [15,Ullmanns, 2001].

Ekonomické údaje

Velké přídavné náklady.

Důvody k zavedení

Plnění ukazatelů kvality pro jiné typy výrobků než jsou průmyslová hnojiva.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[50, German UBA, 2002], Chemische Fabrik Budenheim (CFB), proces je již uzavřen.

5.4.12 Použití zachycovačů kapek

Popis

Aby bylo minimalizováno znečištění skrápěcí kapaliny odcházející ze zařízení P_2O_5 , jsou páry z vakuových odpařovacích chladičů a páry z vakuových odparek zpravidla vedeny separačním zařízením na zachycování kapek kyseliny fosforečné stržených parami.

I při použití separátoru však mohou výstupní kapaliny praček plynu a kondenzátoru obsahovat malá množství kyseliny fosforečné. Fosforečnany mohou být zachyceny ve formě sraženiny, např. jako fosforečnan amonno-hořečnatý ($MgNH_3PO_4$, struvit) nebo jako fosforečnan vápenatý $Ca_3(PO_4)_2$. Přestože existuje řada závodů na získávání sloučenin fosforu, zařízení na získávání sloučenin fosforu při výrobě kyseliny fosforečné nebylo dosud využito.

Environmentální přínos

Zvýšení výtěžku P_2O_5 a snížení emisí fosforečnanů do vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobnách, kde je používáno chlazení odpařováním nebo odpařováním ve vakuu.

Podobného efektu je možné dosáhnout i použitím vodokružné vývěvy či skrápěním s využitím recyklování vody z vývěvy či vody ze skrápění.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy. Použití může být podmínkou při získávání kyseliny fluorokřemičité.

Důvody k zavedení

Zábrana emisí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000].

5.4.13 Ukládání fosfosádry na skládku a možnosti jejího zhodnocení

Popis

V současné době všichni výrobci kyseliny fosforečné ukládají fosfosádru na skládky na pevnině [154, TWG on LVIC-AAF], protože vypouštění do moře je zakázáno.

Odpadní sádrovec často obsahuje velkou paletu nečistot, z nichž některé jsou pokládány za potenciálně nebezpečné pro životní prostředí a zdraví obyvatel. V důsledku toho je velký tlak na to, aby už nebyl používán běžný způsob likvidace odpadní sádry vypouštěním do moří. V Evropě, kde většina výroben využívá možnosti vypouštět odpadní sádrovec do moří, povede zákaz této metody likvidace patrně k uzavření většiny výroben. Vlivem zemědělské politiky států a nesprávných metod ekonomického posuzování hodnot, je totiž možnost ukládání odpadního sádrovce na souši prakticky vyučena.

V místě skládek samozřejmě ukládání odpadního sádrovce na skládky může představovat riziko pro životní prostředí a zdraví obyvatel. Proto pravidla pro projekci, konstrukci a řízení skládek odpadní sádry kladou požadavek, aby haldy skládek i výtoky z nich tvořily uzavřený kontrolovaný systém. Skládky podléhají velmi přísným předpisům, jejichž cílem je zabránit znečištění podloží a spodních vod výluhy z hald a odpadní vodou procesní i dešťovou. Je vyžadována izolace podloží, výstavba ochranných zdí, ochranných sběrných příkopů, ochranných studní a další opatření. Dále je nutné zajistit celý systém proti úniku odpadních kapalin ze skládky. Odpadní vody ze skládky musí být odpovídajícím způsobem zpracovány, např. imobilizací P_2O_5 a stopových sloučenin neutralizací před vypouštěním do kanalizace. Vedle požadavků na konstrukci skládky odpadního sádrovce je vyžadováno sledování skládky po mnoho let po uzavření výroby.

Třetí a atraktivní možností jak naložit s odpadním sádrovcem je zlepšení jeho kvality. Vyšší kvalita umožňuje použít sádrovec jako zdroj surovin nahrazujících přírodní sádrovec a sádrovec získávaný odsířováním spalín fosilních paliv s obsahem síry. Existuje mnoho možností využití odpadní sádry. V tabulce 5.10 jsou uvedeny příklady využití odpadní sádry. Zde je třeba upozornit na to, že pro různá použití je požadován sádrovec odlišných vlastností.

V minulosti nebyly všechny pokusy využít odpadní sádrovec úspěšné, zejména proto, že nevyhovovala kvalita produktu. V mnoha případech byla hlavní překážkou radioaktivita odpadního sádrovce. Na překážku může být i zbytková kyselost a obsah P_2O_5 v sádrovci. Aby byl odpadní sádrovec využitelný, musí být čistý. Opatření, která umožňují získat čistý sádrovec, jsou uvedena níže.

Aplikace	Anhydrit (AH) (CaSO ₄)	Dihydrát, DH (CaSO ₄ .2 H ₂ O)	Hemihydrát, HH (CaSO ₄ .0,5 H ₂ O)
Stavebnictví	Podlahové směsi (regulátor tuhnutí).	Cement (regulátor tuhnutí).	Omítky (štuk) sádrokarton, podlahové směsi.
Zemědělství	Prostředek pro úprava půdy, jako zdroj vápníku a síry, plnidlo pro insekticidy, plnidlo pro hnojiva.	Prostředek pro úpravu půdy, plnivo pro insekticidy, plnivo pro hnojiva.	Zdroj vápníku a síry.
Průmysl	Plnivo pro pigmenty a jiné aplikace	Plnivo pro pigmenty a jiné aplikace, výroba síranu amonného a kyseliny sírové.	Plnivo pro pigmenty a další aplikace.

Tabulka 5.10: Přehled možností využití odpadního sádrovce

[29, RIZA, 2000]

Dosažený environmentální přínos

Zhodnocení sádrovce je žádoucím řešením problému odpadu.

Vedlejší efekty-přenos na jiné složky prostředí

Znečištění vody: fosfosádra obsahuje řadu příměsí, z nichž některé jsou pokládány za škodlivé pro životní prostředí a zdraví lidí.

Procesní údaje

Specifická informace není známa.

Aplikovatelnost

Zhodnocení je možné pouze v případě, kdy je na trhu dostatečná poptávka. V současné době je v Evropě využívána komerčně odpadní sádra pouze z výroby Prayon Rupel (Belgie) (20 - 25 % celkové produkce). Sádra je používána na omítkové směsi. Ve Finsku (Kemira) je jistý podíl odpadního sádrovce využíván v papírenském průmyslu. V Holandsku prokázala firma Kemira v poloprovozním měřítku využitelnost odpadního sádrovce k výrobě různých sádrových produktů (omítkové směsi, panely, sádrokarton).

[33, VITO, 2005] uvádí, že hlavním problémem jsou vysoké dopravní náklady na dopravu levného produktu.

Důvody k zavádění

Nutnost buď skladovat, nebo využít velkoobjemový odpadní produkt.

Ekonomické aspekty

Ekonomický přínos z prodeje sádry.

Odkazy na literaturu a příklady průmyslové aplikace

[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000], [33, VITO, 2005].

5.4.14 Zušlechťení fosfosádry

Popis

Zkušenosti naznačují, že některé nečistoty jsou soustředěny především v malých částicích fosfosádry. Mezi těmito nečistotami jsou rtuť, běžné těžké kovy, radionuklidy a lanthanoidy. Oddělením frakcí nejjemnějších částic je proto možné podstatně zvýšit kvalitu fosfosádry.

K oddělení malých částic je možno použít hydrocyklony, což bylo demonstrováno v poloprovozním měřítku ve firmě Kemira and Hydro Agri v Nizozemí [29, RIZA, 2000]. V tomto případě bylo odděleno 4 % frakcí drobných částic. Pro průmyslovou aplikaci by nebylo nutné instalovat hydrocyklony větší, než byly použity v poloprovozu. Výkon by tedy byl řešen použitím baterií hydrocyklonů. To znamená, že zvětšování měřítka zařízení by nemělo být obtížným problémem.

Přidavným příznivým důsledkem oddělení jemných částic je i zlepšení filtračních vlastností suspenzí sádry. Poloprovozní testy firmy Kemira and Hydro Agri v Holandsku prokázaly, že promytím a filtrací směsi po oddělení jemných částic v hydrocyklonech bylo získáno ještě významné množství P_2O_5 , přesto, že pro promývání původní směsi jsou používány rozplavovací filtry. Technicky je možné tento oxid fosforečný vrátit do procesu a tím zvýšit výtěžek procesu. Po vakuové filtraci obsahuje filtrační koláč méně než 10 % vody. Toto množství vody je žádáno zpracovateli sádry ve výrobě produktů pro stavební průmysl. Jemné částice oddělené ze sádry jsou získány ve formě zředěné suspenze (0,5 – 1 %). Pro tuto suspenzi je obtížné najít použití, protože je silně znečištěna.

Zbývají tedy 2 možnosti její likvidace:

- vypouštění do moře,
- ukládání na skládku na souši.

V druhém případě musí být částice odděleny od suspenze, např. filtrací.

Environmentální přínos

- čistší fosfosádra pro použití nebo pro uložení na skládku
- potenciální možnost zvýšit výtěžek P_2O_5

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- spotřeba elektřiny
- je nutné řešit likvidaci silně znečištěné frakce jemných částic.

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, ale zatím nebylo použito v provozním měřítku.

Ekonomické údaje

Zisk, pokud je možné fosfosádru prodávat.

Důvody k zavedení

Ochrana prostředí a zisk.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000], Kemira Agro Pernis prováděla testy před tím, než byla uzavřena. Hlavním cílem testů byla výroba sádry pro konstrukční práce.

5.4.15 Termický proces

Popis

Informace o termickém procesu jsou i v literatuře [155, European Commission, 2006].

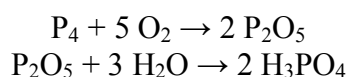
Výroba kyseliny fosforečné termickým postupem probíhá ve dvou stupních. Nejprve je z fosforové suroviny vyroben elementární fosfor. Ten je pak oxidován vzduchem na P_2O_5 , který je hydratován na kyselinu fosforečnou.

Elementární fosfor je získáván z fosfátové horniny. Ve výrobě, z níž je převzat příklad výroby, je jako surovina používána směs sedimentární a vyvřelé horniny. Proces je zahajován drcením fosfátové horniny. Rozdrcená surovina je smíšená s kalem, který obsahuje vodu, křemen a různé kaly obsahující fosfor. Tato směs je tabletována na granulátoru. Pelety jsou sintrovány (slinovány) v peci při teplotě asi $800^\circ C$. Fosfor je z pelet uvolňován ohřevem na teplotu kolem $1500^\circ C$ v elektrodporové peci, spolu s koksem (který je redukčním činidlem) a pískem (šterkem), který je přidáván kvůli tvorbě strusky. Úhrnnou reakci je možné popsat rovnicí:



Produktem procesu je plynný fosfor, oxid uhelnatý a kapalná struska. Plyn prochází nejprve elektrostatickými odlučovači prachu (prach Cottrell). Dále je pak fosfor zachycen kondenzací. Zbylá plynná směs je tvořena v podstatě oxidem uhelnatým. Tento plyn je používán jako topný plyn, a to buď přímo ve výrobě, například k sintraci (slinování) pelet. Nebo je plyn prodáván do některé teplárny. Pokud je plynu přebytek, je spalován ve fakli. Kapalná struska je odpichována z pece a přechází z větší části na tzv. fosforovou strusku, z menší části na železitou strusku. Účinnost získání fosforu v tomto procesu je asi 94 %. Zbylý podíl fosforu přechází z velké části do strusky jako nezreagovaný fosforečnan. Malý podíl tvoří ferofosfor (slitinu) a prach Cottrell.

Při výrobě kyseliny fosforečné je fosfor veden do reakční nádoby spolu se vzduchem a je oxidován na P_2O_5 . Teplo produkované spalováním je využíváno k výrobě vysokotlaké páry. Pak je P_2O_5 míšen se zředěnou kyselinou fosforečnou a reaguje s vodou v ní přítomnou na kyselinu fosforečnou. Používají se dvě uspořádání procesu. V jednom případě probíhá reakce oxidu fosforečného se zředěnou kyselinou fosforečnou ve stejné nádobě jako oxidace fosforu vzduchem. V druhém případě, což je postup, kterému je dáována přednost, probíhá reakce oxidu fosforečného se zředěnou kyselinou fosforečnou v oddělené absorpční koloně, což umožňuje získávat energii ve formě vysokotlaké páry. Výroba kyseliny fosforečné z fosforu je popsána následujícími rovnicemi:



Environmentální přínos

Výroba čistší kyseliny.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

V Tabulce 5.11 jsou uvedeny příklady emisních úrovní a vedlejších proudů. V Tabulce 5.12 jsou uvedeny typické úrovně spotřeb pro výrobu kyseliny fosforečné termickým procesem.

Hlavními zdroji emisí z výroby fosforu a kyseliny fosforečné z elementárního fosforu jsou tyto zdroje:

1. Sintrování (slinování) pelet fosfátové suroviny a sušení koksu v sintrovací (slinovací) peci.

Odpadní plyn ze sintrovací (slinovací) pece obsahuje celou řadu polutantů jako je prach, fluoridy, fosforečnany, těžké kovy, radionuklidy, SO_2 a NO_x . Odpadní plyn z pece je čištěn ve dvoustupňovém skrápěcím systému s uzavřeným oběhem skrápěcí vody, pak je vypouštěn do ovzduší. Aby se polutanty v okruhu vody nehromadily, je odebírán proud, který prochází neutralizací, čiřením a oddělením tuhých látek. Tuhé látky jsou vráceny do procesu, a to buď přes kalovou stanici, nebo, po vysušení, přes dávkování fosfátové suroviny.

2. Kalcinace prachu Cottrell, spalování topného plynu a z vypouštění tekuté strusky z fosforové pece.

Plyn vznikající ve fosforové peci obsahuje značné množství prachu (prach Cottrell), který je zachycován v elektrostatických odlučovačích. Protože zařízení pracuje v uzavřeném okruhu a prach je vrácen do procesu, hromadí se v prachu těžké kovy (hlavně zinek) a radionuklidy (^{210}Po a ^{210}Pb). Prach je míšen s vodou a recyklován do kalové stanice. Protože v prachu je vysoký obsah zinku, část prachu se odebíral, aby se zinek v okruhu nehromadil. Prach je kalcinován (emise do ovzduší, prach, F a P_2O_5) a skladován ve speciálním skladu, který je určen pro skladování radioaktivních látek.

Po zachycení fosforu z reakčních plynů obsahuje plyn převážně oxid uhelnatý, který je využit přímo ve výrobě jako topný plyn (například v sintrovací peci) nebo je prodáván některé teplárně. Pokud plyn přebývá, je spalován ve fakli, což zvyšuje emise SO_2 a NO_x do ovzduší.

Páry unikající při vypouštění kapalně strusky z fosforové pece jsou jímány a promývány vodou ve Venturiho pračce a pak vypouštěny do ovzduší.

Procesní vody, které přišly do styku s fosforem, jsou vedeny do čistírny odpadních vod.

Po čištění sedimentací, neutralizací, čiřením a separací vytvořených tuhých látek je voda vrácena do procesu v množství 70 – 90 %. Zbylá voda je čištěna přidáním vápna, aby se vysrážely zbytky P_2O_5 a voda prochází biologickým stupněm čištění odpadních vod a je vypouštěna do vodoteče nebo do moře. Všechny tuhé látky jsou vráceny do procesu.

3. Oxidace fosforu na oxid fosforečný a odstraňování sloučenin arsenu

Odpadní plyn z výroby je kontaminován P_2O_5 a kyseliny fosforečné. Aby byly emise minimalizovány, je odpadní plyn ochlazen a promýván recirkulační kyselinou a vodou. Plyn dále pak prochází Venturiho pračkou (praní zředěnou kyselinou) a zachycovačem mlhy. Odtahový proud odebíraný z cirkulačního okruhu je recyklován a je použit k čištění kyseliny ve výrobě mokré fosforečné kyseliny nebo v kalové stanici. Emise z této sekce výroby jsou malé v porovnání s emisemi ze sintrovací pece a ze spalování fosforu.

Protože kyselina fosforečná je používána pro speciální účely (například pro výrobu nápojů a úpravu potravin, je nutné z ní odstranit sloučeniny arsenu. Arsen je odstraňován dávkováním hydrogensulfidu sodného (NaHS), čímž se arsen vysráží jako nerozpustný sulfid arsenitý (As_2S_3). Po oddělení a další úpravě je získán v koncentrované formě a je skladován jako nebezpečná látka.

Emise nebo uvolňovaná látka		na tunu P ₂ O ₅	
		Úroveň	Jednotka
Do ovzduší	fosforečnany (P)	0,6	kg
	fluor (F)	0,1	
	prach	0,4	
	kadmium	1,0	g
	olovo	6,0	
	zinek	5,9	
	Po-210	3,5	MBq
	Pb-210	0,3	
Do vody	fosforečnany (P)	0,7	kg
	fluor (F)	0,7	
	kadmium	0,2	g
	rtuť	<0,01	
	arsen	<0,07	
	těžké kovy	14	
	Po-210	0,05	MBq
	Pb-210	0,06	
Vedlejší produkt	topný plyn	1 500 – 1 600	Nm ³
	fosforová struska	3,2	t
Odpady	prach Cotterell	3,2	kg
	filtrační koláč sulfidu arsenitého	0,1	

⁽¹⁾ V roce 1998 bylo asi 20 % tohoto plynu spalováno ve fakli

Tabulka 5.11: Emisní úrovně a odpadní proudy z výroby termické H₃PO₄

[29, RIZA, 2000]

Procesní údaje

V Tabulce 5.12 jsou uvedeny typické úrovně spotřeb pro výrobu termické H₃PO₄.

Položka	Na tunu P ₂ O ₅	
	Úroveň	Jednotka
Fosfátová hornina	3,0 – 3,4	t
Písek	0,2 – 0,3	
Koks	0,5 – 0,6	
Procesní voda	40	m ³
Chlazení	120	
Elektrická energie	5 700 – 6 000	kWh
Zemní plyn	není známo	
Pára	není známo	

Tabulka 5.12: Typické úrovně spotřeb pro výrobu termické H₃PO₄.

[29, RIZA, 2000]

Aplikovatelnost

V současné době je jen asi 20 % vyrobeného fosforu zpracováváno na kyselinu fosforečnou. V minulosti byla velká množství termické kyseliny fosforečné používána k výrobě fosforečnanů sodných. Termická kyselina fosforečná je však stále více nahrazována z ekonomických důvodů čištěnou kyselinou fosforečnou vyráběnou mokrým postupem.

Termická kyselina fosforečná je používána téměř výlučně jen pro speciální aplikace, které vyžadují, aby kyselina fosforečná byla velmi čistá, např. pro povrchové úpravy kovů v mikroelektronice a dále pro okyselování nápojů.

Ekonomické údaje

Vyšší výrobní náklady na tunu H_3PO_4 než při použití mokrého postupu.

Důvody k zavedení

Požadavky na vysokou čistotu produktu.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000] Thermphos International, Vlissingen.

5.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny fosforečné

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je aplikace obecných zásad uvedených v Sekci 1.5.

Aplikovat zásady pro skladování uvedené v literatuře [5, European Commission, 2005].

U existujících výrob používajících mokrý postup výroby dosahovat účinnosti využití P_2O_5 94,0 – 98,5 %, a to například aplikací těchto technik:

- dihydrátový proces nebo zdokonalený dihydrátový proces (viz Sekce 5.4.1),
- prodloužením doby zdržení (viz Sekce 5.4.1),
- použitím rekrystalizačního procesu (viz Sekce 5.4.3, 5.4.4 a 5.4.5),
- využitím rozplavování (viz Sekce 5.4.6),
- použitím dvoustupňové filtrace (viz Sekce 5.4.4 a 5.4.5),
- recyklováním vody ze skládky fosfosádry (viz Sekce 5.4.1),
- výběrem fosfátové horniny (viz Sekce 5.4.9 a 5.4.10).

U nových výrob používajících mokrý postup výroby dosahovat účinnosti využití P_2O_5 98,0 nebo vyšší, a to například aplikací rekrystalizačního procesu s dvoustupňovou filtrací (viz Sekce 5.4.4 a 5.4.5).

U nových výrob používajících mokrý postup výroby snižovat emise P_2O_5 využitím jednoho z těchto opatření či kombinace těchto opatření:

- instalovat zachycovače unášených kapek na odpařovací chladiče a vakuové odparky,
- používat vodokružné vývěvy s recyklováním technologické vody,
- skrápěním s recyklováním skrápěcí kapaliny.

Rysem nejlepší dostupné techniky je omezování emisí prachu z drcení fosfátové horniny, například využitím tkaninových filtrů nebo keramických filtrů a dosahovat úrovně emisí 2,5 – 10 mg/Nm³ (viz Sekce 5.4.8).

Nejlepší dostupnou technikou je omezování emisí prachu z dopravy a skladování fosfátové horniny využitím zakrytých pásových dopravníků, skladováním v zakrytých prostorách, pravidelným úklidem všech prostor a nábřeží (viz Sekce 5.4.8).

Nejlepší dostupnou technikou je omezování emisí sloučenin fluoruskrápěním vhodnou skrápěcí kapalinou a dosahovat emisních úrovní 1 – 5 mg/Nm³, vyjádřeno jako HF (viz Sekce 5.4.7).

Nejlepší dostupnou technikou pro mokrý výrobní postup je prodávat fosfosádry a fluorokřemičitou kyselinu. Pokud na trhu není pro tyto produkty odbyt, je bezpečně ukládat na skládku. Ochranná opatření pro bezpečné skladování fosfosádry a recyklování vody ze skládky jsou uvedena (viz Sekce 5.4.13).

Nejlepší dostupnou technikou pro mokrý výrobní postup je zabránit emisím fluoru do vody, např. využitím nepřímého kondenzačního systému nebo skrápěním s recyklováním kapaliny nebo prodávat skrápěcí kapalinu (viz Sekce 5.4.7).

Nejllepší dostupnou technikou pro mokrý výrobní postup zpracovávat odpadní vody některým z uvedených postupů (viz Sekce 5.4.7):

- neutralizací vápnem,
- filtrací, případně doplněnou usazováním,
- recyklováním tuhých látek na skládku fosfosádry.

6. KYSELINA FLUOROVODÍKOVÁ (HF)

6.1 Obecná informace

Roční výroba *kyseliny fluorovodíkové (hydrofluoric acid, HF)* v Evropské unii se pohybuje okolo 300 000 t.

Asi 80 % výroby představuje bezvodý produkt (fluorovodík), zbytek vodný roztok (kyselina fluorovodíková). Asi polovina vyrobeného množství je použita jako meziproduct uvnitř výrobní společnosti, polovina je dodávána na trh.

Hlavní oblastí použití, vedle použití jako suroviny pro výrobu fluorderivátů uhlovodíků, jsou *aplikace v průmyslu výroby oceli, skla a v chemickém průmyslu jako katalyzátor pro alkylace*. Situace na trhu byla v minulých letech ustálená a stabilní. HF je dále surovinou pro výrobu solí, chlorfluoruhlovodíků, perfluoruhlovodíků a fluoropolymerů.

Na trhu jsou žádány produkty různé kvality, jejich výroba vyžaduje aplikaci různých postupů čištění přizpůsobených požadavkům na čistotu.

Výrobní jsou lokalizovány ve Spojeném království, Německu, Francii, Itálii, Holandsku, Španělsku a Řecku. V Tabulce 6.1 je uveden přehled výroben v Evropě. Výrobní kapacity výrobních jednotek se pohybují od 40 000 t za rok do méně než 5 000 t za rok. Přímou ve výrobě HF je zaměstnáno asi 400 zaměstnanců. Většina výrobních jednotek byla postavena v období mezi 1917 až 1989, ale všechny prošly v posledních 12 letech modernizací.

Společnost
Arkema SA, (formerly Atofina SA), Pierre-Bénite
Lanxess, (formerly Bayer AG), Leverkusen
Derivados del Fluor SA, Ontón
Fluorchemie Dohna GmbH, Dohna
Fluorchemie Stulln GmbH, Stulln
Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
INEOS Fluor Limited, Runcorn
Chemical Works Lubon S.A., Lubon
Phosphoric Fertilizers Industry SA, Thessaloniki
Solvay Fluor GmbH, Bad Wimpfen
Solvay Fluor Italy, Porto Marghera
Spolchemie AS, Ústí nad Labem

Tabulka 6.1: Společnosti vyrábějící kyselinu fluorovodíkovou v Evropě

[6, German UBA, 2000], [22, CEFIC, 2000], [24, Drevetón, 2000]

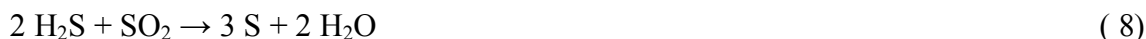
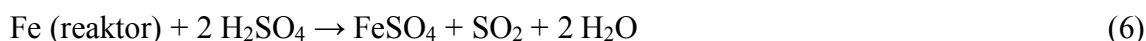
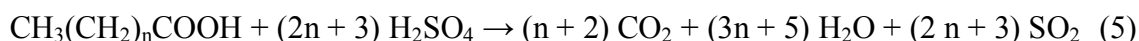
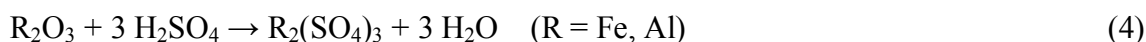
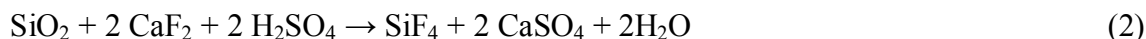
6.2 Využívané procesy a techniky

6.2.1 Přehled

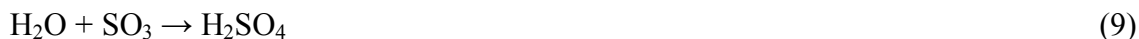
Fluorovodík a kyselina fluorovodíková se vyrábějí konverzí suchého surového kazivce (CaF_2) působením koncentrované kyseliny sírové (H_2SO_4) za zvýšené teploty podle následující rovnice:



Protože jsou v surovině přítomny nečistoty, probíhají i další reakce. Reakcemi, které probíhají vedle reakce hlavní, vznikají doprovodné látky, např. fluorid křemičitý (SiF_4), oxid siřičitý (SO_2), sulfan (H_2S), oxid uhličitý (CO_2), voda (H_2O) a elementární síra (S), podle následujících rovnic:



Sirovodík (H_2S) vznikající reakcí (7) je reakcí s oxidem siřičitým (SO_2) (8) převáděn na elementární síru. Voda vznikající reakce je pohlcována kyselinou sírovou (H_2SO_4). K udržení potřebné koncentrace kyseliny sírové je přidáváno do směsi oleum:



Alternativním postupem výroby je výroba z kyseliny fluorokřemičité (H_2SiF_6) (viz Sekce 6.4.10).

6.2.2 Kazivec (CaF_2)

[22, EFIC, 2000]

Surovinou pro výrobu fluorovodíku a kyseliny fluorovodíkové je technický kazivec (fluorospar, CaF_2), který je těžen jako surovina v koncentracích 30 až 60 % (hmotnostně). Surový kazivec je rozemlet a od hlušiny oddělen flotací. Pro flotaci jsou v současné době využívány jako flotační činidlo nasycené a nenasycené organické mastné kyseliny. Tyto kyseliny přecházejí do získávaného kazivce, který může mít v ideálním případě čistotu až 97% CaF_2 a je používán jako tzv. *kyselinový kazivec - kazivec pro výrobu kyseliny* [19, CEFIC, 2000] .

Přehled složek kazivce je uveden v Tabulce 6.2. Kyselinový kazivec by neměl obsahovat frakce zrn o průměru větším než 0,2 mm. K zákazníkovi je dopravován jako volně sypaný materiál o obsahu vlhkosti okolo 10 %, aby byla snížena jeho prašnost.

Složka	Podíl (% hmotnosti) maximální dosažitelná hodnota
CaF ₂	> 97
SiO ₂	< 2
CaCO ₃	< 2
Zbytkové oxidy (Fe, Al)	< 2
MgCO ₃	< 1
BaSO ₄	< 1
Sulfidy, jako S	< 0,05
Fosfáty, jako P ₂ O ₅	< 0,2
Flotační chemikálie (nasyčené a nenasyčené mastné kyseliny)	< 0,3

Tabulka 6.2: Složky kyselinového kazivce

[19, CEFIC, 2000]

Před vstupem do procesu musí být kyselinový kazivec sušen. Je sušen zpravidla přímým způsobem v sušárně působením spalin při teplotě okolo 120°C. Existují i výroby, v nichž surovina není sušena. Tyto výroby nakupují již sušenou surovinu.

6.2.3 Reakční stupně a možnosti zvýšení výrobní kapacity

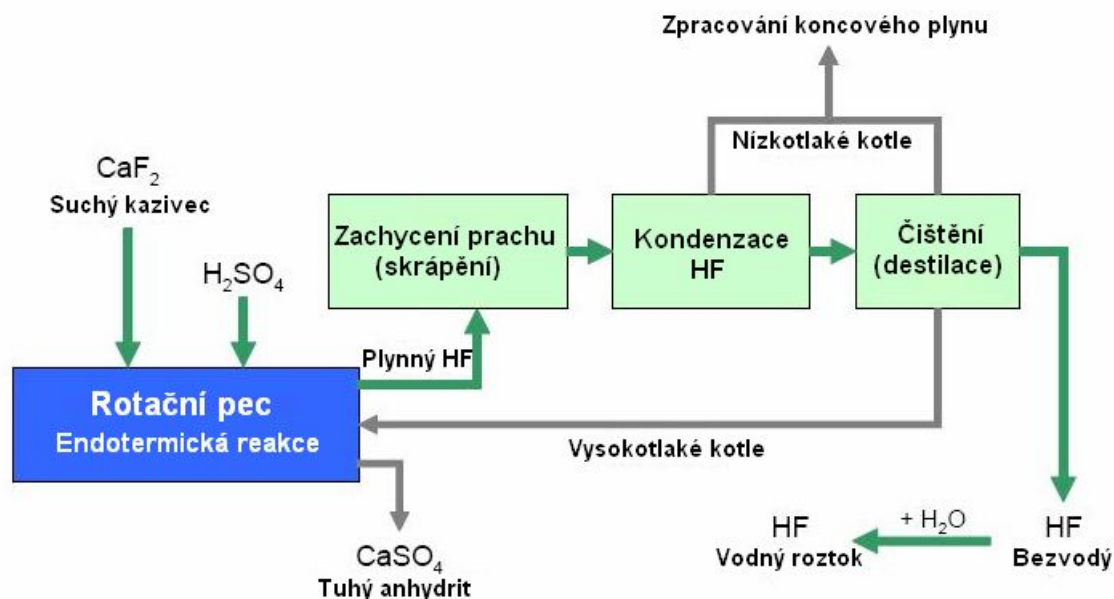
Na obrázku 6.1 je uvedeno schéma výroby HF.

Používané procesy výroby fluorovodíku jsou většinou *kontinuální*, s využitím *rotačních pecí* nepřímo vyhřívaných spalinami.

SO₃ je do procesu dávkován ve formě olea, které je míšeno s čerstvou kyselinou sírovou (95 až 99 % H₂SO₄) a dále vodným proudem a tuhými látkami obsahujícími kyselinu sírovou, recyklovanými v procesu ze stupně zkrápění procesních plynů a ze stupně kondenzace. Od okamžiku míšení je získaná směs označována jako *nástřík kyseliny sírové*. Nástřík má koncentraci 90 až 95 % H₂SO₄.

Teplu pro *endotermní* chemickou reakci je dodáváno nepřímo přes ocelovou stěnu rotační pece, teplota je udržována na hodnotě okolo 450°C.

V celém výrobním zařízení na výrobu HF je udržován mírný podtlak, aby byly minimalizovány emise HF z aparatury. Reaktor musí být pečlivě utěsněn, aby nebyl do zařízení přísáván vzduch, což by zvětšovalo objem odpadních plynů [19, CEFIC, 2000].



Obrázek 6.1: Schéma výroby HF

Obrázek je založen na údajích převzatých z [22, CEFIC, 2000] a [20, Eurofluor, 2005].

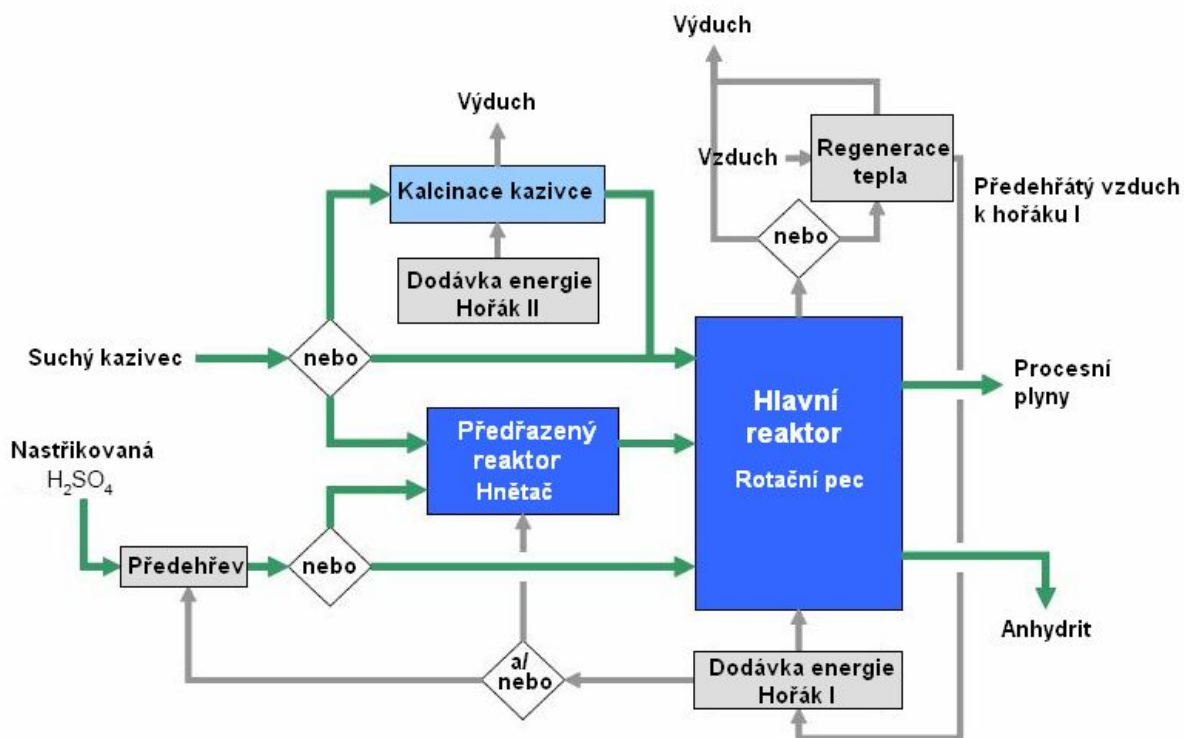
Vyhřívání plocha pece na výrobu 1 t HF za den je pro toto uspořádání asi 5 - 10 m². Sušený kazivec se mísí s kyselinou sírovou jen neochotně, protože na povrchu zrn jsou sorbovány flotační chemikálie. V Tabulce 6.3 je uveden přehled možností k zvýšení produkce HF v dané peci.

Na obrázku 6.2 je uvedeno schéma možností dodávky energie do systému. Snížení spotřeby energií jsou ve většině výroben využívány tyto možnosti: předehřívání vzduchu dávkovaného do pece s využitím tepla výstupního plynu v rekuperátoru. Příčinou vyšší spotřeby energie může být výroba roztoku HF, protože v peci je vyšší koncentrace vody.

Předehřev H ₂ SO ₄	
Zařízení předřazeného reaktoru (hnětače)	Míšení kazivce, před dávkováním do rotační pece, s kyselinou sírovou v předřazeném nepřímo vyhříváném reaktoru. V předřazeném reaktoru se konsistence reakční směsi mění z kapalné na pastovitou, lepivou s extrémně korozivními a abrazivními účinky. Výběr materiálů pro konstrukci zařízení proto vyžaduje speciální znalosti. Použití předřazeného reaktoru snižuje nároky na výměnnou plochu rotační pece až o 30 %.
Kalcinace	Kalcinace suchého kazivce zahříváním spaliny obsahujícími volný kyslík na teplotu 400 – 450°C. Kalcinovaný kazivec neobsahuje organické látky, jsou z 95 % spáleny na CO ₂ a H ₂ O, 5 % odchází jako produkty krakování. Takto upravená surovina může být snadno míšena s H ₂ SO ₄ . Při procesu nevzniká SO ₂ . Výměnná plocha rotační pece nutná na výrobu 1 t HF za den se snižuje na 2,5 – 3 m ² .

Tabulka 6.3: Možnosti zvýšení výrobní kapacity v dané peci

Procesní plyny mohou z rotační pece odcházet buď na straně vstupu surovin, nebo na straně výstupu anhydritu. V prvním případě je teplota plynů odcházejících z reaktoru asi 150°C, v druhém případě teplota odpovídá teplotě anhydritu a je asi 200 – 220°C.



Obrázek 6.2: Možnosti zvýšení výrobní kapacity dané pece a spotřeby energií

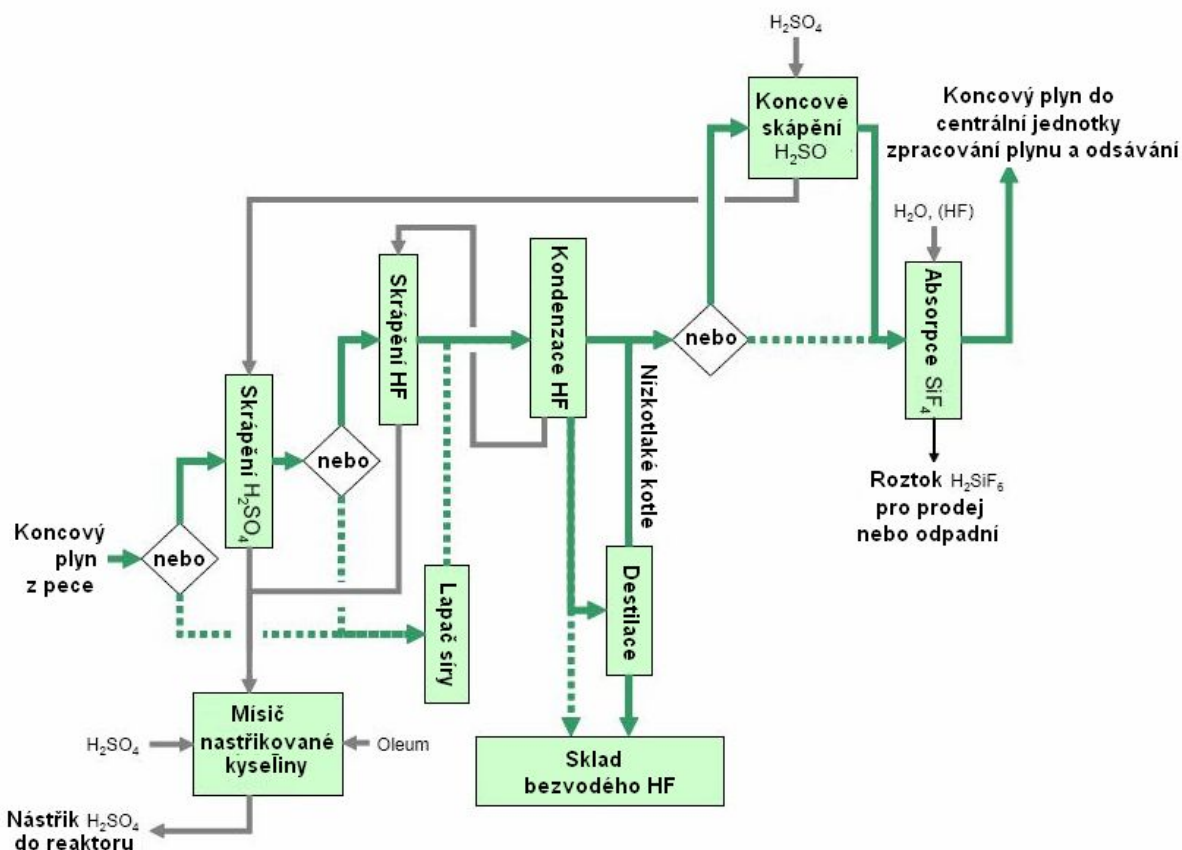
[22, CEFIC, 2000]

6.2.4 Zpracování procesního plynu

Plyny odcházející z reaktoru obsahují, vedle prachových částic a procesního vzduchu, H_2O , SO_2 , CO_2 , plynnou síru, SiF_4 a jiné látky, jejichž množství závisí na kvalitě použitého kazivce. Hlavní funkce této části výroby je možné charakterizovat takto:

- zachytit prachové částice CaF_2 ,
- zkondenzovat HF
- odstranit ze surového HF nízkovroucí a vysokovroucí složky.

Různé možnosti řešení jsou uvedeny na obrázku 6.3.



Obrázek 6.3: Možnosti zpracování procesního plynu

[22, CEFIC, 2000]

Ve většině výroben HF jsou procesní plyny nejprve skrápěny v předřazené koloně koncentrovanou kyselinou sírovou, aby byl zachycen prach a voda. V koloně jsou plyny ochlazené na teplotu pod 100°C . V druhém stupni skrápění jsou skrápěny kapalným fluorovodíkem, aby byly odstraněny zbytky prachu a voda. V koloně skrápění HF může zčásti resublimovat plynná síra. Alternativním řešením je uspořádání, v němž nejsou zkrápěné kolony zařazeny vůbec, nebo je zařazena jen kolona skrápění HF a plyny jsou vedeny do chlazeného stupně zachycování síry. Skrápěná kolona i zachycovač síry musí být periodicky čištěny, aby byla odstraněna síra. Frekvence čištění je závislá na kvalitě použité suroviny. Ochlazený a vyčištěný plyn prochází kondenzátory, v nichž je používána jako chladicí médium podchlazená voda nebo solanka. V tomto stupni kondenzuje většinový podíl HF, část kapalného HF je vracena do zkrápěné kolony jako skrápěcí kapalina. Zbýlý podíl je vlastní produkcí HF a je veden do skladovacích tanků nebo do sekce destilace. Tam je zbaven stop rozpuštěných nízkotlakových nečistot, zejména SO_2 a SiF_4 . Nízkotlakoví součásti jsou spojeny s konečnými plyny z kondenzátoru a jsou vedeny konečnou kolonou zkrápění kyselinou sírovou, kde je zachycena většina HF. Konečné plyny pak procházejí absorberem SiF_4 , v němž je vyráběn bodný roztok kyseliny fluorokřemičité (H_2SiF_6).

Ve výrobnách, v nichž není instalována konečná kolona zkrápění kyselinou sírovou, je vyráběna fluorokřemičitá kyselina s relativně vysokým obsahem HF. Ochlazená kyselina sírová z konečného skrápění odpadních plynů, která obsahuje rozpuštěný HF, je vedena do první zkrápěné kolony skrápění kyselinou sírovou (předčišťovací kolona). Tam je kyselina

ohřáta stykem s výstupním plynem z pece. Kyselina vystupující z této kolony je míšena s čerstvou kyselinou sírovou a oleem a využita jako kyseliny sírová nastříkovaná do reaktoru.

Podle toho, jakou kvalitu má produkovaný HF za stupněm oddestilování nízkovroucích složek, a podle požadavků na kvalitu produktu daných jeho použitím, může být zařazena ještě druhá destilace pro odstranění vysokovroucích složek, zejména vody a H_2SO_4 . Spotřeba tepla na tuto druhou destilaci je mnohem vyšší než spotřeba tepla na destilaci k odstranění nízkovroucích složek, protože při ní je nutné odpařit veškerý fluorovodík. Kapalný fluorovodík odebíraný z hlavy destilační kolony je prakticky čistý. Část fluorovodíku je míšena s vodou, produktem je kyselina fluorovodíková různé koncentrace: 85, 73, 60 a 40 %. Míšení je silně exotermní, je proto nutné zajistit odpovídající způsob chlazení, aby nedocházelo k úniku HF vypařováním. Výroba produktu vysoké čistoty pro elektroniku z technického produktu vyžaduje instalaci speciálních zařízení a vybavení výrobní dokonalým systémem analytické kontroly.

6.2.5 Zpracování koncových plynů

Množství koncových plynů, které je nutné zpracovat, závisí na složení kazivce. Skrápěním plynů vodou nebo roztokem louhu vzniká neutralizovaný vodný proud obsahující sírany a fluoridy. Sloučeniny křemíku z kazivce mohou přecházet do anhydritu nebo odcházet ve formě SiF_4 s koncovým plynem. Aby byly sníženy emise SO_4^{2-} a F^- , je aplikováno srážení sloučeninami vápníku, za nímž je zařazena separace tuhých látek. Tímto postupem vzniká ovšem tuhý odpad (CaSO_4 , CaF_2), který je zpravidla přidáván k hlavní frakci anhydritu, který je vedlejším produktem výroby. Adsorpcí SiF_4 ve vodě vzniká vodný roztok H_2SiF_6 , který může být v některých případech prodáván jako vstupní surovina pro výrobu fluoridů nebo silikofluoridů. H_2SiF_6 může být chemická zpracována na CaF_2 nebo oxid křemičitý.

6.2.6 Anhydrit jako vedlejší produkt

V procesu vzniká anhydrit síranu vápenatého, CaSO_4 . Ten může být, po úpravách různé složitosti a vedlejších vlivů na životní prostředí (např. neutralizací), dále využit jako prodejní produkt ve výrobě cementu nebo jako pojivo podlahových krytin. Toto použití snižuje množství odpadu, který musí být ukládán na skládku [6, German UBA, 2000]. Pokud jej není možné uplatnit na trhu, musí být ukládán na skládku.

6.2.7 Skladování produktu a nakládání s produktem

Fluorovodík je kapalina, která vře při teplotě $19,5^\circ\text{C}$. Je možné ji skladovat jako kapalný HF v zásobnících, jejichž obsah je udržován na nízké teplotě, doporučuje se teplota 15°C . Jinou možností je instalování kondenzátorů na odvětrávacím potrubí zásobníků, v nichž je unikající HF zkapalňován a vracen.

Kapalný HF je skladován většinou za atmosférického tlaku v zásobnících z uhlíkaté oceli. Působením HF se na povrchu oceli vytváří rychle ochranná vrstva FeF_2 , která brání další korozi. Rychlost proudění kapalného HF potrubím nemá být vyšší než 1 m/s, aby nedocházelo k erozi ochranné vrstvy FeF_2 .

Kyselina fluorovodíková s koncentrací nad 70 % je skladována v nádobách z uhlíkaté oceli. Kyselina s koncentrací pod 70 % je skladována ocelových nádrží, jejichž povrch je chráněn vrstvou polyetylenu.

6.3 Současné úrovně spotřeb a emisí

6.3.1 Úrovně spotřeb

V Tabulce 6.4 je uveden přehled úrovní spotřeb při výrobě HF.

Spotřebovávaná položka		na tunu HF	Poznámka	Odkaz
Suroviny	Kazivec (CaF ₂)	2 100 – 2 200 kg	Jako CaF ₂	[22, CEFIC, 2000]
	H ₂ SO ₄	2 600 – 2 700 kg	Ekvivalent 100 % H ₂ SO ₄	
Pomocné chemikálie	Na OH		Pro alkalické skrápění	
	Ca(OH) ₂ , CaO		Pro neutralizaci	
Pomocná media a energie	Pára	150 – 800 kh	Pro destilace, ohřev pecí, chlazení a kondenzaci HF.	
	Procesní voda	0,5 – 25 m ³	Pokud jde o spotřebu paliv, v roce 1999 byla shromážděna data z 11 výroben, vedla k závěru: <ul style="list-style-type: none"> • 7 výroben na úrovni mezi 4,5 – 6,5 GJ na tunu HF • 2 výrobní úroveň <č,5 GJ na tunu HF • 2 výrobní úroveň >7 GJ na tunu HF 	
	Chladicí voda	30 – 100 m ³		
	Elektrická energie	150 – 300 kWh		
	Chlazení	2 – 3 GJ		
Palivo	4 – 10 GJ			

Tabulka 6.4: Přehled úrovní spotřeb při výrobě HF

6.3.2 Úrovně emisí do ovzduší

V Tabulce 6.5 je uveden přehled úrovní emisí prachu z výroby HF, Tabulka 6.6 uvádí přehled úrovní emisí SO₂ a HF.

Emitovaná složka		kg na tunu HF	Poznámka	Odkaz
Prachové částice	Ca F ₂	0,05 – 0,1	Střední úrovně emisí s koncovým plynem z přímo vyhřívaných sušáren a/nebo z pneumatické dopravy, při použití cyklonu nebo filtrů. Maximální střední hodnoty byla 0,5 kg na tunu HF, podle rozsahu pneumatické dopravy a počtu skladovacích sil (roční průměr 24 – 45 mg/Nm ³)	[22, CEFIC, 2000]
		0,01 – 0,05	Výrobna bez sekce sušení, tj. kazivec byl předupraven. Maximální hodnota 0,15 kg na tunu HD (roční průměr koncentrace 10 – 20 mg/Nm ³)	
		<0,07	Příčinou zvýšené úrovně emisí (typicky 0,005 kg na tunu HF) a emisí organických sloučenin (asi 0,1 kg na tunu HF) je sekce kalcinace kazivce, kde je další výdych Filtrace prachu CaF ₂	[6, German UBA, 2000]
	CaSO ₄	0,05 – 0,1	Z neutralizace anhydritu a jeho následné úpravy, které nejsou nutné, pokud je anhydrit ukládán na skládku nebo vypouštěn do řeky či moře. Zachycování zahrnuje použití cyklonů, filtrů a/nebo skrápění Maximum: 0,25 kg na tunu HF, podle postupu zpracování	[22, CEFIC, 2000]
	CaO a/nebo Ca(OH) ₂	<0,001	K omezení emisí prachu z úpravy CaO a/nebo Ca(OH) ₂ pro neutralizaci anhydritu jsou používány filtry	
	CaF ₂		Byly dosahovány hodnoty 25,6 mg/Nm ³ (2000), 13 mg/Nm ³ (2004), střední hodnota 3,4 – 4,2 mg/Nm ³ (oficiální vzorkování 2004)	Solvay, Bad Wimpfen
			(střední hodnota)	Fluorchemie, Stulln
			(střední hodnota)	Fluorchemie, Dohna

Tabulka 6.5: Přehled úrovní emisí prachu z výroby HF

Emitovaná složka	kg na tunu HF	Poznámka	Odkaz
SO ₂	0,010	Roční průměr, alkalické skrápění, koncentrace 20 mg/m ³ , ostatní parametry výroby: (na tunu HF):	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0,007	Roční průměr, alkalické skrápění, koncentrace <20 mg/m ³	
	0,017	Novější údaje: <0,020 kg SO ₂ na tunu HF při koncentraci <10 mg/m ³	
	0,3 – 0,5	Skrápění vodou, maximum: 1 g na tunu HF	[22, CEFIC, 2000]
	0,001 – 0,01	Alkalické skrápění, maximum: 0,065 kg na tunu HF	
Fluoridy jako HF	0,002	Roční průměr, alkalické skrápění, koncentrace <5 mg/m ³ Novější údaje: <0,002 kg na tunu HF při koncentraci <0,6 mg/m ³	[6, German UBA, 2000] [28, Comments on D2, 2004]
	0,005		
	0,002		
	0,005 – 0,015	Maximum: 0,1 kg na tunu HF. Uvolňované emise jsou závislé na adsorpci a na postupu a složitosti zpracování anhydritu	[22, CEFIC, 2000]

Tabulka 6.6: Přehled úrovní SO₂ a HF z výroby HF

6.3.3 Kapalně odpadní proudy a tuhé odpady

V Tabulce 6.7 je uveden přehled emisních úrovní do vody při výrobě HF, v Tabulce 6.8 přehled úrovní emisí tuhých odpadů z výroby HF.

Parametr	kg na tunu HF	Poznámka	Odkaz
SO ₄ ²⁻	0,7 – 20	Složení odpadních plynů, které musí být zpracovány, závisí na kvalitě kazivce. Skrápěním koncových plynů vodou nebo alkáliemi vznikají neutralizované odpadní vody. Neutralizace vápnem, přídavek koagulačních činidel, sedimentace, filtrace [5, German UBA, 2000]	[22, CEFIC, 2000]
Fluoridy	0,07 – 1		
SS	0,1 - 1		

Tabulka 6.7: Přehled emisních úrovní do vody při výrobě HF

Parametr	kg na tunu HF	Poznámka	Odkaz
CaSO ₄	Okolo 3 700	Pokud není uplatnění na trhu je uložen na skládku. CaSO ₄ obsahuje nezreagovanou kyselinu sírovou Tuhé odpady pocházející ze srážení SO ₄ ²⁻ a F ⁻ ve skrápění. Tento odpad může být spojen s hlavním podílem odpadního anhydritu.	[22, CEFIC, 2000]
	5 – 50		
CaF ₂	6 - 70		

Tabulka 6.8: Přehled úrovní emisí tuhých odpadů z výroby HF

6.4 Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky

6.4.1 Řešení systému výměny tepla

Popis

Jedním z nejdůležitějších problémů výroby HF je dodávání reakčního tepla do reakční směsi (reakce je endotermní).

Rychlost dodávání tepla do reakční směsi je omezena z následujících důvodů:

- vlastnosti reakční směsi jsou nepříznivé, reakční směs má vysokou viskozitu a je lepivá, produkty jsou korozivní, což omezuje výběr konstrukčních materiálů,
- zařízení má velký povrch, což způsobuje velké ztráty tepla do okolí, současně je omezena povolená teplota stěny zařízení, aby byla omezena koroze zařízení a byla zajištěna dostatečná mechanická pevnost stěny.

Proces	Popis
0 Základní proces	Suchý kazivec a kyselina sírová jsou dávkovány v stanoveném poměru přímo do rotační reaktorové pece. Veškeré teplo nezbytné pro krytí reakčního tepla endotermní reakce je dodáváno přenosem tepla z topného pláště reakční pece. Dodávání tepla nepřímým způsobem přes stěnu pece je spojeno s těmito důsledky: musí být aplikována vysoká teplota spalin zajišťující dodávku tepla odpovídající produkční rychlosti vyjádřené v tunách HF vyráběných na jednotku povrchu pece, důsledkem jsou, v některých případech, vysoké úrovně koroze, anhydrit horší kvality a HF horší kvality.
1 Dvojitý plášť a optimalizované řízení teploty	Topný plášť reakční rotační pece je rozdělen do sekcí, v nichž je řízen příkon topného plynu tak, aby teplota klesala směrem od vstupu k výstupu. Tento způsob řízení teploty umožňuje optimalizovat profil teploty v peci a současně snížit spotřebu tepla v procesu. Toto zlepšení je ekonomicky přijatelné pouze v nově stavěných výrobnách, protože investiční náklady na rekonstrukci reakční rotační pece v existujících výrobnách jsou neúměrně vysoké v porovnání s přínosy.
2 Předehřívání H₂SO₄	Před reakční rotační pecí jsou zařazeny sekce předehřívání surovin, kyseliny sírové a/nebo kazivce. Předehřívání kyseliny sírové je jednodušší než ohřev reakční směsi, nicméně je nutné použít speciální konstrukční materiály, pokud kyselina sírová obsahuje HF. Mnohem složitější zařízení je však nutné použít pro předehřívání práškového kazivce. Rychlost únosu prachových částic jak z předehřívání, tak z vlastní reakční pece významně roste s rostoucí teplotou kazivce, protože roste reaktivita horkých reaktantů, což se dále projevuje v nutnosti omezovat maximální teplotu reakční směsi.
3 Předehřívání kazivce	Přímý ohřev kazivce je možné realizovat přímým ohřevem spalinami plynu obsahujícího kyslík při teplotách 400 – 450°C. Tento způsob přímého ohřevu má současně tu výhodu, že spalování jsou odstraněny zbytky povrchově aktivních látek z flotace, což zvyšuje smáčivost práškové suroviny kyselinou sírovou, surovina je pak snáze míšena s kyselinou sírovou v reaktoru, což zvyšuje reakční rychlost. Předehřívání suroviny umožňuje snížit tepelné zatížení vlastní reakční pece. Nevýhodou tohoto řešení jsou vysoké investiční náklady na výstavbu zařízení pro kalcinaci a předehřívání kazivce. Ekonomická schůdnost tohoto řešení v daném případě musí být proto podrobně analyzována.
4 Předřazený reaktor	V této variantě jsou suroviny dávkovány nejprve do předřazeného reaktoru, z něhož pak jsou dávkovány do rotační reakční pece. Předřazený reaktor je rotační zařízení projektované tak, aby v něm byly suroviny míšeny, předehřívány a aby probíhala chemická reakce do konverze CaF ₂ asi 50 %. Předřazený reaktor je drahým a složitým zařízením vyrobeným ze speciální slitiny odolné vůči korozi. V procesu je nutné zpracovávat lepidlo, korozivní a horký materiál, který může působit silnou korozi. Dosažení významného podílu konverze v předřazeném reaktoru přináší tyto přínosy: 1) Je sníženo tepelné zatížení vlastní rotační pece, 2) Ve vlastní rotační reakční peci není už pásmo, v němž je reakční směs pastovitá a lepidlová, což usnadňuje přenos tepla do reakční směsi a snižuje riziko koroze a riziko tvorby úsad. Instalace předřazeného reaktoru umožňuje snížit teplotu spalin v hlavním rotačním reaktoru, čímž je sníženo riziko koroze. Současně se zvyšuje stabilita režimu reaktoru. Instalace předřazeného reaktoru je spojena s vysokými investičními náklady, významně se zvyšují i náklady na údržbu. Ekonomická schůdnost tohoto řešení v daném případě musí být proto podrobně analyzována.

Tabulka 6.9: Přehled možností zvýšit přenos energie pro hlavní reakci

Environmentální přínos

Vyšší energetická účinnost

Následující údaje jsou označeny identifikačními čísly variant na levé straně tabulky 6.9.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

3) Nevýhodou řešení je zvýšení emisí do ovzduší o 2 – 5 % (jako organický uhlík) z flotace chemikálií ve formě produktů krakování.

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Podle identifikačních čísel variant v Tabulce 6.9:

- 1) Aplikovatelné v existujících i nových výrobnách.
- 2) Obecně aplikovatelné.
- 3) Obecně aplikovatelné.
- 4) Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Podle identifikačních čísel variant v Tabulce 6.9:

- 1) Velmi vysoké investiční náklady v existujících výrobnách.
- 2) Relativně nízké investiční náklady.
- 3) Vysoké investiční náklady.
- 4) Významné investice, vysoké náklady na údržbu.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a zvýšení kapacity výroby pro danou pec, snížení rizika koroze a stabilnější průběh reakce.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[22, CEFIC, 2000], Lanxess (předehřev kazivce), Arkema (hnětač pro jednu pec), Derivatoss del Fluoro (předehřev kyseliny sírové).

6.4.2 Získávání tepla z ohřevu pece**Popis**

Plyn z reakční pece odchází s teplotou asi 400°C, podle produkční rychlosti HF (vyjádřeno jako tuny HF/m² výměnného povrchu pece. Různé systémy výměny tepla jsou využívány k snížení teploty výstupního plynu na teploty okolo 200 – 250°C. Toto získané teplo je používáno buď k předehřívání reaktantů, spalovacího vzduchu, nebo jiných medií ve výrobě.

Environmentální přínos

Úspory energie, podíl získatelné energie se odhaduje asi na 20 % celkové energie vstupující do procesu.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné v nových výrobnách.

Instalace systémů na využití odpadního tepla v existujících výrobnách může narážet na technická omezení. Pokud je možné systém na regeneraci energie instalovat, jeho účelnost je zpravidla založena na porovnání získané energie s celkovou energií vstupující do procesu.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení spotřeby energie a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[22, CEFIC, 2000].

6.4.3 Zhodnocení anhydritu

Popis

Při výrobě fluorovodíku odpadá významné množství anhydritu síranu vápenatého (CaSO_4 bez krystalové vody). Nejlepším využitím tohoto vedlejšího produktu je využít jej jako surovinu. Anhydrit má mnoho potenciálních využití:

- omítkové směsi,
- vazný materiál pro podlahové směsi,
- aplikace ve výrobě cementu,
- v zemědělství,
- plnivo plastů,
- pórovité cihly.

Anhydrit je pro některé z těchto využití materiálem s výbornými vlastnostmi. Někdy však pro něj není na trhu odbyt, protože konkurují jiné zdroje podobných materiálů, panují obavy ze změny suroviny, nebo jsou problémy kvality. Proto množství anhydritu odpadající z výroby HF vždy převyšuje množství uplatnitelné na trhu. Přebytek je nutné ukládat na skládku, vypouštět do řeky či do moře.

Environmentální přínos

Použití anhydritu jako suroviny snižuje množství, které je nutné vyvážet na skládku.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Síran vápenatý však vstupuje do soutěže s přírodními minerály a syntetickým anhydritem a cementem. Důsledkem je skutečnost, že možnost uplatnění na trhu je pravděpodobná ve státech, které nemají přírodní zdroje anhydritu nebo sádrovce. Anhydrit má často horší aplikační vlastnosti než jiné typy analogických surovin. Podmínky jeho využití jako suroviny jsou závislé na jeho fyzikálních vlastnostech a stupni jeho čistoty. V mnoha případech je nutné jeho vlastnosti zušlechtit, což zvyšuje jeho cenu. Anhydrit může konkurovat přírodním

materiálům. Například, jako pojivu pro výrobu podlahových směsí má anhydrit jisté přednosti před cementem, uplatnit jej na trhu je však často obtížné pro místní zavedené postupy, které ovlivňují poptávku na trhu.

Ekonomické údaje

Zisk z prodeje.

Důvody k zavedení

Zisk z prodeje.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[22, CEFIC, 2000].

6.4.4 Zhodnocené kyseliny fluorokřemičité

Popis

Absorpcí SiF_4 v kyselině fluorovodíkové je získáván roztok kyseliny hexafluorkřemičité o koncentraci 25 - 35 % technické čistoty.

Produkt může být využit následujícími způsoby:

- přímo použit pro fluoraci pitné vody,
- použit k výrobě solí, sodné, draselné, hořečnaté, olovnaté, zinečnaté a amonné,
- využit k výrobě fluoridu sodného,
- využit k výrobě kryolitu (hexafluorhlinitan sodný), k výrobě hexachlorhlinitanu sodného a fluoridu hlinitého, pro výrobu hliníku.
- závisí ne produkční kapacitě výroby.

Dosažené environmentální přínosy

Je vyloučen vstup vedlejších produktů do životního prostředí nebo na skládky.

Vedlejší efekty-přenos na jiné složky prostředí

Nejsou pravděpodobné

Aplikovatelnost

Na trhu tento produkt konkuruje vedlejším produktům z jiných procesů, např. s vedlejším produktem z leptání skla HF, HF z výroby kyseliny fosforečné. Protože poptávka je omezená, nemusí být pro veškerou produkci uplatněná. Přebytečný produkt je pak neutralizován vápnem a převeden na nerozpustný CaF_2 a SiO_2 a uložen na skládce.

Byly zkoušeny i postupy, při nichž je z H_2SiF_4 získáván HF a SiO_2 , jako alternativa uložení na skládku. Tento postup je využitelný pouze ve spojení s výrobnou kyselinou fosforečnou, v níž je možné využít zředěnou kyselinu sírovou, které je vedlejším produktem procesu.

Informace o výrobě HF z kyseliny fluorokřemičité viz Sekce 6.4.10.

Důvody k zavádění

Zisk z prodeje.

Ekonomické aspekty

Zisk z prodeje.

Odkazy na literaturu

[22, CEFIC, 2000], [24, Drevetton, 2000], [25, Davy, 2005].

6.4.5 Kalcinace kazivce

Popis

Ve stupni kalcinace kazivce je spotřebovááno asi 25 % paliva ve výrobě. Kazivec je ohříván na teplotu asi 400°C v protiproudém systému přímým stykem se spaliny, jejichž teplota je okolo 900°C. Plyny vystupují z kalcinačního zařízení s teplotou asi 110°C, energetická účinnost této části výroby je tedy vysoká. Proces je realizován v relativně malé rotační peci, protože pec má velký energetický příkon.

Dosažené environmentální přínosy

Je vyloučen vznik SO₂ v procesu reakcí flotačních chemikálií s kyselinou sírovou.

Vedlejší efekty-přenos na jiné složky prostředí

Negativním důsledkem použití tohoto zařízení jsou emise z 2 až 5 % flotačních chemikálií ve formě organického uhlíku a produktů krakování.

Procesní údaje

Specifické informace nejsou známy.

Aplikovatelnost

Protože horký kazivec je velmi reaktivní, je účelné jej vést přímo do rotační reakční pece, aniž prochází předřazeným reaktorem. Tím tedy není možné využít výhod zařazení předřazeného reaktoru. Proces je například vysoce citlivý ke kolísání poměrů surovin v nástřiku a ke koncentraci kyseliny, což může způsobit tvorbu úsad v rotační reakční peci.

Důvody k zavádění

Zvýšení výrobní kapacity dané rotační pece.

Ekonomické aspekty

Investiční náklady na kalcinační zařízení jsou o 50 % až 100 % vyšší než náklady na předřazený reaktor. Tato nevýhoda může být kompenzována snížením spotřeby paliva a nižšími náklady na údržbu, v porovnání s instalací předřazeného reaktoru.

Příklady průmyslové aplikace

Chybí informace.

Odkazy na literaturu

[22, CEFIC, 2000]

6.4.6 Skrápění koncových plynů: fluoridy

Popis

Plynný HF se snadno absorbuje ve vodě nebo v roztocích alkálií. Absorpce je exotermní. Při použití vody jako skrápěcí kapaliny je produktem zředěná kyselina fluorovodíková, která může být vracena do procesu. Odpadní koncové plyny obsahující HF mohou být skrápěny

ve skrápěcí koloně se systémem na jeden průchod skrápěcí kapaliny v protiproudém režimu. HF je kompletně absorbován ve vodě a v roztoku alkálií. Koncentrace HF v odpadním plynu a průtok plynu zpravidla kolísá. Absorpční zařízení (nejběžněji zkrápěná plněná kolona) musí být projektováno na maximální průtok plynu s průtokem kapaliny zaručující dokonalé smáčení náplně kolony. V důsledku toho je produktem absorpce velký objem kapaliny o nízké koncentraci HF, který je nevhodný pro využití absorbovaného HF.

Alternativním postupem je absorpce s recyklováním zkrápěné kapaliny, která umožňuje dosáhnout vyšší koncentrací HF ve výstupní kapalině. To usnadňuje regeneraci HF. V tomto případě však koncentrace HF ve výstupním plynu není nulová, ale odpovídá termodynamické rovnováze při podmínkách v koloně, tj. je závislá na složení kapaliny a na teplotě.

Vedle termodynamické rovnováhy, která určuje koncentraci HF odpovídající rovnovážnému stavu, může být koncentrace HF ve výstupním plynu zvýšena neidealitami systému:

- zkratky v toku plynu, při nichž plyn prochází bez dokonalého kontaktu s kapalinou,
- strháváním kapek kapalné kyseliny proudícím plynem.

Problém s termodynamickou rovnováhou odpadá při použití alkalického roztoku pro zkrápění, odpadní roztok může být zpracován. Za kolonu je účelné zařadit lapače kapek. Pokud má být HF z absorpční kapaliny izolován, a současně jsou vyžadovány velmi nízké výstupní koncentrace HF v plynu, doporučuje se zařadit dvoustupňový systém absorpce.

Environmentální přínos

Přehled dosažitelných úrovní emisí při použití různých systémů skrápění je uveden v Tabulce 6.10.

Alkalické skrápění snižuje prudce i emise SO₂ [6, German UBA, 2000].

Sestava skrápění	Úroveň emisí fluoridů v mg/Nm ³	Odhad nákladů
Jednostupňová absorpce na jeden průchod kapaliny s přebytkem vody nebo vícestupňové vodní sprchy	5 - 10	Zařízení je velmi jednoduché (bez recyklování a řízení teploty), investiční náklady jsou malé
Voda, jednostupňová absorpce, uzavřená cirkulační smyčka roztoku HF	Koncentrace HF v plynu závisí na koncentraci cirkulující kyseliny, proto je nutné zařadit druhý stupeň skrápění k vyčištění výstupního plynu, pokud je to nutné	Produkovaná kyselina je prodávána a může být využita pro jiné účely, při koncentraci až 20 %. Může být nezbytné řídit teplotu chlazením recirkulačního roztoku.
Dvoustupňová absorpce	Nízké emisní hodnoty	
Absorpce v roztoku alkálií (jednostupňová)	Typicky 1 – 5	
Kombinace absorpce vodou a alkalickým roztokem	Typicky 1-5	Investiční náklady jsou vyšší (minimálně dvojnásobné v porovnání s absorpcí s vodou, protože je nutné zajistit instrumentaci k řízení procesu)
Adsorpce na tuhých alkáliích	<5 mg	Vhodné pro malé koncové proudy, kde představuje ekonomicky výhodné řešení

Tabulka 6.10: Přehled dosažitelných úrovní emisí při použití různých systémů skrápění
[22, CEFIC, 2000]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba energie a vody, a v případě použití alkalického skrápění i chemikálií.

Procesní údaje

Zařízení na adsorpci HF je vyrobeno z oceli chráněné pogumováním nebo silnou vrstvou PVC, polypropylenu nebo polyetylenu (případně zpevněného skelným vláknem).

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Skrápění vodou nebo roztokem alkálií jsou osvědčené techniky.

Skrápění alkalickým roztokem (v jednostupňovém režimu) je vhodným řešením pro odpadní proudy malých průtoků nebo pro proměnných obsahů HF. Protože v tomto procesu není získáván ani HF, ani alkálie, jsou výsledkem relativně vysoké emise fluoridu sodného (NaF) v odpadní vodě. Ty mohou představovat environmentální problém. Proto toto řešení není doporučováno pro zpracování odpadních proudů s velkým průtokem a vysokým obsahem HF. V tomto případě je vhodné použít kombinované skrápění vodou a alkalickým roztokem.

Adsorpce na tuhém alkalickém substrátu v pevné vrstvě je ekonomickým řešením pro malé a nárazové odpadní proudy obsahující vlhký HF.

Ekonomické údaje

Viz též Tabulka 6.10.

Investiční náklady pro zpracování proudů odpadních plynů s průtokem 100 m³ za hodinu v jednostupňové absorpci vodou v režimu na jeden průchod se pohybují v rozsahu 50 000 – 80 000 EUR (údaje pro novou výrobu).

Pro dvoustupňovou absorpci se investiční náklady pohybují v rozsahu 150 000 – 200 000 EUR (nová výroba) nebo 2 000 – 4 000 EUR na 1 000 m³ plynu.

Podstatné zvýšení investičních nákladů je nutné očekávat v případě použití alkalického skrápění, kdy roztok alkálií není k dispozici v daném závodu. Důvodem je to, že je nutné instalovat skladovací tank, potrubní systém a překladiště. Provozní náklady tvoří převážně spotřeba alkálií (pokud jsou používány), náklady na energie, náklady na neutralizaci odpadní vody a náklady na údržbu. Při získávání roztoku HF jsou náklady na alkálie nízké (nebere se v úvahu koncentrace SO₂). Pokud není HF získáván, je spotřebováván odpovídající proud alkálií na neutralizaci, buď v absorpčním stupni, nebo ve stupni neutralizace odpadní vody. To neplatí v případě, kdy je využíván proud alkálií odpadajících v jiné výrobně závodu, kdy se proudy mísí v čistírně odpadních vod. Spotřeba energie odpovídá zhruba spotřebě energie na čerpání vody a není zpravidla kritická.

Náklady na údržbu představují zpravidla okolo 5 % investičních nákladů za rok.

Důvody k zavedení

Snížení emisí HF.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000], tři výroby uvedené v tomto zdroji.

6.4.7 Skrápění koncových plynů: fluoridy společně s SO₂ a CO₂

Popis

Absorpce SO₂ ve vodě je omezená, rozpustnost SO₂ v kyselých roztocích z absorpce HF je prakticky nulová. Absorpce SO₂ však může být zvýšena, je-li ke zkrápění použita voda s vysokou pufrovací schopností při použití systému na jeden průchod. To platí zejména v případě, kdy je ke skrápění použita mořská voda. CO₂ není absorbován při pH nižším než 8. V některých případech musí mít skrápěcí voda oxidační účinky (kyslík nebo peroxid vodíku), aby byl SO₂ absorbován po oxidaci na sírany. Absorpce HF je popsána v Sekci 6.4.6.

Dosažené environmentální přínosy

SO₂ je převeden na siřičitan a pak po absorpci oxidován samovolně na síran. Tím jsou eliminovány problémy s hodnotou CHSK (COD), protože redukující SO₂ je převeden na neutrální síran. V Tabulce 6.11 jsou uvedeny dosažitelné úrovně emisí. Vedlejší efekty-přenos na jiné složky prostředí

Emisní koncentrace <20 mg/Nm³ jsou dosažitelné při kombinaci skrápění vodou a alkalickým roztokem [6, German UBA, 2000].

Emisní koncentrace <40 mg/Nm³ jsou dosažitelné [11, European Commission, 2003], podle použité varianty skrápění a použité skrápěcí kapaliny, při jedno i dvoustupňovém skrápění. [28, Comments on D2, 2004] doporučuje úrovně uvedené v Tabulce 6.12 pro referenční výrobu v Německu.

Sestava skrápění	Úroveň emisí SO ₂	Odhad nákladů
Jednostupňová absorpce na jeden průchod kapaliny s přebytkem vody nebo vícestupňové vodní sprchy	Odstranění SO ₂ 20 až téměř 100 %, podle množství a alkality použité vody	Zařízení je velmi jednoduché (bez recyklování a řízení teploty), investiční náklady jsou malé
Voda, jednostupňová absorpce, uzavřená cirkulační smyčka roztoku HF	SO ₂ není prakticky absorbován (nízká hodnota pH)	Produkovaná kyselina je prodávána a může být využita pro jiné účely, při koncentraci až 20 %. Může být nezbytné řídit teplotu chlazením recirkulačního roztoku
Dvoustupňová absorpce vodou		
Absorpce v roztoku alkálií (jednostupňová)	Koncentrace SO ₂ je typicky v rozsahu 5 – 100 mg/m ³	
Kombinace absorpce vodou a alkalickým roztokem	1 – 100 mg/m ³ , podle hodnoty pH a řešení absorpce	Investiční náklady jsou vyšší (minimálně dvojnásobné v porovnání s absorpcí s vodou, protože je nutné zajistit instrumentaci k řízení procesu)
Absorpce na tuhých alkáliích		

Tabulka 6.11: Přehled dosažitelných úrovní emisí SO₂ při použití různých systémů skrápění

[22, CEFIC, 2000]

	kg na tunu HF	mg/m ³
SO ₂	0,02	<10
HF	0,002	<0,6

Tabulka 6.12: Dosažitelné úrovně emisí HF a SO₂

[28, Comments on D2, 2004]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Zvýšení spotřeby vody a spotřeba chemikálií.

Procesní údaje

Při alkalické absorpci pH 7 – 9.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Skrápění vodou a alkalickým roztokem je osvědčenou technikou.

Ekonomické údaje

Viz Sekce 6.4.6.

Důvody k zavedení

Snížení emisí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[22, CEFIC, 2000], [6, German UBA, 2000], tři výroby uvedené v tomto zdroji.

6.4.8 Zachycování prachových částic ze sušení, dopravy a skladování**Popis**

Při výrobě HF jsou zdrojem emisí prachu tyto operace:

- emise CaF_2 ze sušení kazivce (přímé sušení horkým vzduchem), z dopravy (pneumatická doprava) a skladování
- emise prachu CaSO_4 ze zpracování anhydritu
- CaO a/nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z dopravy a skladování.

K zachycování prachu jsou využívány cyklony, filtry a skrápění.

Environmentální přínos

Snížení emisí prachových částic.

Úrovně emisí odpovídající nejlepším dostupným technikám jsou uvedené v [11, European Commission, 2003] jsou uvedeny v Tabulce 6.13.

Technika	Úroveň emisí	Stupeň odstranění
	mg/Nm^3	%
Tkaninové filtry	2 - 10	99 – 99,9
Suché nebo mokré cyklony		20 - 99
Skrápění kapalinou		50 – 99

Tabulka 6.13: Úrovně emisí prachu odpovídající nejlepším dostupným technikám

[11, European Commission, 2003]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Skrápěním vzniká zdroj odpadní vody.

Procesní údaje

Specifické údaje nejsou známy, viz též [11, European Commission, 2003] .

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení emisí prachu.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[6, German UBA, 2000], [11, European Commission, 2003], [22, CEFIC, 2000].

6.4.9 Zpracování odpadní vody**Popis**

Odpadní vody vznikají v různých stupních čištění koncového plynu skrápěním. Odpadní voda obsahuje anorganické sloučeniny a jsou zpracovávány následujícími postupy:

- neutralizací vápnem,
- přidáním koagulantů,
- sedimentací,
- filtrací.

Environmentální přínos

Snížení emisí do vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba pomocných chemikálií.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení emisí do vody.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

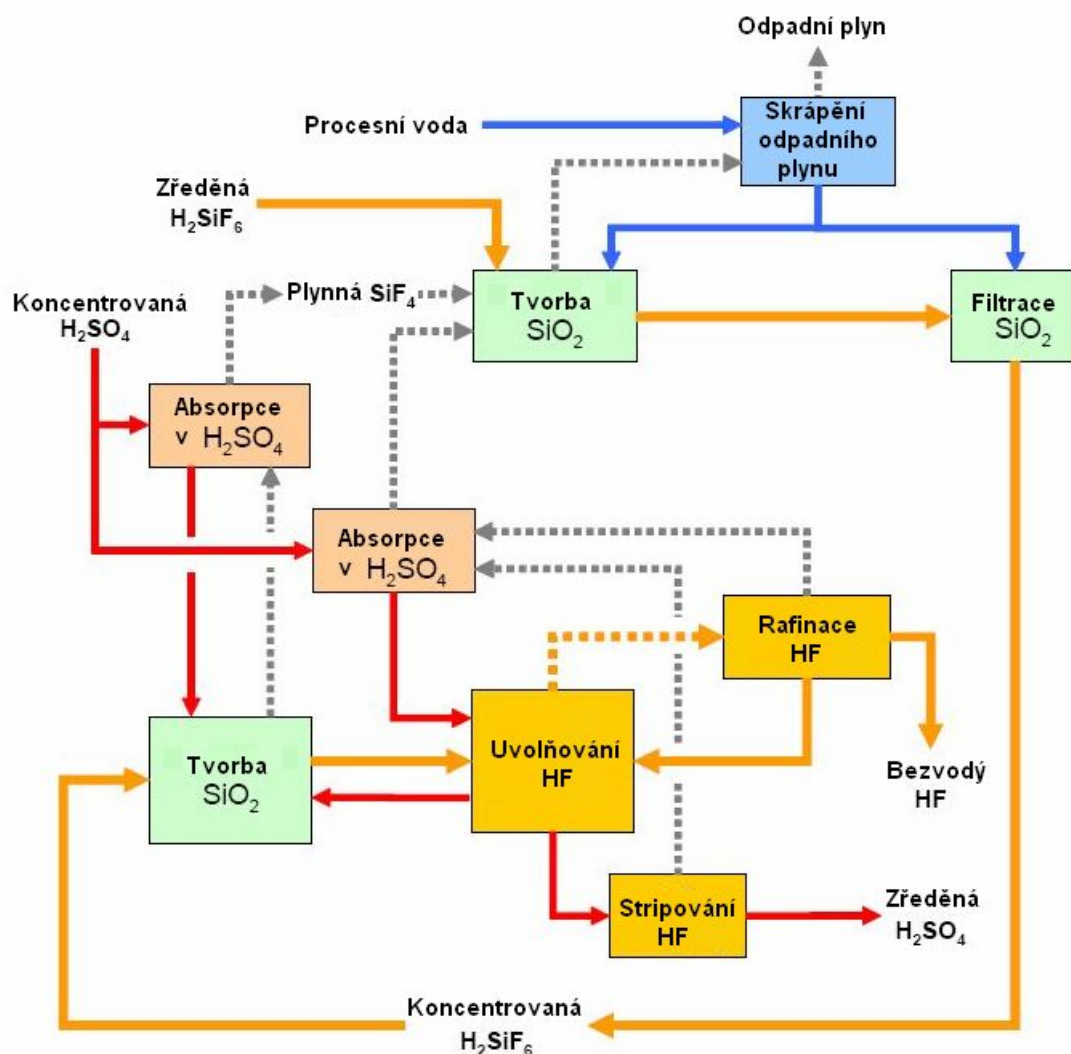
[6, German UBA, 2000], [28, Comments on D2, 2004].

6.4.10 Proces výroby kyseliny fluorokřemičité

Popis

Fluorovodík (HF) je vyráběn rozkladem vodného roztoku kyseliny fluorokřemičité (H_2SiF_6) v reaktoru za přítomnosti kyseliny sírové (H_2SO_4). Produkty rozkladu jsou fluorid křemičitý (SiF_4) a fluorovodík (HF).

HF vychází z reaktoru ve formě roztoku v kyselině sírové, je odpařen a čištěn na produkt prodejné kvality. SiF_4 odchází v plynné formě a je absorbován v roztoku H_2SiF_6 vstupujícím do reaktoru za vzniku dalšího podílu H_2SiF_6 a oxidu křemičitého. Schéma výroby je uvedeno v obraze 6.4.



Obrázek 6.4: Schéma procesu zpracování kyseliny fluorokřemičité

[25, Davy, 2005]

Environmentální přínos

- recyklování významného vedlejšího produktu H_2SiF_6 místo použití přírodních zdrojů
- pokud je proces používán v komplexním závodu s výrobou kyseliny fosforečné, zředěná kyselina sírová může být recyklována.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- 5 – 6 krát vyšší přímá spotřeba energie, v porovnání s apatitovým procesem.

Procesní údaje

Specifikace vstupů:

- fluorokřemičitá kyselina, F jako H_2SiF_6 18 – 25 %,
 - kyselina sírová 96 – 98 %.

Specifikace výstupů:

- H_2SiF_6 99,98 %,
 - kyselina sírová 70 – 75 %,
 - oxid křemičitý 1,35 – 1,8 tun na tunu HF (vrácen do výroby kyseliny fosforečné).

Spotřeby na tunu bezvodého HF:

- H_2SiF_6 1,5 tun,
 - kyselina sírová 28 – 30 tun (vracena do výroby kyseliny fosforečné)
 - vysokotlaká pára 5,5 tun,
 - nízkotlaká pára 0,43 tun,
 - elektrická energie 220 kWh.

Aplikovatelnost

Aplikovatelné jen v komplexních výrobních centrech ve spojení s výrobou kyseliny fosforečné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Zisk.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[24, Dreveton, 2000], [25, Davy, 2005], Chemical Eorks Lubon S.A., Oswal (plánovaná jednotka).

6.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu kyseliny fluorovodíkové (HF)

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je uplatňování obecných zásad uvedených v Sekci 1.5. Pro skladování je nejlepší dostupnou technikou uplatnění zásad uvedených v [5, European Commission, 2005].

Nejlepší dostupnou technikou pro výrobu HF z kazivce je použití jedné nebo kombinace více technik uvedených níže a dosahovat spotřeby paliv uvedených v Tabulce 6.14:

- přehřívat kyselinu sírovou (viz obrázek 6.2 a Sekce 6.4.1),
- optimalizovat konstrukci pece a optimalizovat teplotní profil v peci řízením teploty (viz Sekce 6.4.1),
- instalovat předřazený reaktor (viz obrázek 6.2 a Sekce 6.4.1),
- regenerovat energii z pece (viz Sekce 6.4.2),
- využívat kalcinaci kazivce (viz obrázek 6.2 a Sekce 6.4 a Sekce 6.4.5).

	GJ na tunu HF	Poznámka
Palivo pro vyhřívání pece	4 – 6,8	Existující výrobní
	4-5	Nové výrobní, výroba bezvodého HF
	4,5 - 6	Nové výrobní, výroba bezvodého HF a vodného roztoku HF

Tabulka 6.14: Dosažitelné úrovně spotřeby energie související s využitím nejlepších dostupných technik (BAT) při výrobě HF

Rysem nejlepší dostupné techniky (BAT) pro zpracování koncových plynů je aplikace skrápění vodou a/nebo alkalickým roztokem a dosahovat emisních úrovní uvedených v Tabulce 6.15 (viz Sekce 6.4.6 a Sekce 6.4.7).

	kg na tunu HF	mg/Nm ³	Poznámka
SO ₂	0,001-0,01		roční průměr
Fluoridy jako HF		0,6 - 5	

Tabulka 6.15: Úrovně emisí dosažitelné při aplikaci nejlepších dostupných technik (BAT) při výrobě HF

Rysem nejlepší dostupné techniky (BAT) pro emise prachových částic ze sušení, dopravy a skladování kazivce je dosahovat úrovně emisí 3 – 19 mg/Nm³ (viz Sekce 6.4.8).

Rozdíl v názorech: část výrobců uvádí, že tyto úrovně emisí prachových částic nejsou dosažitelné, protože výměna filtrační tkaniny v tkaninových filtrech častěji než jednou za rok je ekonomicky neschůdná.

Rysem nejlepší dostupné techniky pro zpracování odpadních vod ze skrápění plynů je použití jedné, nebo kombinace více technik z následujících technik:

- neutralizace vápnem,
- přidání koagulantu,
- filtrace, případně i sedimentace.

Nejlepší dostupnou technikou pro výrobu HF z kazivce je uplatnit vedlejší produkty, anhydrit a fluorokřemičitou kyselinu na trhu, pokud je to možné, nebo je ukládat na řízené skládce.

7. HNOJIVA NPK A DUSIČNAN VÁPENATÝ (CN)

7.1 Obecná informace

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Při definování vlastností složených hnojiv je nutné brát v úvahu poměr N/P/K a mnoho procesů využívaných k jejich výrobě. Výrobními typy jsou hnojiva PK, NP (například DAP), NK a NPK. Tyto produkty mohou obsahovat:

- **dusík**, vyjádřen jako N, ve formě močoviny, sloučenin amoniaku a (nebo ve formě dusičnanové,
- **fosfor**, zpravidla uváděný jako P_2O_5 , ve formě rozpustné ve vodě a/nebo v neutrálním citranu amonném a/nebo v minerálních kyselinách,
- **draslík**, zpravidla vyjádřený jako K_2O , ve formě rozpustné ve vodě,
- **sekundární nutrienty**, jako vápník (CaO), hořčík (MgO), sodík (Na_2O) a (nebo síru (SO_3),
- **mikroelementy** (zinek, měď, bor, atd.),
- **ostatní prvky**.

Například, hnojivo NPK (Mg-S) s borem 20-6-12(3-20) 0,1 B indikuje, že daný druh hnojiva obsahuje 20 % dusíku (N), 6 % fosforu (P_2O_5), 12 % draslíku (K_2O), 3 % hořčíku (MgO), 20 % síry (SO_3) a 0,1 % boru (B).

Typický obsah základních živin (N – P_2O_5 + K_2O) představuje běžně 30 – 60 %. V Tabulce 7.1 jsou uvedeny běžné úrovně spotřeby běžně používaných typů hnojiv.

Poptávka po průmyslových hnojivech různých typů vedla k vytvoření dvou typů výroben:

- výroba hnojiv rozkladem směsnou kyselinou,
- výroba nitrofosfátovým postupem.

Ačkoliv je výroba nitrofosfátovým postupem spojena s vyššími investičními náklady a propojení s jinými typy výroben hnojiv, umožňuje dosáhnout požadovaného obsahu fosforu bez použití kyseliny fosforečné. V Evropě pracuje pět výroben (BASF, Antwerpy; AMI, Linz; Lovochemie, Lovosice; YARA, Porsgrunn; YARA, Glomfjord).

Výrobní kapacita výroben se pohybuje od několika set až po více než 3 000 tun za den. Výrobní typické velikosti má produkci okolo 50 tun za hodinu (1 200 tun za den nebo 350 000 tun za rok).

	Vyjádřeno na 1 000 tun živin		
	N	P_2O_5	K_2O
NPK	2 171	1 739	2 263
NP	461	807	0
PK	0	498	525

Tabulka 7.1: Spotřeby nejběžnějších typů průmyslových hnojiv v Západní Evropě

[9, Austrian UBA, 2002]

Země	Společnost	Místo	Produkce (kt)
Rakousko	AMI	Linz	400
	Donauchemie	Pischelsdorf	150
Belgie	BASF	Antwerp	1 200
	Rosier	Moustier	300
Čeká republika	Lovochemi	Lovosice	160
Finsko	Kemira GrowHow	Siilinjärvi	525
		Uusikaupunki	425
Francie	Roullier Group	CFPR St Malo	250
		CFPR Tonnay-Charente	200
	Grande Paroisse	Grand-Quevilly/Rouen	400
			200
	CEDEST	Mont Notre Dame	150
	Yara France	Montoir	500
	Pec-Rhin	Ottmarsheim	200
	S.Engrais Chim.Orga.	Seco Ribecourt	300
Roullier Group	Sète	200	
Německo	Compo	Krefeld	250
Řecko	PFI	Kavala	270
Maďarsko	Kemira GrowHow Kft	Veszprem	200
Itálie	Yara Italy	Ravenna	480
	Roullier Group	Ripalta	200
Litva	Kemira GrowHow/Lifosa	Kedainiai	240
	Eurochem/Lifosa	Kedainiai	800
	Arvi & CO JSC	Marijampole	160
Nizozemí	Amfert	Amsterdam	200
	DSM Agro	IJmuiden	230
	Zuid Chemie	Sas van Gent	260 200
Polsko	Fabryka Nawozow Fosforow	Gdansk	150
	Zaklady Police	Police	580 550
Portugalsko	Adubos	Setúbal/Lisbon	250 200
Slovensko	Duslo	Sala Nad Vahom	290
Španělsko	Fertiberia	Avilés	200
		Huelva	200
	Roullier Group	Lodosa	270
	Sader	Luchana	150
	Mirat SA	Salamanca	150
Agrimartin	Teruel	200	
Švédsko	Yara Sweden	Koeping	330
Velká Británie	Kemira Grow How	Ince	630

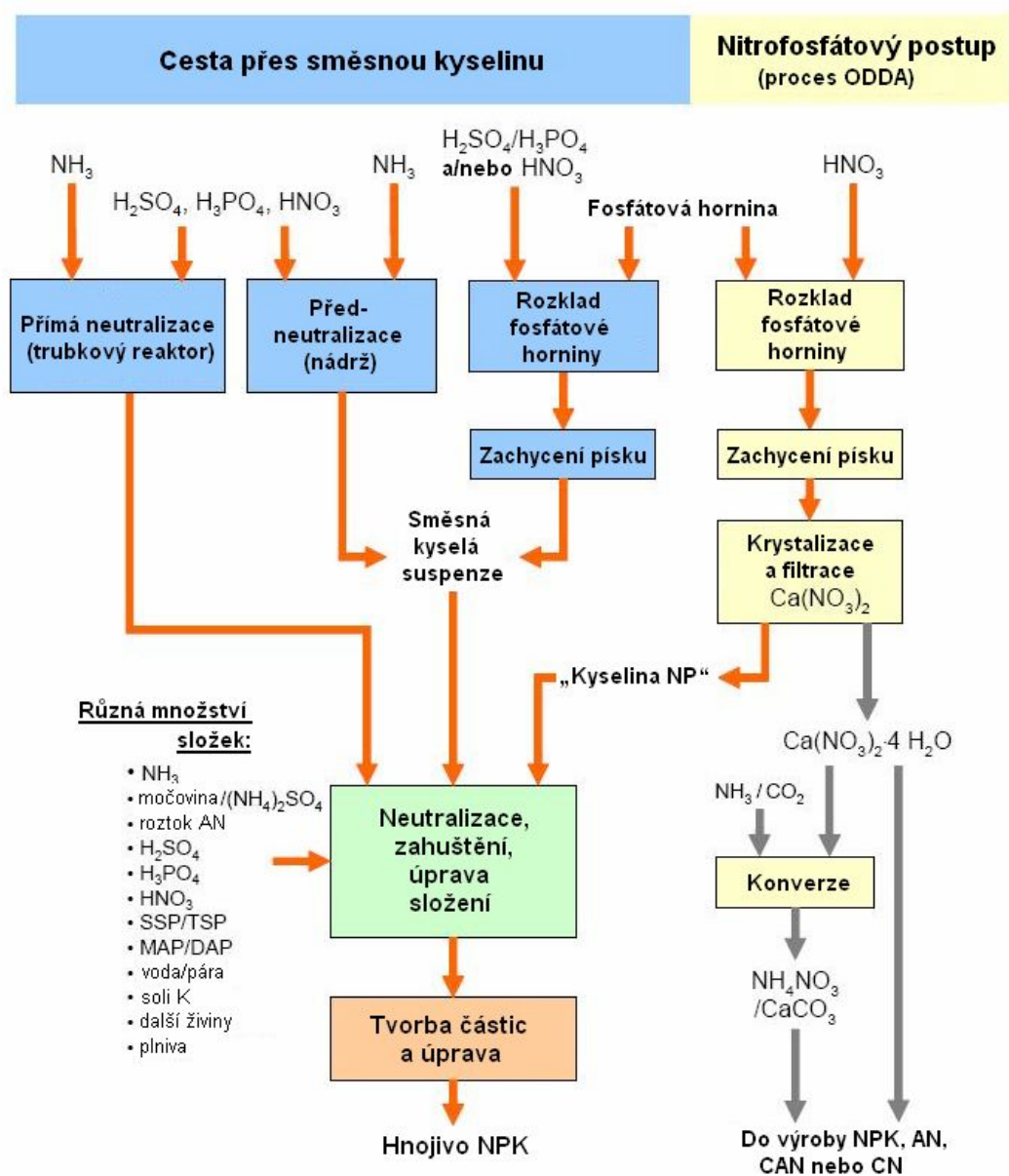
Tabulka 7.2: Přehled hlavních výroben NPK v EU-25 s kapacitou vyšší než 150 000 tun za rok v únoru 2006

7.2 Využívané procesy a techniky

7.2.1 Přehled

Na obrázku 7.1 je uvedeno schéma výroby hnojiv NPK. Složená hnojiva mohou být vyráběna čtyřmi základními cestami, které se vzájemně významně odlišují:

- výroba směsnou kyselinou, bez rozkladu fosfátové horniny,
- výroba směsnou kyselinou, s rozkladem fosfátové horniny,
- výroba nitrofosfátovým postupem (proces ODDA),
- mechanickým míšením a granulací jednotlivých komponent obsahujících jednu nebo více složek (tento postup v následujícím schématu není zahrnut).



Obrázek 7.1: Schéma možností výroby hnojiv NPK z fosfátové horniny nebo SSP/TSP

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

7.2.2 Rozklad fosfátové horniny

Fosfátová hornina je rozkládána:

- kyselinou dusičnou (HNO_3) - nitrofosfátový postup,
- směsí kyseliny dusičné (HNO_3) a kyseliny sírové (H_2SO_4),
- směsí kyseliny dusičné (HNO_3) a kyseliny fosforečné (H_3PO_4) - cesta přes směsnou kyselinu.

Informace o rozkladu fosfátové horniny jsou uvedeny v následujících sekcích:

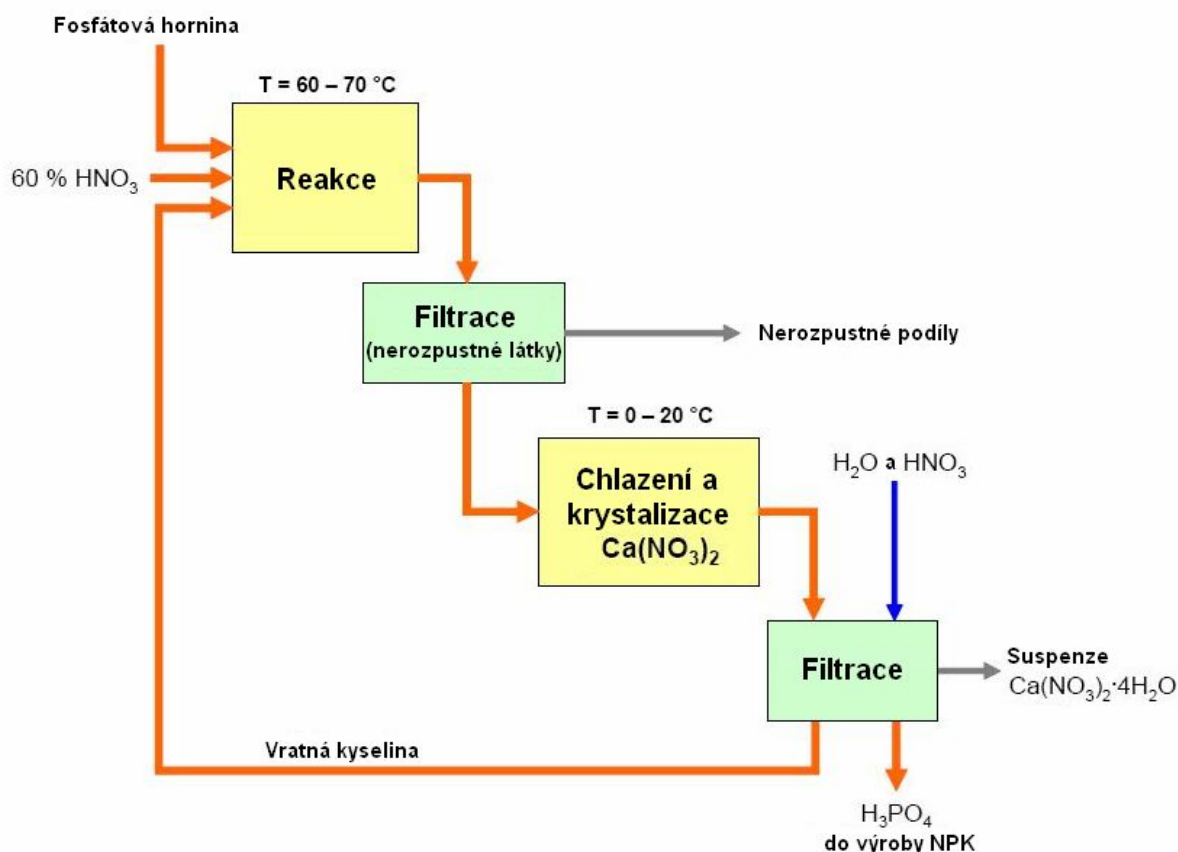
- Výroba kyseliny fosforečné. Sekce 5.2.2 Mokrý proces.
- Sekce 7.2.2.1 Nitrofosfátový postup.
- Výroba SSP/TSP, Sekce 10.2 Využívané procesy a techniky.

Protože pro proces musí být dostupné potřebné suroviny a je nutné využít i vedlejší produkty. Nitrofosfátový postup, označovaný někdy zkratkou ODDA, je zařazen ve výrobním komplexu, v němž je vyráběn amoniak a kyselina dusičná CAN. Navíc může být kapalný amoniak využit ekonomicky k chlazení v sekci výroby nitrofosforečné kyseliny (krystalizace CNTH).

7.2.2.1 Postup s rozkladem kyselinou dusičnou (nitrofosfátový postup)

Schéma *nitrofosfátového postupu* je uvedeno na obrázku 7.2.

Nitrofosfátový postup výroby hnojiv NPK je založen na rozkladu fosfátové horniny kyselinou dusičnou (HNO_3) a následným ochlazením reakční směsi, kdy se vyloučí ze směsi většina sloučenin vápníku ve formě krystalů dusičnanu vápenatého ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Hlavním rozdílem oproti rozkladu kyselinou sírovou je vyloučení vzniku odpadní sádry. Po odfiltrování dusičnanu vápenatého je získaný roztok NP užit pro neutralizaci a granulaci, podobně jako v jiných procesech výroby hnojiv NPK. Teplota chlazení určuje rozsah typů hnojiv NPK, které mohou být tímto procesem vyráběny. Vedlejší produkt, dusičnan vápenatý, je převáděn na dusičnan amonný (NH_4NO_3), uhličitán vápenatý (CaCO_3) pro výrobu CAN, nebo je po přečištění prodáván jako hnojivo CN. Vzhledem k surovinám, které jsou k výrobě nezbytné, je výroba zpravidla zařazena v komplexním závodě, v němž je i výroba amoniaku a kyseliny dusičné a výroba CAN.



Obrázek 7.2: Schéma nitrofosfátového procesu

Data převzata z [29, RIZA, 2000]

7.2.3 Přímá neutralizace (trubkový reaktor)

Potřebná množství kyseliny fosforečné (H₃PO₄), kyseliny sírové (H₂SO₄) a kyseliny dusičné (HNO₃) jsou neutralizována v trubkovém reaktoru plynným nebo kapalným amoniakem (NH₃). Trubkový reaktor je zpravidla spojen s bubnovým granulátorem, další trubkový reaktor může být propojen se sušárnou.

Na zařízení může být vyráběn široký sortiment, včetně fosforečnanu amonného (DAP/MAP). Reakční teplo je využito k zahušťování směsi, tj. odpařování vody přítomné v kyselině fosforečné, proces tedy může být provozován s malým recyklačním poměrem, čímž je snížena spotřeba pomocných energií.

7.2.4 Předřazená neutralizace

Konvenční suspenzní proces je prováděn v sérii tankových reaktorů, za využití předřazeného neutralizátoru. Potřebná množství (H₃PO₄), kyseliny sírové (H₂SO₄) a kyseliny dusičné (HNO₃) jsou neutralizována v trubkovém reaktoru plynným nebo kapalným amoniakem. Vznikající suspenze je zčásti zahuštěna odpařením voda na koncentrace vhodné pro granulaci. Tímto procesem mohou být vyráběny různé typy NPK a fosforečnan amonný (DAP, MAP) s dobrou kvalitou konečného produktu. Protože však obsah vody v suspenzi je pro granulaci vyšší, je nutno recyklovat vyšší podíl směsi, což zvyšuje spotřebu energie.

7.2.5 Granulace v rotačním bubnu s aminací

V tomto procesu jsou používány převážně tuhé vstupní materiály. Amoniak reaguje se směsí $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HNO}_3$ ve vrstvě tuhých surovin a recyklovaných materiálů v granulačním bubnu. Proces je velice flexibilní a je využitelný k výrobě široké palety produktů, včetně produktů s nízkým obsahem dusíku.

7.2.6 Tvorba částic a jejich úprava

Existují tyto možnosti:

- kuličkovač, viz Sekce 7.4.2,
- granulační buben, viz Sekce 7.4.3,
- rozstříkovací sušárna, viz Sekce 7.4.4,
- granulace v hnětacím stroji (v hnětači),
- pánový granulátor (pro výrobu CN, viz Sekce 7.4.8),
- zhušťování.

Optimální teploty pro granulaci a sušení v kuličkovači nebo bubnovém granulátoru jsou závislé na složení vyráběného hnojiva NPK. Například pro sušení hnojiva je vstupní teplota kolem 320°C a pro sušení hnojiva NPK 15-15-15, zatímco pro sušení hnojiva NPK 20-8-8 je vstupní teplota do sušárny nižší než 200°C . Tyto teploty jsou ovlivněny typem vyráběného produktu (například produkty s vysokým obsahem AN mají tendenci tát při vyšších teplotách). Pak je požadována nižší teplota vstupního sušícího vzduchu, přesto, že nároky na dodávku tepla jsou stejné.

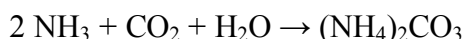
Po vytvoření granulí je produkt sušen a tříděn. Jemné podíly a rozdrčené velkozrnné podíly jsou recyklovány v procesu. Komerční produkt je pak ochlazen a povrchově upraven, a pak skladován. Cílem je omezit spékání částic. Viz též:

- chlazení produktu, Sekce 7.4.5
- recyklování horkého vzduchu, Sekce 7.4.6 a Sekce 7.4.2
- recyklování v sekci granulace, Sekce 7.4.7.

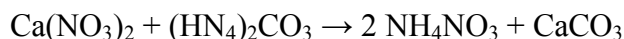
7.2.7 Konverze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ na dusičnan amonný (NH_4NO_3 , AN) a vápno

V procesu výroby hnojiv NPK rozkladem fosfátové horniny kyselinou dusičnou (HNO_3) v procesu ODDA vzniká jako vedlejší produkt tetrahydrát dusičnanu vápenatého (CNTH – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Konverzí tohoto vedlejšího produktu působením NH_3 a CO_2 je možné získat dusičnan amonný (NH_4NO_3) a vápenec (CaCO_3). Oba tyto produkty mohou být využity pro výrobu CAN (viz Sekce 9.2.1).

Pro konverzi je do cirkulačního roztoku dusičnanu amonného (NH_4NO_3) uváděn amoniak (NH_3) a oxid uhličitý (CO_2 , produktem je uhličitán amonný ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) podle rovnice:



Reakce je exotermní. Reakční teplo je odebíráno chlazením. CNTH je také rozpuštěn v roztoku NH_4NO_3 . Oba roztoky po smíšení reagují podle rovnice:



V závěru je přebytečný uhličitan amonný ((NH₄)₂CO₃) neutralizován kyselinou dusičnou (HNO₃) na roztok dusičnanu amonného o koncentraci asi 65 %. Roztok NH₄NO₃ je oddělen filtrací (na pásových filtrech) od vápence (CaCO₃) a zahuštěn ve dvou stupních (odparka se stékajícím filmem) s využitím páry jako zdroje tepla.

Alternativou je využití CNTH pro výrobu komerčního hnojiva založeného na dusičnanu vápenatém.

7.2.8 Výroba fosforečnanu amonného

Výroba fosforečnanu amonného ((NH₄)₃PO₄) je speciálním případem při použití rozkladu horniny směsnou kyselinou (fosforečnan amonný nemůže být vyráběn při rozkladu kyselinou dusičnou). Výroba je realizována v provozní jednotce vyčleněné pro tuto výrobu. Velká množství zředěné kyseliny fosforečné (H₃PO₄) jsou neutralizována amoniakem (NH₃) v předřazeném neutralizéru nebo v trubkovém reaktoru, případně v kombinaci obou typů zařízení. Vznikající suspenze je dále granulována, sušena a povrchově upravována v konvenční granulační recyklační smyčce. Odpadní plyny jsou zpracovány ve výkonných cyklonech a intenzivně skrápěny kapalinou zředěné kyseliny fosforečné a okyselenou vodou.

7.2.9 Zdroje emisí do ovzduší a zpracování koncových plynů

Odpadní plyny vznikají v řadě zdrojů. Hlavními polutanty jsou tyto složky:

- **Oxidy dusíku - NO_x (hlavně NO a NO₂)** se stopami kyseliny dusičné. Hlavním zdrojem emisí NO_x je rozpouštění fosfátové horniny v kyselině dusičné. Množství NO_x vznikajících během granulace závisí na typu vyráběného hnojiva (reakční teplotě, teplotě sušení, atd.) a použitém výrobním procesu (množství použité kyseliny dusičné). Množství vznikajících NO_x ovlivňuje i složení suroviny, obsah organických látek a železa a reakční teplota.
- **Amoniak - NH₃** pochází hlavně z procesu neutralizace (trubkový reaktor, předřazený neutralizační reaktor, granulační buben a aminační tank). Množství závisí významně na vyráběném typu hnojiva NPK (množství amoniaku vstupujícího do procesu, pH, teplotě a viskozitě suspenze, rychlosti sušení) a na použitém výrobním postupu (opět na množství dodávaného amoniaku, dostupnosti kyselých kapalin pro skrápění, atd.). Jistá část amoniaku se odpařuje i v kuličkovači při granulaci (pokud je používán) nebo v sušicím bubnu, podle aplikované teploty. Při použití nitrofosfátového postupu pochází část emisí amoniaku také ze sekce konverze CNTH na AN, zejména sekce odpařování vody.
- **Sloučeniny fluoru** pocházejí z fosfátové horniny. V praxi převážný podíl sloučenin fluoru přechází do konečného produktu, zbylá část je uvolňována jako emise do ovzduší.
- **Prachové částice** hnojiva unikají hlavně ze sušení a granulace, granulačních bubnů nebo kuličkovačů a z rozprašovacích sušáren, prachové částice unikají z chladicích bubnů, třídění částic, drcení částic a dopravníků.

Optimální postup zachycování emisí závisí na zdroji emisí, na vstupní koncentraci polutantu, dostupnosti vhodných skrápěcích kapalin, na typu vyráběného hnojiva a použitém výrobním procesu.

Zpracování koncových a odpadních plynů může zahrnovat tyto postupy:

- skrápění odpadních plynů z výroby rozkladu fosfátové suroviny, viz Sekce 7.4.9,
- kondenzace par z neutralizace a odpařování,
- skrápění spojených odpadních plynů z neutralizace a odpařování, granulace a povrchové úpravy, viz Sekce 7.4.10,
- cyklony a tkaninové filtry pro odstranění prachu.

7.3 Současné úrovně emisí a spotřeb

V Tabulce 7.3 jsou uvedeny údaje o spotřebě energií pro výrobu hnojiv NPK. V Tabulce 7.3 jsou uvedeny údaje o spotřebě vody. V Tabulce 7.5 jsou uvedeny údaje o emisích do ovzduší. V Tabulce 7.6 jsou uvedeny údaje o emisích do vody.

	Na tunu produktu			Poznámka	Odkaz	
	kWh	Nm ³	kg			
Celková energie na sušení	89			Při kapacitě výroby 50 tun za hodinu (1 200 tun za den nebo 350 000 tun za rok)	Granulace v trubkovém reaktoru Rozklad suroviny směsí kyselin Granulace v bubnu působením amoniaku	[77, EFMA, 2000]
	125					
	83					
Elektrická energie	34			Hnojivo NPK	Rozklad směsí kyselin, výchozí materiál SSP/TSP	Donauchemie
	28			Hnojivo PK		
	109			NP a NPK	Nitrofosfátový postup	AMI, Linz
	25 – 80			NPK	Rozklad směsí kyselin	Compo, Krefeld
	30			Granulace pára/voda	Rozklad směsí kyselin	[52, InfoMil, 2001]
	50			Chemická granulace	Nitrofosfátový postup	
	33			Při kapacitě výroby 50 tun za hodinu (1 200 tun za den nebo 350 000 tun za rok)	Granulace v bubnu působením amoniaku	[52, InfoMil, 2001]
	50				Rozklad fosfátové horniny směsí kyselin	
30			Granulace v trubkovém reaktoru			
Zemní plyn	80,7	8		výroba NPK, sušení	Rozklad směsí kyselin, surovina SSP/TSP	Donauchemie
	100,8	10		výroba PK, sušení		
		23		NP a NPK	Nitrofosfátový postup	AMI, Linz
	209			granulace voda/pára	Rozklad směšnou kyselinou	[52, InfoMil, 2001]
	116			Chemická granulace	Nitrofosfátový postup	
Těžký topný olej			10 – 35	Pro ohřev kuličkovače	50 % obsahu síry (1,8 %) zůstává v produktu	Compo, Krefeld
Pára			80	Výroba NPK, granulace	Rozklad směšnou kyselinou, surovina SSP/TSP	Donauchemie
			60	Výroba PK, granulace		
			170	NP a NPK	Nitrofosfátový postup	AMI, Linz
				20 000 tun za rok	Rozklad směšnou kyselinou	BASF, Ludwigshafen
			60	Granulace voda/pára	Rozklad směšnou kyselinou	[52, InfoMil, 2001]
		310	Chemická granulace	Nitrofosfátový postup		
Stlačený vzduch		38		NP a NPK	Nitrofosfátový postup	AMI, Linz

Tabulka 7.3: Úrovně spotřeby energií ve výrobnách hnojiv NPK

	m ³ na tunu produktu	Poznámka		
Chladicí voda	17		Nitrofosfátový postup	AMI, Linz
Granulace a skrápění odpadních plynů	1,4	NPK	Trubkový reaktor, rozklad směsnou kyselinou, surovina SSP/TSP	Donauchemie
	0,9	PK		

Tabulka 7.4: Úrovně spotřeby vody ve výrobnách hnojiv NPK

[9, Austrian UBA, 2002]

	Emisní úrovně			Poznámka	Odkaz
	mg/Nm ³	ppm	kg/h		
NO _x jako NO ₂	100		8 – 12	8 000 – 12 000 m ³ /h, odpadní plyny z mokré části procesu (rozklad fosfátové suroviny), skrápění kapalinou	Compo, Krefeld
	<100		1,9	19 000 m ³ /h, odplyny z rozkladu apatitu Kola, skrápění kapalinou	BASF, Ludwigshafen
	425		8,1	19 000 m ³ /h, odplyny z rozkladu apatitu Florida, skrápění kapalinou	BASF, Ludwigshafen
	50		4,5	90 000 m ³ /h, odplyny ze suché části procesu, pouze cyklony	Compo, Krefeld
	206		5,15	25 000 m ³ /h, úrovně 2001, rozklad fosfátové horniny, vícestupňové skrápění (viz Sekce 7.4.9)	AMI, Linz
	245		6,12	25 000 m ³ /h, úrovně 2000, rozklad fosfátové horniny, vícestupňové skrápění (viz Sekce 7.4.9)	AMI, Linz
	22		5,6	250 000 m ³ /h, kombinované skrápění odplynů z neutralizace a zahušťování a granulace (viz Sekce 7.4.10)	AMI, Linz
	500	250		Rozklad směsnou kyselinou, indikační úrovně	[77, EFMA, 2000]
	500		Nitrofosfátový postup	[77, EFMA, 2000]	
NH ₃	16		1,4	90 000 m ³ /h, odplyny ze suché části, pouze cyklony	Compo, Krefeld
	6		0,05	8 000 – 12 000 m ³ /h, odplyny z mokré části (rozklad fosfátové horniny), skrápění	Compo, Krefeld
		21 - 34		Rozklad směsnou kyselinou, trubkový reaktor, třístupňové skrápění	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	0 - 10		0 – 3,4	340 000 m ³ /h, odplyny z neutralizace, granulace, sušení, cyklony a skrápění	BASF, Ludwigshafen
	4,6		0,74	160 000 m ³ /h, odplyny z granulace, trubkový reaktor, sušení, chlazení a třídění, cyklony a třístupňové skrápění	Donauchemie
	7,4		1,9	250 000 m ³ /h, kombinované skrápění odplynů z neutralizace a granulace (viz Sekce 7.4.10)	AMI, Linz
	60	100		Rozklad směsnou kyselinou, indikativní údaj	[77, EFMA, 2000]
	60		Nitrofosfátový postup, včetně konverzní jednotky	[76, EFMA, 2000]	
Fluoridy jako HF	6		0,05 – 0,07	8 000 – 12 000 m ³ /h, odplyny z mokré části procesu (rozklad fosfátové horniny), skrápění	Compo, Krefeld
	1 – 3		0,02 – 0,06	19 000 m ³ /h, odplyny z rozkladu apatitu Florida, skrápění	BASF, Ludwigshafen
	1 – 2,7		0,34 – 0,92	340 000 m ³ /h, odplyny z neutralizace, granulace, sušení, úpravy, cyklony a skrápění	BASF, Ludwigshafen
	3,2		0,51	160 000 m ³ /h, odplyny z granulace (trubkový reaktor), sušení, chlazení a třídění, cyklony a třístupňové skrápění	Donauchemie
	1,65		0,4	250 000 m ³ /h, skrápění spojených proudů z neutralizace, odpařování a granulace (viz Sekce 7.4.10)	AMI, Linz
	0,34		0,008	250 000 m ³ /h, úroveň z roku 2001, rozklad fosfátové horniny, vícestupňové skrápění (viz Sekce 7.4.9)	AMI, Linz

	Emisní úrovně			Poznámka	Odkaz
	mg/Nm ³	ppm	kg/h		
	0,30		0,008	250 000 m ³ /h, úroveň z roku 2000, rozklad fosfátové horniny, vícestupňové skrápění (viz Sekce 7.4.9)	AMI, Linz
		1,4 – 2,0		Rozklad směsnou kyselinou, trubkový reaktor, třístupňové skrápění	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	5	6		Rozklad směsnou kyselinou, indikativní úroveň	[77, EFMA, 2000]
	5			Nitrofosfátový postup a konverzní jednotka	[76, EFMA, 2000]
Prach	40 – 75		3,6 – 6,8	90 000 m ³ /h, odplyný ze suché části procesu, pouze cyklony	Compo, Krefeld
	16,8			Bubnový granulátor, sušící buben, cyklony a skrápění	AMFERT, Amsterdam
	10 – 35		3,4 – 11,9	340 000 m ³ /h, odplyný z neutralizace, granulace, sušení, úpravy, cyklony a skrápění	BASF, Ludwigshafen
	26,6		6,7	250 000 m ³ /h, skrápění spojených proudů z neutralizace, odpařování a granulace, (viz Sekce 7.4.10)	AMI, Linz
	70		11,2	160 000 m ³ /h, odplyný z granulace (trubkový reaktor), sušení, chlazení a třídění, cyklony a třístupňové skrápění	Donauchemie
		30 - 40		Rozklad směsnou kyselinou, trubkový reaktor	CFL, India [79, Carillo, 2002]
	5		2,5	500 000 m ³ /h, nitrofosfátový postup, emise z rozprašovací sušárny, bez zachycování	[76, EFMA, 2000]
	20		7,4	370 000 m ³ /h, výroba CN, emise z rozprašovací sušárny, bez zachycování	
50			Mokrý prach, vyjádřeno jako suchý prach, rozklad směsnou kyselinou		
HCl	23		3,7	160 000 m ³ /h, odplyný z granulace (trubkový reaktor), sušení, chlazení a třídění, cyklony a třístupňové skrápění	Donauchemie
	3,7			Odplyný ze sušících bubnů, cyklony a skrápění	AMFERT
	1,5			Odplyný z bubnových granulátorů a sušení	Zuid-Chemie
	<30			Odprašnění manipulačních prostor, dopravy a třídění, dva tkaninové filtry	
	<30			Odplyný z granuláčnických bubnů, cyklony a skrápění	
	19,1			Výroba PK, skrápění	Amfert Ludwigshafen

Tabulka 7.5: Emise do ovzduší z výroby hnojiv NPK

m ³ za den	Parametr	kg za den	kg na tunu P	kg na tunu P ₂ O ₅	Poznámka	Odkaz
2 400 – 4 000	P	237		1,12	Odpadní vody ze skrápění (rozklad fosfátové horniny kyselinou dusičnou), praní písku, čištění a úklid, výroba 210 tun P ₂ O ₅ za den, biologické čištění	BASF, Ludwigshafen [78, German UBA, 2001]
	F	282		1,33		
	NO ₃ -N = N _{celk}	901		4,26		
3 450	pH = 6,8	--	--	--	Odpadní vody z výroby ODDA, založené na výrobní kapacitě NPK 1 200 tun, vody vypouštěné po neutralizaci, včetně odpadních vod z konverze CNTH	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	FS	215	1,47			
	PO ₄	77	0,53			
	NH ₄ -N	100	0,68			
	NO ₃ -N	124	0,85			
	NO ₂ -N	2	0,01			
	Fluorid	43	0,29			
Cd	0,0014	0,00001				
	N _{celk}		1,2		Nitrofosfátový postup, rozklad fosfátové horniny a konverze CNTH	[76, EFMA, 2000]
	P ₂ O ₅		0,4			
	Fluorid		0,7			
	N _{celk}		0,2 ^x		Nitrofosfátový postup, neutralizace, granulace, sušení a povrchová úpravy	[76, EFMA, 2000]
	Fluorid		0,03 ^x			
	N _{celk}		0,2 ^x		Rozklad směsnou kyselinou	[77, EFMA, 2000]
	Fluorid		0,03 ^x			

^x kg na tunu NPK

Tabulka 7.6: Emise do vody z výroby hnojiv NPK

7.4 Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)

7.4.1 Minimalizace tvorby NO_x

Popis

Zátěž odpadních plynů NO_x může být snížena volbou reakčních podmínek, tj. volbou reakční teploty a nastavením správného poměru surovina/kyselina. Je-li teplota rozkladu příliš vysoká, vznikají NO_x ve větším množství. Vznik NO_x může být snížen i volbou suroviny s malým obsahem organických látek a železnatých solí.

Environmentální přínos

Minimalizace vzniku NO_x. Příklad je uveden ve zdroji [78, German UBA, 2001]:

- Emise NO_x při použití apatitu Florida (IMC): okolo 425 mg/m³,
- Emise NO_x při použití apatitu Rusko (kola): menší než 100 mg/m³.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, ale může být omezeno dostupností surovin vysoké kvality. Apatit Florida má pro Evropu jen malý význam.

Ekonomické údaje

Možno očekávat, že cena surovin s malým obsahem nečistot poroste.

Důvody k zavedení

Informace nejsou uvedeny.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], [78, German UBA, 2001].

7.4.2 Tvorba částic produktu (1): kuličkovač

Popis

Pro granulaci suspenzí vyráběných rozkladem fosfátové horniny jsou často využívána zařízení označovaná jako kuličkovač (spherodiser). V tomto zařízení je spojen proces sušení a granulace v jediném stupni. Zařízení je rotujícím válcem s nakloněnou osou, který je rozdělen na sekci granulace a sušení.

Malé granule a rozdrčené příliš velké granule jsou vráceny do procesu tvorby částic (granulační smyčka). Recyklované částice vytvářejí v rotujícím bubnu vrstvu pohybujících se částic, do níž je nastříkována suspenze s obsahem 10 – 20 % vody. Vzduch je přehříván v plynových hořácích na teplotu asi 400°C a proudí v protiproudu tuhých částic rotujícím

válcem a působí odpařování vody a vytváření tuhých granulí s obsahem vody nižším než 1,5 %.

Část horkého vzduchu může být nahrazena proudem vzduchu z navazujícího zařízení, kterým je chladič produktu (viz Sekce 7.4.6 Recyklování horkého vzduchu) a proudem vzduchu z odprašnění (proud vzduchu z dopravníků).

Environmentální přínos

V Tabulce 7.7 jsou uvedeny údaje o vlastnostech plynu z kuličkovače.

Položka	Surový plyn			
	mg/Nm ³	kg/ hodinu	Nm ³ /hodinu	
Prach	150	37	cca 245 000	Výroba NPK nitrofosfátovým postupem, odpadní plyn je zpracováván spolu s odpadními plyny z neutralizace a odpařování (viz Sekce 7.4.10).
NH ₃	150	37		
NO _x	25	6		

Tabulka 7.7: Vlastnosti výstupního plynu z kuličkovače

[9, Austrian UBA, 2002]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Specifická informace není známa.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (nitrofosfátový postup), Kompo, Krfeld (rozklad směsnou kyselinou).

7.4.3 Tvorba částic (2): bubnový granulátor

Popis

Kapalná směs NP získaná neutralizací s teplotou okolo 135°C, s obsahem vody okolo 4 – 12 % je míšena s požadovanými solemi a recyklovaným produktem a je čerpána a rozstříkována do rotujícího bubnu bubnového granulátoru. Voda ze směsi se odpařuje a je odváděna proudem vzduchu, který je uváděn v protiproudém režimu. Vytvořené granule jsou sušeny v rotujícím bubnu suširny horkým vzduchem. Obsah vody v granulích je zpravidla pod 1,5 %. Vzduch odváděný z bubnu, okolo 10 000 Nm³ (při produkci 55 tun za hodinu NPK 15-15-15, obsahuje vodní páru, prachové částice amoniak a spaliny. Proud vzduchu z granulátoru a sušárny prochází cyklony vysokým výkonem, čímž se obsah prachových částic sníží pod

50 mg/Nm³). Podobně jako při granulaci v rozstříkovacích sušárnách, závisí množství ztrát amoniaku při granulaci a sušení na provozní teplotě a konečném pH neutralizované suspenze. Střední obsah amoniaku je za normálních podmínek nižší než 150 mg/Nm³, pokud je konečná hodnota pH udržována na hodnotě okolo 5. Vyrobené hnojivo NPK, po sušení, je tříděno a horký oddělený konečný produkt je veden do sekce úpravy. Granule větší velikosti jsou drceny a spolu s menšími granulemi vráceny do granulační smyčky. Odpadní plyny z třídění, drcení a z dopravy jsou zbaveny prachu, prach je vrácen do procesu se vzduchem vedeným do bubnů.

Environmentální přínos

- Nízká úroveň emisí prachových částic za cyklony: <50 mg/Nm³, ale někdy také přes 75 mg/Nm³ (při nitrofosfátovém postupu),
- střední obsah amoniaku v odpadním plynu při pH 5 <150 mg/Nm³ (nitrofosfátový postup),
- AMFERT Amsterdam dosahuje úrovní koncentrací prachu 16,8 mg/Nm³ zpracováním odpadních plynů z granulačních bubnů a ze sušicích bubnů v cyklonech a skrápěním. AMFERT je víceúčelovým závodem (rozklad směsnou kyselinou),
- Zuid Chemie dosahuje emisí amoniaku <100 mg/Nm³ zpracováním odpadních plynů z víceúčelového závodu, linka 1, v cyklonech a dvou skrápěných kolon zařazených v sérii (kyselina/voda),
- Zuid Chemie dosahuje emisí amoniaku <30 mg/Nm³ zpracováním odpadních plynů z víceúčelového závodu, linka 2, cyklony a dvoustupňového skrápění v sérii (kyselina/voda).

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Průtok odpadních plynů je pro výrobu s kapacitou 55 tun za hodinu NPK 15-15-15 okolo 100 000 Nm³ za hodinu (nitrofosfátový postup).

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy.

Důvody k zavedení

Specifické informace nejsou známy.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[76, EFMA, 2000].

7.4.4 Tvorba částic (3): rozstříkovací sušárna

Popis

Zahuštěná kapalná směs z neutralizace je smíšená s požadovanými solemi a recyklovaným produktem. Konečný obsah vody je asi 0,5 %. Směs je vedena do rotujícího dávkovacího zařízení ve svrchní části rozprašovací sušárny, jímž je rozstříkována do granulační věže. V protiproudém směru je do věže uváděn vzduch, jehož působením kapky směsi tuhnou. Tuhé částice padají na otáčející se dno věže a jsou shrnovány a vedeny do transportního systému. Produkt odebíraný z věže je tříděn podle velikosti, aby splňoval požadavky specifikace. Částice větší a menší než odpovídá specifikaci, jsou vráceny do procesu, frakce vyhovující velikostí jsou vedeny do sekce povrchové úpravy.

Environmentální přínos

V Tabulce 7.8 jsou uvedeny emisní úrovně z rozstříkovacích sušení ve výrobě hnojiv NPK a CN.

Položka	Emise			
	mg/m ³	kg/h	m ³ /h	
Prach	5	2,5	500 000	Výroba NPK nitrofosfátovým postupem, úrovně bez instalace zachytného systému (emise jsou závislé na obsahu AN, emise NH ₃ závisejí na pH, teplotě a na poměru NH ₃ /P ₂ O ₅ v kyselině NP)
NH ₃	10-15	5-7,5		
Prach CN	20	7,4	370 000	Výroba CN, výrobní kapacita 40 tun za hodinu

Tabulka 7.8: Emisní úrovně v odpadním plynu z rozstříkovacích granulačních věží (sušáren) při výrobě NPK a CN

[76, EFMA, 2000]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. V současné době v Západní Evropě je v provozu pouze jedna rozstříkovací granulační sušárna. Pro granulaci hnojiv NPK tímto postupem jsou nutné příznivé klimatické podmínky, jinak jsou investiční náklady vysoké.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy.

Důvody k zavedení

Specifické informace nejsou známy.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[76, EFMA, 2000], YARA, Porsgrunn.

7.4.5 Deskové chladiče na chlazení produktu

Popis

Po sušení a třídění musí být většina vyrobených hnojiv chlazená, aby bylo vyloučeno jejich spékání. Pro chlazení jsou využívána tato zařízení:

- rotační bubny,
- fluidní vrstva,
- deskové chladiče (nebo velkoobjemové) výměníky tepla.

Rotační chladičí bubny využívají okolní vzduch nebo chlazený vzduch jako chladičí medium a jsou patrně nejpoužívanějším typem zařízení v průmyslu. Ačkoliv jsou investičně náročné zařízení s vysokými provozními náklady, jsou spolehlivé. Chladiče s fluidní vrstvou jsou využívány také, využívají jako chladičí medium okolní vzduch a jsou používány běžně v zámoří. Jsou to relativně malé jednotky, menší než rotační bubnové chladiče, s čímž jsou spojeny nižší investiční náklady. Na straně druhé, jsou však provozní náklady významně vyšší v důsledku nutnosti čerpat přes zařízení chladičí vzduch k fluidaci, kdy je tlaková ztráta vysoká.

Deskové chladiče představují další možnost řešení. Tato možnost je výhodná jak z hlediska investičních, tak z hlediska provozních nákladů. Deskové chladiče byly s úspěchem využity v mnoha aplikacích.

Princip chlazení v deskových chladičích je velmi jednoduchý. Zařízení je tvořeno systémem vertikálního svazku dutých desek z antikorozi oceli. Tuhá látka je dávkována dávkovačem a prochází pomalu mezi deskami, jimiž protéká chladičí voda v protiproudém režimu. Návrh vzdálenosti mezi deskami je kritickým problémem projektu zařízení. Vzdálenost desek je nutné volit tak, aby se tuhé částice v zařízení nevzpříčily. Ochlazený materiál je odebírán odběrovým mechanismem ze dna zařízení. Chladič je řízen tak, že je průchod materiálu řízen podle množství v dávkovacím zařízení. Malé množství suchého vzduchu je do zařízení dávkováno k odběru vlhkosti ze zařízení, aby se materiál nespékal. Jak zařízení vypadá, je zřejmé z obrázku 7.3.



- 1- vstup horkých granulí,
- 2 - deskový chladič,
- 3 - svazek chlazený chladičí vodou,
- 4- výstup ochlazených granulí

Obrázek 7.3: Příklad deskového chladiče produktu

[55, Poché and Eng, 2005]

Environmentální přínos

- snížení emisí do ovzduší. Odebíraný odpadní proud je velmi malý, představuje asi 1 % běžně odpadajících proudů odpadního vzduchu z rotačních chladičů nebo fluidních chladičů
- úspora energie, viz Tabulka 7.9.

Typ zařízení	Na tunu produktu	
Rotační chladič	3 kWh	Rotační chladič vyžaduje velký příkon motoru k pohonu rotace chladiče, turbokompresoru odpadního vzduchu a cirkulačního čerpadla skrápěcí vody
Chladič s fluidní vrstvou	5 kWh	Chladič s fluidní vrstvou vyžaduje instalaci ještě výkonnějšího turbokompresoru chladičového vzduchu a instalaci čerpadla skrápěcí vody
Deskový chladič	0,6 kWh	Jediný pohon, který je nutné instalovat je čerpadlo relativně malých množství chladičové vody

Tabulka 7.9: Porovnání spotřeby energie na různé chladičové systémy produktu

[54, Snyder, 2003]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Chladičová voda: 280 – 4 200 litrů za minutu [52, InfoMil, 2001]
 200 – 300 m³ za hodinu (BASF, Antwerp)
 150 m³ za hodinu (AMI, Linz).

Úspory energie jsou zčásti překryty požadavky na dodávku energie pro vnitřní chladičový systém a sušení a kompresi odebíraného odpadního proudu. Například, BASF (Antwerp) aplikuje 10 000 m³ za hodinu, AMI (Linz) 300 m³ za hodinu vzduchu odebíraného ze systému, který je nutné sušit [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Jemné podíly v produktu nejsou v deskových chladičích odstraněny, na rozdíl od druhých způsobů chlazení produktu [154, TWG on LWIC-AAF, 2006].

Procesní údaje

[52, InfoMil, 2000].

Typický výkon: 5 – 60 tun za hodinu
 Přibližná tepelná kapacita: 209 300 – 3 140 000 kJ za hodinu
 Procesní vzduch: 10 litrů za minutu.

Vstupní teplota chladičové vody je asi o 10 K nižší než žádaná výstupní teplota chlazeného materiálu.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Deskové chladiče představují kompaktní konstrukci. Pro chlazení produkce 100 tun za hodinu je nutná výměnná plocha asi 1,8 m² při výšce 9 m. Vysoká výška zařízení je důsledkem konstrukce, kdy jsou dva chladiče zařazeny nad sebou. Tento typ zařízení nevyžaduje zařazení jiných pomocných zařízení v jeho okolí. Produkt je chlazen pozvolna -

produkt klesá zvolna zařízením bez měřitelné tvorby prachových částic nebo produktů rozkladu. Pro případ močoviny je řešení popsáno v literatuře [52, InfoMil, 2001] , uvádí však i jiné výrobní, kde je řešení použito.

Deskové chladiče byly použity v provozním měřítku při výrobě hnojiv: granulované močoviny, dusičnanu amonného a CAN, NPK, MAP, DAP, TSP, síranu amonného [55, Piché and Eng, 2005].

Deskové chladiče nemohou být použity při výrobě hnojiv obsahujících močovinu a hnojiv typu AN/CAN jako primární chladiče. Tyto chladiče nemohou být použity pro výrobu SSP/TSP [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Ekonomické údaje

Snížení provozních nákladů.

Nízké náklady na instalaci – sestava zařízení pro deskové chladiče má tyto součásti [54, Snyder, 2003]:

- deskový chladič,
 - čerpadlo chladicí vody,
 - odběr odpadního vzduchu (turbokompresor a sušení vzduchu),
 - vnitřní chlazení, například malá chladicí věž (nemusí být instalována),
 - může být nutná přídatná doprava na sušený produkt [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].
- Celkové náklady na instalaci pro produkci 100 tun za hodinu jsou odhadovány přibližně na 1 400 000 – 1 800 000 USD. Tento odhad je poněkud nižší než investiční náklady pro chladič s fluidní vrstvou a mnohem nižší než náklady na rotační bubnový chladič. Není brána v úvahu skutečnost, že u těchto systémů je nutné navíc instalovat skrápěcí zařízení procesního vzduchu. Odhad nákladů je pro deskový chladič příznivější u malých kapacit.
 - Nízké provozní náklady – deskový chladič spotřebovává podstatně méně elektrické energie než rotační bubnový chladič nebo chladič s fluidní vrstvou. Čistou úsporu nákladů při použití deskového chladiče (v porovnání s ostatními typy) je možné odhadnout na 0,12 – 0,22 USD na tunu produktu.

Ekonomické zdůvodnění náhrady starších systémů deskovým chladičem je výrazné zejména v případech, kdy je již nutné starší zařízení opravit nebo rekonstruovat. Jak již bylo uvedeno, v jednom využití deskového chladiče zlepšilo stav emisí do ovzduší tak, že umožnilo vypustit skrápění koncových plynů.

V případě, kdy je nutné počítat s větším objemem objemu sušícího vzduchu, jsou náklady na zavedení vyšší [154, TWG on LVIC-AAF, 2006], viz též část Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty.

Důvody k zavedení

Úspora nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], [54, Snyder, 2003], BASF Antwerp, AMI Linz, Yara, Pursgrunn, P.F.i., Kavala.

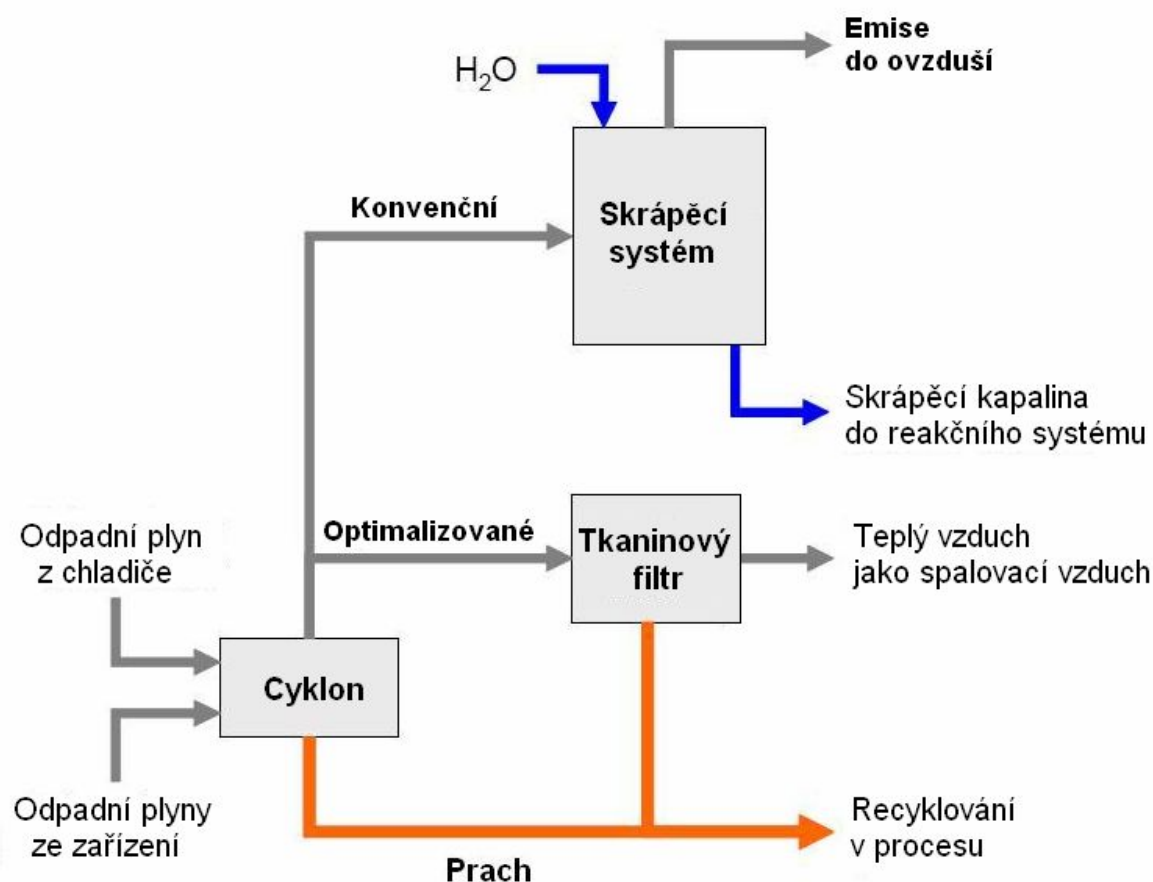
7.4.6 Recyklování horkého vzduchu

Popis

Tradiční praxí jak zacházet s odpadním plynem z chlazení produktu (a jiných zařízení) je vést jej do skrápěcího systému. Toto však není nutné ani efektivní řešení. Lepším řešením je vést teplý vzduch (teplota 60 – 65°C, s průtokem okolo 40 000 m³ za hodinu) do soustavy tkaninových filtrů nebo vysokoúčinných cyklonů k odstranění prachu. Teplý vzduch pak možné recyklovat v procesu jako spalovací vzduch, místo čerstvého vzduchu. V mnoha závodech, kde byl tento systém zaveden, se prokázal jako efektivní. Systém se prokázal jako účinný ve výrobnách jak se suchým podnebím (Western US), tak vlhkým podnebím (US Gulf Coast), nicméně, obsah vlhkosti v recyklovaném vzduchu je citlivým faktorem, který musí být hodnocen.

Na obrázku 7.4 je uvedeno schéma optimálního řešení, v porovnání s tradičním uspořádáním. Základní prvky řešení je možné charakterizovat takto:

- odstranit staré instalace,
- instalovat nové textilní filtry (nebo vysoce účinné cyklony),
- instalovat nový turbokompresor vzduchu (pokud v existující jednotce není instalován nebo jeho výkon nepostačuje),
- zrevidovat vzduchovody.



Obrázek 7.4: Schéma recyklování teplého vzduchu

[54, Snyder, 2003]

Environmentální přínos

Při použití suchého systému se celý systém zjednoduší, sníží se stupeň zanášení zařízení, sníží se koroze a nároky na údržbu. Specifické přínosy z recyklování teplého vzduchu je možné charakterizovat takto:

- Regenerace tepla horkého vzduchu umožňuje snížit spotřebu paliva v sušárně.
- Přínos ve snížení průtoku plynů skrápěcím systémem, například:
 - snížení příkonu na pohon turbokompresoru (snížení tlakové ztráty na tkaninových filtrech a cyklonech),
 - snížení příkonu na pohon čerpadel skrápěcích kapalin,
 - menší objem vody k doplňování v oběhu skrápěcích kapalin (a na její odpařování),
 - snížení emisí fluoridů spojené se snížením objemu mokrého plynu vypouštěného do ovzduší.

Celková úspora paliva je odhadována v rozsahu 6 – 12 %, což představuje asi 0,1 – 0,2 USD na tunu. Celková úspora energie je odhadována na asi 2 kWh na tunu nebo 0,1 USD na tunu.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Technika vyžaduje instalaci speciálního typu hořáků, současně se zvyšují emise NO_x, protože se zvyšuje spalovací teplota (emise pod 200 mg/Nm³ NO_x při 3 % O₂ [52, InfoMil, 2001]).

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné při výrobě hnojiv všech typů. Zavedení této techniky ve výrobně Fertiberia (Huelva a BASF - Ludwigshafen) vedlo k návratu k původní konfiguraci výroby. Důvodem byly problémy s ucpáváním výrobního zařízení a zvyšování nákladů na údržbu [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Při zavádění této techniky ve výrobě AN/CAN je nutné brát v úvahu bezpečnostní aspekty procesu [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Ekonomické údaje

Celkové investiční náklady na instalaci recyklačního systému horkého vzduchu pro výrobu 100 tun za hodinu jsou odhadovány na 600 000 – 1 000 000 USD. Zavedení této techniky je zdůvodněné v případech, kdy je nutné opravit a rekonstruovat nebo nahradit existující systém skrápění.

Závod, kde byla technika aplikována, dosáhl úspor paliva za 61000 EUR za rok (založeno na ceně 0,14 EUR za 1 m³ zemního plynu).

Důvody k zavedení

Snížení nákladů na palivo.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], [54, Snyder, 2003], AMFERT, Amsterdam, AMI, Linz.

7.4.7 Optimalizace podílu částic vracených do granulace

Popis

Jinou metodou jak maximalizovat účinnost výroby je řízení a minimalizace množství materiálu, který je recyklován z třídění a mletí zpět do granulátoru a sušení. K dosažení uvedeného cíle je možné využít více metod:

- vybrat účinnou kombinaci třídění a mletí,
- sledování distribuce velikosti částic v režimu on-line,
- výběr typu mlýna, např. rotační nebo řetězový,
- vibrační zásobníky.

Environmentální přínos

Primárním přínosem je snížení rychlosti recyklování, což může vést k zvýšení výrobní kapacity a snížení spotřeby energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Úspora nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[54, Snyder, 2003], [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

7.4.8 Konverze $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ na dusičnan vápenatý (CN)

Popis

Přehled operací při konverzi CNTH (tetrahydrát dusičnanu vápenatého) na CN je uveden v Tabulce 7.10.

Proces	Popis
Neutralizace a zahušťování	Krystalický CNTH z výroby nitrofosfátovým postupem je zahřát, aby byla vytvořena tavenina, která je vedena do kaskády dvou atmosférických tankových reaktorů pro neutralizaci plyným amoniakem. Reakce amoniaku a zbytkovými kyselinami v tavenině je exotermní. Odpadní plyny z neutralizačních reaktorů jsou před vypouštěním do ovzduší skrápěny vodou. Celkové vypouštěné množství ze skrápění je nižší než 0,3 kg za hodinu ($\text{NO}_3\text{-N}$ a $\text{HN}_4\text{-N}$), při výrobní kapacitě 100 tun za hodinu a koncentraci nižší než 35 mg N/Nm^3 odpadního plynu. Tavenina CNTH o koncentraci 60 % obsahující malá množství dusičnanu amonného je zahuštěna odpařováním na konečnou koncentraci 85 % a tento koncentrovaný roztok je nastříkovan do rozstříkovací věže nebo do pánvového granulátoru. Procesní páry obsahující stopy amoniaku je skrápěna kondenzátem a stlačena pro využití její energie v odparkách. Část kondenzátu je vypouštěna do vody a zbytek je vrácen do procesu. Vypouštěné množství NO_3 a NH_4 (jako N) z výroby s kapacitou 100 tun za hodinu se pohybuje okolo 30 kg za hodinu, pokud je instalováno zachycování úniků v mokré části procesu. Zachycené úniky jsou vráceny do procesu.
Granulace na pánvovém granulátoru	Koncentrovaná tavenina ze zahušťovacího systému je rozstříkována v pánvovém granulátoru, spolu s vrácenými jemnými částicemi. Granule jsou povrchově uhlazeny ve vyhlazovacím bubnu a chlazeny vzduchem v chladiči s fluidní vrstvou. Ochlazený produkt je tříděn ve dvou stupních a produkt vyhovující granulace je veden do stupně povrchové úpravy a do skladu. Oddělené velké částice jsou drceny, míšeny s jemnými podíly a recyklovány do granulátoru. Odpadní plyny odtahované ze suché části procesu jsou skrápěny vodou a procesním kondenzátem z mokré části procesu v lamelovém separátoru a vypouštěny do ovzduší. Emise aerosolů obsahujících CN jsou zpravidla nižší než 4 mg $\text{NO}_3^- \text{N}/\text{Nm}^3$ odpadního plynu. Objem odsávaných plynů z pánvového granulátoru, při výrobní kapacitě 50 tun za hodinu hnojiva CN se pohybují okolo 170 000 Nm^3/h . Kondenzát z lamelového separátoru obsahující dusičnan vápenatý je spojen se zachycenými úniky ze suché části procesu a vrácen do sekce neutralizace. Ze suché části neunikají sloučeniny dusíku do vod.
Tvorba částic rozstříkovaním	Viz Sekce 7.4.4

Tabulka 7.10: Konverze CNTH na CN

Environmentální přínos

Dosažitelné úrovně emisí jsou uvedeny v Tabulce 7.10.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Objem odsávaných plynů z granulátoru při výrobní kapacitě 50 tun za hodinu hnojiva CN je 170 000 Nm^3/h .

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné, aplikovatelné při použití nitrofosfátového postupu.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Specifické důvody nejsou známy.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[76, EFMA, 2000].

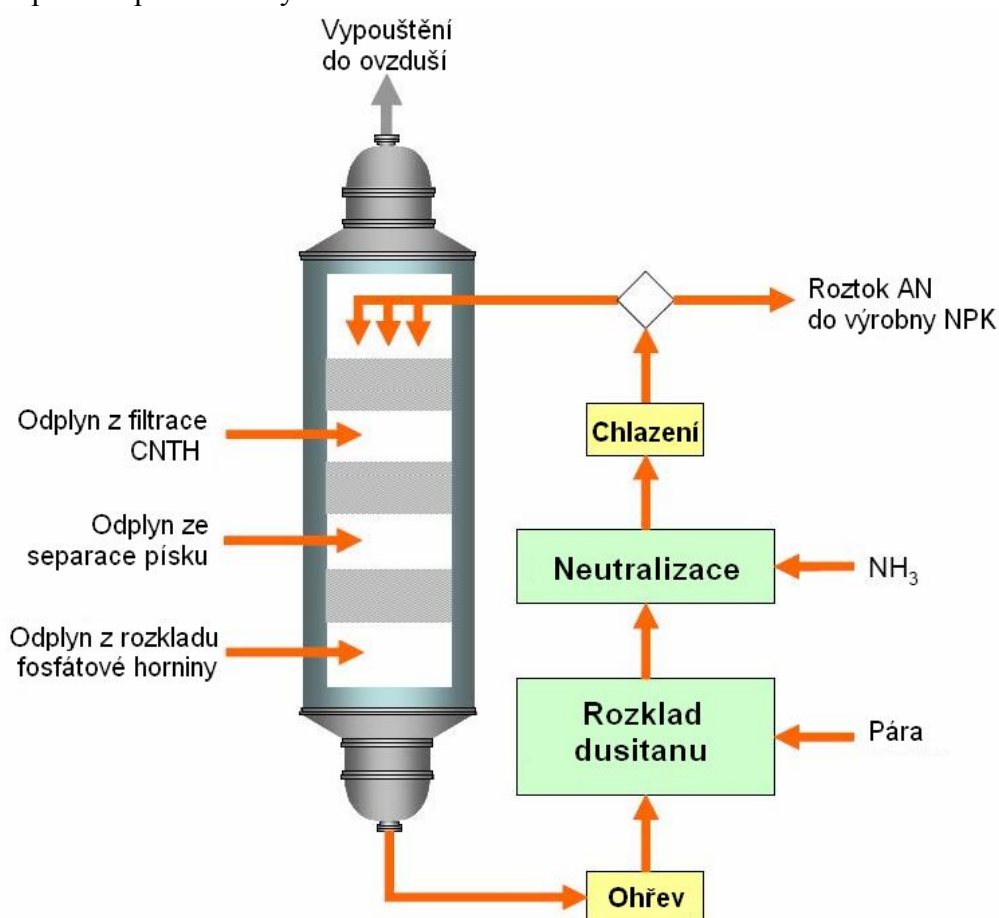
7.4.9 Vícetupňové skrápění koncových plynů obsahujících NO_x

Popis

Při vícetupňovém skrápění odpadních plynů z výroby NPK jsou proudy odpadních plynů z následujících zdrojů spojeny:

- rozklad fosfátové horniny,
- separace a promývání písku,
- filtrace a promývání $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (CNTH).

Ke skrápění je použit roztok AN o koncentraci 10 %, který je pak, po dosažení požadované koncentrace, vrácen do výroby NPK. Pořadí, v jakém jsou jednotlivé plyny uváděny do skrápěcí kolony, zaručuje, že plyny s nejvyšší koncentrací zachycovaných látek procházejí nejvyšším počtem pater kolony.



Obrázek 7.5: Vícetupňové skrápění odpadních plynů obsahujících NO_x

Obrázek je převzat ze zdroje [9, Austrian UBA, 2002]

Environmentální přínos

Technika umožňuje skrápět odpadní plyny ve vícetupňovém systému a vracet živiny do procesu. V Tabulce 7.11 je uveden přehled dosažitelných úrovní emisí.

	Surový plyn		Emisní úrovně		Účinnost	Odkaz
	mg/Nm ³	Nm ³ /h	mg/Nm ³	kg/h	%	
NO _x		25 000	160 – 288 ^x	5,2 – 6,1		AMI, Linz
HF			0,30 – 1,40	0,035		

^x je používán apatit Maroko, vyšší úrovně souvisejí s tím, že závod pracuje na plnou kapacitu

Tabulce 7.11: Přehled dosažitelných úrovní emisí při využití vícestupňového skrápění
[9, Austrian UBA, 2002]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba energií a chemikálií.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobnách využívajících výrobu AN pro výrobu NPK.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení emisí NO_x.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz.

7.4.10 Společné zpracování koncových plynů z neutralizace, zahušťování a granulace

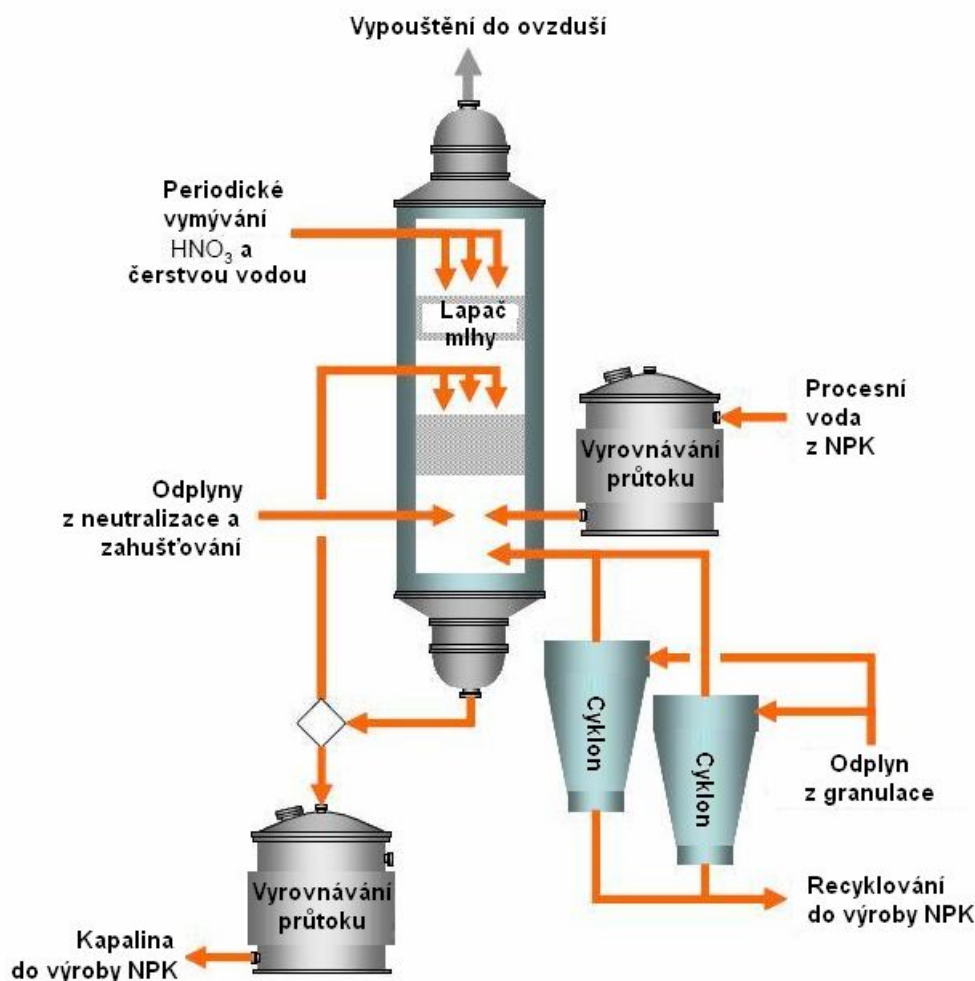
Popis

Ve výrobně NPK uvedené zde jako příklad byl instalován nový systém zpracování odpadních plynů, kdy byly spojeny odpadní plyny a páry z neutralizace, zahušťování a odpadní plyny z granulace (kuličkovač). Dříve procházely plyny z kondenzace a neutralizace a zahušťování Venturiho pračkou, plyny obsahující amoniak byly skrápěny. Na obrázku 7.6 je uvedeno schéma kombinovaného systému čištění odpadních plynů.

Místo toho, aby byly páry z neutralizace a zahušťování kondenzovány, jsou spojeny s odpadními plyny z granulace (kuličkovač), jejichž teplota je asi 100°C, plyny nejsou nasyceny vodní parou. Přídavným teplem se odpařuje při skrápění další podíl vody. Toto přídavné odstranění vody umožňuje, že je možné recyklovat veškerou skrápěcí kapalinu (a v ní obsažené živiny) ve výrobním procesu.

V uvedeném příkladu byl objemový průtok odpadních plynů 250 000 Nm³/h, cirkulovat objem kapaliny okolo 1 800 m³/h. Cirkulační kapalina je odebírána v množství asi 1 m³ za hodinu, toto množství je vráceno do výroby NPK s koncentrací asi 25 % hmotnostních AN. Do skrápění je dávkována výstupní kapalina z výroby NPK. Skrápěcí zařízení je vybaveno lapačem kapek a mlhy, který je situován v horní části aparátu a vyžaduje pravidelné

čištění, protože se v něm vylučují z odpadních plynů nerozpustné sloučeniny, např. dolomit, CaSO_4 a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, které mohou ucpat zařízení.



Obrázek 7.6: Schéma zpracování spojených proudů odpadních plynů ve výrobě NPK

Údaje jsou převzaty ze zdroje [9, Austrian UDA, 2002]

Environmentální přínos

Zpracování spojených proudů z neutralizace, zahušťování a granulace umožňuje podstatně snížit produkci odpadních vod, protože roztoky získané zkrápním obsahující dusičnan amonný je možné recyklovat.

V Tabulce 7.12 jsou uvedeny dosažitelné úrovně emisí při společném zpracování odpadních plynů a par z neutralizace, zahušťování a granulace.

Položka	Surový plyn		Úroveň emisí		Účinnost	Odkaz
	mg/Nm ³	Nm ³ /h	mg/Nm ³	kg/h	%	
Prach	150	cca 250 000	11,1 – 26,6	6,7	82	AMI, Linz nitrofosfátový postup
NH ₃	200		7,4 – 11,2	1,9	96	
NO _x	25,3		4 – 22,4	5,6	12	
HF			0,2 – 1,7	0,4		
Prach		cca 340 000	20	6,8		BASF Ludwigshafen (směsná kyselina s HNO ₃)
NH ₃			0 – 10	0 – 3,4		
HF			1,4	0,5		

Tabulka 7.12: Dosahované střední úrovně emisí a účinnosti při zpracování spojených odpadních plynů

[9, Austrian UBA, 2002], [78, German UBA, 2001]

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba energie.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobě hnojiv NPK obsahujících AN.

Ekonomické údaje

[9, Austrian UBA, 2002] uvádí následující náklady:

- investiční: 5 600 000 EUR,
- údržba (4 % investičních nákladů) 225 000 EUR za rok.

Důvody k zavedení

Rekonstrukce výroby (revamping).

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz (nitrofosfátový postup), BASF, Ludwigshafen (rozklad směsnou kyselinou).

7.4.11 Recyklování pracích a skrápěcích kapalin

Popis

K snížení produkce odpadních vod z výroby hnojiv NPK je možno využít tato opatření:

- recyklování skrápěcích kapalin obsahujících NO_x ze skrápění odpadních plynů z rozkladu fosfátové horniny,
- recyklování promývacích vod písku,
- zabránit kondenzaci vodní páry ze zahušťování roztoků,
- recyklování skrápěcích vod plynů z neutralizace,
- skrápět společně odpadní plyny a páry z neutralizace, zahušťování a granulace (viz Sekce 7.4.10),
- používat odpadní proudy z rozkladu jako skrápěcí vody plynů.

Environmentální přínos

V Tabulce 7.13 je uveden přehled dosažitelných úrovní emisí.

	Recyklování		
	bez recyklování	s recyklováním	
Recyklování kapaliny s obsahem NO _x	1,2	0,6	kg N/t P ₂ O ₅
	0,7	0,02	kg F/t P ₂ O ₅
Recyklování promývací kapaliny písku	0,4	0,02	kg P ₂ O ₅ /t P ₂ O ₅

Tabulka 7.13: Dosažitelné úrovně emisí při recyklování skrápěcích a promývacích kapalin

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ovšem stupeň recyklování vody závisí na bilanci vody v procesu výroby NPK. Příklady bilance vody viz [9, Austrian UBA, 2001].

Ve výrobně Kompo, Krefeld jsou všechny promývací a skrápěcí vody vráceny do procesu a výrobní neprodukuje vůbec odpadní vody [78, German UBA, 2001].

Ve výrobně Donauchemie není ve výrobně NPK produkována žádná odpadní voda. Všechny skrápěcí kapaliny jsou vráceny do procesu. I vody z čištění a splachování provozních prostor jsou shromažďovány a použity jako skrápěcí kapaliny v následující kampani (ve výrobě jsou využívány dva postupy-kyselý PK, a alkalický NPK) Odpadní vody jsou vypouštěny pouze v případě, kdy je v po sobě jdoucích kampaních produkována stejný typ hnojiva [9, Austrian UBA, 2002].

V literatuře [79, Carillo, 2002] je popsána technika využívající příznivé atmosférické podmínky pro zlepšení bilance vody v procesu výroby NPK odpařováním. Tato varianta využívá sluneční svit a vítr, případně je podporována ventilací nebo využitím odpadního tepla z jiných procesů.

Ekonomické údaje

Specifická informace není známa.

Důvody k zavedení

Snížení emisí do vody.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], [76, EFMA, 2000], [77, EFMA, 2000], [78, German UBA, 2001], Compo, Krefeld, AMI, Linz.

7.4.12 Zpracování odpadních vod

Popis

Odpadní vody, jejichž vzniku není možné zabránit, jsou vypouštěny do vodoteče až po jejich čištění. Čištění je prováděno například jejich vedením do biologického stupně čištění odpadních vod s nitrifikací a denitrifikací a srážením sloučenin fosforu.

Environmentální přínos

Nižší emise do vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba energie a pomocných chemikálií.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Nižší emise do vody.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], AMI, Linz, BASF, Ludwigshafen.

7.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu hnojiv NPK

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je dodržování obecných zásad uvedených v Sekci 1.5

Pro skladování je Nejlepší dostupnou technikou dodržování zásad uvedených v [5, European Commission, 2005].

Nejlepší dostupnou technikou je snižování emisí z drcení fosfátové horniny, například instalací tkaninových filtrů nebo keramických filtrů, a dosahovat úrovně emisních koncentrací prachu 2,5 – 10 mg/Nm³ (viz Sekce 10.4.2).

Nejlepší dostupnou technikou je omezování emisí prachu fosfátové horniny používáním zakrytých dopravníkových pásů, skladováním v uzavřených prostorách, pravidelným úklidem a čištěním provozních ploch a překládacích nábřeží (viz Sekce 5.4.8).

Nejlepší dostupnou technikou je zvýšit environmentální účinnost výroby v sekci konečné úpravy hnojiva využitím jednoho opatření nebo kombinace více opatření z následujících technik:

- použitím deskových chladičů k chlazení produktu (viz Sekce 7.4.5),
- recyklováním horkého vzduchu (viz Sekce 7.4.6),
- výběrem vhodné kombinace třídícího a mlecího zařízení, například rotační a řetězová mlýny (viz Sekce 7.4.7),
- použitím vibračních zásobníků pro řízení procesu granulace (viz Sekce 7.4.7),
- aplikovat vyhodnocování granulometrického složení produktu v režimu on-line (viz Sekce 7.4.7).

Nejlepší dostupnou technikou je minimalizace emisí NO_x a odpadních plynů z rozkladu fosfátové horniny aplikací jedné z následujících technik či kombinací těchto technik:

- přesné řízení teploty (viz Sekce 7.4.1),
- volbou správného poměru surovina/kyselina (viz Sekce 7.4.1),
- volbou fosfátové suroviny (viz Sekce 5.4.9 a Sekce 5. 4. 10),
- řízením procesních parametrů.

Nejlepší dostupnou technikou je snižovat emisní úrovně do ovzduší v odpadních plynech z neutralizace, granulace, sušení, povrchové úpravy a chlazení produktu aplikací následujících technik a dosahovat emisní úrovně a účinnosti zachycení emisí uvedených v Tabulce 7.14.:

- zachycování prachu, cyklony a/nebo tkaninové filtry (viz Sekce 7.4.6 a Sekce 7. 4. 10),
- skrápěním, případně kombinovaným skrápěním (viz Sekce 7. 4. 10).

Nejlepší dostupnou technikou je minimalizovat produkci odpadních vod recyklováním promývacích a úklidových vod a skrápěcích kapalin, a využívat zbytkové teplo plynných proudů pro odpařování odpadních vod (viz Sekce 7. 4. 10 a Sekce 7.4.11).

Nejlepší dostupnou technikou je zpracovávat přebytečnou odpadní vodu postupy uvedenými v Sekci 7. 4. 12.

	Parametr	Úroveň	Účinnost zachycení %
		mg/Nm ³	
Rozklad fosfátové horniny, promývání písku, filtrace CNTH	NO _x jako NO ₂	100 – 425	
	Fluoridy jako HF	0,3 – 5	
Neutralizace, granulace, sušení, povrchová úprava, chlazení	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluoridy jako HF	1 – 5 ^{xx}	
	Prach	10 – 25	>80
	HCl	4 - 23	

^x nižší hranice rozmezí je dosahována při použití kyseliny dusičné jako skrápěcí kapaliny, horní hranice odpovídá použití jiné kyseliny jako skrápěcího media- Podle typu vyráběného hnojiva NPK (např. DAP) mohou být očekávány i vyšší úrovně emisí, a to i při použití vícestupňového skrápění
^{xx} v případě výroby DAP mohou být i při vícestupňovém skrápění očekávány úrovně emisí až 10 mg/Nm³.

Tabulka 7.14: Emisní úrovně odpovídající využití nejlepších dostupných technik (BAT)

8. MOČOVINA ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) A UAN

8.1 Obecná informace

Použití *močoviny* (*urea*, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) jako hnojiva bylo zprvu řídké, ale od jisté doby se stala *nejpoužívanějším tuhým průmyslovým hnojivem*. Důvodem rozšíření používání močoviny je její využívání jako hnojivo při pěstování rýže. Největší trh spotřeby močoviny představuje Asie.

Močovina je dále využívána jako surovina pro výrobu melaminu a velkého sortimentu močovino-formaldehydových pryskyřic a lepidel.

Dále je močovina používána jako složky krmiv hospodářských zvířat (skotu), kde je zdrojem dusíku pro tvorbu bílkovin.

Další oblastí použití močoviny jsou procesy k odstraňování NO_x z odpadních plynů (SCR a SNCR).

Roční spotřeba močoviny ve světě v posledních deseti letech vzrostla o 30 Mtun. V současné době se produkce močoviny pohybuje okolo 100 Mtun za rok. V Západní Evropě bylo v roce 2000 provozováno 16 výroben močoviny, jejich produkce byla 5,141 Mtun za rok. Nové výrobní močoviny mají kapacitu až 3 500 tun za den, typická výrobní kapacita je 2 000 tun za den.

Složené produkty obsahující síran amonný jsou vyráběny v některých výrobních přidáváním síranu amonného do močoviny před granulací.

Směsné hnojivo močovina-dusičnan amonný (UAN)

UAN obsahuje zpravidla 28 – 32 % dusíku, jsou však vyráběny i modifikované produkty (obsahující další živiny). Výrobní kapacity výroben produkujících UAN se pohybuje v rozsahu 200 – 2 000 tun za den. Většina velkokapacitních výroben je součástí velkých komplexních závodů, v nichž se vyrábí jak močovina, tak UAN. Spotřeba v Západní Evropě byla v letech 1998/99 3,72 Mt roztoku, z nichž 41 % bylo dováženo.

Země	Společnost	Lokalita	Rok uvedení do provozu	Kapacita kt/rok	Poznámka
Rakousko	Agrolinz	Linz	1977	380	Vlastní využití
Česká republika	Chemopetrol	Litvínov	1973	204	
Estonsko	Nitrofert	Kothla Jarve	1968	90	
			1969	90	
Francie	Grande Paroisse	Oissel	1969	120	
	Yara	Le Havre	1970	300	
Německo	BASF	Ludwigshafen	1968	545	Vlastní využití
	SKW	Piesteritz	1974	1 221	Tři závody po rekonstrukci v 2004
			1975		
			1976		
Yara	Brunsbüttel	1979	530		
Maďarsko	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	198	
Itálie	Yara	Ferrara	1977	500	
Litva	Achema	Jonava	1970	445	
Nizozemí	DSM	Geleen	1998	525	Vlastní využití
	Yara	Sluiskil	1971	425	
			1979	325	
Polsko	Zaklady Azotowe ZAK	Kedzierzyn	1957	167	
	Zaklady Azotowe ZAP	Pulawy	1998	561	
			1998	214	
Zaklady Chemiczne	Police	1986	400		
Portugalsko	Adubos	Lavradio	1963	80	
Slovensko	Duslo	Sala Nad Vahom	1973	204	
Španělsko	Fertiberia	Palos	1976	250	Rekonstrukce 1998
		Puertollano	1970	135	

Tabulka 8.1: Výrobní močoviny v Evropské Unii v červenci 2006

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

8.2 Využívané procesy a techniky

8.2.1 Močovina

Komerční syntéza močoviny je založena na *reakci amoniaku (NH_3) s oxidem uhličitým (CO_2) při vysokém tlaku* za tvorby karbamátu amonného ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$), který je pak dehydratován zahřátím, vzniká močovina ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) a voda:



Obě reakce probíhají v kapalně fázi ve stejném reaktoru a jsou vratné. Výtěžek závisí na provozních parametrech. Typické reakční podmínky jsou shrnuty v Tabulce 8.2. Reakce první je exotermní a rychlá a probíhá za podmínek procesu prakticky úplně. Reakce druhá je pomalá a endotermní a neprobíhá úplně. Konverze reakce (vztaheno na CO_2) je zpravidla 50 – 80 %. Stupeň konverze roste s rostoucí teplotou a s rostoucí hodnotou poměru NH_3/CO_2 a klesá s poměrem $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$.

Parametr		Jednotka
Tlak	140 - 250	bar
Teplota	180 - 210	°C
Poměr NH_3/CO_2	2,8:1 – 4:1	molární poměr
Doba zdržení	20 - 30	minuty

Tabulka 8.2: Typické provozní parametry výroby močoviny

[121, German UBA, 2001]

Při syntéze močoviny probíhají vedlejší reakce, nejdůležitější jsou tyto:

- hydrolyza močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2$
- tvorba biuretu $2 \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$
- tvorba isokyanové kyseliny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{NCO} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HNCO}$

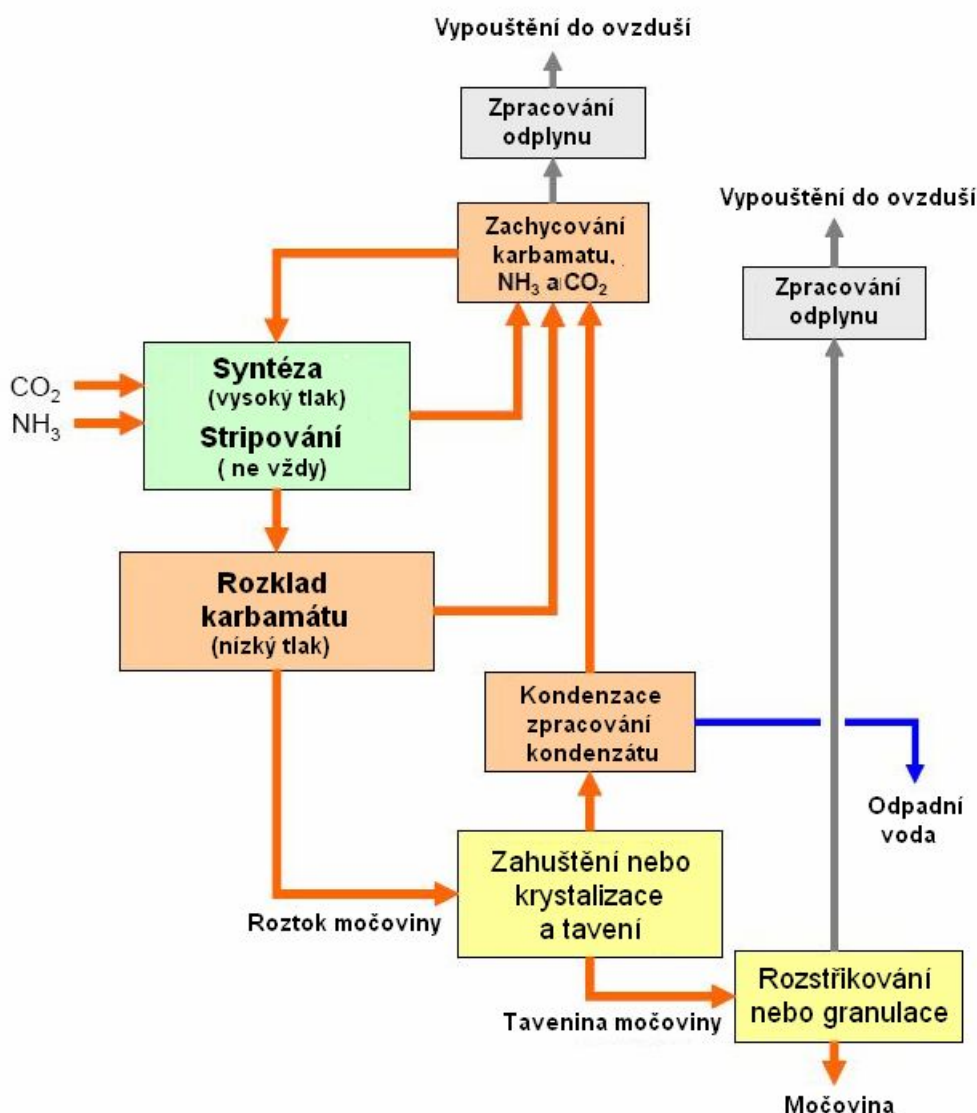
Hydrolytická reakce je zpětnou reakcí k tvorbě močoviny a probíhá pouze v přítomnosti vody. Rychlost hydrolyzy mohou podporovat roztoky kyselin nebo roztoky alkálií. V praxi je nutné minimalizovat dobu zdržení močoviny při vysoké teplotě a při nízké koncentraci amoniaku. Biuret ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$) musí být z močoviny používané jako hnojivo odstraněn (pokud možno pod povolené maximum 1,2 % EC). Biuret totiž může poškozovat rostliny, zejména při postřiku na list. V technické močovíně (tj. močovíně používané k výrobě pryskyřic a lepidel, je obsah biuretu zpravidla mezi 0,3 – 0,4 %, případně mnohem nižší (dokonce pod 0,15 %), podle požadavků zákazníka. Tvorbu isokyanové kyseliny podporují vysoké teploty a nízký obsah amoniaku, což jsou podmínky, které se mohou vytvořit v sekci odpařování vody, kdy je chemická rovnováha tvorby kyseliny isokyanové posunuta doprava.

Cílem současných technických řešení je dosáhnout ekonomické rychlosti reakce amoniaku a oxidem uhličitým a účinně oddělovat vznikající močovinu od ostatních složek reakční směsi, získávat nezreagovaný amoniak a rozkládat zbytkový karbamát amonný na amoniak a oxid uhličitý a tyto plyny recyklovat (*proces s úplným recyklem*). Tohoto cíle je zpravidla dosahováno zařazením stripování (při vysokém tlaku) a následným snížením tlaku a ohřevem roztoku močoviny nebo kombinací obou postupů.

K zajištění režimu úplného recyklování byly vyvinuty různé strategie:

- konvenční proces bez stripování (starší typ procesu nabízený řadou dodavatelů, viz Sekce 8.4.1),
- proces stripování CO_2 , například proces Stamicarbon nebo Toyo's ACES (viz Sekce 8.4.2),
- proces stripování NH_3 , například Snamprogetti (viz Sekce 8.4.3),
- Isobarický proces s dvojitým recyklem (IDR), aplikující stripování NH_3 a CO_2 , Montedison (viz Sekce 8.4.4)

V závěru procesu je roztok močoviny získaný v syntéze s recyklováním zahuštěn v odparkách nebo krystalizátorech veden do rozstřikovacích granulátorů nebo jiných typů granulátoru, kde je upraven na prodejní produkt pro použití jako hnojivo nebo technický produkt.



Obrázek 8.1: Schéma výroby močoviny ve výrobě s úplným recyklováním

Obrázek je založen na údajích převzatých z [52, InfoMil, 2001]

8.2.1.1 Výroba granulované močoviny – tvorba částic

Rozstřikovací sušárna

Koncentrovaná tavenina močoviny je vedena do rotujícího rozstřikovače nebo do rozstřikovací hlavy v horní části granulační věže. Kapky padají prostorem granulační věže a jsou chlazeny protiproudem vzduchu, jehož působením ztuhnou. Materiál je zpravidla nutné ještě dále chladit. Při některých řešeních je chladič produktu součástí granulační věže, jinou možností je chlazení granulí ve speciálním chladiči.

Granulace

Pro granulaci jsou využívány granulátory různých typů, včetně bubnových rotačních granulátorů, pánvových granulátorů a granulátorů s fluidní vrstvou. Principem je nastříkání taveniny, spolu s vrácenými podíly jemných a drcených částic do vrstvy částic v granulátoru. Probíhá současně růst velikosti částic a jejich sušení. Nastříkovaný materiál tuhne působením vzduchu, který je uváděn do granulátoru. Pro všechny komerční systémy granulace je typické recyklování materiálu. Po vytvoření granulí je nutné je zpravidla sušit a chladit.

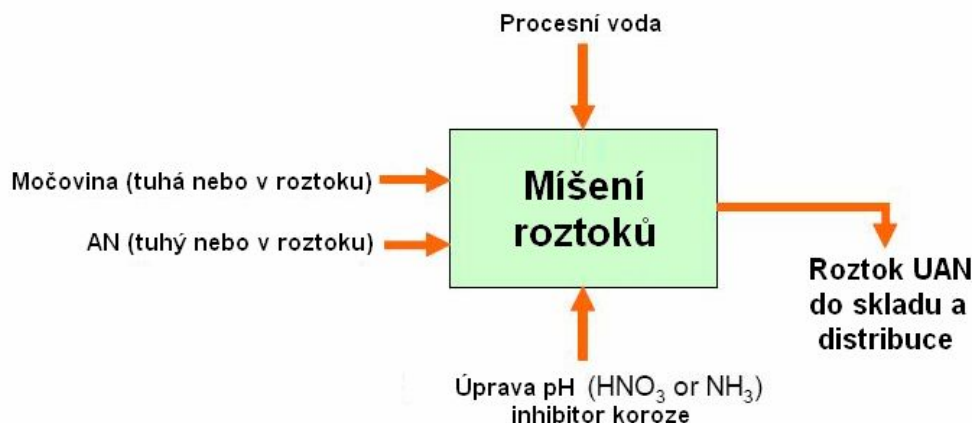
8.2.2 UAN (směsné hnojivo močovina-dusičnan amonný)

Výroba UAN s využitím recyklovaného CO_2 získaného stripováním viz Sekce 8. 4. 14.

Pro výrobu UAN je využíván jak kontinuální, tak vsádkový proces. V obou těchto procesech jsou do reaktoru odměřovány a dávkovány močovina a dusičnan amonný, směs je pak ochlazená. Schéma výroby je uvedeno na obrázku 8.2.

Kontinuální proces. V tomto procesu jsou složky vstupní reakční směsi kontinuálně dávkovány do reaktoru, do něhož jsou přiváděny přes statické mísiče. V procesu jsou kontinuálně měřeny rychlosti dávkování, pH a hustota a rychlost odběru produktu. Konečný produkt je ochlazen a veden do skladovacího tanku k distribuci.

Vsádkový proces. Při tomto procesu jsou jednotlivé složky dávkovány do reaktoru postupně, přičemž je obsah reaktoru promícháván míchadlem. Rozpouštění může být urychlováno recirkulací směsi, je nutné i zařazení chladiče. Před přidáním inhibitoru koroze je nastavena hodnota pH vyrobeného UAN.



Obrázek 8.2: Schéma výroby roztoku UAN

[128, EFMA, 2000]

8.3 Současné úrovně spotřeb a emisí

Položka	Na tunu močoviny	Jednotka	Poznámka	Odkaz	
NH ₃	567	kg	Snamprogetti, stripování amoniaku	[9, Austrian UBA, 2002]	
	570		Ostatní stripovací procesy		
	567		Stripování CO ₂	[52, InfoMil, 2001]	
	567		Stripování NH ₃		
	570		Proces IDR		
	570		Proces ACES		
	564		Upřesnění pro nové výroby		[130, Uhde, 2004]
	580 - 600		Údaje typické pro konvenční proces	[124, Stamicarbon, 2004]	
	CO ₂		735	kg	Snamprogetti, stripování amoniaku
470 – 750		Ostatní stripovací procesy	[52, InfoMil, 2001]		
730		Upřesnění pro nové výroby			[130, Uhde, 2004]
733		Stripování CO ₂			
735		Stripování NH ₃			
740		Proces ACES			
740		Proces IDR			

Tabulka 8.3: Uváděné úrovně spotřeby surovin při výrobě močoviny

Položka	Na tunu močoviny	Jednotka	Poznámka	Odkaz
Chladicí voda	80	m ³	Snamprogetti, stripování amoniaku	[9, Austrian UBA, 2002]
	60 – 70		Proces stripování CO ₂	
	75 – 80		Stripování NH ₃ , kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	[52, InfoMil, 2001]
	60		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	
	70		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	
	60 – 80		Proces ACES, kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	
	51		Proces ACES, kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	
	60		Proces IDR, kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	
	75		Proces IDR, kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	
	70		Proces Stemicarcon 80, stripování CO ₂	SKW Piesteritz , [121, German UBA, 2001]
	75		Proces Snamprogetti, 60 - 70stripování NH ₃	Yara, Brunsbüttel , [121, German UBA, 2001]
	100		Typické hodnoty pro konvent 75 - 80ní proces	[124, Stamicarbon, 2004]

Tabulka 8.4: Uváděné úrovně spotřeby chladicí vody při výrobě močoviny

Položka	Na tunu močoviny	Jednotka	Poznámka		Odkaz
Pára	0,76	tuny	Snamprogetti, stripování amoniaku	Při tlaku 108 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0,77 – 0,92		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	Při tlaku 120 bar	[52, InfoMil, 2001]
	0,77		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	Při tlaku 120 bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0,8		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	Při tlaku 24bar	[9, Austrian UBA, 2002]
	0,8		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	Při tlaku 24 bar	[52, infoMil, 2001]
	1,3		Konvenční proces s úplným recyklováním (Toyo)		BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	1,6 – 1,8		Typické údaje pro konvenční proces	Při tlaku 13 bar	[124, Stamicarbon, 2004]
	0,92		Proces Stamicarbon, stripování CO ₂	Při tlaku 20 - 25 bar	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
	0,85		Proces Snamprogetti, stripování NH ₃		Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
	0,76 – 0,95		Stripování NH ₃ , kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	Při tlaku 108 bar	[52, InfoMil, 2001]
	0,7 – 0,8		Proces ACES, kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	Při tlaku 98 bar	
	0,57		Proces ACES, kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	Při tlaku 24,5 bar	
	0,84		Proces IDR, kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	Při tlaku 24 bar	
0,6	Proces IDR, kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	Při tlaku 105 bar			

Tabulka 8.5: Uváděné úrovně spotřeby páry při výrobě močoviny

Na tunu močoviny	Jednotka	Poznámka	Odkaz
21,1	kWh	Snamprogetti, stripování amoniaku	[9, Austrian UBA, 2002]
21 – 23		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
115		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	
2,1		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	[9, Austrian UBA, 2002]
110		Stripování CO ₂ , kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem	[9, Austrian UBA, 2002]
70		Konvenční proces s úplným recyklováním (Toyo)	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
43		Typické údaje pro konvenční proces	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
76 – 82		MJ	Proces Stamicarbon, stripování CO ₂
54	Proces Snamprogetti, stripování NH ₃		
396	Stripování NH ₃ , kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou		
54 – 108	Proces ACES, kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou		
436	Proces ACES, kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem		
425	Proces IDR, kompresor CO ₂ poháněn elektromotorem		
79	Proces IDR, kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou		

Tabulka 8.6: Uváděné úrovně spotřeby páry při výrobě močoviny

Na tunu močoviny MJ	Vysvětlivky	
2,7	Konvenční proces (Toyo), spotřeba na kompresi CO ₂ není zahrnuta	[121, German UBA, 2001]
1,9	Proces Stamicarbon, spotřeba elektřiny na kompresi CO ₂ není zahrnuta	
1,7	Proces Snamprogetti, stripování amoniaku. Spotřeba elektřiny na kompresi CO ₂ není zahrnuta	
3,3	Moderní proces s úplným recyklem, konverze amoniaku na tuhou močovinu	[107, Kongshaug, 1998]
4,1	Střední hodnota pro výroby v Evropě	
4,6	Nejlepší výroby před 30 lety	
3,1	Specifikace pro nové výroby (pára + elektřina), včetně komprese CO ₂	[130, Uhde, 2004]
2,7	Proces Stamicarbon, proces stripování, pára a elektřina je zahrnuta	SKW Piesteritz
2,9	Stripování NH ₃ , granulace v rozstřikovací sušárně, komprese CO ₂ parní turbínou	[126, Snamprogetti, 1999]
2,0	Stripování NH ₃ , granulace v rozstřikovací sušárně, komprese CO ₂ elektromotorem	[126, Snamprogetti, 1999]
3,1	Stripování NH ₃ , granulace v bubnu, komprese CO ₂ parní turbínou	[126, Snamprogetti, 1999]
1,9	Stripování NH ₃ , granulace v bubnu, komprese CO ₂ elektromotorem	[126, Snamprogetti, 1999]
5,5	Existující výroby, konvenční proces s úplným recyklováním, krystalizace, prilling, komprese parní turbínou	[122, Toyo, 2002]
3,8	Studie rekonstrukce, stripování CO ₂ , prilling a pánvová granulace, zpracování procesního kondenzátu	
3,9	Studie rekonstrukce, stripování CO ₂ , vakuové odpařování, granulace, zpracování procesního kondenzátu	
3,0	Stripování CO ₂ (ACES21), granulace v promíchávané vrstvě, čerpadlo CO ₂ /NH ₃ poháněno parní turbínou	[123, Toyo, 2003]
2,7	Stripování CO ₂ (ACES21), granulace v promíchávané vrstvě, pouze kompresor CO ₂ poháněn parní turbínou	

Tabulka 8.7: Uváděné úrovně celkové spotřeby energie při výrobě močoviny

(součet páry a elektrické energie nakupované a prodávané)

Odpadní vody na tunu močoviny						Vysvětlivky	Odkaz	
m ³	CHSK	Typ dusíku ve vodě						
		Močovina	NO ₃	NH ₃	Celkový			
		g						
						Žádná odpadní voda není vypouštěna	Konvenční proces s úplným recyklem. Procesní voda zůstává v močovíně vedené do výroby lepidel, odpadní vody z vakuového odpařování jsou použity v chladicí věži.	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
0,46	50				100	Biologické zpracování odpadní vody	Proces Stamicarbon, stripování CO ₂ . Objem, zahrnuje 0,3 tun procesní vody (zatížené 6 % NH ₃ , 4% CO ₂ a 1 % močoviny) z reakce a dále vody z oplachování a čištění a z páry	SKW Piesteritz [121, German UBA, 2001]
0,65	48					Do čistírny vod závodu	Proces Snamprogetti. Stripování NH ₃ . Procesní voda obsahuje 0,08 kg NH ₃ na tunu močoviny a 0,06 kg močoviny na tunu močoviny	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
		75	341	120		Do čistírny vod závodu	Část procesní vody je používána jako chladicí voda, zbytek procesní vody je předáván do čistírny odpadních vod. Uvedené úrovně zahrnují i skrápěcí a chladicí vody.	DSM Geleen [52, infoMil, 2001]
		3,7 – 5,2	51 - 102	6 – 8,4		Po zpracování		
			95,7		96,4 ^x	Do biologického čištění	Uvedené úrovně zahrnují i chladicí a skrápěcí vody	Yara Sluiskil 5 + 6 [52, InfoMil, 2001]
			<500		338 ^x		Uvedené úrovně zahrnují i chladicí a skrápěcí vody	Kemira Rozenburg [52, InfoMil, 2001]
	12			51	131 ^x	Přímé vypouštění	Celkový objem je 40000 m ³ za den, včetně chladicí vody. Skrápěcí vody jsou zčásti recyklovány a vedeny do výroby hnojiv. Úrovně je možné převést z kg na tunu N dělením koeficientem 4,29	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

^x dusík Kjeldahlovou metodou

Tabulka 8.8: Uváděné úrovně celkové spotřeby energie při výrobě močoviny

(součet páry a elektrické energie nakupované a prodávané)

Procesní voda po zpracování ppm (hm)		Využití	Vysvětlivky	Odkaz
Močovina	NH ₃			
		Napájecí voda kotlů	Reakcí vzniká 0,3 tuny procesní vody na tunu močoviny. Příkladnými zdroji může množství vzrůst na asi 0,5 m ³ na tunu močoviny	[128, EFMA, 2000]
1	1		Typická voda odpadající z prvního stupně desorpce a hydrolýzy a druhého stupně desorpce a hydrolýzy	[125, Stamicarbon, 2003]
<5	<5	Žádné	Typické údaje současné výroby, při zařazení prvního stupně desorpce a hydrolýzy a druhého stupně desorpce a hydrolýzy	[125, Stamicarbon, 2003]
<1	1,2	Chladicí voda		
<1	<1	Napájecí voda kotlů		
<1	<1	Napájecí voda kotlů		
<1	<1	Napájecí voda kotlů		
1	1	Např. napájecí voda kotlů		[126, Snamprogetti, 1999]
1	1		Dosažitelné při stripování kondenzátu a systému hydrolýzy močoviny	[127, Toyo, 2006]
	66	Žádné	Amoniak je získáván destilací, před ní je úroveň 37000 ppm hmotnostně	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
<10	<10	Zčásti pro chlazení	Desorpce a hydrolýza. Voda je vedena do biologického čištění	SKW Piesteritz
3 - 5	3 - 5	Např. jako napájecí voda kotlů	Dosažitelné při aplikaci stripování a hydrolýzy	[128, EFMA, 2000]
1	5		Dosažitelné při aplikaci destilace a hydrolýzy	
1	5		Dosažitelné při aplikaci desorpce, hydrolýzy a desorpce	
1	1		Specifikace pro nové výroby	

Tabulka 8.9: Uvádění úrovně koncentrací v zpracovaných procesních vodách

Polutant	Zdroj	g na tunu močoviny	mg/m ³	Vysvětlivky	Odkaz
Prach	Rozstřikovací granulace	270	15 – 23	Skrápění, 300 000 – 350 000 Nm ³ za hodinu, Koncentrace v surovém plynu 60 – 130 mg/Nm ³	AMI, Linz [9,Austrian UBA, 2002]
	Centrální jednotka odprašnění		18,8 – 20		
	Rozstřikovací granulace	500 – 2 200	35 – 125	Bez úprav	[128, EFMA, 2000]
	Granulace	100 - 550	30 – 75	Skrápění	
	Rozstřikovací granulace nebo granulace		30	Skrápěná náplňová kolona	[127, Toyo, 2006]
	Rozstřikovací granulace		25 – 30	Skrápění	[129, Stamicarbon, 2006]
	Sušení močoviny	<20	<20	Mimo odpadních plynů z rozstřikovací granulace jsou všechny odpadní plyny skrápěny.	SKW Piesteritz
	Rozstřikovací granulace	1 500/1 250	50/75		
	Granulace	200	Nad 30		
	Sušení močoviny (1+2)	30	20	Cyklony	BASF, Ludwigshafen [121,German UBA, 2001]
	Sušení močoviny 3	30	20	Cyklony a skrápění	
	Rozstřikovací granulace	1 000 – 1 300	55	Skrápění	
	Rozstřikovací granulace	510	40	Bez úprav	Yara, Brunsbüttel [121,German UBA, 2001]
Granulace		30	Specifikace pro nové výroby	[130, Uhde, 2004]	
NH ₃	Rozstřikovací granulace	500 – 2 700	35 - 245	bez úprav	[128, EFMA, 2000]
	Granulace	200 - 700	60 - 250	Skrápění	
	Granulace		30	Specifické údaje pro nové výroby, včetně kyselého skrápění	[130, Uhde, 2004]
	Odpadní plyn	2,5	<700	Skrápění vodou, 420 m ³ /h	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	Rozstřikovací granulace	60	3 - 9	Skrápění, 300 000 – 350 000 Nm ³ /h. Koncentrace v surovém plynu 70 – 140 mg/Nm ³	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	Centrální odprašovací jednotka		6,8 -19,2		
	Sekce syntézy		1,5 – 1,73	Proces Snaprogetti, stripování amoniaku, skrápění. CH ₄ : 22,9 mg/Nm ³ , CO ₂ : 2,5 mg/Nm ³	

Polutant	Zdroj	g na tunu močoviny	mg/m ³	Vysvětlivky	Odkaz
	Bezpečnostní ventily		1,7 – 3,7		
	Sekce syntézy	70	2 000	Proces Stamicarbon, stripování CO ₂ , nízkotlaké skrápění	SKW Piesteritz
	Sušení močoviny	<20	<20	Mimo rozstřikovací granulaci, všechny odpadní plynné proudy jsou skrápěny (slabě kyselé skrápění)	
	Rozstřikovací granulace	1 600	60		
	Granulace	300	10 – 20		
	Sušení močoviny (1+2)	90	60	Cyklony	BASF, Ludwigshafen [121, German UBA, 2001]
	Sušení močoviny (3)	55	35	Cyklony a skrápění	
	Rozstřikovací granulace	600 – 700	30	Skrápění	
	Rozklad karbamátu	180	16 700	Proces Snaprogetti, stripování NH ₃ , skrápění	Yara, Brunsbüttel [121, German UBA, 2001]
	Zahušřování	150	29 300	Proces Snaprogetti, stripování NH ₃ , bez zpracování	
	Rozstřikovací granulace	400	30	Bez zpracování	

Tabulka 8.10: Uváděné úrovně emisí do ovzduší z výroby močoviny

Výrobna	Emise	Množství (tuny za rok)	Měření-odhad
DSM, Geleen	NH ₃	<11	odhad
YARA Sluiskil 5	NH ₃	12,4	
	CO ₂	15,2	
YARA Sluiskil 6	NH ₃	11,6	
	CO ₂	12,9	
Kemira Rozenburg	NH ₃	10	

Tabulka 8.11: Úniky emisí do ovzduší z výroben v Holandsku

[52, InfoMil, 2001]

Surovina nebo energie	Na tunu 30 % roztoku močoviny
Močovina	327,7 kg
AN	425,7 kg
NH ₃	0,3 kg
Inhibitor koroze	1,4 kg
Voda	244,9 kg
Pára a elektrická energie	10 – 11 kWh

Močovina obsahuje 46 % dusíku, minimální koncentrace je 75 % a hodnota pH 9 – 10. AN obsahuje 33 – 34 % dusíku, minimální koncentrace 85 % a pH 4 – 5. Korozní inhibitory jsou používány pro ochranu uhlíkaté oceli skladovacích tanků, pokud je ochrana nutná. Pro úpravu pH je přidáván amoniak nebo kyselina dusičná do konečného roztoku. Kondenzát z výroby močoviny nebo AN může být využit jako rozpouštědlo v těchto procesech. Spotřeba páry nebo elektrické energie je závislá na použité surovině (tuhá nebo roztok) a na okolní teplotě.

Tabulka 8.12: Suroviny a pomocné materiály výroby UAN

[128, EFMA, 2000]

8.4 Techniky uvažované jaké nejlepší dostupné techniky (BAT)

- chlazení produktu, viz Sekce 7.4.5
- granulační cyklus, viz Sekce 7.4.7.

8.4.1 Konvenční proces s úplným recyklem

Popis

V Tabulce 8.13 je uveden přehled konvenčních procesů s úplným recyklováním. Klíčovým procesem tohoto postupu je oddělování NH_3 a CO_2 z reakčního roztoku postupným, snižováním tlaku (rozkladač) a jejich recyklování do reaktoru (jako karbamát nebo NH_3).

Aby byl minimalizován objem odpadních proudů, vodný roztok amoniaku z různých zdrojů je vracen do reaktoru. To snižuje konverzi amoniaku na močovinu v reaktoru v důsledku zvýšení obsahu vody v reaktoru. Aby byl celkový výtěžek reakce zachován, je amoniak a karbamát recyklován, což je spojeno se zvýšenou spotřebou energií.

Stupně procesu	Podmínky ve výrobních stupních	
Reaktor	Poměr NH_3/CO_2	4:1
	Konverze	65 – 67% z výstupu CO_2
	Tlak	200 bar
Rozklad karbamátu (tepelná destilace)	Rozkladač 1	Při 16 – 20 bar
	Rozkladač 2	Při 3 bar
	Rozkladač 3	Při 1 bar
Recyklování karbamátu	Absorpce/rektifikace	
Recyklování NH_3	Kondenzace, zásobník NH_3	
Zpracování odpadního plynu (z rozkladu)	Skrápění vodou, kapaliny s obsahem amoniaku je recyklována.	
Ztužování a konečná úprava	Krystalizace za vakua	
	Odstředování	
	Sušení, (mokrý) cyklony, skrápění odplynů	
	Tavení	
	Rozstříkovací granulace, skrápění odplynů	

Tabulka 8.13: Příklad konvenčního procesu s úplným recyklováním

[121, German UBA, 2001], BASF, Ludwigshafen

Environmentální přínos

- umožňuje využít prakticky veškeré suroviny.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Vysoká spotřeba energie v porovnání s novějšími procesy (stripping), (viz též Tabulku 8.5).

Procesní údaje

Viz Tabulka 8.5.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Konvenční procesy s úplným recyklováním byly stavěny na začátku devadesátých let. Moderní výroby využívají techniku strippingu a jejich účinnost je vyšší.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Ekonomičtější uspořádání.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], [52, InfoMil, 2001], [121, German UBA, 2001], [122, Toyp, 2002], [123, Toyo, 2003], [128, EFMA, 2000], BASF, Ludwigshafen (spuštěno 1968, rozšířeno 1979, Achema, Lithiana).

8.4.2 Proces se stripováním CO₂**Popis**

V Tabulce 8.14 je uveden přehled údajů o procesu se stripováním a úplným recyklováním oxidu uhličitého. Klíčovým znakem tohoto procesu je odstranění většiny zbytkového karbamátu a amoniaku z roztoku reakční směsi stripováním oxidu uhličitého při vysokém tlaku. V porovnání s konvenčním procesem vede toho opatření k významné úspoře energie oproti rozkladu při nízké teplotě, kdy je nutná rekompresa pro recyklování.

Stupně procesu	Podmínky ve stupních	
Reaktor	Poměr NH ₃ /CO ₂	2,8, plyny přiváděny přes vysokotlaký striper
	Teplota	180°C
	Tlak	140 bar
Stripování a recyklování CO ₂ při vysokém tlaku	Vysokotlaký striper	
	Vysokotlaký kondenzátor	
Odplyn z reaktoru	Zpracováván ve vysokotlakém skrápění, nízkotlakém skrápění (4 bar), roztok NH ₃ je recyklován	
Rozkladač karbamátu (rektifikace)	Tlak 3 bar	
Recyklování karbamátu	Kondenzace, odpadní plyny čištěny skrápěním	
Recyklování NH ₃	Kondenzace, zásobník NH ₃ , roztok NH ₃ je recyklován	
Ztužování a konečná úpravy	Vakuová krystalizace, zpracování kondenzátu (desorpce, hydrolýza, desorpce)	
	Odstředování	
	Sušení, cyklony, skrápění odplynů	
	Tavení	
	Rozstříkovací granulace nebo granulace	

Tabulka 8.14: Příklad procesu s úplným recyklováním CO₂ s využitím vysokotlakého stripování

[121, German UBA, 2001]

Environmentální přínos

- umožňuje prakticky úplné recyklování surovin,
- umožňuje dosáhnout úspor energií v porovnání s konvenčním procesem.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné, v porovnání s ostatními procesy výroby močoviny.

Procesní údaje

Viz Tabulka 8.14.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Stripování CO₂ je v současné době nejrozšířenější technologií pro výrobu močoviny.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Vyšší účinnost v porovnání s konvenčním procesem.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], [52, InfoMil, 2001], [121, German UBA, 2001], [124, Stamicarbon, 2004], [125, Stamicarbon, 2003], [128, EFMA, 2000], SKW, Piesternitz.

8.4.3 Proces se stripováním NH₃**Popis**

V Tabulce 8.15 je uveden přehled procesu s úplným recyklováním amoniaku s využitím stripování amoniaku. Klíčovým znakem procesu je odstranění většiny karbamátu z reakčního roztoku stripováním amoniaku při vysokém tlaku. V porovnání s konvenčním procesem je tímto postupem dosahována významná úspora energií na rozklad při nízkém tlaku, s rekompresí v recyklační smyčce.

Procesní stupně	Podmínky v jednotlivých stupních	
Reaktor	Poměr NH ₃ /CO ₂	3,5
	Teplota	170°C
	Tlak	150 bar
Stripování amoniaku a recyklování při vysokém tlaku	Vysokotlaký striper (NH ₃ dávkován přes striper nebo samostatné stripování)	
	Vysokotlaká kondenzace	
Rozklad karbamátu	Předřazený rozkladný reaktor	
	Rozkladač 1	17 bar
	Rozkladač 2	4,5 bar
Recyklování karbamátu	Kondenzace	
Recyklování amoniaku	Kondenzace	
Odplyn (z rozkladu)	Zpracován v dvoustupňové soustavě skrápěných kolon, roztok NH ₃ je recyklován	
Ztužování	Vakuový rozkladač	Zpracování kondenzátu (desorpce, hydrolýza parou 25 bar, hydrolýza parou 70 bar)
	Odparka	
	Rozstříkovací granulace	

Tabulka 8.15: Příklad procesu s úplným recyklováním amoniaku s využitím vysokotlakého stripování

Environmentální přínos

- umožňuje prakticky úplné recyklování surovin,
- umožňuje dosáhnout úspor energií v porovnání s konvenčním procesem.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné, v porovnání s ostatními procesy výroby močoviny.

Procesní údaje

Viz Tabulka 8.14.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Technologie se stripováním amoniaku je běžnou výrobní technologií pro výrobu močoviny.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy.

Důvody k zavedení

Zvýšená účinnost výroby v porovnání s konvenčním procesem.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], [52, InfoMil, 2001], [121, German UBA, 2001], [126, Stamicarbon, 1 999], [125, Stamicarbon, 2003], [128, EFMA, 2000], Yara, Brunsbuttel, AMI Linz.

8.4.4 Isobarický proces s dvojstupňovým recyklováním (IDR)**Popis**

V tomto procesu probíhá syntéza močoviny při tlaku 180 – 200 bar a teplotě 185 – 190°C. Poměr $\text{NH}_3:\text{CO}_2$ je asi 3,5 – 4, konverze CO_2 na jeden průchod je asi 70 %.

Většina nezreagovaných podílů v proudu, který je odebírán ze dna reaktoru, je oddělena záhřevem a stripováním v dvou za sebou zařazených stripovacích kolonách. Stripovací kolony pracují při zvýšeném tlaku v reaktoru a jsou vyhřívány parou o tlaku 25 bar. V prvním stripovacím rozkladném reaktoru je rozkládán karbamát. Amoniak je získáván především v druhém stripovacím reaktoru, kde je jako stripovací činidlo používán CO_2 . Proud odebíraný z hlavy prvního striperu je veden přímo do reaktoru a proudem odebíraným z hlavy druhého striperu, který je recyklován přes rozkladač karbamátu. Kondenzační teplo je využíváno k výrobě páry tlaku 7 bar a využito v procesu.

Zatímco veškerý oxid uhličitý je dávkován do procesu přes druhý striper, pouze 40 % amoniaku je dávkováno přes kondenzátor karbamátu. Zbytek je dávkován přímo do reaktoru k řízení teploty. Páry z prvního striperu bohaté na amoniak jsou dávkovány přímo do reaktoru. Páry bohaté na oxid uhličitý z druhého striperu jsou recyklovány přes kondenzátor karbamátu, kde jsou skrápěny roztokem karbamátu recyklovaným ze středotlaké sekce výroby.

Kondenzační teplo je využíváno produkcí páry 7 bar a je využíváno v navazujících operacích.

Roztok močoviny vystupující z procesu IDR obsahuje nezreagovaný amoniak, oxid uhličitý a karbamát. Tyto zbytkové látky jsou rozkládány a odpařovány ve třech za sebou zařazených destilačních jednotkách a ohřívány středotlakou párou a nízkotlakou párou. Pak jsou páry kondenzovány na roztok karbamátu a vráceny zpět do syntézní smyčky. Roztok močoviny vycházející z nízkotlakého stupně rozkladu je veden do zahuštění ve dvou vakuových odparkách zařazených v sérii, z nichž je získáván roztok, který vstupuje do rozstříkovací granulace nebo do jiného typu granulátoru.

Environmentální přínos

- umožňuje prakticky úplné recyklování surovin,
- umožňuje dosáhnout úspor energií v porovnání s konvenčním procesem.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné, v porovnání s ostatními procesy výroby močoviny.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Zvýšená účinnost výroby v porovnání s konvenčním procesem.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], [128, EFMA, 2000], Yara, Ferrara, Zaklady Azotowe Pulawy, Pulawy.

8.4.5 Bezpečné oddělování amoniaku od inertů

Popis

Pro bezpečné zachycování amoniaku z odplynů z výroby močoviny byla vyvinuta řada metod. Proces je založen na promývání inertních plynů, za nímž je do inertních plynů dávkován zemní plyn v množství, které zaručuje, že se nevytváří explozivní směs. Proprané inertní plyny jsou pak vedeny do hořáku, kde slouží jako palivo.

Environmentální přínos

- snížení emisí amoniaku,
- získávání amoniaku,
- získávání tepla z vodíku.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Aplikovatelnost závisí na těchto okolnostech:

- na dostupnosti spalitelného plynu při potřebném tlaku,
- na instalaci systému zachycování amoniaku,
- na možnosti použít koncový proudy plynů jako palivo, například pro kotle.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat finanční přínos.

Důvody k zavedení

Snížení emisí amoniaku a regenerace energie z inertních plynů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

Yara, Ferrara.

8.4.6 Vedení jemných částic do koncentrovaného roztoku močoviny**Popis**

Je-li jako konečný stupeň výroby zařazena granulace a povrchová úpravy, jsou částice nadsítné a podsítné velikosti recyklovány do granulátoru, kde vytvářejí zárodky granulí. Za granulátorem je často zachycován prach a je veden do zařízení, kde je spolu se vzduchem z fluidace veden do skrápění koncových plynů a je tedy převeden do zředěného roztoku. Tento roztok je pak zahušťován odpařováním. Účinnějším řešením je vést tyto prachové částice do koncentrovaného roztoku močoviny místo do granulátoru [52, InfoMil, 2001].

Environmentální přínos

Úspora energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobnách močoviny, kde je výrobkem tuhá granulovaná močovina.

YARA Sluiskil, technika aplikovaná v roce 1999, úspory okolo 32 000 tun páry za rok [52, InfoMil, 2001].

Ekonomické údaje

Náklady na projekt byly 143 000 EUR, zavedeno v roce 1999.

Důvody k zavedení

Zisk.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], YARA, Sluiskil.

8.4.7 Rekonstrukce konvenčních výroben aplikací stripovací technologie

Popis

Rekonstrukce konvenční výroby na využití stripování přináší sebou jednu nebo více z následujících změn:

- zvýšení maximální výrobní kapacity,
- snížení spotřeby pomocných materiálů,
- potenciální snížení emisí,
- snížení nákladů na údržbu,
- zvýšení využití výrobní doby.

V Tabulce 8.16 jsou uvedeny příklady rekonstrukce konvenčních jednotek zavedením stripování, v Tabulce 8.17 jsou uvedeny příklady studií rekonstrukcí.

	Příklad 1	Příklad 2	
Kapacita pře/po rekonstrukci	1620/2460	1065/1750	tuny za den
Úspora energií	30 %		na tunu močoviny
Spotřeba páry před/po rekonstrukci		1,6/1	tuny na tunu močoviny
Chladicí voda před/po rekonstrukci		100/73	m ³ na tunu močoviny
Kompresce CO ₂	nový turbokompresor		
Instalován vysokotlaký stripér	zdokonalený ACES	Stamicarbon	
Instalován kondenzátor	VSCC ^x		
Vysokotlaké čerpadlo NH ₃	odpadl problém recyklování amoniaku, nároky na čerpání se snížily, přesto, že vzrostla výrobní kapacita		
Syntézní reaktor	povrchová ochrana ocelí 25Cr-22Ni-2Mo		
	instalace zářek	instalace sít	
	kontinuální monitorování poměru N/C		
^x viz též Sekce 8.4.9			

Tabulka 8.16: Příklady rekonstrukcí (revampingu) konvenčních výroben s využití techniky stripování

[123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004]

	Existující výrobná	Případ 1 rekonstrukce	Případ 2 rekonstrukce
Charakteristiky	Konvenční, krystalizace, rozstříkovací granulace s přirozeným tahem	Stripování CO ₂ , vakuové odpařování, rozstříkovací granulace s nuceným prouděním, zpracování procesního kondenzátu	Stripování CO ₂ , vakuové odpařování, granulace, zpracování procesního kondenzátu
Spotřeba energie v GJ na tunu močoviny			
Pára	4,6	3,1	3,1
Elektrřina	0,9	0,7	0,8
Celkem	5,5	3,8	3,9

Tabulka 8.17: Studie spotřeb páry a elektrické energie pro rekonstrukci (revamping)

[122, Toyo, 2002]

Environmentální přínos

- zejména snížení spotřeby páry (viz také Tabulka 8.5),
- podstatné snížení spotřeby elektrické energie,
- podstatné snížení spotřeby chladicí vody.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné v existujících výrobnách konvenční koncepce s úplným recyklem. Různí dodavatelé technologií zaručují kompatibilitu jejich stripovacích technologií s existujícími zařízeními.

Ekonomické údaje

Vysoké investiční náklady mají krátkou dobu návratnosti, protože řešení umožňuje dosahovat úspory energie:

- zvýšení výrobní kapacity, vyžaduje však zvýšení kompresní kapacity pro CO₂ a přidavné kapacity pro konečnou úpravu produktu,
- snížení spotřeby pomocných médií,
- zvýšení využití ročního fondu provozní doby.

Důvody k zavedení

Zvýšení výrobní kapacity.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], [123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004], [126, Snamprogetti, 1999].

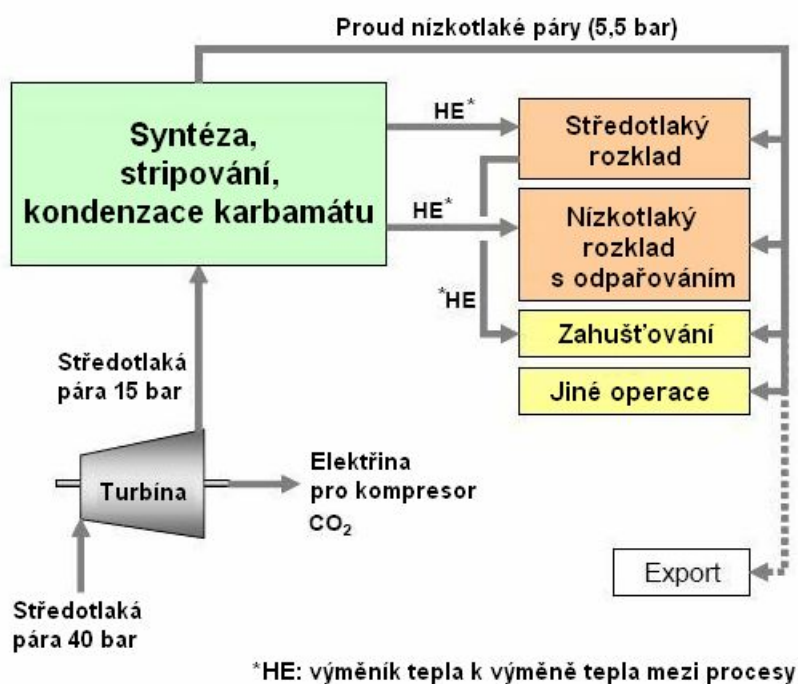
- Firma Sichuan Chemical Works Ltd. zrekonstruovala výrobnu Toyo Tr-Ci na zdokonalený systém ACES v roce 2004.
- Firma Kuwait zrekonstruovala konvenční výrobnu s kapacitou 1 065 tun za den na kapacitu 1 750 tun za den s využitím technologie stripování CO₂.

8.4.8 Propojení výměny tepla v jednotce stripování

Popis

Propojení výměny tepla mezi syntézní sekcí a navazujícími sekcemi zpracování směsi snižuje požadavky na energii. Středotlaký proud je uváděn do syntézy, aby rozložil a oddělil přebytek NH_3 a karbamátu ve striperu. Směs plynů CO_2 a NH_3 je vedena do kondenzátu karbamátu a kondenzační teplo je využito pro výrobu nízkotlaké páry neb pro proces výměny tepla ve středotlaké nebo nízkotlaké sekci a v sekci odpařování. V závislosti na stupni integrace výrobní močoviny nízkotlakou párou i prodává.

Viz také sekce 8.4.7.



Obrázek 8.3: Příklad propojení výměny tepla ve výrobě s úplným recyklováním

Údaje převzaty ze zdroje: [124, Stamicarbon, 2004]. Podobně [122, Toyo, 2002], [126, Snamprogetti, 1999].

Environmentální přínos

- snížení nároků na spotřebu energie.

V moderních procesech s úplným recyklováním látek vyžaduje konverze amoniaku na tuhou močovinu energii 3,3 GJ na tunu močoviny. Předpokládá se, že střední spotřeba energie v evropských výrobnách je asi 4,1 GJ na tunu močoviny [107, Konshaug, 1998].

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifická informace není známa, ale je možno předpokládat významné snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[124, Stamicarbon, 2004]. Podobně [122, Toyo, 2002], [126, Snamprogetti, 1999].

8.4.9 Spojení kondenzace a reakce v jediném reaktoru

Popis

V zásadě mohou být kondenzační reaktor a vlastní chemický reaktor spojeny do jediné nádoby. Jsou možné dvě konfigurace:

- striper + kombinace kondenzace a předřazené reakce + reaktor (varianta vhodná pro rekonstrukce starších výroben),
- striper + kombinace kondenzace a vlastní reakce (varianta spíše pro nově stavěné výroby).

Velkoobjemový reaktor. Plyny ze stripování vstupují do horizontální sekce reaktoru, která je součástí hlavního reaktoru. Tím mohou být dostupně chemické reakce, kondenzace a dehydratace, provedeny v jediném reaktoru. Stripovací zařízení tím není ovlivněno. Výstupní plyny ze stripování spolu s recyklovaným roztokem karbamátu a amoniakem vstupují do velkoobjemového reaktoru. Kapalná fáze je intenzivně promíchávána plynem ze stripování. Kondenzační teplo je využíváno pro dehydratační reakci a pro výrobu páry ve svazkovém výměníku tepla. Rychlost reakce je řízena tlakem vyráběné páry. Část reaktoru, v níž je umístěn svazek teplosměnných trubek může být označena jako kondenzační část reaktoru, zatímco druhá část je označována jako reakční část reaktoru. Tlak v plášti reaktoru je 140 bar, teplota na výstupu z reaktoru je 185°C [52, InfoMil, 2001], [124, Stamicarbon, 2004].

Velkoobjemový kondenzační reaktor. Jinou možností je instalace pouze velkoobjemového kondenzačního reaktoru. V zásadě je velkoobjemový kondenzační reaktor horizontální nádoba, v níž jsou instalovány svazky výměníkůvých trubek (U-svazky). Jsou vyrobeny z uhlíkaté oceli, jejíž povrch je chráněn vrstvou antikorozi oceli. Reakční plyny reagují v objemu reaktoru, teplo je využito k výrobě nízkotlaké páry uvnitř trubek výměníku. Při potřebné době zdržení v reaktoru je možné dosáhnout konverze reakce karbamátu na močovinu a vodu 60 % rovnovážné koncentrace. Teplota v kondenzačním reaktoru je vysoká, protože vznikají sloučeniny s vysokým bodem varu. Vznik plynových bublin zajišťuje vysoký stupeň turbulence v reaktoru a zvyšuje intenzitu výměny tepla. Oba jevy přispívají k vysoké intenzitě výměny tepla [52, InfoMil, 2001], [124, Stamicarbon, 2004].

Vertikální kondenzační karbamátový reaktor (VSCC/ACES21). Plyny ze stripování jsou vedeny do vertikálního kondenzačního reaktoru, kde NH₃ a CO₂ reagují za vzniku karbamátu amonného. Kondenzační teplo je odebíráno svazkem trubek a využíváno ve formě nízkotlaké

páry. V horní části reaktoru je plněná kolona, v níž jsou unikající nezreagované plyny, amoniak a oxid uhličitý, zachycovány v roztoku karbamátu, který je přiváděn ze středotlaké sekce výroby. Zachycené plyny jsou vráceny zpět do procesu. Močovina vzniká zčásti již v kondenzačním reaktoru, dále pak reaguje ve vlastním reaktoru [122, Toyo, 2002], [123, Toyo, 2003].

Technické výhody spojení kondenzačního a dehydratačního reaktoru je možné shrnout takto:

- intenzita výměny tepla ve svazkovém výměníku tepla ve spojených reaktorech pro kondenzaci a dehydrataci je mnohem vyšší než v reaktoru se stékajícím filmem.
- Zarážky v reaktoru zabraňují zpětnému promíchávání.
- Je eliminováno inverzní chování syntézní smyčky.
- Syntéza je méně citlivá k řízení poměru N/C.

Technické výhody spojení kondenzačního reaktoru s předřazeným reaktorem je možné shrnout takto:

- objem vlastního dehydratačního reaktoru může být snížen.
- Snižují se požadavky na výměnnou plochu pro výměnu tepla.
- Horizontální uspořádání otvírá možnost využít různé konfigurace.
- Nižší riziko koroze.
- Vyšší provozní flexibilita.

Environmentální přínos

- Je-li použit velkoobjemový reaktor, jsou dosažitelné úrovně emisí ze syntézní části výroby 2,5 g na tunu produktu (<700 mg/m³).
- Možnosti úspory energií.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Kombinace spojení kondenzačního reaktoru a dehydratačního reaktoru je aplikovatelná hlavně v nově stavěných výrobnách. Instalace této konfigurace v existujících výrobnách může být ekonomicky neschůdná.

Kombinace kondenzačního reaktoru s předřazeným reaktorem je obecně použitelná.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy. Instalace spojených reaktorů-kondenzace-dehydratace-může být ekonomicky neschůdná v existujících výrobnách. Obecně je možné očekávat snížení nákladů a snížení spotřeby pomocných medií.

Důvody k zavedení

Zvýšení výkonu reaktoru.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[132, Stamicarbon, 2001], [52, InfoMil, 2001], [122, Toyo, 2002], [123, Toyo, 2003], [124, Stamicarbon, 2004], [125, Stamicarbon, 2003], [127, Toyo, 2006], [129, Stamicarbon, 2006], [130, Uhde, 200, [131, Toyo, 2002].

8.4.10 Minimalizace emisí NH₃ z granulace**Popis**

Nástřík kapalné močoviny vedený do sekce ztužování, buď jako tavenina nebo jako koncentrovaný roztok, obsahuje jistá množství amoniaku. Amoniak vzniká ze zbytkových množství uhličitanu amonného a rozkladnými reakcemi některých produktů a tvorbou biuretu dimerizací. Tento zbytkový amoniak se uvolňuje expanzí nebo stripováním a přechází do chladicího vzduchu a do ovzduší.

Emise amoniaku je možné omezit nastříkáním jemně rozptýleného roztoku formaldehydu do horkého proudu plynů. Za těchto podmínek reaguje formaldehyd přednostně s amoniakem na hexamethyltetramin (HMTA). Za vysoké teploty nereaguje s močovinou na močovino-formaldehydové pryskyřice. Reakce formaldehydu s močovinou probíhá pak při čištění plynu skrápěním. Nestabilní HMTA se rozpouští ve skrápěcí kapalině (v tomto příkladě v procesním kondenzátu) a je vrácen do sekce vakuového zahušťování, kde se rozkládá na amoniak a formaldehyd. Formaldehyd je udržován v roztoku, kde reaguje s velkým přebytkem močoviny a přechází do granulovaného produktu. Absorpce v procesním kondenzátu je amoniak vrácen do syntézy. Formaldehyd přechází do produkované močoviny, kde je používán jako standardní aditivum.

Environmentální přínos

- 50 % snížení emisí amoniaku.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné, vzhledem k tomu, že formaldehyd je používán jako standardní aditivum.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení emisí amoniaku.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[133, Hydro Fertilizer Technology, 2000], YARA, Sluiskil and Incitec, Brisbane.

8.4.11 Zpracování koncových plynů z rozprašovací sušárny a granulace

Popis

V moderních výrobních močoviny jsou hlavním zdrojem emisí operace, jako je konečná úprava, rozstříkovací granulace nebo jiný postup granulace. V obou případech zatížení životního prostředí (0,4 – 0,6 celkového nástřiku výroby) převažuje nad zátěží pocházející z mokrých sekcí výroby nejméně o jeden řád (okolo 0,005 – 0,05 % celkového vstupu do výroby). Ve stupni konečné úpravy (ať již je používána rozstříkovací granulace nebo jiný typ granulace) přicházejí obrovská množství vzduchu do kontaktu s horkým roztokem močoviny nebo horkou tuhou močovinou. Odpadní plyny jsou proto znečištěny NH₃ a prachem. Z hlediska zpracování koncových plynů vede porovnání rozstříkovací granulace a jiných typů granulace k těmto závěrům:

- z hlediska dalšího průmyslového zpracování jsou částice získané rozstříkáním v sušárně (prills) výhodnější,
- nákladné další zpracování částic získaných rozstříkací granulací znehodnocuje hlavní výhodu tohoto postupu - nízké náklady,
- granulace vyžaduje nižší spotřebu vzduchu,
- prach z granulace je hrubší a lze jej tedy snáze zachytit.

Efektivnost zachycování amoniaku je závislá především na použité skrápěcí kapalině (skrápění vodou nebo kyselinou) a počtu absorpčních stupňů. V případě skrápění vodou může být skrápěcí kapalina obsahující amoniak a prach vracena do procesu.

Zdroj	Zpracování	Dosažitelná úroveň v mg/Nm ³		Odkaz
		Prach	NH ₃	
Rozstříkovací granulace	(bez úpravy)	60 - 130	70 - 140	b
	Kyselé skrápění, až 350 000 Nm ³ /h	15 - 23	3 - 9	b
	Skrápění, 1 kWh/1 000Nm ³	25 - 30 ^x		a
		15	20 ^{xx}	f
	Skrápění vodou	55	30	e
	Plněná skrápěná kolona	30		d
Granulace		30	30 ^{xx}	
	Plněná skrápěná kolona	30		d
	Skrápění vodou, slabě okyselenou	Nad 30	10 - 20	g
		15	20 ^{xx}	f

^x jsou dosahovány nižší úrovně, za cenu rychlého růstu tlakové ztráty a spotřeby energie
^{xx} včetně kyselého skrápění

ODKAZY:
a [129, Stamicarbon, 2006]
b [9, Austrian UBA, 2002], průměrné hodnoty, povolené limity jsou 30 mg/Nm³, kyselá vypírka
c [130, Uhde, 2004]
d [127, Toyo, 2006]
e [121, German UBA, 2001]
f [126, Snamprogetti, 1999]
g SKW Piesteritz

Tabulka 8.18: Přehled zpracování odpadních plynů z konečné úpravy močoviny

Environmentální přínos

Snížení emisí do ovzduší.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- Spotřeba vody.
- Recyklování větších množství vody v syntéze močoviny může mít negativní vliv na konverzi na jeden průchod. Důsledkem může být růst spotřeby energie v navazujícím rozkladu rekompresi. Tento aspekt je významný zejména v konvenčních výrobnách s úplným recyklováním.
- Zvýšení spotřeby elektrické energie.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Při použití kyseliny dusičné jako skrápěcí kapaliny je nutné brát v úvahu bezpečnostní aspekty spojené s tvorbou dusičnanu amonného [154, TWG on LVIC-AAF, 2006].

Instalace absorpčních zařízení na hlavě rozstřikovací granulační sušárny může být omezena stavebním prostorem nebo strukturním uspořádáním výroby. Skrápěná kolona na úrovni podlahy představuje zpravidla dražší řešení.

Ekonomické údaje

Ekonomické údaje pro instalaci skrápěcího systému při použití rozstřikovací sušárny jako granulačního zařízení je charakterizována těmito údaji (rok 1999) [9, Austrian UBA, 2002]:

- investiční náklady EUR 2 900 000 (na hlavě rozstřikovací granulační sušárny),
- celkové provozní náklady EUR 1 100 000 za rok.

Důvody k zavedení

Snížení úrovně emisí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], [52, InfoMil, 2001], [121, German UBA, 2001], [127, Toyo, 2006], [129, Stamicarbon, 2006], BASF, Ludwigshafen, SKW Piesternitz, AMI Linz.

8.4.12 Zpracování procesních vod

Popis

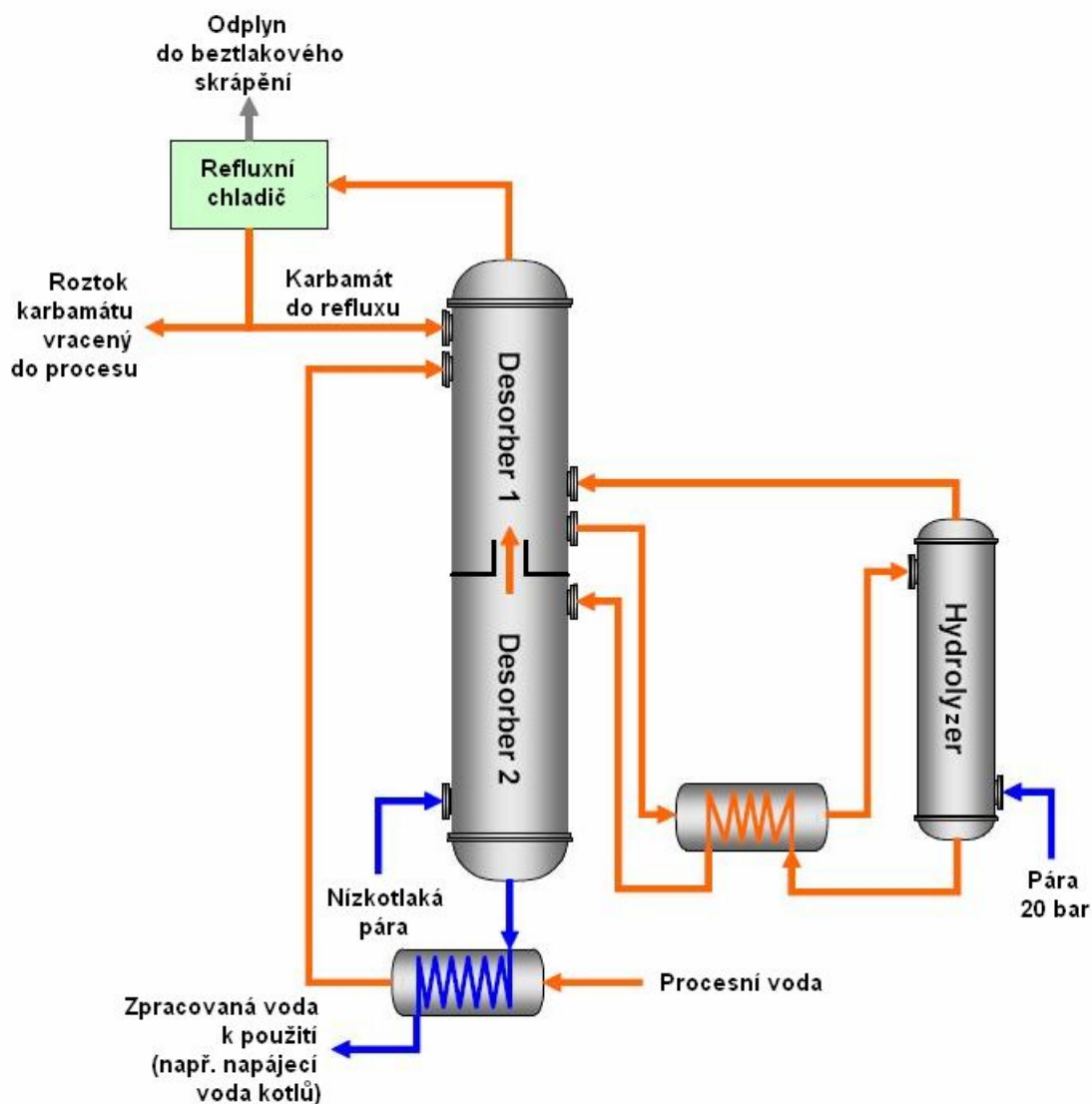
Výrobna s produkcí 1 000 tun za den produkuje asi 500 m³ odpadní procesní vody. Hlavním zdrojem odpadní vody je syntézní reaktor. V něm vzniká asi 0,3 tuny procesní vody na tunu vyrobené močoviny. Dalším zdrojem odpadních vod jsou ejektory vývěv, těsnicí vody a pára používaná v čistírně odpadních vod.

Na obrázku 8.4 je uveden příklad postupu zpracování odpadních vod.

Ohřátá procesní voda je nastříkována na hlavu absorbéru 1, kde amoniak a oxid uhličitý přecházejí do proudu plynů přicházejících z absorbéru 2 a hydrolyzeru. Kapalina odcházející z paty desorberu 1 je předehřátá a vedena za tlaku na hlavu hydrolyzeru. Do spodní části hydrolyzeru je uváděna pára. Za těchto podmínek se močovina rozkládá a plyny jsou souprůdně stripovány. Páry jsou vedeny do desorberu 1. Kapalina prostá močoviny je využita k ohřevu vstupního proudu do hydrolyzeru. Kapalina pak je vedena do desorberu 2,

kde je v protiproudém režimu stripován nízkotlakou parou zbytkový amoniak a oxid uhličitý. Odplyn je pak veden do absorbéru 1.

Odplyn z desorberu 1 je ochlazen v reflexním kondenzátoru a separátoru. Část zkondenzované kapaliny je vracena do desorberu 1, zbytek je vracen do výroby močoviny. Zbytkový amoniak oddělený v separátoru odpadního plynu je zachycen v atmosférickém absorbéru a je vracen do procesu.



Obrázek 8.4: Příklad procesu pro zpracování procesní vody

[52, InfoMil, 2001], [125, Stamicarbon, 2003]

Jinými přístupy k zpracování procesní vody jsou tyto postupy:

- destilace a hydrolýza [52, InfoMil, 2001],
- stripování a hydrolýza [52, InfoMil, 2001],
- odstranění CO_2/NH_3 (destilace, stripování) a následné biologické čištění odpadní vody [52, InfoMil, 2001], [121, German UBA, 2001].

Environmentální přínos

- nižší spotřeba vody, pokud je možno zpracovanou vodu opětovně použít,
- nižší úrovně emisí do vody (dosažitelné úrovně viz Tabulka 8.9),
- recyklování NH₃ a CO₂.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

- vyšší spotřeba energie.

Procesní údaje

Viz popis.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Kombinace s biologickým čištěním je využitelné jen v případě, kdy je k dispozici zdroj uhlíku a neutralizační stanice, tedy např. při využití společného čištění průmyslových a městských odpadních vod.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Ochrana životního prostředí.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], [121, German UBA, 2001], [125, Stamicarbon, 2003], [126, Snamprogetti, 1999], [127, Zoyo, 2006]

- [125, Stamicarbon, 2003] reference na 36 závodů které využívají protiproudou hydrolyzu
- ve všech výrobnách močoviny v Holandsku je procesní voda čištěna a zčásti znovu použita v procesu
- Sichuan Chemical Works Ltd. zrekonstruovala systém hydrolyzy a desorpce
- SKW Piesteritz aplikuje odstranění CO₂ a NH₃ a následné biologické čištění
- BASF aplikuje stripování a opětovné použití vyčištěné vody jako chladicí vody.

8.4.13 Monitorování klíčových parametrů výroby

Popis

Monitorování klíčových parametrů výroby vytváří předpoklady pro vývoj zlepšených strategií a stanovení náročnějších cílových parametrů. Přehled klíčových parametrů ve výrobě močoviny je uveden v Tabulce 8.19.

			Úroveň	
Surovina	NH ₃	Celkem		tuny za den
		Tlak		bar
		Fáze		kapalný, plynný
	CO ₂	Celkem		tuny za den
		Tlak		bar
		Fáze		kapalný, plynný
	Ostatní	Celkem		tuny za den
		Specifikace		např. pasivační vzduch
		Podmínky		např. tlak
Pomocná media spotřeba	Energie			MWh za den
	Pára 1	Teplota		°C
		Tlak		bar
		Množství		tuny za den
	Pára 2	Návratnost		%
		Teplota		°C
		Tlak		bar
		Množství		tuny za den
	Pomocná media výroba	Energie		
Pára 1		Teplota		°C
		Tlak		bar
		Množství		tuny za den
Pára 2		Návratnost		%
		Teplota		°C
		Tlak		bar
		Množství		tuny za den
Kondenzát		Návratnost		%
	Teplota		°C	
Produkt	Močovina	Celkem		tuny za den
		Obsah		% hmotnostní
		Teplota		°C
	Voda	Celkem		tuny za den
		NH ₃		% hmotnostní
		Teplota		°C
	Ostatní	Celkem		tuny za den
		Specifikace		% hmotnostní
				°C

Poznámka: Spotřeby energie nezahrnují rozstříkovací granulaci nebo jinou granulaci

Tabulka 8.19: Příklad sestavy klíčových procesních parametrů pro výrobu močoviny

Dotazník k stanovení cílů výroby (Proces Design Center)

Environmentální přínos

Znalost klíčových parametrů výroby vytváří předpoklady pro zlepšení výrobní strategie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Nejsou udány.

Důvody k zavedení

Optimalizace procesu a snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

AMI, Linz.

8.4.14 UAN: částečné recyklování CO₂ získaného stripováním**Popis**

Při parciálním recyklování CO₂ získaného stripováním je nezreagovaný NH₃ a CO₂ ze stripování roztoku močoviny veden spolu s plynem ze zpracování procesní vody do konverze na roztok UAN.

V těchto výrobních je výroba UAN součástí komplexu výroby průmyslových hnojiv. UAN ze skrápěcího systému, třídění a jiných zdrojů je veden do centrální jednotky UAN, kde je možné zajistit kvalitu produktu.

Environmentální přínos

Významná úspora pomocných médií, protože je možné vypustit konečnou úpravu močoviny.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifické informace nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení nákladů vypuštěním konečné úpravy močoviny.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2002], [128, EFMA, 2000].

8.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro výrobu močoviny a UAN

Nejlepší dostupnou technikou je aplikovat obecné zásady nejlepších dostupných technik (BAT) uvedené v Sekci 1.5.

Pro skladování je Nejlepší dostupnou technikou aplikovat zásady uvedené v [5, European Commission, 2005].

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je zvyšovat environmentální účinnost sekce konečné úpravy produktu využitím jednoho z dále uvedených opatření, nebo kombinace těchto opatření:

- aplikovat deskové chladiče k chlazení produktu (viz Sekce 7.4.5),
- jemné částice močoviny vracet do koncentrovaného roztoku močoviny,
- vybrat správnou konstrukci a kombinaci mlýna a třídící jednotky, např. rotační nebo řetězový mlýn,
- aplikovat vibrační zásobníky pro sledování a řízení distribuce částic produktu.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je optimalizace celkové spotřeby energií použitím jednoho z opatření, nebo kombinace více opatření z těchto technik:

- ve výrobních s již zavedeným stripováním používat stripování i nadále,
- u nově stavěných výroben aplikovat proces s úplným recyklováním založeným na stripování (viz Sekce 8.4.2, Sekce 8.4.3 a Sekce 8.4.4),
- v existujících výrobních s úplným recyklováním rekonstruovat techniku stripování pouze v případě, kdy je současně nutné významně zvýšit kapacitu výroby (viz Sekce 8.4.7),
- zvýšit energetické propojení jednotky stripování s ostatními částmi výroby (viz Sekce 8.4.8),
- aplikovat spojení kondenzace a dehydratační reakce (viz Sekce 8.4.9).

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je vést všechny odpadní plyny z mokré části výroby do skrápění, přičemž musí být respektována spodní mez. A dále získaný roztok amoniaku vracet do procesu (viz Sekce 8.4.5).

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je snížení emisí amoniaku a prachových částic z rozstříkovací granulace nebo jiné granulace. Emise mají být sníženy, aby byla dosahována hodnota 3 – 35 mg/Nm³, využitím např. skrápění nebo optimalizací podmínek v rozstříkovací sušárně, a použitím skrápěcích kapalin ve výrobně (viz Sekce 7.4.11). Pokud může být skrápěcí kapalina opětovně použita, pak používat přednostně kyselé skrápění. Pokud využita být nemůže, pak používat skrápění vodou. Při optimalizaci záchytu emisí k dosažení úrovně uvedené výše se předpokládá, že se emise prachu pohybují na úrovni 15 – 55 mg/Nm³, a to i při skrápění vodou.

Pokud procesní voda nemůže být bez úpravy nebo po úpravě použita, je nejlepší dostupnou technikou (BAT) její čištění. Čištění se provádí desorpcí a hydrolýzou a vyčištěná voda dosahuje emisní parametry uvedených v Tabulce 8.20 (viz Sekce 8.4.12). Jestliže není v existujících výrobních tato úroveň dosažitelná, je nejlepší dostupnou technikou aplikovat biologické čištění odpadní vody.

		NH ₃	Močovina	
Po zpracování procesní vody	Nová výrobná	1	1	ppm hmotnostně
	Existující výrobná	<10	<15	

Tabulka 8.20: Parametry odpadní vody odpovídající nejlepším dostupným technikám (BAT)

Nejlepší dostupnou technikou je monitorování klíčových parametrů výroby podle Sekce 8.4.13.

9. DUSIČNAN AMONNÝ (AN) A DUSIČNAN VÁPENATO-AMONNÝ (CAN)

9.1 Obecné informace

Dusičnan amonný (*Ammonium nitrate* – AN, NH_4NO_3) je široce využíván jako dusíkaté hnojivo. Hlavním prodejným produktem je horký roztok dusičnanu amonného, s obsahem dusičnanu amonného 33,5 – 34,5 % dusíku, a dusičnan vápenato-amonný obsahující méně než 28 % dusíku. Světová výroba dusičnanu amonného (AN) ve formě roztoku (ANS) se odhaduje na 40 – 45 Mt za rok.

Dusičnan vápenato-amonný (*Calcium ammonium nitrate* – CAN, $CaNH_4(NO_3)_3$) je získáván z roztoku dusičnanu amonného (NH_4NO_3) míšením s dolomitem (dolomite, $CaMg(CO_3)_2$), vápencem (limestone) nebo uhličitanem vápenatým (calcium carbonate, $Ca(CO_3)_2$) a v Západní Evropě představuje nejpoužívanější typ hnojiva. Výrobní AN a CAN mají kapacitu od několika stovek tun za den až 3 600 tun za den.

Dalšími produkty jsou produkty získávané míšením dusičnanu amonného (NH_4NO_3) s dalšími surovinami.

Dusičnan hořečnato-amonný (*magnesium ammonium nitrate* - MAN, $MgNH_4(NO_3)_3$), získávaný míšením dusičnanu amonného (NH_4NO_3) s relativně velkým podílem dolomitu ($CaMg(CO_3)_2$).

Směsný dusičnan a síran amonný (ASN), získávaný míšením se síranem amonným ($(NH_4)_2SO_4$) nebo kyselinou sírovou (H_2SO_4) a hnojivo NS (obecně založené na použití sádry).

Hnojiva obecně musí splňovat požadavky EU uvedené v Nařízení 2003/2003/ES (*V ČR implementováno do zákona č. 156/1998 o hnojivech v pozdějších zněních*). Hnojiva AN a CAN přesahující prahovou hodnotu obsahu dusičnanu amonného jako oxidující látky spadají pod předpisy pro dopravu (UN Transport Regulations).

Země	Společnost	Lokalita	Rok uvedení do provozu	Kapacita kt/rok	Poznámka
Rakousko	Agrolinz	Linz	1989	630	
Belgie	BASF	Antwerp	1990	650	
Česká republika	Lovochemie	Lovosice	1991	415	
Francie	Grande Paroisse	Mazingarbe	1971	250	
Německo	Yara	Rostock	1985	633	Linka 1
		Rostock	1985	633	Linka 1
Litva	Achema	Jonava	2003	415	Stav není znám
Nizozemí	DSM	Geleen	1979	1 1150	
			1993		
Polsko	Anwil	Wloclawek	2000	500	
	Zaklady Azotowe	Kedzierzyn	1987	616	
	Zaklady Azotowe	Tarnow	1965	360	
Portugalsko	Aubos	Alverca	1961	290	
Slovensko	Chemko Strazske	Straske	1997	75	
	Duslo	Sala Nad Vahom	1976	500	
Španělsko	Fertiberia	Avilés	1970	250	
Švýcarsko	Lonza	Visp	1982	120	Počet závodů a stav není znám

Tabulka 9.1: Výrobní CAN v Evropské unii v červenci 2006

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

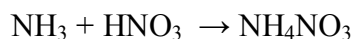
Stát	Společnost	Lokalita	Rok spuštění	Kapacita kt za rok	Vysvětlivky
Belgie	BASF	Antwerp	1980	300	
	Kemira GrowHow	Tertre	1990	900	
Francie	Grande Paroisse	Grandpuits	1970	300	
		Rouen	1989	550	
		Mazingarbe		150	Technický
	PEC RHIN	Ottmarsheim	1970	330	
	Yara	Ambès	1990	500	
		Montoir	1972	260	
Pardies		1990	120	Technický	
Německo	Yara	Rostock	1985	65	Technický
Řecko	PFI	Kavala	1982	300	
Maďarsko	Nitrogenmuvek	Petfuerdoe	1975	479	
			1991	200	
Itálie	Yara	Ravenna	1970	500	
Litva	Achema	Jonava	1972	550	Stav neznám
Nizozemí	DMS	Ijmuiden	1948	550	
			1997		
	Yara Sluiskil		1983	550	
			1989	1 100	
Polsko	Anwil	Wloclawek	2000	353	
	Zaklady Azotowe	Pulawy	1968	1 000	
Španělsko	Fertiberia	Luchana	1974	300	Zavřena červen 2006
		Puertollano	1959	215	Rekonstruována 1980
		Sagunto	1988	500	
Švédsko	Dyno	Ljungaverk		44	Technický
	Yara	Koeping	1991	170	Technický
Velká Británie	Kemira GrowHow	Ince	1971	400	Granulace
	Terra	Billingham	1979	500	
		Sevenside	1965	500	

Tabulka 9.2: Výrobní AN/CAN v Evropské unii v červenci 2006

9.2 Využívané procesy a techniky

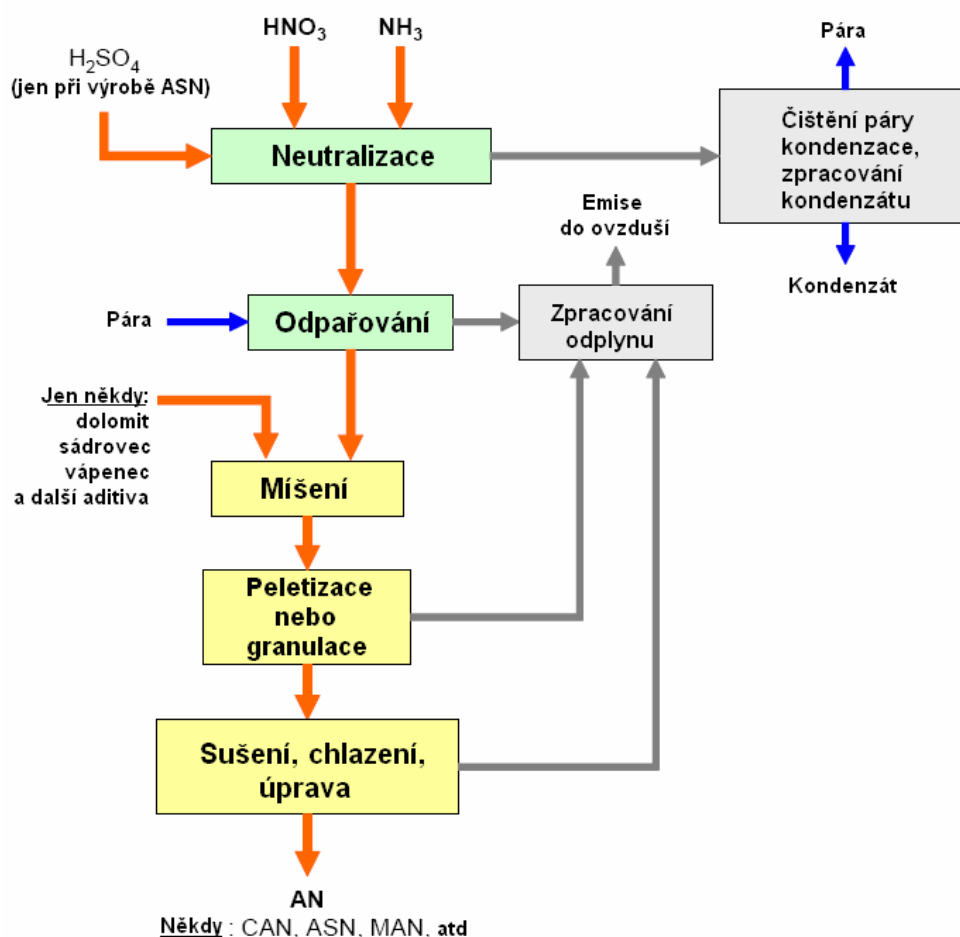
9.2.1 Přehled

Dusičnan amonný (ammonium nitrate, AN, NH_4NO_3) je vyráběn z amoniaku (NH_3) a kyseliny dusičné (HNO_3). Chemický princip výroby dusičnanu amonného je relativně jednoduchý. Dusičnan amonný se vyrábí neutralizací kyseliny dusičné o koncentraci 50 - 70 % (hmotnostně) plynným amoniakem podle rovnice:



Reakce je vysoce exotermní a probíhá velmi rychle. Uvolňované reakční teplo je zpravidla využíváno k výrobě páry. Získaný roztok dusičnanu amonného (AN) je zpravidla zahušťován odpařováním. Nejběžnější výrobní postupy jsou složeny ze tří stupňů:

- neutralizace,
- odpařování,
- převedení na tuhý produkt sprchovou peletizací nebo granulací.



Obrázek 9.1: Schéma výroby AN a příbuzných produktů

Obrázek je sestaven na základě údajů převzatých z [52, InfoMil, 2001] a popisu v [48, EFMA, 2000].

9.2.2 Neutralizace

Při exotermní neutralizaci amoniaku kyselinou dusičnou vzniká roztok dusičnanu amonného a vodní pára. Kyselina dusičná je zpravidla přehřívána v zařízení z antikorozičního materiálu. Tento postup je aplikován zejména v případě, kdy vstupní kyselina má koncentraci nižší než je limitní koncentrace 50 - 70 %. Nejeftektivnějším postupem využití reakčního tepla je přehřívání s využitím páry nebo horkého kondenzátu z vlastního procesu.

Množství tepla potřebné k přehřívání je možné určit z entalpické bilance a koncentrací kyseliny dusičné a amoniaku. Neutralizace může být prováděna v jednom nebo ve dvou stupních. Ve dvoustupňovém procesu je v prvním neutralizačním reaktoru udržována nižší hodnota pH (kyselé prostředí) a neutrální prostředí ve stupni druhém. Zařízení může být provozováno za různých podmínek, tj. za různé teploty a tlaku. Podmínky procesu (teplota, tlak, koncentrace) jsou vázány bodem varu roztoku dusičnanu amonného, pouze dvě ze stavových veličin je možné volit jako nezávislé.

Z bezpečnostních důvodů musí být teplota v neutralizačním reaktoru řízena. K řízení teploty je část zkondenzované páry vracena do reaktoru. Jinou možností k řízení teploty je snížení koncentrace kyseliny vstupující do neutralizačního reaktoru. Omezení růstu teploty je možné dosáhnout použitím vstupní kyseliny dusičné o koncentraci 55 %. V konverzním procesu není tedy možné k odstranění vody ze směsi plně využít výhod plynoucích z použití kyseliny vysoce koncentrované kyseliny dusičné.

Plynný amoniak může obsahovat malá množství inertů, jako je vodík, dusík a metan. Aby se inerty nehromadily, je na vhodném místě výrobní linky odváděn odpadní proud. Místo odběru a odebrané množství závisí na daném výrobním systému. Při teplotách v neutralizačním reaktoru má z hlediska bezpečnosti procesu zásadní význam řízení obsahu nečistot, protože havárie představuje významné riziko pro životní prostředí. Z tohoto důvodu v některých výrobnách nejsou frakce oddělené v třídění částic produktu vraceny do neutralizačního reaktoru. Vracení částic není možné zejména v případě, kdy produkt obsahuje přípravky na snížení spékavosti. Zde je třeba upozornit na skutečnost, že kyselý roztok ANS je mnohem nestálější než roztok alkalický.

Při volbě tlaku v neutralizačním reaktoru je nutné volit kompromis mezi energetickou účinností a bezpečností procesu.

Neutralizér může být jednoduchou varnou nádobou, může být tvořen recirkulačním systémem nebo trubkovým reaktorem. Faktory, které ovlivňují výběr typu neutralizačního reaktoru, jsou:

- při dvoustupňové neutralizaci se uvolňuje v prvním stupni mnohem více páry ve stupni prvním, než ve stupni druhém, zatímco množství uvolňovaného amoniaku jsou mnohem větší ve stupni druhém.
- Jednostupňový neutralizační reaktor je mnohem jednodušší a levnější.
- Při neutralizaci za zvýšeného tlaku je produkována pára vyšší teploty. Tato pára je snáze využitelná v navazujících procesech, např. zahušťování odpařováním a sušením.
- Řízení neutralizačního reaktoru je kritickým parametrem. Je nutné přísně řídit teplotu a pH, aby byly omezeny ztráty z neutralizace. Ve všech výrobnách musí tedy být zaveden systém řízení teploty a pH, který musí být pravidelně testován.

Příkladem neutralizačního reaktoru je trubkový reaktor. Neutralizace probíhá v trubkách reaktoru. Řešení umožňuje intenzivně mísit HNO_3 a NH_3 s využitím přehřevu parou vznikající při procesu, což umožňuje snížit dobu zdržení. Dávkování vstupních surovin je řízeno dávkovacím systémem s měřením průtoků. V důsledku promíchávání a chemické reakce klesá tlak v trubkách reaktoru z hodnoty 4 – 7 bar na hodnotu 1 bar v připojeném separačním tanku, do které ústí výstupy z trubek reaktoru. V separátoru protéká ANS směrem shora dolů ke dnu separátoru, vznikající procesní páry stoupá zdola nahoru. Roztok ANS prochází přepaden přirozeným prouděním do vyrovnávací nádrže, kde je automaticky řízena hodnota pH dávkováním malých množství amoniaku. Proces s trubkovým reaktorem může být provozován s koncentrací kyseliny dusičné 63 % hm. (přehřáté na 60°C), kdy je bez dalšího zahušťování získáván produkt ANS o koncentraci 97 % hm.

ANS je produkt získávaný z neutralizačního reaktoru. Jeho koncentrace je proměnná, podle použitých surovin a reakčních podmínek. Roztok produktu je veden do skladu bez další úpravy. Pokud má být použit jako surovina k výrobě AN, CAN nebo NPK, je zahušťován odpařováním.

Výchozí suroviny, AN a uhličitan vápenatý mohou být získávány z výroby NPK nitrofosfátovým postupem (viz Sekce 7.4.8).

9.2.3 Odpařování

Dusičnan amonný je zpravidla před tím, než je použit k výrobě konečného produktu, zahuštěn na požadovanou koncentraci odpařováním v odparce. Přípustná zbytková koncentrace vody v tavenině produktu je pod 1 % při peletizaci v rozstříkovací sušárně a do 8 % při granulaci jinými procesy.

Pro dodávání tepla na odpařování je využívána pára z procesu neutralizace nebo pára z centrální teplárny.

Aby nedocházelo k rozkladu dusičnanu amonného, musí být řízena teplota páry. Zahušťování může probíhat při atmosférickém tlaku nebo za tlaku sníženého. V druhém případě je možné využít páru opakovaně, vícestupňový proces je však investičně náročnější.

Při odpařování vody uniká jisté množství dusičnanu amonného a unikající podíl musí být před granulací nahrazen doplněním. Unikající pára je znečištěna malým množstvím amoniaku a unášenými kapkami dusičnanu amonného. Tyto příměsi musí být zachyceny. K odpařování se používá v průmyslu široká škála odparek, včetně cirkulačních, svazkových výměníků a odparek se stékajícím filmem. Odparky se stékajícím filmem mají tu výhodu, že je v nich jen malá zádrž, s čímž souvisí i krátká doba zdržení. Pára použitá v odparkách může být u všech typů odparek znečištěna a musí být před vypouštěním do prostředí dekontaminována. Pro dekontaminaci páry je možné použít tyto postupy:

- instalovat zachycovače kapek, podobně jako u reaktorů na neutralizaci,
- instalovat zkrápění, podobně jako k odstraňování prachu a par ve výrobě granulovaného produktu,
- kondenzací páry a vedením vody do systému čištění kondenzátu z neutralizace,

Roztok dusičnanu amonného (tavenina) vystupující z odparek musí mít takovou koncentraci, aby ještě nekrystalizoval. Aby byly minimalizovány odpadní proudy z navazujících operací, je účelné roztok vystupující z odparek chladit.

9.2.4 Čištění páry

Pára odcházející z neutralizačního reaktoru může být čištěna přímo nebo kondenzována a pak čištěna. Pára může být využita v odparkách, k přehřívání a odpařování amoniaku nebo pro přehřívání kyseliny dusičné.

K čištění páry ve výrobních jednotkách je možné použít tyto postupy:

- **Zařízení na odstraňování kapek:**
 - vrstvu pletených sít k odstraňování mlhy,
 - separátory z vlnitých plechů,
 - separátory s vrstvou vláken, např. z vláken PTFE.
- **Skrápěcí zařízení:**
 - plněné kolony,
 - Venturiho pračky,
 - zkrápěná síťová patra.

Částice dusičnanu amonného unikající z neutralizačního reaktoru je velmi obtížné zachytit, protože jsou velmi jemné. Musí být použita kombinace zachycovačů kapek a skrápěných kolon. Pro skrápění musí být použit roztok kyseliny, zpravidla se používá kyselina dusičná, aby byly zachyceny stopy volného amoniaku unášeného ze zařízení. Kde je to možné, doporučuje se páru kondenzovat. Pro chlazení se používají chladiče chlazené vodou nebo chladiče chlazené vzduchem.

9.2.5 Peletizace a granulace

Peletizace v rozstříkovací (rozprašovací) sušárně (prilling) je založena na ztužení kapek suspenze hnojiva působením vzduchu v rozprašovací věži v protiproudém uspořádání. Tento postup je používán v mnoha závodech na výrobu dusičnanu amonného i v některých závodech na výrobu směsného hnojiva dusičnan amonný-dusičnan vápenatý (CAN). Granulace dusičnanu amonného může být prováděna přímo ve výrobě nebo až v závodě na výrobu CAN. CAN i NPK mohou být vyráběny ve stejném závodě.

Skladovací tanky koncentrovaných roztoků dusičnanu amonného jsou vždy vybaveny monitoringem pH, čidly na měření teploty, zařízením na dávkování amoniaku k úpravě pH a zařízením, které umožňuje roztok zředit.

9.2.5.1 Sprchová (rozstříkovací) peletizace (prilling)

Dusičnan amonný vedený do peletizační kolony musí být prakticky bezvodý. Roztok je rozstříkován do formy kapek v horní části kolony tryskou, děrovaným dnem nebo děrovanou centrifugou. Do spodní části kolony je uváděn chladný vzduch proudící v protiproudém uspořádání proti proudu částic. Proudem vzduchu je odebíráno krystalizační teplo. Kapky během pohybu kolonou ztuhnou na kulaté pelety, které jsou odebírány ze dna kolony, ochlazeny a tříděny. Při výrobě CAN je do roztoku před peletizací přidáván mletý uhličitán vápenatý (mletý vápenec nebo dolomit).

Vzduch odcházející z kolony strhuje amoniak a dusičnan amonný (případně uhličitán vápenatý při výrobě CAN). Únos může být snížen snížením teploty taveniny [6, EFMA, 2000]. Amoniak je zpravidla zachycován absorpcí ve vodní pračce. Malé částice dusičnanu

amonného (minipelety), které jsou unášeny vzduchem, mohou být zachyceny s použitím relativně jednoduchého zařízení. Mnohem obtížnější je zachycení mikročástic dusičnanu amonného submikronové velikosti (dýmu dusičnanu amonného). Ten vzniká otěrem povrchu pelet. Účinným postupem k zachycení jsou zkrápěné svíčkové filtry [6, EFMA, 2000]. Svíčkové filtry nemohou být použity ve výrobně směsného hnojiva CAN obsahujícího uhličitán vápenatý, protože ve vodě nerozpustný uhličitán vápenatý zalepuje svíčkové filtry.

9.2.5.2 Granulace

Granulace, oproti peletizaci v rozstřikovací koloně, vyžaduje instalaci složitějších zařízení. Těmito zařízeními jsou například horizontální rotační granulátory, vertikální bubnové granulátory, granulátory s fluidní vrstvou nebo některá další specializovaná zařízení. Hlavní výhodou granulacních zařízení z hlediska ochrany prostředí je malý průtok odpadního vzduchu. Odpadní proud vzduchu obsahuje podobné příměsi, jako při peletizaci v rozstřikovací koloně, průtok vzduchu je však mnohem menší. To přináší úspory na investičních a provozních nákladech zachytného zařízení [6, EFMA, 2000]. Další výhodou je skutečnost, že granulací může být vyráběna velká paleta produktů s odlišným granulometrickým složením, velikost částic může být mnohem větší než při peletizaci v rozstřikovací koloně. V některých procesech granulace může být použita tavenina dusičnanu amonného s obsahem vody až 8 %. Přebytná voda musí být v procesu granulace odpařena, ale protože teplota při těchto procesech je nižší, je oddělení vody za podmínek granulace energeticky výhodnější.

Pro granulaci hnojiv typu AN/CAN jsou využívána různá zařízení. Příkladem jsou horizontální rotační granulátory (rotary pans) a rotační bubnové granulátory a granulátory s fluidní vrstvou. Při výrobě směsných hnojiv typu CAN je plnidlo uváděno do granulacního zařízení odděleně, dusičnan amonný je přidáván ve formě horkého nasyceného roztoku rozprašovaného v granulacním zařízení. Granule musí být v dalším stupni sušeny. Granule jsou tříděny dle velikosti, frakce velkého průměru jsou drceny a spolu s frakcemi malého zrnění vráceny do granulátoru.

Pro granulaci hnojiv typu CAN a CAN/NPK se jako granulátory používají rotační bubny nebo hnětače. Plnivo je někdy míšeno s roztokem dusičnanu amonného před vstupem do granulátoru někdy až v granulátoru samotném. Granulovaný materiál vystupující z granulátoru musí být zpravidla dosušen v sušárně s fluidní vrstvou nebo v rotační sušárně. Při sušení hnojiv typu CAN postačuje k sušení teplo uvolňované autotermními vlastnostmi sušení CAN. Po sušení jsou granule tříděny.

Výstupní plyny z granulátoru a ze sušárny produktu jsou čištěny průchodem cyklony a rukávovými filtry nebo jsou vedeny do stupně zkrápění. Pro odstranění submikronových částic jsou nejvhodnější svíčkové filtry. Separační zařízení pracující za tzv. suchých podmínek musí být vyhříváno na teplotu vyšší než je rosný bod vzduchu a vyšší než kritický bod relativní vlhkosti prachových částic. Pro čištění plynů jsou využívány skrápěné kolony, v nichž cirkuluje roztok, jehož pH je řízeno přidáváním kyseliny. Před vstupem do skrápěcího zařízení jsou někdy plyny syceny vodou.

Roztok odpadající z praní plynu je zpravidla vrácen do výrobního procesu, pokud není riziko, že by recyklování nepříznivě ovlivnilo granulaci. Pak je nutné zařadit do procesu jeho zahuštění odpařením. Je důležité, aby zkrápěné kolony ve výrobně CAN byly navrženy tak,

aby se nezalepovaly tuhými inertními částicemi. Pokud tomu tak není, mohou být zdrojem tuhých odpadů.

9.2.6 Chlazení

Produkt vycházející z granulátoru nebo z peletizace v rozstříkovací koloně musí být chlazen. K chlazení jsou využívány rotační bubnové chladiče nebo chladiče s fluidní vrstvou. Plyn vystupující z chladičů musí být pečlivě čištěn, např. ve vysoce účinných cyklonech, průchodem rukávovými filtry nebo skrápěním ve skrápěné koloně. Vzduch odcházející z tzv. suchých sekcí výroby může být použit jako sekundární vzduch ve stupni sušení. Před recyklováním vzduchu musí být zařazeno zachycení prachu (pokud je to schůdné).

V procesu může být využita i nepřímá výměna tepla přes stěnu ve výměníku tepla. Produkt je chlazen přenosem tepla do vody z chladičích věží v deskových chladičích. Toto uspořádání minimalizuje emise do ovzduší

Někdy je využíváno dvoustupňové chlazení, kde je druhý stupeň tvořen velkoobjemovým výměníkem tepla [28, Comments on D2, 2004].

9.2.7 Konečná úprava

Dusičnan amonný nebo hnojivo CAN jsou náchylné ke spékání během skladování. Jsou proto k zábraně spékání povrchově upravovány. Přísady zabraňující spékání mohou být přidávány jako přísada během výroby produktu nebo aplikovány na hotový produkt. Uvedené přísady mohou také snižovat tvorbu prachu a snižovat rychlost absorpce vlhkosti během skladování.

9.3 Současné úrovně spotřeb a emisí

Produkt	Pára	Elektřina	Chladicí voda	Celkem	
	kg na tunu produktu	kWh na tunu produktu	m ³ za den	GJ na tunu produktu	
CAN	13	13,2	24 500 ^x		AMI, Linz
	150 - 200	10 - 50			[148, EFMA, 2000] / [52, InfoMil, 2001]
Tuhý AN		25 - 60			Nová výrobná AN [48, EFMA, 2000]
	0 - 50				[148, EFMA, 2000]
				0,7	Evropský průměr [52, InfoMil, 2001]
				0,09 – 0,22	Moderní výrobná AN [52, InfoMil, 2001]
ANS	-170 ^{xx}	5			[148, EFMA, 2000]

^x ΔT 10°C, výrobní kapacita 663 000 tun CAN v roce 2000
^{xx} export páry do jiných výroben

Tabulka 9.3: Spotřeby energií a vody ve výrobnách CAN/AN

Polutant	mg/Nm ³	g na tunu produktu	Vysvětlivky	Odkaz
Prach	14,5 – 14,8	17,4	Centrální skrápěná kolona (objem odplynu 92 250 Nm ³ /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5 – 6,5	13,5	Z chladicího bubnu (objem odplynu 107 750 Nm ³ /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5		Z chladicího bubnu, cyklony (objem odplynu 91 500 Nm ³ /h)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	5	20,5	Z rozstřikovací granulace, výroba technického AN, objem odplynu 100 000 Nm ³ /h, skrápění v plněné koloně, objem emisí 10 000 Nm ³ veden přes svíčkové filtry	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	15		Z rozstřikovací granulace v nové výrobě, žádné nerozpustné látky	[148, EFMA, 2000]
	30		Nová výroba, jiné zdroje než granulace, žádné nerozpustné látky	[148, EFMA, 2000]
	50		Nová výroba, přítomny nerozpustné látky, včetně CAN	[148, EFMA, 2000]
	72	12	Zahušťování, vysoce účinná skrápěná kolona	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	1	1	Granulace. Rotační sušící buben 1, tkaninové filtry	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	1	2	Granulace. Rotační sušící buben 2, tkaninové filtry	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	1	2	Granulace. Rotační sušící buben 3, tkaninové filtry	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	37	86	Chlazení ve fluidní vrstvě 1	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	44	99	Chlazení ve fluidní vrstvě 2	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	26	70	Chlazení ve fluidní vrstvě 3	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	25	17	Odprašnění odplynu z granulace	DSM IJmuiden, [52, InfoMil, 2001]
		400	Rozstřikovací granulace, záchyt zařízením CFCA	Terra, Billingham [28, Comments on D2, 2004]
	30	Rozstřikovací granulace, záchyt „moderním zařízením“	Terra, Severnside [28, Comments on D2, 2004]	
NH ₃	2	4	Chlazení ve fluidní vrstvě 1	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	2	4	Chlazení ve fluidní vrstvě 2	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	2	4	Chlazení ve fluidní vrstvě 3	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	36	47	Rotační bubnová sušárna 1, tkaninový filtr	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	38	47	Rotační bubnová sušárna 2, tkaninový filtr	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	41	49	Rotační bubnová sušárna 3, tkaninový filtr	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	0	0	Zahušťování, vysoce účinná skrápěná kolona	DSM Geleen [52, InfoMil, 2001]
	1,30 – 50,7	1,6	Centrální skrápění odplynů (objem plynů 92 250 Nm ³ za hodinu)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	2,75 – 3,65	6,7	Z chladicího bubnu, cyklony (průtok odplynů 107 750 Nm ³ za hodinu)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
3,2 – 3,05		Z chladicího bubnu, cyklony (průtok odplynů 91 500 Nm ³ za hodinu)	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]	

Polutant	mg/Nm ³	g na tunu produktu	Vysvětlivky	Odkaz
	4,25 – 6,55	13,7	Z rozstříkovací peletizace technického AN, okolo 100 000 Nm ³ za hodinu, skrápění v plněné koloně, emisní objem 10 000 Nm ³ za hodinu prochází svíчковými filtry	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]
	10		Nová výroba, rozstříkovací granulace, žádné nerozpustné látky	[148, EFMA, 2000]
	50	50	Nová výroba, ostatní zdroje než granulace, žádné nerozpustné látky	[148, EFMA, 2000]
			Nová výroba, přítomny nerozpustné látky, včetně CAN	[148, EFMA, 2000]
F jako HF	0,40 – 0,44	0,5	Centrální skrápění odplynů (objem odplynů 92 250 Nm ³ za hodinu, výroba CAN používá jako surovinu materiál z výroby ODDA	AMI, Linz [9, Austrian UBA, 2002]

Tabulka 9.4: Emise do ovzduší z výroby hnojiv CAN

Parametr	Emisní úrovně do vody	
Objem odpadní vody	6 m ³ za den	0,24 m ³ na tunu N ^(x)
Celkový N (NH ₃ -N, NO ₃ -N)	16 kg za den	0,026 kg na tunu N ^(x)
^(x) kalkulace pro výrobu s výrobní kapacitou 612 tun N za den (odpovídá produkci 1800 tun za den AN při obsahu dusíku v AN 34 %)		

Tabulka 9.5: Emise do vody z výroben AN s tlakovou neutralizací

[9, Austrian UBA, 2002]

Výroba	Množství (m ³ za hodinu)	Specifické emise		
		Emise N	g/m ³	g na tunu CAN
DSM Geleen (3)	37 ⁽⁵⁾	Kj –N	8,4 – 11,7 (167)	2,5 – 3,4 (49)
		NO ₃ ⁻ jako N	33,8 – 67,5 (225)	9,9 – 19,8 (66)
	10 ⁽⁴⁾	Kj –N	1 – 1,4 (20)	0,08 – 0,11 (1,6)
		NO ₃ ⁻ jako N	16,5 – 33 (110)	1,3 – 2,6 (8,8)
Kemira Rozenburg	20 ⁽²⁾	Kj –N		
		NO ₃ ⁻ jako N		
Hodnoty v závorce udávají úrovně před čištěním:				
(1) Výpočet pro kontinuální proces (± 8 640 hodin za rok)		(3) Vypouštění do WWTP		
(2) Včetně chladicí vody		(4) Voda vypouštěná z chladicího systému		
		(5) Procesní kondenzát + skrápěcí voda		

Tabulka 9.6: Emise do vody ve výrobně hnojiv typu AN DSM Geleen a Kemira Rozenburg

[52, InfoMil, 2001]

9.4 Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)

- chlazení produktu, viz Sekce 7.4.5
- recyklování horkého vzduchu, viz Sekce 7.4.6
- recyklování v granulaci, viz Sekce 7.4.7.

9.4.1 Optimalizace sekce neutralizace

Popis

Sekce neutralizace má významný vliv na environmentální účinnost systému. Ve výrobnách jsou používány různé systémy neutralizace a jejich procesní parametry mohou významně ovlivnit jejich environmentální účinnost. V Tabulce 9.7 je uveden přehled.

Parametr	Popis
Přehřívání	Tvorba AN je exotermním procesem. Vznikající teplo je často využíváno pro přehřev HNO_3 nebo pro zahušťování ANS odpařováním.
Řízení pH	Dvoustupňové neutralizační reaktory pracují často na dvou úrovních pH. V prvním reaktoru je nižší hodnota pH, zatímco v druhém je neutrální hodnota pH. V důsledku těchto rozdílných hodnot pH vzniká většina produkované páry v prvním reaktoru a většina amoniaku je uvolňována v reaktoru druhém. Použití dvoustupňové neutralizace snižuje celkové emise NH_3 , v porovnání s neutralizací jednostupňovou, je však nákladnější.
Obsah vody	Rozklad AN je pomalejší při vyšším obsahu vody.
Teplota	Při vyšších teplotách se rozkládá AN. Čím je vyšší teplota v neutralizačním reaktoru, tím pečlivější musí být řízení hodnoty pH a řízení úrovně koncentrací nečistot.
Tlak	Při neutralizaci za vyššího tlaku vzniká pára vyššího tlaku s vyšší teploty, a tím vyšší je koncentrace roztoku AN. Ačkoliv k vytvoření vyššího tlaku v rozkladném reaktoru je nutné vkládat energii, neutralizační reaktory pracující při zvýšeném tlaku jsou zdrojem využitelné energie (s výjimkou konečné úpravy produktu). Do mnoha starších výroben, které pracují při atmosférickém tlaku, je nutné dodávat energii ve formě páry. Investiční náklady na neutralizační reaktory pracující při atmosférickém tlaku jsou relativně nízké, a tyto reaktory je také jednoduché provozovat, proto je jim dáвана přednost v závodech, kde je přebytek topné páry z levných zdrojů. Provozování za zvýšeného tlaku je spojeno s rizikem fyzikální exploze, proto je nutné tlakové zařízení vybavit havarijním zařízením na uvolnění tlaku.
Nečistoty	Mnoho látek působí jako katalyzátory rozkladu AN. Všechny nečistoty jsou potenciálně nebezpečné, nebezpečné však jsou zejména organické látky (<100 ppm celkového organického uhlíku, vztaženo na 100 % AN), chloridy (<300 ppm), těžké kovy (Cu, Zn, Mn, Fe, Cr <50 ppm) a dusitanů (<200 ppm). Proto by tyto látky měly být v systému udržovány na bezpečných hodnotách. Nebezpečnou směs představují zejména směsi organických látek, chloridů, těžkých kovů a dusitanů. Z uvedeného důvodu v některých výrobnách nejsou odpady z třídění granulovaného produktu vráceny zpět do výroby. Zejména v případě, kdy vrácené frakce jsou již znečištěny přípravky proti spékavosti, recyklování se nedoporučuje.

Tabulka 9.7: Parametry ovlivňující environmentální účinnost neutralizačních reaktorů

[52, InfoMil, 2001]. Ne všechny uvedené parametry jsou specifické všechny výrobně. Některé hodnoty se mohou významně měnit od výrobní k výrobně.

Environmentální přínos

- snížení koncentrací NH_3 a AN v páře,
- neutralizace při vyšším tlaku produkuje páru s vyšší teplotou a produkt AN s vyšší koncentrací AN.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Při použití vyššího tlaku je spotřebovávána energie na kompresi amoniaku.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Aspekty procesu rozebírané výše (v tabulce) jsou významné nejen pro zvýšení environmentální účinnosti výroby a zvýšení bezpečnosti, ale současně vedou k zvýšení kvality produktu a zvýšení efektivnosti procesu. Ovšem, balancování mezi těmito aspekty je velmi citlivé. Dá se předpokládat, že uvedené aspekty je možné v daném procesu optimalizovat. Zavedení tlakových neutralizačních reaktorů, nebo i dvoustupňových tlakových reaktorů v existujících výrobnách je sice možné, ale může být ekonomicky neschůdné.

Ekonomické údaje

Optimalizace procesu hydrolýzy není významná jen z environmentálních důvodů, ale představuje i ekonomickou optimalizaci procesu. Je pravděpodobné, že investiční náklady na instalování tlakových reaktorů a dvoustupňové neutralizace mají poměrně krátkou dobu návratnosti. Jednostupňový beztlakový postup je ovšem z investičního hlediska levnější.

Důvody k zavedení

Dá se očekávat, že všechny výrobní ve světě pracují v oblasti, která odpovídá jejich ekonomickému optimu, s přihlédnutím k technickým omezením, která musí respektovat. V zásadě je možné předpokládat, že optimu odpovídá provozování při nižší hodnotě pH a vyšším tlaku.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001, AMI, Linz].

- DSM Agro IJmuiden (Nizozemí) používá dvoustupňovou neutralizaci. V prvním stupni probíhá reakce v kyselé oblasti, při tlaku 2 bar. Roztok AN je komprimován před druhým stupněm, kde je roztok neutralizován [10, InfoMil, 2001].
- Kemira Agro Rozenburg (Nizozemí), která je nyní zavřena, používala dvoustupňovou neutralizaci. V prvním stupni probíhala neutralizace při pH 2, aby neunikal amoniak. V druhém stupni byl roztok neutralizován na pH 6.
- Lovochemie (Česká republika) používá jednostupňovou neutralizaci za tlaku 3,5 bar a koncentraci AN asi 72 – 75 % při teplotě 168 – 171°C.

9.4.2 Získávání zbytkového tepla pro chlazení procesní vody

Popis

Při výrobě AN jsou produkovány velké objemy znečištěné nízkoteplotní páry (125 – 140°C). Část této páry je vypouštěna bez užitku do ovzduší.

Nicméně toto nízkoteplotní teplo je využitelné k chlazení vody na podchlazenou vodu, s využitím absorpčního systému LiBr/H₂O. V komplexním závodě je podchlazená voda použita k chlazení produktu.

Environmentální přínos

- snížení spotřeby energie.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba energie na čerpání kapalin.

Procesní údaje

- | | |
|--------------------------------|---------------|
| • zdroj tepla: | procesní pára |
| • tlak procesní páry | 180 kPa |
| • průtok procesní páry | 2,77 kg/kWh |
| • koncentrátor, počet průchodů | 1 |
| • chladicí příkon | 2 019 kW |
| • spotřeba energií: | |
| ○ systém čerpadel | 11,19 kW |
| ○ čerpadlo podchlazené vody | 88 kW |
| ○ kondenzační čerpadlo | 14 kW |
| ○ čerpadlo chladicí vody | 57 kW. |

Aplikovatelnost

Absorpční chladicí proces je v průmyslu široce využíván. Aplikace ve výrobě průmyslových hnojiv může být velmi zajímavá, zejména v případě, kdy v okolí výroby není spotřebič nízkotlakého amoniaku. Proces je mnohem výhodnější, než klasický kompresní systém chlazení.

Ekonomické údaje

Investice: asi 90 000 EUR.

Důvody k zavedení

Modernizace výroby a úspora nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], [152, Galindo and Cortón, 1998].

A.A. v Cartageně (Španělsko) provozuje dvě granulační jednotky pro výrobu AN/CAN a NPK, s kapacitou až 900 tun za den. Výrobní byla v roce 2003 uzavřena. Výrobní byla v provozu od roku 1969. Výroba byla založena na dodávce roztoku AN z neutralizačního závodu, který byl vystavěn ve stejné době a byl rekonstruován v roce 1975, kdy byla uvedena do provozu druhá jednotka na výrobu kyseliny dusičné. Výrobní měla zprvu problémy se zahušťováním roztoku AN, spotřebou energie, znečištěním ovzduší, kvalitou produktu a

výrobní kapacitou. Aby byly tyto problémy vyřešeny, rozhodla se společnost instalovat absorpční chladicí systém v jednotce AN.

9.4.3 Úvahy o energetickém hospodářství a využití páry mimo výrobu

Popis

Tvorba AN je silně exotermní reakcí. Vznikající teplo je často využíváno k výrobě páry, která je využívána k předehřívání kyseliny dusičné nebo k zahušťování roztoku AN odpařováním vody. Důležitým faktorem je koncentrace používané kyseliny dusičné, protože ovlivňuje množství vody, které je třeba z výrobku odejmout. Koncová úprava produktu je spojena se spotřebou energie, ale v případě, kdy je do procesu vnášeno teplo horkým ANS vedeným do sekce konečné úpravy produktu, může být potřeba přídavných energií eliminována nebo je velmi nízká (viz Sekce 9.4.5).

Střední spotřeba energie v Evropě je 0,7 GJ na tunu vyrobeného AN, ale v moderních výrobnách AN je spotřeba pouze 0,09 – 0,22 GJ na tunu AN. Spotřeba energie ve výrobnách CAN je poněkud vyšší. To je důsledek skutečnosti, že surovinu (například dolomit) je nutné mlít, což je spojeno se spotřebou energie. Tento proces je spojen se spotřebou energie 150 – 200 kg páry na tunu CAN a 10 – 15 kWh na tunu CAN (okolo 36 – 180 MJ na tunu CAN [52, InfoMil, 2001]).

Pára je nezbytná pro zahušťování ANS odpařováním vody, potřebné množství páry však závisí na koncentraci kyseliny dusičné a na požadované koncentraci produktu. K odpařování může být v některých závodech použita pára z neutralizace, toho řešení však není schůdnou variantou pro rekonstrukci existujících výroben. V některých výrobnách je nutné dodávat energii i na odpařování amoniaku. Tato energie je zpravidla kryta zdroji páry z procesu, např. parou z neutralizace. Spotřeba páry se pohybuje v rozsahu od nuly do 50 kg na tunu produktu. Pokud výroba produkuje pouze ANS, může být pára exportována do jiných výroben v rozsahu do 170 kg na tunu AN, z některých výroben může být exportována horká voda. Výroba ANS s obsahem asi 95 % AN může být realizována bez zdrojů přídavných energií na zahušťování, pokud je neutralizace vedena za zvýšeného tlaku. Výrobní produkující tuhé CAN potřebují dovoz energií asi 150 – 200 kg páry na tunu produktu, spolu s příkonem elektrické energie asi 10 – 50 kWh na tunu produktu [148, EFMA, 2000]. V Tabulce 9.8 jsou uvedeny spotřeby energií očekávané u nových výroben.

kg na tunu	Vakuová neutralizace	Proces neutralizace	
		Při 2 bar, přímá výměna tepla	4 bar pro výrobu čisté páry
Import páry, kg na tunu AN	130 (10 bar)	10	52 (10 bar)
Export páry, kg na tunu AN	Žádný	Žádný	240 (5bar)
Chladicí voda, m ³ na tunu AN	31,0	22,5	3,8
Elektrina kWh na tunu AN	2,0	3,8	4,8
Amoniak, kg na tunu páry	213	213	213
Kyselina dusičná kg na tunu páry	789	789	789

Údaje pro použití kyseliny dusičné koncentrace 60 % hmotnostně a výrobu AN o koncentraci 96 %, teplotní rozdíl chlazení ΔT 10 K

Tabulka 9.8: Porovnání očekávaných spotřeb energií v nových výrobnách

[101, Uhde, 2003]

Environmentální přínos

Ve výrobě, kde je vyráběn pouze ANS, může být z výroby exportována pára v množství 170 kg na tunu AN, některé výroby mohou exportovat horkou vodu. Výroba ANS s obsahem AN okolo 95 % je dosažitelná bez přídavných zdrojů energie na zahušťování odpařováním, pokud je neutralizace prováděna za zvýšeného tlaku.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů, specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Snížení výrobních nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[17, 2nd TWG meeting, 2004], [52, InfoMil, 2001], [101, Uhde, 2003], [148, EFMA, 2000].

9.4.4 Čištění páry a zpracování a recyklování kondenzátu**Popis**

Ve všech typech procesů je systému dávkovány s kyselinou dusičnou voda, již pouze malá část může zůstat v produktu ANS, což znamená, že významný podíl vody musí být z produktu odstraněn. Odstraněn může být buď jako procesní pára nebo páry ze zahušťování odpařováním. Podle podmínek procesu a podle postupu zpracování procesní páry, je získaný kondenzát znečištěn různým množstvím AN, HNO₃ nebo NH₃.

V Tabulce 9.9 jsou uvedeny příklady kombinace metod čištění kondenzátu. Podle [48, EFMA, 2000], kontaminovaný kondenzát může opětovně použít, nebo vyčištěn s využitím různých technik:

- stripováním vzduchem nebo parou za přídavku alkálií, aby byl uvolněn amoniak,
- destilací,
- membránovými separačními procesy, například reversní osmózou.

Jinou možností je výměna iontů, v tomto případě je však třeba zhodnotit riziko použití organických materiálů. Organické pryskyřice nesmějí být s recyklovaným proudem vedeny do procesu, protože by se mohly například nitrovat.

Možnosti pro bezpečnou likvidaci kondenzátu získaného kondenzací páry vystupující z procesu neutralizace představují následující postupy [48, EFMA, 2000]:

- biologické čištění (buď v čistírně závodu, nebo spolu s městskými splašky v městské čistírně),

- vedení do výroby kyseliny dusičné k použití jako absorpční voda,
- jiná použití ve výrobním komplexu, například ve výrobně průmyslových hnojiv,
- jako napájecí voda kotlů, po dalším čištění,
- vedení do sekce skrápění v granulaci nebo rozstřikovací peletizaci AN/CAN.

Vstup	Procesní pára z neutralizace
Venturiho pračka	Kyselé skrápění ANS k neutralizaci NH ₃
Cyklonová kolona	
Filtrační svíčky	Zachycení kapek AN
Odparka	Trubkový výměník, část procesní páry je využita k výrobě čisté páry a koncentrovaného kondenzátu
Kondenzátor	Kondenzace čisté páry
Výstup	Koncentrovaný kondenzát k použití jako skrápěcí kapalina v procesu ANS, do výroby HNO ₃ do absorpčních kolon nebo jinam
	Čistý kondenzát s obsahem AN < 20 mg/l

Tabulka 9.9: Příklady metod čištění procesní páry a kondenzátu

[140, Peudpièce, 2006]

Environmentální přínos

- snížení emisí do vody,
- recyklování sloučenin dusíku v procesu.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné.

Ekonomické údaje

Specifická informace není známa, lze však předpokládat snížení výrobních nákladů.

Důvody k zavedení

Úspora nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[9, Austrian UBA, 2005], [52, InfoMil, 2001], [148, EFMA, 2000], [140, Peudpièce, 2006].

Grande Paroisse, Mazingarbe: Viz Tabulka 9.9.

DSM Geleen: Tzv. špinavá pára je čištěna průchodem Venturiho pračkou a svíчковými filtry a je využita k odpařování a ohřevu amoniaku na teplotu 90°C. Použitá pára je zkondenzována (25 m³ kondenzátu za hodinu): 20 – 25 % je recyklováno jako skrápěcí voda, zbytek je veden do čistírny odpadních

	vod závodu.
DSM IJmuiden:	Špinavá pára tlaku 2 bar je použita k odpařování a ohřevu amoniaku, k ohřevu kyseliny dusičné a k výrobě tzv. čisté páry tlaku 1,5 bar. Zbytek špinavé páry je zkondenzován a opakovaně použit, zbytek je vypouštěn do povrchových vod. Vodní pára ze sekce zahušťování vypařováním je kondenzována, čištěna skrápěním kyselým cirkulačním roztokem a vypouštěna do povrchových vod.
Kemira Rozenburg:	Špinavá pára je kondenzována a spojena s kondenzátem ze sekce zahušťování. Polovina z této vody je využita jako skrápěcí voda ve výrobě kyseliny dusičné, asi 3 % jsou využity jako ředící voda ve výrobě UAN. Zbytek je vypouštěn do povrchových vod.
Yara Sluiskil:	Špinavá pára je kondenzována a vedena do uzavřeného kanalizačního systému a nádrže. Všechny vody z této nádrže jsou využívány jako skrápěcí voda, jako procesní voda ve výrobě močoviny nebo kyseliny dusičné/nebo jsou demineralizovány před dalším použitím
AB ACHEMA:	K zpracování kondenzátů využívá společnost měniče iontů. Regenerát s obsahem AN až 180 g na litr a až 70 g kyseliny dusičné na litr je využíván ve výrobě kyseliny dusičné.

9.4.5 Autotermní granulace

Popis

Odplyn z chlazení produktu ve fluidní vrstvě může být využit jako plyn pro sušení produktu v rotačním sušicím bubnu.

Viz též Sekce 7.4.6.

Environmentální přínos

- významná úspora energie,
- snížení průtoku odplynů o 50 %.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobě CAN.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy, ale možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Úspora nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[147, Uhde, 2006], [148, EFMA, 2000].

9.4.6 Zpracování koncových plynů

Popis

V Tabulce 9.10 je uveden přehled metod využívaných k zpracování odpadních plynů ve vybraných výrobnách.

Zdroj	Zpracování	Odkaz
Rozstříkovací granulace (prilling)	Mokré skrápění, plněná kolona pro recyklovaný proud, mokré svíčkové filtry pro vypouštění proudu plynu	a
Nekondenzující plyny z neutralizace a odpařování	Čištění páry, kondenzace, centrální skrápění	a
Odpařování	Vysoce účinná skrápěná kolona	b
Granulace, sušení	Cyklony, centrální jednotka skrápění	a
Granulace	Tkaninové filtry	c
Sušení	Tkaninové filtry	b
Chladicí buben	Cyklony	a
Drcení filtračního materiálu	Tkaninové filtry, cyklony	b, c, d, f
Rozstříkovací granulace + odpařování	Mokré svíčkové filtry	e
Chladič s fluidní vrstvou	Cyklony	e
	Skrápění	f
a) AMI, Linz b) DSN Geleen c) DSM Ijmuiden d) Kemira Rosenberg e) Terra Severside f) Yara Sluiski		

Tabulka 9.10: Přehled metod zpracování odpadních plynů ve vybraných výrobnách

[9, Austrian UBA, 2002], [52, InfoMil, 2001], [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

Environmentální přínos

- nižší úrovně emisí do ovzduší.

S tkaninovými filtry je možné dosáhnout úrovně <10 mg/Nm³.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné, pokud je skrápěcí kapalina recyklována.

Procesní údaje

Nejsou udány

Aplikovatelnost

Mokré (oplahované) keramické svíčky nejsou použitelné pro plyny obsahující prachové částice nerozpustných částic. Recyklování skrápěcího roztoku může, zejména u CAN zhoršit kvalitu produktu.

Instalace procesů skrápění může být omezena nedostatkem stavebního prostoru nebo nevhodnou strukturou existujícího zařízení, například není možné umístit skrápěcí zařízení na hlavu rozstříkovací sušicí kolony (prilling). Skrápěná kolona postavené na úrovni podlahy je zpravidla drahým zařízením.

Ekonomické údaje

Přídavné náklady na výstavbu zachytných technologických zařízení.

Důvody k zavedení

Snížení emisí do ovzduší.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

- AMI, Linz,
- DSM, Geleen,
- DSM, IJmuiden.

9.5 Nejlepší dostupné techniky (BAT) pro AN/CAN

Nejlepší dostupnou technikou je aplikovat obecné zásady nejlepších dostupných technik (BAT) uvedené v Sekci 1.5.

Pro skladování je nejlepší dostupnou technikou aplikovat zásady uvedené v [5, European Commission, 2005].

Nejlepší dostupnou technikou pro stupně neutralizace a zahušťování odpařováním je využití kombinace následujících technik:

- využívat reakční teplo k přehřívání kyseliny dusičné a/nebo k odpařování amoniaku (viz Sekce 9.4.1),
- provozovat neutralizační reaktor při zvýšeném tlaku a vyrábět páru (viz Sekce 9.4.1),
- využívat produkovanou páru v jednotce ANS (viz Sekce 9.4.3),
- využívat produkované teplo k výrobě podchlazené vody (viz Sekce 9.4.2),
- využívat produkovanou páru k zpracování procesního kondenzátu,
- využívat reakční teplo k odpařování vody z reakční směsi.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je spolehlivé řízení teploty, hodnoty pH a průtoků.

Nejlepší dostupnou technikou v sekci konečné úpravy produktu je využívat jednu z následujících technik, nebo kombinace následujících technik:

- k chlazení produktu využívat deskové chladiče (viz Sekce 7.4.5),
- recyklovat horký vzduch (viz Sekce 7.4.6 a Sekce 9.4.5),
- vybrat vhodnou konstrukci a kombinaci třídícího zařízení a mlýna, např. rotační nebo řetězový mlýn (viz Sekce 7.4.7),
- používat vibrační zásobníky pro řízení recyklu částic nevyhovující velikosti (viz Sekce 7.4.7),
- aplikovat vyhodnocování distribuce velikosti částic a řízení této distribuce (viz Sekce 7.4.7).

Nejlepší dostupnou technikou je při mletí dolomitu dosahovat emisních úrovní $<10 \text{ mg/Nm}^3$, například aplikací tkaninových filtrů.

Protože není k dispozici dostatek spolehlivých údajů, není možné definovat závěry o emisích do ovzduší z neutralizace, odpařování, granulace, rozstříkovací granulace, sušení, chlazení a konečné úpravy.

Nejlepší dostupnou technikou je recyklování procesní vody uvnitř výroby nebo v celém výrobním komplexu a přebytečnou vodu čistit v biologickém stupni čistírny odpadních vod nebo použít jiné techniky čištění, které umožňují dosáhnout stejných výsledků čištění.

10. VÝROBA SUPERFOSFÁTŮ

10.1 Obecné informace

Superfosfáty jsou vyráběny ve dvou druzích,

- tzv. *jednoduchý superfosfát (SSP – single superphosphate)*,
- tzv. *podvojný superfosfát (TSP - triple superphosphate)*.

Tato hnojiva představují jednu čtvrtinu fosforečných hnojiv světové produkce. Superfosfáty jsou klasifikovány *podle obsahu fosforu, jako P_2O_5* .

Superfosfáty jsou používány jako přímá hnojiva (prodejné produkty), ale současně jsou využívány i jako surovina pro výrobu hnojiv s komplexním obsahem živin. V Tabulce 10.1 je uveden obecný přehled superfosfátů, SSP a TSP jsou využívány hlavně jako vstupní surovina pro výrobu hnojiv PK a NPK).

	Obsah %		Celková spotřeba 1999/2000	Surovina
	P_2O_5	$CaSO_4$	Mt P_2O_5	Fosfátová hornina +
Normální SSP	16 ^x - 24	50 - 38	6,1	H_2SO_4
Koncentrovaný SSP	25 - 37	37 - 15		H_2SO_4 nebo H_3PO_4
TSP	38 ^x - 18	15 - 5	2,2	H_3PO_4

^x Podle směrnice 2003/2003/ES, musí SSP obsahovat nejméně 16 % P_2O_5 v rozpustné formě v neutrálním roztoku citranu amonného, z čehož nejméně 93 % musí být rozpustných ve vodě, TSP musí obsahovat nejméně 38 % P_2O_5 rozpustného v neutrálním roztoku citranu amonného, z nichž nejméně 85 % je rozpustných ve vodě.

Tabulka 10.1:

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

		Kapacita v roce 2006 kt P ₂ O ₅
Rakousko	Donauchemie (Roullier Group)	16
Belgie	Ste Chimique Prayon Ruppel ^x	60
	Rosier SA	27
Francie	Roullier Group x	101
Německo	Amfert	54
Maďarsko	Tiszamenti Vegyimuek	211
Itálie	Roullier Group	41
	Puccioni	15
Nizozemí	Amfert x	110
	Zuid Chemie x	40
Polsko	Zaklady Chemiczne Siarkopol	110
	Zaklady Chemiczne Lubon	100
	Fabryja Nawozow Fosforowych Ubozcz	50
	Szczecinskie Zaklady Nawozow Fosforowych	80
Portugalsko	Aubos	56
Rumunsko	SA Continatul de Ingrasaminte	15
Španělsko	Asturiana de Fertilizantes	90
	Roullier Group	23
	Mirat	9

Tabulka 10.2: Přehled výroben superfosfátu v Evropě v roce 2006

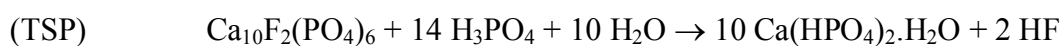
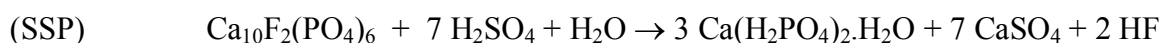
[154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

10.2 Využívaná zařízení a techniky

10.2.1 Přehled

Přehled je uveden na obrázku 10.1.

Jednoduchý superfosfát (SSP) a podvojný superfosfát (TSP) jsou vyráběny následujícím postupem: velmi jemně mletá fosfátová hornina je míšena s kyselinou (SSP: 65 – 75 % kyselina sírová- H₂SO₄; TSP: kyselina fosforečná - H₃PO₄ s obsahem 50 – 55 % P₂O₅). Probíhají následující reakce:



V procesu výroby SSP vzniká kyselina fosforečná (H₃PO₄) jen jako meziprodukt. Reakce je velmi rychlá (výtěžek je přes 96 %). Reakce však může pokračovat po několik dní, kdy přebytečná kyselina reaguje dále s fosfátovou horninou. Při výrobě SSP vzniká v produktu síran vápenatý (CaSO₄), který při použití kyseliny fosforečné přítomen není.

Jemně mletá fosfátová hornina a kyselina jsou míšeny v reaktoru. Reakce je zahajována v reaktoru a je exotermní, konečná teplota směsi je 90 – 100°C. Suspenze reakční směsi je vedena na pomalu se pohybující dopravníkový pás nebo je vedena do záchytné nádoby, kde se zdrží od 10 do 40 minut. Superfosfát je drcen a veden do granulární linky (přímá granulace)

nebo je skladován pro tzv. **zrání** po dobu jeden až šest týdnů. Tento superfosfát je veden do granulární linky (nepřímá granulace) a prodáván ze skladu bez další úpravy.

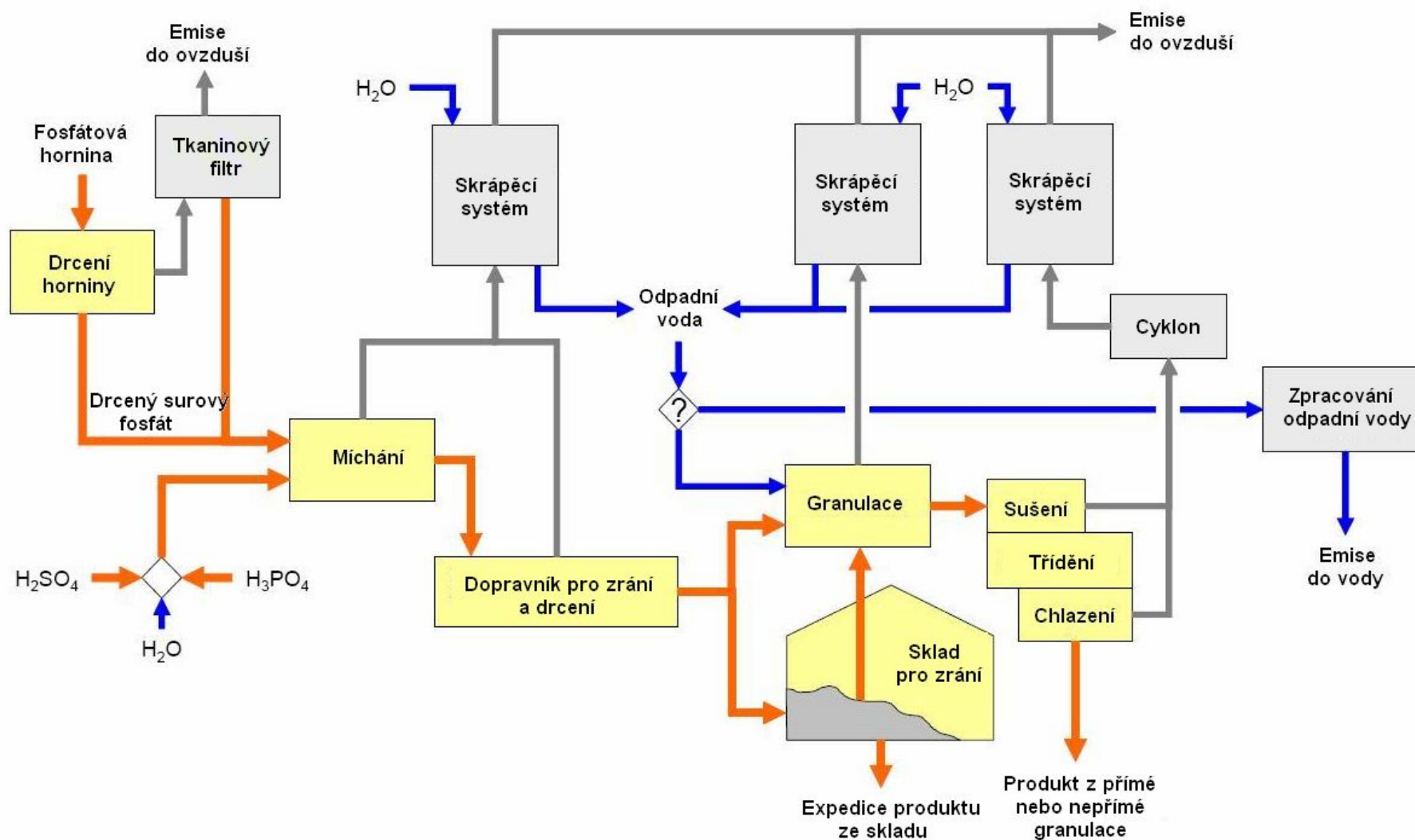
Jak vedle SSP, tak TSP, může být vyráběna **kyselé rozložená fosfátová hornina (partially acidulated phosphate rock – PAPR)**. Tento produkt je směsí superfosfátu a fosfátové horniny. Tento produkt může být vyráběn ve výrobnách SSP a TSP při použití menšího množství kyseliny sírové nebo kyseliny fosforečné.

Ze skladovacího zásobníku je zralý superfosfát odebírán, drcen a granulován. V granulaci může být dávkována ještě pára, voda nebo kyselina. Přímá granulace má, oproti granulaci po skladování pro zrání produktu, jisté výhody. Provozní náklady jsou zpravidla nižší a granule jsou hustší a pevnější [52, InfoMil, 2001]. Jistou nevýhodou přímé granulace je nutnost používat reaktivní fosfátovou horninu a vyšší ztráty rozpustného P_2O_5 v důsledku neúplné reakce.

Fosfátová hornina obsahuje malá množství organických látek. Při reakci s kyselinou jsou tyto látky uvolněny. Sloučeniny, jako jsou merkaptany, mohou obtěžovat okolí zápachem. Viz výběr fosfátové horniny, Sekce 5.4.9.

10.2.2 Suroviny

Významným faktorem výroby SSP a TSP je množství hliníku (jako Al_2O_3), železa (jako Fe_2O_3) a hořčíku ve fosfátové surovině. Přítomnost těchto sloučenin snižuje rozpustnost superfosfátu ve vodě. V procesu je využívána kyselina ze dvou zdrojů kyselina přímo z výroby kyseliny sírové a odpadní kyselina sírová odpovídající kvality. Vyráběná kyselina sírová je vyráběna oxidací oxidu siřičitého získávaného spalováním síry (H_2SO_4 ze síry), pražením pyritu (pyritová kyselina) nebo jako vedlejší produkt výroby neželezných kovů pražením sulfidických rud (odpadní kyselina). Odpadní kyseliny jsou recyklovány z různých odvětví průmyslu (pražení neželezných kovů), kde jsou používána velká množství kyseliny sírové. Další informace jsou uvedeny v Sekci 5.2.2.1.1 a Sekci 5.2.2.1.2).



Obrázek 10.1: Úrovně spotřeb pro výrobu superfosfátů

Údaje jsou převzaty z [9, Austrian UBA, 2002], [52, InfoMil, 2001], [53, German UBA, 2002]

10.3 Současné úrovně emisí

V Tabulce 10.3 je uveden přehled úrovní spotřeb surovin a energií ve výrobě superfosfátu. Pro porovnání je v Tabulce 10.4 porovnán postup přímé a nepřímé granulace. V Tabulce 10.5 je uveden přehled emisí do ovzduší, v Tabulce 10.6 pak jsou uvedeny příklady úrovní emisí do vody.

		Na tunu produktu		
Energie	Drcení		Závisí na fosfátové surovině: okolo 15 – 18 kWh na tunu fosfátové suroviny	[9, Austrian UBA, 2002]
	Skrápění		Třístupňové skrápění: 20 kWh na tunu produktu (velká tlaková ztráta na Venturiho pračkách)	
Voda		1,2 m ³	Včetně 0,8 m ³ na tunu produktu na skrápění	
Energie	Provoz skladu (práškový produkt, SSP 18 % P ₂ O ₅)	19 kWh		[53, German UBA, 2002]
Voda		0,1 m ³	Většina skrápěcí kapaliny je vracena do procesu	
Pára/palivo			Žádná spotřeba páry a paliva	
Energie		34 kWh		
Voda	Granulát (SSP 18 % P ₂ O ₅)	2,0 m ³		
Pára		55 kg		
Palivo		0,75 GJ	Pro ohřev vzduchu	
Energie	Přímo granulovaný SSP	1,4 GJ	Zahrnuje 0,4 GJ na výrobu práškového produktu a 1,0 GJ na granulaci	[52, InfoMil, 2001]
Energie	Práškový SSP	19 kWh		
Energie	Přímo granulovaný TSP	2,0 GJ	Zahrnuje 0,4 GJ na výrobu práškového produktu a 1,0 GJ na granulaci, 0,7 GJ na odpařování	

Tabulka 10.3: Úrovně spotřeb při výrobě superfosfátů

Vstup	Nepřímá granulace	Přímá granulace
H ₃ PO ₄	hodnoceno pro obsah P ₂ O ₅ 52%	obsah P ₂ O ₅ >50 %
Na tunu granulovaného TSP		
Poměr recyklování		1,0 – 1,25
Zralý TSP	1,02 tun	-
Pára	75 kg	50 – 60 kg
Chladicí voda	250 kg	250 kg
Spotřeba vody		60 – 65 kg
Palivo	0,67 GJ	
Elektrická energie	29 kWh	36 kWh
Spotřeba práce	0,3 pracovní hodiny	0,25 pracovní hodiny

Tabulka 10.4: Porovnání některých vstupních parametrů pro přímou a nepřímou granulaci TSP

Tabulka je založena na údajích převzatých z [52, InfoMil, 2001], [154, TWG on LVIC-AAF, 2006]

		mg/ Nm ³	kg/h		
Prach	AMFERT, drcení horniny, různé mlýny	< 7 -8	<0,05	Cyklony, tkaninové filtry	[52, InfoMil, 2001]
		<9,3	<0,05	Cyklony, tkaninové filtry	
	AMFERT, odprašnění mlýnice	<10	<0,05	Tkaninové filtry	
	AMFERT, bubnový granulátor, sušící buben	16,8		Cyklony, skrápění	
	Zuid-Chemie, drcení suroviny, různé mlýny, objemový průtok 1x3 600 a 2x4 900 Nm ³ za hodinu	2,5 – 3,8	0,04	Cyklony a keramické filtry	
		2,5 – 3,8	0,04	Cyklony a keramické filtry	
	2,5 – 3,8	0,05	Cyklony a keramické filtry		
Prach	Donauchemie, drcení fosfátové horniny	4,2		Tkaninové filtry	[9, Austrian UBA, 2002]
Prach	Donauchemie (z dozdrávacího dopravníku, drcení a uzavřených dopravních pásů)	46		Sekvence tří skrápěných kolon, 25000 Nm ³ za hodinu, účinnost zachycení >99% pro HF	
Fluoridy jako HF		4,9			
Fluoridy jako HF	AMFERT, různý původ	0,2 ^x – 5		skrápění, cyklony a skrápění	[52, InfoMil, 2001]
	Zuid-Chemie	<5		skrápění	
Fluoridy jako HF	Amsterdam Fertilizers, odpadní plyny z okyselování, granulace a sušení	0,5 – 4		Skrápění, cyklony	[53, German UBA, 2002]
Chloridy ^{xx}		19,1			
Prach		30 - 50			

^x pozdější informace indikují, že tyto úrovně jsou spojeny s výrobou NPK

^{xx} v případě navazující výroby NPK

Tabulka 10.5: Emise do ovzduší z výroby superfosfátu

Ze skrápění	Objem	5 – 10 m ³ /h	Donauchemie, [9, Austrian UBA, 2002]
	Teplota	29°C	
	pH	6 – 7,5	
	Filtrovatelné látky	0,36 kg/t P ₂ O ₅	
	Celkový fosfor	0,59 kg/t P ₂ O ₅	
	NH ₄ -N	1,7 kg/t P ₂ O ₅	
	Fluoridy jako F	1,17 kg/t P ₂ O ₅	
	CD	<0,01 g/t P ₂ O ₅	
	Hg	<0,01 g/t P ₂ O ₅	
	Zn	Není známo	
	BSK	0,6 kg/t P ₂ O ₅	

Tabulka 10.6: Příklady emisí do vody z výroby superfosfátu s navazující výrobou NP/NPK

Ve výrobě Donauchemie neodpadá z výroby NPK žádná odpadní voda. Všechny skrápěcí kapaliny jsou vráceny do výroby. Dále pak jsou splachovací a úklidové vody zachycovány a využity jako skrápěcí kapaliny v následujících kampaních výroby, kdy se střídají kyselé fáze (PK) a alkalické fáze (NPK). Odpadní vody jsou produkovány pouze v případě, je-li jeden typ hnojiva vyráběn ve dvou po sobě jdoucích kampaních [9, Austrian UBA, 2002].

10.4 Techniky uvažované jako nejlepší dostupné techniky (BAT)

- chlazení produktu, viz Sekce 7.4.5
- recyklování horkého vzduchu, viz Sekce 7.4.6
- recyklování v granulaci, viz Sekce 7.4.7.

10.4.1 Zábrana difusních emisí ze zrání produktu

Popis

Při přímé granulaci není produkt ukládán do sila ke zrání (dobíhající reakci), proto uniká méně emisí do ovzduší. Na straně druhé, použití přímé granulace vyžaduje použití reaktivní fosfátové horniny a může být spojena s nižším výtěžkem P_2O_5 protože reakce neproběhne úplně.

Environmentální přínos

- Přímá granulace je opatřením, které umožňuje snížit potenciální emise do ovzduší ze zrání produktu.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Přímá granulace může být spojena se ztrátami části obsahu P_2O_5 .

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Přímá granulace vyžaduje použití reaktivní fosfátové horniny, aby byl snížen podíl P_2O_5 , který není z horniny uvolněn. V případě využití nepřímé granulace je možné dozrávací silo konstruovat jako uzavřený systém, přičemž odvětrávání tohoto systému je vedeno do soustavy skrápěcích zařízení nebo do ventilačního systému granulární sekce.

Ekonomické údaje

Specifické údaje nejsou známy.

Důvody k zavedení

Úspora nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[52, InfoMil, 2001], [154, TWG on LVIC-AAF, 2006], Donauchemie.

10.4.2 Získávání a zachycování emisí prachu z drcení suroviny

Popis

Popis je uveden v Sekci 5.4.8.

Environmentální přínos

- zachycení unikající suroviny,
- dosažení emisí pod 10 mg/m^3 [17, 2nd TWG meeting, 2004].

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Viz Tabulka 10.5.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné. Snížení emisí do ovzduší zvlhčováním není využitelné, je-li produkt rozpustný ve vodě.

Ekonomické údaje

Náklady na instalaci keramických filtrů [52, InfoMil, 2001]:

- investiční náklady na 1 000 m³ za hodinu: 30 000 – 55 000 EUR (náklady jsou přibližně úměrné zpracovávanému množství, protože hlavní náklady tvoří filtrační materiál),
- provozní náklady na 1 000 m³ za hodinu: >650 EUR za rok.

Viz též [11, European Commission, 2003].

Důvody k zavedení

Úspora nákladů.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[11, European Commission, 2003], [17, 2nd TWG meeting, 2004], [29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000].

10.4.3 Získávání a zachycování fluoridů**Popis**

Popis je uveden v Sekci 5.4.7.

Environmentální přínos

- V Nizozemí byly dosaženy úrovně emisí 0,2^x – 5 mg/Nm³ [52, InfoMil, 2001].
- V německé výrobě byly dosaženy úrovně emisí 0,5 – 4 mg/Nm³ [53, German UBA, 2002].

(^x pozdější informace upřesňují, že tato úroveň se vztahuje k výrobě NPK).

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Spotřeba vody, energie a chemických látek na skrápění.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Zachycování fluoridů je obecně aplikovatelné. Zachycování H₂SiF₆ a její převedení na komerční produkt je však zpravidla ekonomicky neschůdné.

Ekonomické údaje

Odhad nákladů, viz Tabulka 6.10.

Důvody k zavedení

Snížení emisí sloučenin fluoru.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[29, RIZA, 2000], [31, EFMA, 2000].

10.4.4 Recyklování skrápěcích kapalin v procesu**Popis**

Skrápěcí kapaliny odpadních plynů z výroby superfosfátu představují zdroj odpadních vod. Ve výrobnách, kde je vedle SSP a TSP vyráběna i hornina zčásti rozložená působením kyselin (PAPR) je možné objem odpadních vod prudce snížit recyklováním skrápěcích kapalin v procesu.

Environmentální přínos

- snížení objemu odpadních vod.

Přenos na jiné složky prostředí a vedlejší efekty

Nejsou pravděpodobné.

Procesní údaje

Nejsou udány.

Aplikovatelnost

Obecně aplikovatelné ve výrobnách vyrábějících vedle SSP a TSP i produkt PAPR.

Ekonomické údaje

Možno předpokládat snížení nákladů.

Důvody k zavedení

Snížení produkce odpadních vod.

Odkazy na zdroj informací a příklady aplikace

[53, German UBA, 2002]

10.5 Nejlepší dostupné techniky pro výrobu superfosfátů

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je aplikace technik uvedených v Sekci 1.5.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) pro skladování techniky jsou techniky uvedené v dokumentu [5, European Commission,2005].

Nejlepší dostupnou technikou pro zpracování odpadních vod je respektování postupů uvedených v [11, European Commission,2003].

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je snížení emisí prachových částic aplikací např. tkaninových filtrů nebo keramických filtrů a dosahovat úrovní emisních koncentrací na úrovni 2,5 – 10 mg/Nm³ (viz Sekce 10.4.2).

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je zabránit emisím prachu z drcení a dopravy fosfátové horniny použitím zakrytých dopravních pásů, skladováním v uzavřených prostorách a pravidelným úklidem a čištěním manipulačních a skladovacích prostor a nábřeží (viz Sekce 5.4.8).

Nejlepší dostupnou technikou je zvýšit environmentální účinnost sekce konečné úpravy produktu využitím jednoho nebo více opatření z následujících technik:

- využívání deskové chladiče pro chlazení produktu (viz Sekce 7.4.5),
- recyklování horkého vzduchu (viz Sekce 7.4.6),
- volba správné konstrukce a správné konfigurace třídící jednotky a mlýna, např. rotačního mlýna nebo mlýna řetězového,
- aplikování vibrační síla pro řízení recyklu částic v sekci granulace,
- využívání hodnocení granulometrického složení produktu v režimu on-line pro řízení recyklu frakcí nevyhovující velikosti.

Nejlepší dostupnou technikou (BAT) je snížit emise sloučenin fluoru skrápěním vhodnou skrápěcí kapalinou a dosahovat emisních úrovní fluoridů 0,5 – 5 mg/Nm³, vyjádřeno jako HF (viz Sekce 10.4.3).

Nejlepší dostupnou technikou je snížit produkci odpadních vod recyklováním skrápěcích kapalin, a to zejména ve výrobnách, kde je vedle SSP a TSP vyráběna částečně rozložená fosfátová hornina (PAPR).

Nejlepší dostupnou technikou ve výrobnách SSP a TSP a ve víceúčelových výrobních komplexech je snižování emisí do ovzduší z neutralizace, granulace, sušení, povrchové úpravy a chlazení použitím následujících technik a dosahovat emisních úrovní a účinnosti zachycení uvedených v Tabulce 10.7.

- cyklony a/nebo tkaninové filtry (viz Sekce 7.4.6 a Sekce 7.4.10).
- skrápění, například kombinované skrápění (viz Sekce 7.4.10).

	Parametr	Úroveň	Efektivita odstranění %
		mg/Nm ³	
Neutralizace, granulace, sušení, povrchová úprava, chlazení	NH ₃	5 – 30 ^x	
	Fluoridy jako HF	1 – 5 ^{xx}	
	Prach	10 – 25	>80
	HCl	4 - 23	

^x nižší hranice rozmezí je dosahována při použití kyseliny dusičné jako skrápěcí kapaliny, horní hranice je dosahována při použití jiných kyselin jako skrápěcí kapaliny. Podle druhu vyráběného hnojiva NPK (např. DAP), mohou být emise vyšší, a to i při použití vícestupňového systému skrápění.

^{xx} v případě výroby DAP s vícestupňovým skrápěním H₃PO₄ jsou dosažitelné úrovně až 10 mg/Nm³

Tabulka 10.7: Úrovně emisí do ovzduší spojené s aplikací nejlepších dostupných technik (BAT) při výrobě superfosfátu

11. ZÁVĚREČNÉ POZNÁMKY

11.1 Výměna informací

Časový harmonogram řešení

Práce na vytvoření dokumentu *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách pro výrobu velkoobjemových anorganických chemikálií – amoniaku, kyselin a průmyslových hnojiv* (Best Available Technique for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilizers) probíhaly v letech 2001 – 2006.

Průběh řešení je uveden v Tabulce 11.1.

Zahajovací jednání		29. - 31. října 2001
1. Návrh (1. Draft)		březen 2003
2. Návrh (2. Draft)		srpen 2004
Závěrečné jednání technické skupiny		6. - 10. září 2004
Navazující jednání		7. října 2004
Jednání k přípravě konečné verze dokumentu	amoniak, HF	18. – 19. ledna 2006
	H ₃ PO ₄ , SSP/TSP, NPK, H ₂ SO ₄	2. – 5. května 2006
	AN/CAN, močovina, HNO ₃	12. – 14. června 2006

Tabulka:11.1: Harmonogram řešení přípravy dokumentu BREF LVIC-AAF

Zdroje informací a vývoj prací na tomto dokumentu

Některé zprávy byly vypracovány na vyžádání, aby byly získány podklady pro vývoj tohoto dokumentu. Základními stavebními kameny dokumentu byly texty EFMA nejlepší dostupné techniky pro prevenci znečištění v průmyslu výroby hnojiv (Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the Fertilizer Industry) a zprávy poskytnuté Rakouskem, Německem, Holandskem, a organizacemi ESA a Eurofluor.

V dokumentu je zahrnuto asi 600 připomínek k prvnímu návrhu dokumentu (1. Draft) a asi 1 100 připomínek k druhému návrhu dokumentu (2. Draft).

Úroveň shody na konečné verzi

Sběr a výměna informací nevedla k vytvoření druhého návrhu dokumentu (2. Draft), který by umožňoval vytvořit konečný dokument vysoké kvality, s kterým by souhlasili členové pracovní skupiny na závěrečném jednání. Proto bylo nutné uspořádat řadu dalších jednání, aby byla vytvořena konečná verze dokumentu. Pak bylo dosaženo vysokého stupně souhlasu s konečným zněním dokumentu. V některých bodech se projevila neshoda v názorech (viz Sekce 3.5 a Sekce 6.5).

11.2 Doporučení pro další práci

Shromáždění údajů

Při vypracování tohoto dokumentu bylo shromážděno mnoho údajů. Nicméně pro vyhodnocení nejlepších dostupných technik by bylo účelné získat další spolehlivé údaje z jednotlivých výroben, které by se týkaly specificky výkonu zařízení (zátěže, koncentrací, objemových průtoků, zpráv o monitoringu). Soubor údajů byl získán pro tyto výroby:

- pro výrobu amoniaku,
- pro výrobu kyseliny fosforečné,
- pro výrobu HF,
- pro výrobu močoviny.

Podobně byl výběr a definice nejlepších dostupných technik omezen malým počtem výroben, z nichž byly získány informace, v porovnání s rozdílností výrobních technik, které byly hodnoceny. To platí zejména o výrobě NPK a AN/CAN. V Tabulce 11.2 jsou uvedena některá doporučení pro získávání údajů v budoucnosti.

Výrobek	Oblast informace	Poznámka
Amoniak	Spotřeba energie	Informace o spotřebách energií pro různé výrobní postupy z více výroben, údaje o rekonstrukci a dosažených zlepšeních.
	Parciální oxidace	O parciální oxidaci bylo k dispozici jen málo údajů.
HF	Emise prachu	Širší základna údajů.
	Spotřeba energie	Hlubší pohled do struktury spotřeb energií.
Močovina	Emise prachu a NH ₃	Údaje z více výroben o spotřebách surovin a emisích, v souvislosti s použitou technikou. Příklady rekonstrukcí a dosažených zlepšení.
	Spotřeba energie (viz např. Tabulka 8.19)	
AN/CAN	Emise do ovzduší	Protože chybějí data, není možné vyvodit závěry o emisích z neutralizace, odpařování, granulace, prillingu a povrchové úpravy.
HNO ₃	Emise N ₂ O	Shromáždit informace a údaje o emisích z vybraných výroben, které používají techniky snižování emisí N ₂ O.
Obecně	Emise do vody	Shromáždit více údajů o emisích do vody (objem a koncentrace pro odpadní vody) a účinnost odstranění při aplikaci postupů čištění odpadní vody).
	Hmotnostní bilance	Více příkladů hmotnostních bilancí (viz závěry BAT v Sekci 1.5.1), tyto údaje umožňují porozumět procesům.

Tabulka 11.2: Některá doporučení pro získávání údajů v budoucnosti

Výroba HNO₃; katalyzátory a techniky pro De-NO_x

V existujících výrobnách HNO₃ byla realizována dva druhy opatření k snížení emisí N₂O z výroben:

1. katalytický rozklad oxidu dusného (N₂O) v reaktorové komoře (viz Sekce 3.4.6)
2. spojené odstraňování oxidu dusného (N₂O) a oxidů dusíku (NO_x) zpracováním koncových plynů (viz Sekce 3.4.7)

Modifikovaný postup zpracování koncových plynů je uveden v Sekci 3.6.1. jako nově vyvíjená technika. Nicméně je nutné konstatovat, že v žádném nově stavěném závodě není

žádná z těchto technik použita. V budoucnu by měly být získány údaje o použití těchto technik v praxi, technik iniciovaných závěry uvedenými v Sekci 3.5 a projekty CDM a JI.

Zdokonalený katalyzátor SCR

Technika uvedená v Sekci 3.4.7 nabízí selektivní katalyzátor na redukcí oxidů dusíku (NO_x) na velmi nízké úrovni NO_x , s prakticky nulovým únikem amoniaku (NH_3). Práce v budoucnosti by se měla soustředit na získání údajů o tom, do jaké míry je možné tento systém na ostatní zařízení SCR. Rozšíření systému by představovalo značný pokrok.

Zachycování a získávání NO_x v případech, kdy SCR a SNCR nejsou použitelné

Jako příklad, viz Sekce 1.4.7, kde je uvedeno zachycování oxidů dusíku (NO_x) skrápěním. Cílem výzkumných prací v budoucnu by měl být vývoj metod odstraňování oxidů dusíku (NO_x) ze spalin a jiných významných zdrojů NO_x . Například z rozkladu fosfátové horniny HNO_3 (viz Sekce 7.4.9 a související metody BAT v Sekci 7.5).

Programy RTD Evropského společenství

Evropské společenství zahajuje a podporuje programy výzkumu a vývoje, např. podporuje vývoj tzv. čistých technologií, zpracování odpadů, recyklování a strategií řízení podniku. Tyto projekty by mohly být zdrojem informací pro sestavování dokumentů BREF. Čtenáři tohoto dokumentu jsou tedy vyzýváni k zaslání výsledků výzkumu EIPPCB v oblasti, která je významná pro oblast, jíž tento dokument zahrnuje.

12. POUŽITÁ LITERATURA

- 1 EFMA (2000). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 2 IFA (2005). "Production and international trade statistics", <http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/>.
- 3 European Commission (1997). "Pilot Document for Ammonia Production".
- 4 European Commission (2000). "Preliminary Document Inorganic Sector".
- 5 European Commission (2005). "BREF on Emissions from Storage".
- 6 German UBA (2000). "Large Volume Gaseous and Liquid Inorganic Chemicals".
- 7 UK EA (1999). "IPC Guidance note on Inorganic Chemicals", S2 4.04.
- 8 European Commission (2002). "BREF on Mineral Oil and Gas Refineries".
- 9 Austrian UBA (2002). "State-of-the-Art Production of Fertilizers", M-105.
- 10 European Commission (2005). "BREF on Large Combustion Plants".
- 11 European Commission (2003). "BREF on Common waste water and waste gas treatment in the chemical sector".
- 12 Uhde (2004). "Ammonia".
- 13 Barton and Hunns (2000). "Benefits of an Energy Audit of a Large Integrated Fertilizer Complex".
- 14 Austrian Energy Agency (1998). "A technological breakthrough in radiant efficiency - major fuel saving on a steam reforming furnace", IN 0031/94/NL.
- 15 Ullmanns (2001). "Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry".
- 17 2nd TWG meeting (2004). "Discussions and conclusions of the 2nd TWG plenary meeting", personal communication.
- 18 J. Pach (2004). "Ammonia plant efficiency - existing plants", personal communication.
- 19 IPCOS (2004). "First Yara implementation of advanced process control on-line on Ammonia plant in Sluiskil (NOV 2004)", www.ipcos.be.
- 20 Eurofluor (2005). "Eurofluor HF - A snapshot of the fluorine industry", www.eurofluor.org.
- 21 German UBA (2000). "Production plants of liquid and gaseous large volume inorganic chemicals in Germany (UBA 1/2000)".

- 22 CEFIC (2000). "Best available techniques for producing hydrogen fluoride".
- 24 Dreveton (2000). "Fluosilicic acid - an alternative source of HF", Industrial Minerals, pp.5.
- 25 Davy (2005). "Hydrofluoric acid from fluosilicic acid".
- 26 Dipankar Das (1998). "Primary reformer revamping in ammonia plants - a design approach", Chemical Industry Digest, pp. 85 - 94.
- 27 UNEP (1998). "The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues", 26 part 1.
- 28 Comments on D2 (2004). "TWG's comments on the second draft BREF", personal communication.
- 29 RIZA (2000). "Dutch notes on BAT for the phosphoric acid industry".
- 31 EFMA (2000). "Production of Phosphoric Acid".
- 32 European Commission (2001). "Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilizers", ETD/00/503201.
- 33 VITO (2005). "Information and data about Belgium LVIC-AAF production", personal communication.
- 48 EFMA (1995). "Production of Ammonia", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 49 ERM (2001). "Analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilisers", ETD/00/503201.
- 50 German UBA (2002). "Decadmation of phosphoric acid at Chemische Fabrik Budenheim (CFB)", personal communication.
- 52 InfoMil (2001). "Dutch notes on BAT for the production of fertilizers".
- 53 German UBA (2002). "German notes on BAT for the production of superphosphates".
- 54 Snyder, W., Sinden, (2003). "Energy saving options in granulation plants" AIChE Clearwater Convention, 13.
- 55 Piché and Eng (2005). "Cooling Fertilizer Granules with the Bulkflow Heat Exchanger".
- 57 Austrian UBA (2001). "Stand der Technik in der Schwefelsäureerzeugung im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie", M-137.
- 58 TAK-S (2003). "Proposal by the Technischer Arbeitskreis Schwefel (TAK-S) im VCI (Technical Working group for Sulphur, VCI)".

- 59 Outukumpu (2005). "Sulphuric acid plants".
- 60 Windhager (1993). "A modern metalurgical sulphuric acid plant for an urban environment" Internatinal Proceedings of Sulphur.
- 61 European Commission (2003). "BREF non ferrous metals industries".
- 62 EFMA (2000). "Production of Sulphuric Acid".
- 63 Laursen (2005). "Sulphuric Acid from Off-gas in Viscose Staple Fibre Production" Lenzing AG Viscose Conference.
- 64 Kristiansen and Jensen (2004). "The Topsoe Wet gas Sulphuric Acid (WSA) Process for Treatment of lean Sulphurous Gases" Sulphur 2004.
- 66 Haldor Topsoe (2000). "SNOX(TM) process".
- 67 Daum (2000). "Sulphuric Acid - Integrated heat Exchangers in Sulphuric Acid Plants for enhanced and sustainable SO₂ emission reduction".
- 68 Outukumpu (2006). "Communication concerning the report "Sulphuric Acid Plants"", personal communication
- 71 Maxwell and Wallace (1993). "Terra International's Cost Effective Approach To Improved Plant Capacity and Efficiency" Ammonia Symposium, 8.
- 73 Riezebos (2000). "Pre-Reforming, a revamp option" Südchemie seminar.
- 74 Versteede and Crowley (1997). "Revamp of Hydro Agri Sluiskils Ammonia Uni C".
- 75 MECS (2006). "Personal communication concerning sulphuric acid production", personal communication.
- 76 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the nitrophosphate route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 77 EFMA (2000). "Production of NPK fertilisers by the mixed acid route", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertiliser Industry.
- 78 German UBA (2001). "German notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: NPK - Fertilizer".
- 79 Carillo (2002). "New Technologies to produce High Quality Fertilizers efficiently without environmental impact" IFA Technical conference, 18.
- 80 Jenssen (2004). "N₂O Emissions Trading - Implications for the European Fertiliser Industry" Meeting of the International Fertiliser Society, 16.

- 82 Uhde/AMI (2004). "Uhde combined Nitrous Oxide/NO_x Abatement Technology realised on a commercial scale by AMI", Fertilizer Focus, pp. 42 - 44.
- 83 Maurer and Groves (2005). "Combined Nitrous Oxide and NO_x Abatement in Nitric Acid Plants" 2005 IFA Technical Committee Meeting.
- 84 Schwefer (2005). "Uhde EnviNO_x process for the combined reduction of N₂O und NO_x emissions from nitric acid plants", ThyssenKrupp Techforum, pp. 6.
- 85 Uhde (2004). "Developments in Nitric Acid Production Technology", Fertilizer Focus, pp. 3.
- 86 IPCC (2000). "Good Practice Guidance and uncertainty management in National Greenhouse Gas Inventories - N₂O emission from adipic and nitric acid production".
- 87 InfoMil (2001). "Reduction of nitrous oxide (N₂O) in the nitric acid industry".
- 88 InfoMil (1999). "Dutch notes on BAT for the production of nitric acid".
- 89 Kuiper (2001). "High temperature catalytic reduction of nitrous oxide emission from nitric acid production plants".
- 92 Maurer and Merkel (2003). "Uhde's Azeotropic nitric acid process - design features, startup and operating experience" ACHEMA 2003, 18.
- 93 Uhde (2005). "Nitric acid".
- 94 Austrian UBA (2001). "State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to IPPC directive", M-150.
- 95 Wiesenberger (2004). "Combined NO₂ and NO_x abatement reactor - Uhde Process".
- 96 Maurer and Groves (2004). "N₂O abatement in an EU nitric acid plant: a case study "International fertilizer society meeting, 26.
- 98 ADEME (2003). "Nitrogen oxides (NO and NO₂) and N₂O emissions from nitric acid workshop".
- 99 IRMA (2003). "IRMA and Grande Paroisse develop a new catalytic process for combined treatment of nitrous oxide (N₂O) and nitrogen oxides (NO and NO₂) for nitric acid workshops".
- 100 AMI (2006). "Personal communication on production of nitric acid, NPK, Urea, CAN and AN", personal communication.
- 101 Uhde (2003). "Nitrate fertilizers".
- 102 EFMA (2000). "Production of Nitric Acid", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control.

- 103 Brink, V., Gent and Smit (2000). "Direct catalytic Decomposition and Hydrocarbonassisted Catalytic Reduction of N₂O in the Nitric Acid Industry", 358510/0710.
- 104 Schöffel, H., Nirisen, Waller (2001). "Control of N₂O emissions from nitric acid plants" NOXCONF 2001.
- 105 Müller (2003). "Mit Edelmetallen gegen "Ozonkiller"", Technik und Mensch, pp. 1.
- 106 Yara (2006). "A real reduction", nitrogen + syngas, pp. 45-51.
- 107 Kongshaug (1998). "Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions in Fertiliser production" IFA Technical Symposium.
- 108 Groves, M., Schwefer, Sieffert (2006). "Abatement of N₂O and NO_x emissions from nitric acid plants with the Uhde EnviNO_x Process - Design, Operating Experience and Current Developments" Nitrogen2006, 121 - 133.
- 109 Lenoir (2006). "Yara De-N₂O secondary abatement from nitric acid production - a proven technology" Nitrogen2006, 113 - 119.
- 110 F&C (2005). "Catalytic reduction of N₂O inside the ammonia burner of the nitric acidplant at Fertilizers & Chemicals Ltd, Israel".
- 111 NCIC (2004). "Nanjing Chemical Industries Co Ltd (NCIC) nitrous oxide abatement project".
- 112 Gry (2001). "Program to reduce NO_x emissions of HNO₃ plants with selective catalyticreduction" NO_x Conf2001.
- 113 Sasol (2006). "Sasol nitrous oxide abatement project".
- 116 Jantsch (2006). "Industrial application of Secondary N₂O Abatement Technology in the Ostwald Process" Nitrogen 2006, 2.
- 117 UNFCCC (2006). "National Inventories".
- 118 French Standardization (2003). "BP X30-331: Protocol for quantification for nitrous oxide emissions in the manufacture of nitric acid".
- 119 Hu-Chems (2006). "Catalytic N₂O destruction project in the tail gas of three nitric acid plants at Hu-Chems Fine Chemical Corp."
- 121 German UBA (2001). "German Notes on BAT for the production of Large Volume Solid Inorganic Chemicals: Urea".
- 122 Toyo (2002). "Latest Urea Technology for Improving Performance and Product Quality".

- 123 Toyo (2003). "The improved ACES Urea Technology - Case studies in China and India" Nitrogen 2003.
- 124 Stamicarbon (2004). "Latest developments in revamping of conventional urea plants".
- 125 Stamicarbon (2003). "The environmental impact of a Stamicarbon 2002 mtpd urea plant".
- 126 Snamprogetti (1999). "The Urea Process".
- 127 Toyo (2006). "Process descriptions for ACES and ACES21 technology".
- 128 EFMA (2000). "Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 129 Stamicarbon (2006). "Emissions from Urea Plant Finishing Sections" 2006 IFA Technical Symposium.
- 130 Uhde (2004). "Urea".
- 131 Toyo (2002). "Mega-capacity urea plants".
- 132 Stamicarbon (2001). "Stamicarbon's mega urea plant: 4 500 mtpd in a single train" IFA Technical Committee Meeting, 4.
- 133 Hydro Fertilizer Technology (2000). "Ammonia emissions abatement in a fluid bed urea granulation plant" IFA, 1-12.
- 140 Peudpièce (2006). "Integrated production of nitric acid and ammonium nitrate: Grande Paroisse experience" 2006 IFA Technical symposium, 13.
- 145 Nitrogen2003 (2003). "Nitrogen 2003 conference report" Nitrogen 2003, 19 - 26.
- 146 Uhde (2006). "EnviNOx - Solutions for clean air".
- 147 Uhde (2006). "The Uhde pugmill granulation: The process for safe and reliable production of CAN and other AN based fertilizers" 2006 IFA Technical Symposium.
- 148 EFMA (2000). "Production of ammonium nitrate and calcium ammonium nitrate", Best Available Techniques for Pollution Prevention and Control in the European Fertilizer Industry.
- 149 BASF (2006). "BASF De-N₂O Technology for Nitric acid plants", personal communication.
- 152 Galindo and Cortón (1998). "Environmental and energy optimisation with cold production in an existing ammonia nitrate plant" IFA Technical Conference.

- 153 European Commission (2006). "BREF on Organic Fine Chemicals".
- 154 TWG on LVIC-AAF (2006). "Information provided after the 2nd TWG meeting", personal communication.
- 155 European Commission (2006). "BREF on Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and others".
- 163 Haldor Topsoe (2001). "Start-up of the World Largest Ammonia plant" Nitrogen 2001.
- 173 GreenBusinessCentre (2002). "Routing of ammonia vapours from urea plant to komplex plant".

13. ZKRATKY A VYSVĚTLIVKY

Molární hmotnosti některých sloučenin zmíněných v dokumentu

Sloučenina		Molární hmotnost	Násobeno	K převodu na
Název	Vzorec			
Oxid fosforečný	P ₂ O ₅	142	1,38	H ₃ PO ₄
Kyselina fosforečná	H ₃ PO ₄	98	0,725	P ₂ O ₅
Fosforečnan vápenatý	Ca ₃ (PO ₄) ₂	310		
Síran vápenatý	CaSO ₄	136		
Síran vápenatý dihydrát	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172		
Amoniak	NH ₃	17	0,823	N ₂
Oxid uhličitý	CO ₂	44		
Fluor	F ₂	38		
Kyselina fluorovodíková	HF	20		
Kyselina chlorovodíková	HCl	36,5		
Kyselina dusičná	HNO ₃	63	0,222	N ₂
Kyselina hexafluorokřemičitá	H ₂ SiF ₆	144	0,792	F ₂
Kyselina sírová	H ₂ SO ₄	98		

Převod jednotek energie

Vstup		Výstup	
1	GJ	0,2388	Gcal
		0,2778	MWh
		0,9478	MBtu ⁽¹⁾
1	Gcal	4,1868	GJ
		1,1630	MWh
		3,9683	MBtu ⁽¹⁾
1	MWh	3,6	GJ
		0,86	Gcal
		3,4121	MBtu ⁽¹⁾

(1) Mega britská jednotka energie

Online převodník jednotek energie je přístupný na <http://www.eva.ac.at/enz/converter.htm>.

Převod ostatních jednotek

Online převodník ostatních jednotek (tlak, objem, teplota, hmotnost) je přístupný na <http://www.chemicool.com/cgi-bin/unit.pl>.

Výpočet vlastností páry

Online výpočet vlastností páry lze nalézt na:

<http://www.higgins.ucdavis.edu/webMathematica/MSP/Examples/SteamTable>

nebo

http://www.thexcel.de/HtmlDocs/Frame_funkt.html.

Použité zkratky

Poznámka překladatele:

- 1) Některé zkratky jsou v překladu BREF přeloženy do českého jazyka. Některé, zejména notoricky známé, jsou používány originální.
- 2) V některých překladech názvů úřadů a organizací nejsou uvedeny oficiální české překlady (v řadě z nich neexistují) a proto slouží jen pro informativní seznámení se s jejich činností.

Zkratka	Výraz použitý v BREF	České vysvětlení
A		
ACES	Advanced Cost and Energy Saving	Zdokonalený způsob úspor nákladů a energie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie	Agentura pro životní prostředí a energie
AG	Aktiengesellschaft	Akciová společnost
aMDEA	Activated Methyldiethanolamine	Aktivovaný absorpční roztok methyldiethanolaminu
AN	Ammonium nitrate	Dusičnan amonný
ANS	Ammonium Nitrate Solution	Roztok dusičnanu amonného
APC	Advanced Process Control	Pokročilé řízení procesu
ASN	Ammonium Sulphate Nitrate	Směsný dusičnan a síran amonný
B		
BAT	Best Available Technology	Nejlepší dostupná technika
BFW	Boiler Feed-water	Napajecí voda
BOD	Biological Oxygen Demand	Biologická spotřeba kyslíku
BPL	Bone Phosphate of Lime	Trikalcium fosfát
BREF	BAT Reference document	Dokument popisující nejlepší dostupné techniky
C		
CAN	Calcium Ammonium Nitrate	Směsné hnojivo dusičnan vápenatý-dusičnan amonný
CEFIC	European Chemical Industry Council	Evropský chemický svaz
CDM	Clean Development Mechanism – emission reduction projects, where an industrialized country invests in an emission reduction project in a developing country	
CHF	Swiss francs	Švýcarský frank
CIS	Commonwealth of Independent States – Armenia, Azerbaijan, Belarus, Georgia, Kazakhstan, Kyrgyzstan, Moldova, Russia, Tajikistan, Ukraine, and Uzbekistan	Společenství nezávislých států – Arménie, Azerbajdžán, Bělorusko, Gruzie, Kazachstán, Kyrgyzstán, Moldávie, Rusko, Tádžikistán, Ukrajina a Uzbekistán.
CN	Calcium Nitrate	Dusičnan vápenatý
CNTH	Calcium Nitrate Tetrahydrate	Tetrahydrát dusičnanu vápenatého
COD	Chemical Oxygen Demand	Chemická spotřeba kyslíku
D		
DAP	Diammonium Phosphate (NH ₄) ₂ HPO ₄	Hydrogenfosforečnan amonný
DeNO _x	Abatement system to remove nitrogen oxides (NO _x)	Systém odstranění oxidů dusíku (NO _x)
DeN ₂ O	Abatement system to remove nitrous oxide (N ₂ O)	Systém odstranění oxidu dusného (N ₂ O)
DH	Dihydrate process	Dihydrátový proces
DHH or DH/HH	Di-hemihydrate recrystallisation process with double-stage filtration	Systém rekrystalizace hemihydrátu s dvoufázovou filtrací

Zkratka	Výraz použitý v BREF	České vysvětlení
E		
EFMA	European Fertilizers Manufacturers Association	Asociace evropských výrobců hnojiv
EGTEI	Expert Group of Techno Economic Issues – this group is working under the umbrella of United Nations/Economic Commission for Europe	Expertní skupina pro techniko-ekonomická témata
EIPPCB	European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau	Evropská agentura integrované prevence a omezování znečištění
EMAS	Eco-Management and Audit Scheme	Systém environmentálního managementu
EMS	Environmental Management System	Systém environmentálního managementu
EA	Environmental agency	Ministerstvo životního prostředí
EPER	European Pollutant Emission Register	Evropský registr znečištění
ERM	Environmental Resources Management	Management environmentálních zdrojů
ESP	Electrostatic Precipitator	Elektrostatický odlučovač prachu
EU	European Union	Evropská unie
EU-15	Austria, Belgium, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Ireland, Italy, Luxembourg, the Netherlands, Portugal, Spain, Sweden, United Kingdom	„Stará“ EU – 15 členů – Rakousko, Belgie, Dánsko, Finsko, Francie, Německo, Řecko, Irsko, Itálie, Lucembursko, Nizozemí, Portugalsko, Španělsko, Švédsko, Velká Británie.
EU-25	Austria, Belgium, Cyprus, the Czech Republic, Denmark, Estonia, Finland, France, Germany, Greece, Hungary, Ireland, Italy, Latvia, Lithuania, Luxembourg, Malta, the Netherlands, Poland, Portugal, Slovakia, Slovenia, Spain, Sweden, United Kingdom	„Rozšířená“ EU – 25 členů - Rakousko, Belgie, Kypr, Česká republika, Dánsko, Estonsko, Finsko, Francie, Německo, Řecko, Maďarsko, Irsko, Itálie, Litva, Lotyšsko, Lucembursko, Malta, Nizozemí, Polsko, Portugalsko, Slovensko, Slovinsko, Španělsko, Švédsko, Velká Británie.
EUR	Euro	Euro
H		
H/H	Dual high/high pressure nitric acid plants, see Table 3.1	Typ procesu výroby kyseliny dusičné. Viz. Tabulka 3.1
HDH-1	Hemi-Dihydrate	Proces spojený s přechodem hemihydrátu na dihydrát s jedноступňovou filtrací
HDH-2	Hemi-Dihydrate	Proces spojený s přechodem hemihydrátu na dihydrát s dvoustupňovou filtrací
HDS	Hydrodesulphurization unit	Desulfurační jednotka
HEA	High Efficiency Absorption	Absorpce vysoké účinnosti
HH	Hemihydrate	Hemihydrát
HHV	High Heating Value	Vysokoteplotní teplo
HMTA	Hexamethylentetramin	Hexametyltetramin
HP	High Pressure	Vysoký tlak
HRC	Hemi-Hydrate Recrystallisation	Proces spojený s rekrystalizací hemihydrátu
I		
IDR	Isobaric Double Recycling process	Isobarický proces s dvojitým recyklem
IRMA	Institut Régional des Materiaux Avancés	Institut pro výzkum nových materiálů
IEF	IPPC Information Exchange Forum	Fórum výměny informací IPPC
IFA	International Fertiliser Industry Association	Mezinárodní asociace výrobců hnojiv
InfoMil	Dutch information centre for environmental licensing and enforcement	Holandské informační centrum pro environmentální povolení a opatření
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	Mezivládní tým pro klimatické změny
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control	Integrovaná prevence a omezování znečištění
ISO 1401	International Standards Organization – environmental management	Mezinárodní normalizační organizace – environmentální management

Zkratka	Výraz použitý v BREF	České vysvětlení
L		
L/M	Dual Low/Medium pressure nitric acid plants, see Table 3.1	Typ procesu výroby kyseliny dusičné. Viz. Tabulka 3.1
LEL	Low Explosion Limit	Mez výbušnosti
LHV	Low Heating Value – amount of heat released by combusting a specified quantity (initially at 25 °C or another reference state) and returning the temperature of the combustion products to 150 °C.	Spalné teplo (výhřevnost), nezahrnuje kondenzační teplo vodní páry
Low NO _x burner	Technology to reduce NO _x emissions from combustion, by modifying the introduction of air and fuel, to retard their mixture, reduce the oxygen availability and the peak flame temperature. It delays the conversion of fuel-bound nitrogen to NO _x and the formation of thermal NO _x , while maintaining the high combustion efficiency	Technologie ke snížení emisí NO _x ze spalování
LP	Low pressure	Nízký tlak, nízkotlaký
LPG	Liquefied Petroleum gas	Zkapalněné uhlovodíkové plyny
M		
M/H	Dual Low/Medium pressure nitric acid plants, see Table 3.1	Typ procesu výroby kyseliny dusičné. Viz. Tabulka 3.1
M/M	Dual Medium/Medium pressure nitric acid plants, see Table 3.1	Typ procesu výroby kyseliny dusičné. Viz. Tabulka 3.1
MAN	Magnesium Ammonium Nitrate	Dusičnan amonno-hořečnatý
MAP	Monoammonium Phosphate NH ₄ .H ₂ PO ₄	Fosforečnan amonný
MEA	Monoethanolamine	Monoetanolamin
MP	Medium Pressure	Střední tlak, středotlaký
Multipurpose plant	Installation for production of NPK, AN/CAN and phosphate fertilisers, using the same line of equipment and abatement system	Zařízení na výrobu NPK, AN/CAN a fosforečných hnojiv
N		
New instalation	As opposed to an existing installation or a substantial change of an existing installation	Nové zařízení (definice v zákoně 76/2002 Sb.)
NLG	Dutch Guilders	Holandská legislativa
NG	Natural Gas	Zemní plyn
NPK	Compound fertilizer containing nitrogen, phosphate and potash	Složené průmyslové hnojivo obsahující dusík, fosfor a draslík
NSCR	Non Selective Catalytic Reduction	Neselektivní katalytická redukce
O		
ODDA	See Section 7.2.2	Vis sekce 7.2.2
P		
PAPR	Particularly Acidulated Phosphate Rock	Fosfátová hornina zčásti rozložená kyselinou
PRDS	Pressure Reduction and De-superheating	Systém redukce tlaku páry a snižování přehřátí páry
PSA	Pressure Swing Adsorption	Absorpce se střídáním tlaku
PTFE	Polytetrafluoroethylene	Polytetrafluoretylen

Zkratka	Výraz použitý v BREF	České vysvětlení
R		
R& D	Research and Development	Výzkum a vývoj
RIZA	Dutch Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment	Holandský institut pro vodní management a zpracování odpadní vody
RTD	Research and Technology Development	Výzkum a technologický vývoj
S		
SCR	Selective Catalytic Reduction	Selektivní katalytická redukce NO _x
SNCR	Selective Non Catalytic Reduction	Selektivní nekatalytická redukce NO _x
SSD	Self-Sustaining Decomposition	Samovolný rozklad
SSP	Single super Phosphate	Standardní superfosfát
Substantial change	According to the IPPC Directive, a substantial change in operation shall mean a change in operation which, in the opinion of the competent authority, may have significant negative effects on human beings or the environment	Podstatná změna Podle Směrnice IPPC představuje podstatná změna technologie změnu v technologii, které představují výrazně negativní vlivy na zdraví člověka nebo životní prostředí
T		
TAK-S	Technischer Arbeitskreis Schwefel	Technická pracovní skupina týkající se výroby siriých sloučenin
TSP	Triplesuperphosphates	Trojný superfosfát
TWG	Technical Working Group	Technická pracovní skupina (projektu BREF)
U		
UAN	Urea Ammonia Nitrate	Směsné hnojivo močovina - dusičnan amonný
UBA	Umweltbundesamt	Německé ministerstvo životního prostředí
UNEP	United Nations Environment Programme	Environmentální program Spojených národů
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change	Konvence Spojených národů pro klimatické změny
Urea	CO(NH ₂) ₂	Močovina
USD	US dollar	Americký dolar
V		
VITO	Flemish Institute for Technological Research	Vlámský institut pro technologický výzkum
VSCC	Vertical Submerged Carbamate Condenser	Vertikální kondenzační karbamátový reaktor
VOC	Volatile Organic Compounds	Těkavé organické sloučeniny
W		
WESP	Wet Electrostatic Precipitator	Mokrý elektrostatický odlučovač
WSA	Wet gas Sulphuric Acid (Topsoe)	Mlha kyseliny sírové (proces Topsoe)

Chemické sloučeniny

Chemický vzorec	Anglický název	Český název
Al ₂ O ₃	Aluminium oxide (alumina)	Oxid hlinitý
Ca(OH) ₂	Calcium hydroxide	Hydroxid vápenatý
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (F,OH) ₂	Fluorapatite	Fluorapatit
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Tricalcium phosphate	Trikalcium fosfát
CaCO ₃	Calcium carbonate (lime)	Uhličitan vápenatý (vápno)
CaF ₂	Fluorite	Fluorit
CaO	Calcium oxide	Oxid vápenatý
CaSO ₄	Calcium sulphate (gypsum)	Síran vápenatý
CH ₃ OH	Methanol	Metanol
CH ₄	Methane	Metan
CO	Carbon monoxide	Oxid uhelnatý
CO ₂	Carbon dioxide	Oxid uhličitý
Co ₃ O ₄	Tricobalt tetraoxide	Oxid kobaltičitý
CoO	Cobalt oxide	Oxid kobaltnatý
CS ₂	Carbon disulfide	Sírouhlík
CuO	Copper oxide	Oxid měďnatý
CuS	Copper (II) sulphide	Sulfid měďnatý
C _x H _y	Hydrocarbons	Uhlovodíky
Fe ₂ O ₃	Hematite, Iron (III) oxide	Hematit
H ₂	Hydrogen	Vodík
H ₂ O ₂	Hydrogen peroxide	Peroxid vodíku
H ₂ S	Hydrogen sulphide	Sírovodík, sulfan
H ₂ SiF ₆	Fluosilicic acid, hydrofluorosilicic acid	Kyselina hexafluorokřemičitá
H ₂ SO ₄	Sulphuric acid	Kyselina sírová
H ₂ SO ₅	Peroxomonosulphuric acid	Kyselina peroxosírová
HCl	Hydrochloric acid	Kyselina chlorovodíková
HF	Hydrofluoric acid	Kyselina fluorovodíková
HNCO	Isocyanic acid	Kyseliny isokyanová
HNO ₃	Nitric acid	Kyselina dusičná
K ₂ SO ₄	Potassium sulphate	Síran draselný
KCl	Potassium chloride	Chlorid draselný
LiBr	Lithium bromide	Bromid litný
Mg(NO ₃) ₂	Magnesium nitrate	Dusičnan hořečnatý
MgCO ₃	Magnesium carbonate	Uhličitan hořečnatý
MgSiF ₆	Magnesium hexafluorosilicate	Hexafluorokřemičitan hořečnatý
MgSO ₄	Magnesium sulphate	Síran hořečnatý
MoS ₂	Molybdenite	Sulfid molybdeničitý
N ₂	Nitrogen	Dusík
N ₂ O	Dinitrogen oxide, nitrous oxide	Oxid dusný
NH ₂ CONHCONH ₂	Biuret	Biuret
NH ₂ COONH ₄	Ammonium carbamate	Karbamát amonný
NH ₃	Ammonia	Amoniak
(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammonium sulphate	Síran amonný
NO	Nitric oxide	Oxid dusnatý
NO ₂	Nitrogen dioxide	Oxid dusičitý
NO _x	Nitrogen oxides	Oxidy dusíku
P ₂ O ₅	Phosphorus pentoxide	Oxid fosforečný

Chemický vzorec	Anglický název	Český název
SiF ₄	Tetrafluorosilane	Tetrafluoro silan
SiO ₂	Silicon dioxide	Oxid křemičitý
SO ₂	Sulphur dioxide	Oxid siřičitý
SO ₃	Sulphur trioxide	Oxid sírový
TiO ₂	Titanium dioxide	Oxid titaničitý
V ₂ O ₅	Vanadium pentoxide	Oxid vanadičný
ZnO	Zinc oxide	Oxid zinečnatý
ZnS	Zinc sulphide	Sulfid zinečnatý

Fyzikální symboly

Symbol	Anglický název	Český název
°C	Degree Celsius	Stupně Celsia
A	Ampere	Ampér
bar	Unit of pressure (appr. equivalent to one atmosphere)	Jednotka tlaku (přibližně jedna atmosféra)
GJ	Giga Joule (10 ⁹ joule)	Gigajoule
h	Hour	Hodina
kg	Kilogram	Kilogram
kJ	Kilo Joule (10 ³ J)	Kilojoule
kPa	Kilo Pascal (10 ⁻² bar)	Kilopascal
kWh	Kilowatt-hour (3,6.103 joule electricity)	Kilowatthodina
m	Metre	Metr
m ³	Cubic meter	Kubický metr, krychlový
mg	Milligram	Miligram
MJ	Mega Joule (10 ⁶ joule)	Megajoule
MWh	Megawatt-hour (3,6.109 joule electricity)	Megawatthodina elektrické energie
MWth	Megawatt thermal	Výkon v megawattech tepelné energie
Nm ³	Cubic meter at standard conditions (gas volume), (0°C 101,3 kPa)	Normální krychlový metr plynu - za standardních podmínek (0°C 101,3 kPa)
ppmv	Parts per million by volume	Part per milion objemově
t	Metric tonne	Tuna (1 000 kg)
tonne	Metric tonne	Tuna (1 000 kg)
tpd	Metric tonne per day	Tuny za den
mtpd	Metric tonne per day	Tuny za den

14. PŘÍLOHY

14.1 Kalkulace nákladů na rekonstrukci výroby H₂SO₄

V Tabulce 14.1 je uvedena kalkulace nákladů na rekonstrukci výroby kyseliny sírové. Kalkulace je založena na následujících předpokladech:

- obsah 5 – 7 % SO₂, výpočet proveden pro 5 %
- Obsah SO₂:
- obsah 9 – 12 % SO₂, výpočet proveden pro 10 %
- obsahu SO₂ 5 – 7 % odpovídá 6 – 9 % O₂
- Obsah O₂:
- obsahu SO₂ 9 – 12 % odpovídá 8 – 11 % O₂
- Stupeň přeměny %:
- přesnost 0,1 %
- doba životnosti zařízení 10 let
 - provozní náklady 3 %
 - úroková míra 4 %
 - cena H₂SO₄ 20 EUR na tunu
- Zadané veličiny:
- cena pracovní síly 37000 EUR za rok
 - pomocné látky na skrápění Paracidox a alkalické skrápění: +30 % investičních nákladů
 - garantovaná koncentrace SO₂ za skrápěním: <200 mg SO₂/Nm³
 - (<70 ppm SO₂)
 - cena páry 10 EUR za tunu.
- Zkratky:
 SC jednostupňová konverze
 SA jednostupňová absorpce
 DC dvoustupňová konverze
 DA dvoustupňová absorpce

	Kapacita	Vstup SO ₂	Proces		Přeměna SO ₂ – průměr (%)		Náklady	
	tuny H ₂ SO ₄ /den	%	Před rekonstrukcí	Po rekonstrukci	Před	Po	EUR na tunu SO ₂	EUR na tunu H ₂ SO ₄
1	250	5 – 7	4 vrstvy katalyzátoru SC/SA	4 vrstvy DC/DA	98,00	99,60		
2				4 vrstvy+Cs ve vrstvě 4	98,00	99,70		
3				+ Cs ve vrstvě 4	98,00	99,10		
4				+ TGS Peraxidox	98,00	99,87		
5				+ TGS (alkalický)	98,00	99,87		
6		9 – 12	4 vrstvy katalyzátoru DC/DA	+ Cs ve vrstvě 4	99,60	99,70		
7				5 vrstev DC/DA + Cs ve vrstvě 5	99,60	99,80	3,100	4,03
8				+ TGS Peracidox	99,60	99,94	3,910	8,68
9				+ TGS (alkalický)	99,60	99,94	6,636	14,73
10	500	5 – 7	4 vrstvy katalyzátoru SC/SA	4 vrstvy DC/DA	98,00	99,60	867	9,06
11				4 vrstvy DC/DA+Cs ve vrstvě 4	98,00	99,70	835	9,27
12				+ Cs ve vrstvě 4	98,00	99,10	5	0,04
13				+ TGS Peracidox	98,00	99,87	718	8,77
14				+ TGS (alkalický)	98,00	99,87	883	10,78
15		9 – 12	4 vrstvy katalyzátoru DC/DA	+Cs ve vrstvě 4	99,60	99,70	363	0,24
16				5 vrstev DC/DA + Cs ve vrstvě 5	99,60	99,80	1,559	2,03
17				+ TGS Peacidox	99,60	99,94	2,209	4,90
18			+ TGS (alkalický)	99,60	99,94	4,591	10,19	
19	1 000	9 - 12	4 vrstvy katalyzátoru DC/DA	+ Cs ve vrstvě 4	99,60	99,70	356	0,32
20				5 vrstev DC/DA+Cs ve vrstvě 5	99,60	99,80	1,020	1,33
21				+ TGS Peracidox	99,60	99,94	1,359	3,02
22				+ TGS (alkalický)	99,60	99,94	3,432	7,62

Tabulka 14.1: Kalkulace nákladů na rekonstrukci výroben kyseliny sírové

[154, TWG on LVIC-AAF, 2006], sestaveno skupinou ESA pro EGTEL.