

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA ANORGANICKÉ TECHNOLOGIE

**Modernizace výroby kyseliny sírové s ohledem na ochranu
životního prostředí**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

AUTOR PRÁCE: Petr Tolar

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

2011

UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF INORGANIC TECHNOLOGY

**Modernization of the production of sulfuric acid with regard to
environmental protection**

BACHELOR WORK

AUTHOR: Petr Tolar

SUPERVISOR: doc. Ing. Ladislav Svoboda, CSc.

2011

Čestné prohlášení:

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne: 22.6.2011

Petr Tolar

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Ladislavu Svobodovi, CSc. za odbornou pomoc a vedení při sepisování mé bakalářské práce a také společnosti Precheza a.s. za poskytnutí potřebných dat a literatury. Také bych poděkoval Mgr. Marku Konečnému za odborné rady a pomoc při zpracování mé práce. Rád bych poděkoval i své rodině a přátelům za podporu během mého působení na Fakultě chemicko-technologické.

Anotace

Předkládaná bakalářská práce se zabývá modernizací výroby kyseliny sírové ve společnosti Precheza a.s. v Přerově a jejím dopadem na životní prostředí. Cílem bylo porovnat původní procesy najíždění a odstavování výroby používající lehký topný olej nově zavedeným způsobem založeným na spalování zemního plynu. Práce obsahuje podrobný popis technologie kyseliny sírové, časové, ekonomické, energetické a ekologické zhodnocení změn, ke kterým úpravou procesů najíždění a odstavování výroby došlo.

Klíčová slova

Kyselina sírová, najíždění a odstavení výroby, lehký topný olej, zemní plyn, ochrana životního prostředí, emise SO₂

Annotation

This bachelor work deals with the modernization of production of sulfuric acid in the company Precheza a.s. in Přerov and its impact on the environment. The aim was to compare the initial start-up and shutdown process of plant using light fuel oil with a newly established method based on combustion of natural gas. The work contains a detailed description of the technology of sulfuric acid, time, economic, energy and environmental assessment of the changes that took place in connection with a treatment of the start up and shut-down processes.

Key words

Sulfuric acid, start-up and shutdown of plant, light fuel oil, nature gas, environmental protection, SO₂ emission

Obsah

1	ÚVOD	11
2	POPIS A SCHÉMA TECHNOLOGIE VÝROBY KYSELINY SÍROVÉ	13
2.1	Podstata a základní schéma technologického procesu.....	13
2.2	Síra a její kvalita.....	14
2.3	Stáčení a skladování kapalné síry.....	14
2.4	Spalování síry a výroba páry	15
2.5	Katalytická oxidace SO_2 a doprava technologického vzduchu	16
2.6	Absorpce SO_3 a sušení vzduchu.....	18
2.7	Expedice kyseliny sírové na provoz titanové běloby	21
2.8	Sklad kyseliny sírové a expedice	21
3	PŮVODNÍ ZPŮSOB NAJÍŽDĚNÍ A ODSTAVOVÁNÍ VÝROBNY KYSELINY SÍROVÉ	22
3.1	Najíždění zařízení po dlouhodobé odstávce	22
3.1.1	Vyhřívání pece na síru	22
3.1.2	Vyhřívání kontaktního reaktoru	22
3.1.3	Zahájení spalování kapalné síry.....	23
3.2	Najíždění po krátkodobé odstávce.....	24
3.3	Odstavení výroby.....	24
3.4	Odstavení výroby do dlouhodobé odstávky.....	25
4	NOVÝ ZPŮSOB NAJÍŽDĚNÍ A ODSTAVOVÁNÍ VÝROBY KYSELINY SÍROVÉ	26
4.1	Najíždění výroby	26
4.1.1	Vyhřívání pece	26
4.1.2	Periodické vyhřívání výroby horkými spalinami zemního plynu	26
4.1.3	Přímé vyhřívání kontaktního reaktoru	27
4.1.4	Nájezd výroby na síru.....	27

4.2	Odstavování výroby.....	28
4.3	Periodické vyhřívání pece a následné profukování výroby.....	28
4.4	Přímé topení.....	29
4.5	Ochlazení výroby studeným vzduchem.....	29
5	OCHRANA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	30
5.1	Systém managementu životního prostředí	30
5.2	Ochrana pro zaměstnance	30
5.3	Ochrana ovzduší	31
5.4	Bodové zdroje znečišťování ovzduší.....	32
5.4.1	Běžný provoz.....	33
5.4.2	Mimořádný provoz.....	33
5.4.3	Plošné zdroje znečišťování ovzduší.....	34
5.4.4	Havarijní úniky látek do ovzduší.....	34
5.4.5	Omezení provozování zdrojů emisí	35
5.4.6	Ochrana vod.....	35
5.5	Ochrana před hlukem	36
5.6	Ochrana půdy před znečištěním	36
6.	ODPADY.....	37
6.1	Nakládání s odpady	38
6.2	Nakládání s odpadními vodami.....	38
7.	ENVIRONMENTÁLNÍ ZÁZNAMY	39
8.	POROVNÁNÍ TECHNOLOGIE S NORMOVANÝMI A LEGISLATIVNÍMI POŽADAVKY.	40
8.1	Výtěžkové normy.....	40
8.2	Emise škodlivin a jejich porovnání s legislativou ČR a Evropské unie	40

9. POROVNÁNÍ STARÉHO A NOVÉHO ZPŮSOBU NAJÍŽDĚNÍ A ODSTAVENÍ VÝROBNY A DOPAD NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	41
9.1 Porovnání najíždění	41
9.2 Porovnání odstavení	42
9.3 Přínos pro ochranu životního prostředí	43
10. ZÁVĚR	44
11. POUŽITÁ LITERATURA	46
12. SEZNAM OBRÁZKŮ	47
13. SEZNAM TABULEK.....	47

1 Úvod

Společnost Precheza a.s [viz **Obr. 1**] se sídlem v Přerově vznikla 26. 2. 1991 z Přerovských chemických závodů. Je to první moravská rolnická továrna akciová soustředná na hnojiva a lučebnin v Přerově, což byl její oficiální název. Později byl výrobní program rozšířen o další produkty. V roce 1963 byla uvedena do provozu modernizovaná výroba superfosfátu a v roce 1968 byla uvedena do provozu výroba titanové běloby a železitých červení. Tato firma patří mezi největší výrobce anorganických pigmentů a je jedním ze tří výrobců titanové běloby v rámci zemí CEFTA. Hlavním cílem je výroba a prodej produktů anorganické chemie, výrobků zpracovatelských a navazujících doplňkových a pomocných výrob. Společnost je jedním z vrcholových výrobců titanové běloby na světě. Za posledních 5 let vložila Precheza a.s. nemalé finanční prostředky do oblasti životního prostředí. Mezi její produkty patří, jak již bylo zmíněno titanová běloba, dále jsou to železité pigmenty, monosal 30, heptasal 18, pregips, pregips h, prestab a kyselina sírová [2].



Obr. 1: Precheza a.s. Přerov, správní budova

Titanová běloba - PRETIOX ®- oxid titaničitý TiO_2 tohoto nejdůležitějšího a nejrozšířenějšího anorganického pigmentu se ve světě prodává okolo 5 mil tun ročně. Má nejvyšší kryvost a vyjasňovací schopnost. Tento univerzální bílý pigment se používá v průmyslu nátěrových a plastických hmot, papírenském, kožedělném a gumárenském průmyslu, při výrobě smaltů, keramiky, v potravinářství, kosmetice, farmacii, ve výrobě vláken a v dalších odvětvích.

Monosal 30 - mletý monohydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4\text{H}_2\text{O}$, který je významným meziproduktem vzniklým při výrobě titanové běloby, nachází využití jako přídavek do krmiv pro dobytek

Heptasal 18 - síran železnatý FeSO_4 . Tepelným rozkladem se zpracovává na červený železitý pigment. Používá se jako chemikálie pro čištění odpadních vod.

Pregips - bílý průmyslový sádrovec CaCO_3 se získává neutralizací vyčleněné použité kyseliny sírové z výroby titanové běloby. Používá se jako přísada do cementu, k výrobě sádry a sádrových pojiv

Pregips h - je určen pro základní hnojení zemědělských plodin ve všech půdních a klimatických podmínkách. Lze jej doporučit především k hnojení olejnin (ozimá řepka, slunečnice, mák, hořčice aj.), plodin náročných na spotřebu síry, obilovin, jetelovin a ke hnojení zeleniny, zvláště košťálovin.

Prestab - hydratovaný síran vápenatý polotuhé plastické konzistence okrově rezavé barvy. Je nehořlavý, neagresivní, netoxický a zdravotně nezávadný. Díky svým těsnícím vlastnostem je vhodný pro technickou rekultivaci povrchových uhelných dolů, zbytkových jam po těžbě užitkových nerostů, odkališť nebo skládek odpadů - obecně pro rekultivaci terénu. Hodí se i do podsypového materiálu při stavbě silnic a dálnic[2].

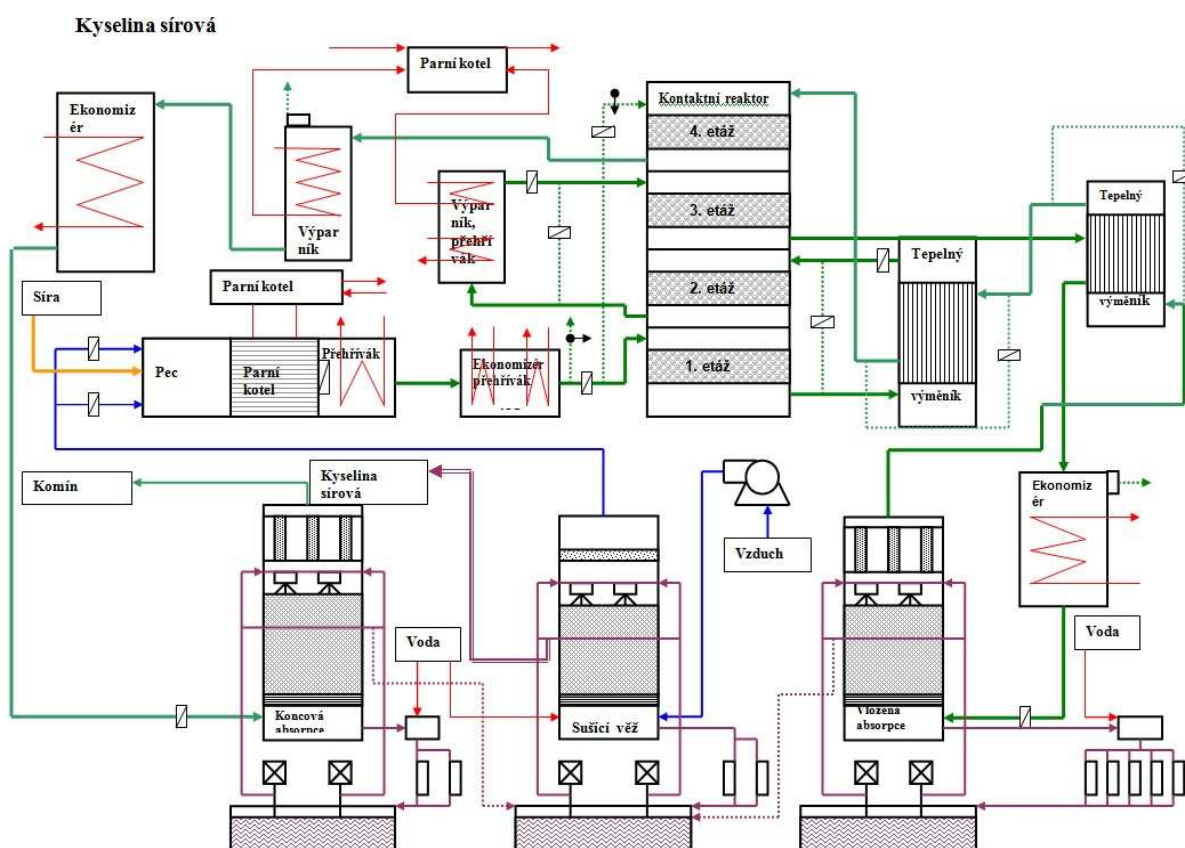
Cílem této práce bylo popsat technologii výroby kyseliny sírové ve společnosti Precheza a.s., zhodnotit přínos zavedení nového způsobu najíždění a odstavování výroby pro ochranu životního prostředí a porovnat dosahované emisní limity škodlivin z výroby kyseliny sírové s platnými legislativními požadavky ČR a EU.

2 Popis a schéma technologie výroby kyseliny sírové

2.1 Podstata a základní schéma technologického procesu

Podstatu technologie výroby kyseliny sírové kontaktním způsobem lze popsat těmito chemickými reakcemi:

- spalování síry: $S_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$
- katalytická oxidace SO_2 : $SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \leftrightarrow SO_{3(g)}$ za pomoci V_2O_5
- absorpce SO_3 v absorpční kyselině sírové s chemickou reakcí
 $SO_{3(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow H_2SO_{4(l)}$
- Schéma výroby kyseliny sírové [viz Obr. 2][3]



Obr. 2: Schéma výroby kyseliny sírové[2]

2.2 Síra a její kvalita

Hlavní surovinou pro výrobu kyseliny sírové je elementární síra. Tato látka je potřebná k výrobě této nehořlavé, viskózní, hygroskopické, bezbarvé až nahnědlé, olejovité kapaliny, která má hustotu $1,835 \text{ g/cm}^3$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), teplota varu je $290 \text{ }^\circ\text{C}$. Používá se k dehydrataci různých látek či vzduchu. Je to silná dvojsytná kyselina používaná jak při výrobě titanové běloby v podniku, tak v dalších chemických výrobnách. Síra je žlutá látka, která nemá prakticky žádné toxikologické účinky. Je lehce hořlavá. Její bod vzplanutí se pohybuje od $207 \text{ }^\circ\text{C}$ do $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Největší přírodní naleziště elementární síry je ve východním Polsku, ale převážná většina síry pro výrobu kyseliny sírové pochází z rafinace ropy (Slovnaft, Polsko, USA, Kazachstán či Německo). Požadavky na kvalitu síry jsou stanoveny v Katalogu surovin pro výrobu kyseliny sírové[1][4].

2.3 Stáčení a skladování kapalné síry

Elementární síra se dováží do společnosti ve speciálních železničních cisternách [viz. **Obr. 3**].



Obr. 3: Doprava tekuté síry do společnosti Precheza a.s

V těchto cisternách je síra v tuhém stavu. Před dalším zpracováním se převádí do kapalného skupenství nepřímým ohřevem vodní parou o teplotě 160 °C. Z cisteren se síra přečerpává do zásobníku samonasávacím čerpadlem. Zásobníky jsou z vnějšku tepelně izolovány a síra se tu pomocí topných registrů udržuje při teplotě 145 °C až 155 °C. Z tohoto zásobníku se samospádem diskontinuálně přečerpává vyhřívaným potrubím do zemní jímky. V této jímce se na dně usazují mechanické nečistoty. Čerpadlem se po té přečerpává vyhřívaným potrubím do předlohy čisté síry (ležatá válcovitá nádrž) a odtud pomocí vertikálního čerpadla do pece ke spalování[4].

2.4 Spalování síry a výroba páry

Spalování síry na oxid siřičitý je exotermní reakce, při které se uvolňuje značné množství tepla. Tento plyn se získává tak, že do spalovací pece [viz **Obr. 4**], která je ohřátá nad zápalnou teplotou síry, se pomocí čerpadla, které vyvíjí tlak, nastříkuje kapalná síra o teplotě 140 °C až 150 °C, jež za přítomnosti vysušeného vzduchu kvantitativně shoří za uvolnění obrovského tepla. Teplota spalin dosahuje až 1 100 °C. Obsah SO₂ v nich 10–11,5 %. Tato koncentrace se reguluje nástřikem síry a množstvím vzduchu do spalovací pece. Nižší koncentrace je z hlediska využití tepla pro výrobu páry nevhodná a vyšší koncentrace ve spojení s teplotou siřičitého plynu nad hodnotu 1 200 °C způsobuje snížení životnosti zejména vyzdívky pece a žáruvzdorných trubek kotle a zhoršuje výtěžek oxidace oxidu siřičitého na oxid sírový. Při nedostatku vzduchu může dojít k sublimaci síry, která se pak usazuje na chladnějších částech linky ve formě sirného květu. Množství vháněné tekuté přehřáté síry je řízeno pomocí regulačního ventilu, který je nastaven dle výkonu výroby. Měření tlaku je umístěno na potrubí vedoucím z předlohy do pece. Vysušený vzduch vháněný do pece horním vstupem přes větrník a dále přes rozetu uděluje proudu vzduchu vířivý pohyb. Množství vzduchu se reguluje na výtlaku dmyhadla tak, aby bylo dosaženo požadované koncentrace oxidu siřičitého ve spalinách. Během normálního provozu se hořák a i rozprašovací tryska zahřívají reakčním teplem uvolňovaným při reakci (oxidaci). Aby nedošlo k zatuhnutí síry v hořáku způsobenému zvýšením teploty, je rozprašovací tryska kontinuálně chlazena proudem nízkotlaké páry stejně jako dvouplášťovou trubkou tvořený přívod kapalné síry v trysce[4].

K výrobě páry na výrobně kyseliny sírové je využito spalné teplo z procesu spalování síry a oxidační teplo z procesu oxidace oxidu siřičitého na oxid sírový. Spalné teplo je využito

k produkci páry v kotli a její podíl na celkovém množství páry s výroby kyseliny sírové představuje 80 %. Zbývajících 20 % páry je produkováno kotlem, kde je využito oxidační teplo ve výparnících. Přehřátá pára z obou kotlových systémů je svedena do sběrného válce, odkud je rozváděna do podnikové sítě. Část páry o tlaku 2,0 MPa je vedena do redukční stanice (1,6 MPa), kde však nedochází k redukci tlaku, ale pouze k ochlazení. Tato pára je využita na krystalizaci zelené skalice[4].



Obr. 4: Spalovací pec na síru

2.5 Katalytická oxidace SO_2 a doprava technologického vzduchu

Katalytická oxidace oxidu siřičitého na oxid sírový probíhá podle vratné exotermní reakce ve vrstvě katalyzátoru v (etážovém) kontaktním reaktoru při teplotách vyšších než je zápalná teplota katalyzátoru a při mírném přetlaku v systému [viz **Obr. 5**]. Podle (Le Chatelier-Brownova) principu pohyblivé rovnováhy se rovnovážný výtěžek SO_3 zvyšuje s klesající teplotou a zvyšováním tlaku plynu v reaktoru. Rovnovážný výtěžek představuje horní hranici podílu SO_2 přeměněného na SO_3 .

Oxid siřičitý vzniklý spálením síry prostupující přes první patro, jež je naplněno katalyzátorem oxidem vanadičným (V_2O_5), kde dochází k oxidaci SO_2 na SO_3 . Tím se zvýší teplota reakčního plynu z $380\text{ }^\circ\text{C}$ na vstupu a na výstupu je teplota okolo 580 až $640\text{ }^\circ\text{C}$. Teplota nesmí překročit hranici $640\text{ }^\circ\text{C}$ kvůli katalyzátoru. Konverze přeměny je 50 – 60% . Z první etáže jde reakční plyn do mezi-etážového prostoru, kde se pomocí výměníku protiproudně ochladí pro vstup do druhé etáže plynem z vložené absorpce vstupujícím na 4. etáž. Teplota vstupujícího plynu na 2. etáž je v rozmezí 400 – $450\text{ }^\circ\text{C}$. Na výstupu plyn dosahuje teploty 500 až $560\text{ }^\circ\text{C}$. Konverze přeměny SO_2 na SO_3 je 75 – 90% . Tento reakční plyn vystupující z druhé etáže putuje po ochlazení do třetí etáže přes přehřívák páry a výparník. Plyn vstupuje do aparátu spodním hrdlem a protiproudně obtéká trubky. Teplota reakčního plynu před vstupem na 3. etáž je v teplotním intervalu 400 až $450\text{ }^\circ\text{C}$ a 430 až $500\text{ }^\circ\text{C}$ při výstupu. Konverze činí kolem 90 až 96% . Plyn z třetí etáže před vstupem do věže vložené absorpce prochází „studeným“ mezi etážovým výměníkem a ekonomizérem, kde se ochladí na požadovanou teplotu. Průchodem procesního plynu věží s vloženou absorpcí dochází k reakci SO_3 s koncentrovanou $98,3$ – $98,7\%$ absorpční kyselinou sírovou za vzniku roztoku oxidu sírového v kyselině sírové (olea) a k ochlazení plynu. Před vstupem procesního plynu do 2. stupně oxidace, tj. na 4. etáž kontaktního reaktoru, dochází k jeho předehtání průchodem tepelnými výměníky. Teplota plynu vstupujícího na 4. etáž se reguluje podle naměřené teploty klapkou. Teplota na vstupu plynu do 4. etáže se pohybuje mezi 400 – $450\text{ }^\circ\text{C}$ a na výstupu 430 – $500\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž celková dosažená konverze dosahuje minimálně $99,75\%$. Reakcí SO_3 s koncentrovanou $98,3$ – $98,7\%$ absorpční kyselinou sírovou při průchodu plynu absorpční věží dochází ke tvorbě zbývajícího podílu kyseliny sírové, resp. olea. Koncový plyn zbavený SO_2 a SO_3 odchází horním otvorem věže koncové absorpce a rozptyluje se do ovzduší. Hodnota množství odcházejícího oxidu siřičitého je neustále monitorována[4].



Obr. 5: Etážový reaktor pro katalytickou oxidaci SO_2

2.6 Absorpce SO_3 a sušení vzduchu

Účelem sušící věže je odstranění vzdušné vlhkosti z proudu vzduchu vstupujícího do pece na spalování síry. Vzdušnou vlhkost je nutné ze vzduchu odstranit, aby se předešlo nebezpečí vzniku kyseliny sírové v kotli nebo kontaktním aparátu. Kyselina může způsobit ztrátu aktivity a rozpad katalyzátoru a korozní napadení strojního zařízení. Ve věži vložené absorpce [viz **Obr. 6**] dochází k tvorbě kyseliny sírové z oxidu sírového vznikajícího z oxidu siřičitého po průchodu prvními třemi etážemi kontaktního aparátu. Ve věži koncové absorpce se absorbuje pouze oxid sírový vznikající ve čtvrté etáži kontaktního aparátu. Koncentrace kyseliny cirkulující v okruhu sušící věže je asi 95–96 %, koncentrace v obou absorpčních okruzích se udržuje v intervalu 98,3–98,7 %. Měření této koncentrace se provádí kontinuálně na výtlaku cirkulačních čerpadel jednotlivých okruhů tak, že se změří její vodivost. Kyselina z okruhu koncové absorpční věže se udržuje nástřikem procesní vody do směšovače. Do toho směšovače je přiváděna kyselina o koncentraci cca 76 %, ovládání a měření se provádí z velína. Aby bylo zajištěno správného bilancování zpracované kyseliny, je nutné udržovat její průtok maximálně na $5\text{m}^3/\text{hod}$. Nesprávná koncentrace kyseliny projeví zvláště u okruhu

koncové absorpce zvýšenou kouřivostí komína. Kouřivost komína závisí mimo koncentrace cirkulující kyseliny především na obsahu oxidu siřičitého v procesním plynu, což je dáno jednak kapacitou výroby, a dále pak teplotou plynu i kyseliny vstupující do kolony, čistotou náplně a množstvím cirkulující kyseliny[4].

Kyselina v okruhu sušící věže se protiproudně chladí stávajícími trubkovými výměníky. Kyselina v okruhu věže vložené absorpce se protiproudně chladí v trubkových výměnících chladící oběhovou vodou trubkovými výměníky a chladičem. Kyselina protéká pláštěm výměníků, voda trubkovým prostorem. Průtok chladící vody výměníky se reguluje motorickými šoupaty na vstupu chladící vody a do výměníků podle teploty kyseliny na výstupu s těchto výměníků. Teplota chladící i „ohřáté“ chladící vody se měří na vstupu i výstupu z každého výměníku. Kyselina v okruhu věže koncové absorpce je chlazena rovněž vodou v trubkových výměnících. Kyselina protéká pláštěm výměníků, voda trubkovým prostorem. Průtok chladící vody výměníky se opět reguluje motorickými šoupaty na vstupu chladící vody do výměníků podle teploty kyseliny na výstupu z těchto výměníků. Chladící voda je k chladičům přiváděna nezávislým potrubním řadem. Na vstupním potrubí chladící vody je umístěn pH-metr sloužící k detekci případné kontaminace chladící vody kyselinou sírovou[4].

Teplota kyseliny v cirkulačním okruhu sušící věže by měla být udržována okolo hodnoty 50 °C a teplota kyseliny v cirkulačním okruhu věže koncové absorpce by měla být udržována v intervalu 60–82 °C a neměla by překročit teplotu 85 °C, protože každá změna teploty procesního plynu vstupujícího do kolony vyvolá změnu teploty kyseliny, kterou bude nutno upravit zvýšením či snížením jejího chlazení. V horní části každé absorpční věže jsou odlučovače kapek neboli demistry. I v sušící věži je umístěn. Smyslem demisterů je odloučení maximálního možného množství aerosolu kyseliny sírové strhávané procesním plynem z absorpčního prostoru věže, v případě demisteru věže koncové absorpce i minimalizace kapalných emisí. Demistry obou kolon jsou nainstalovány v horních částech absorpčních kolon, nad jejich náplní. Vlastní tělesa demisterů jsou namontována na nosném systému, na kterém jsou zavěšeny i distributory kyseliny. Nosný plech demisterů je vybaven odkalovacími trubkami opatřenými kapalinovými uzávěry[4].



Obr. 6: Absorpční věž (vlevo)

Kyselina sírová se ve všech třech cirkulačních okruzích čerpá dvěma vertikálními čerpadly umístěnými na hrdlech cirkulačních předloh. Kyselina z výtlaku čerpadel se zavádí do žlabů distributorů dvěma nezávislými potrubními trasami. V případě věže sušící a koncové absorpce je v chodu vždy jedno ze dvojice čerpadel. U věže vložené absorpce pracují obě čerpadla paralelně. Normální průtok kyseliny cirkulačním okruhem sušící věže je $150\text{m}^3/\text{hod}$, u okruhu vložené absorpce je to hodnota $320\text{m}^3/\text{hod}$ a u okruhu koncové absorpce $150\text{m}^3/\text{hod}$. Průtok kyseliny všemi cirkulačními okruhy by měl být konstantní během normálního provozu, pouze v případě snížení produkční kapacity je možno snížit průtok kyselin absorpčními okruhy seškrcením výtlaků čerpadel. Při provozování na cca 60 % nominální kapacity je možno provozovat okruh vložené absorpce pouze s jedním cirkulačním čerpadlem s důvodu úspory energie. Protože výtlaky čerpadel nejsou vybaveny průtokoměry, lze správnou hodnotu průtoku kyseliny určit pouze nepřímou a to pomocí měření nárůstu teploty kyseliny při průtoku jednotlivými absorpčními kolonami a poté jejich porovnání s očekávanými hodnotami. Bude-li nárůst u teploty kyseliny při průchodu jakoukoliv absorpční věží vyšší než jak je uvedeno v bilančních schématech, je třeba zabezpečit zvýšení průtoku kyseliny kolonou a naopak. V případě nižší teploty kyseliny se průtok sníží[4].

2.7 Expedice kyseliny sírové na provoz titanové běloby

Přebytek kyseliny z předlohy sušícího okruhu je v závislosti na výšce její hladiny odváděn do některého z produkčních zásobníků nebo do expedičních zásobníků, případně do přistaveného auta nebo železniční cisterny. Každý zásobník je vybaven radarovým a plovákovým měřením hladiny. Z produkčního zásobníku se kyselina sírová podle potřeby čerpá přes expediční předlohu jedním čerpadlem na výrobu titanové běloby. Do této výroby se běžně čerpá z předaného zásobníku. Čerpání kyseliny se provádí v automatickém režimu podle potřeby na rozklad ilmenitu anebo na bělení. Zásobníky jsou umístěny ve dvou kyselinovzdorných nepropustných vanách napojených na silně kyselou kanalizaci, svedenou na neutralizační stanici. U každého ze zásobníků je umístěna příslušná expediční předloha, ze které se kyselina čerpá čerpadlem do železničních cisteren. Mimo uvedená radarová měření hladiny jsou všechny zásobníky a expediční předlohy kyseliny sírové vybaveny elektrodami pro signalizaci havarijní hladiny s dálkovým přenosem na velín[4].

2.8 Sklad kyseliny sírové a expedice

Expediční sklad kyseliny sírové tvoří zásobníky, které jsou průběžně doplňovány přímo z výroby. Oba zásobníky jsou vedle klasického měření hladiny plovákem opatřeny radarovým měřením hladiny s dálkovým přenosem na velín. Železniční cisterny se plní kyselinou sírovou technikou na dvou stanovištích pomocí kloubových ramen. Kyselina se čerpá čerpadly, která jsou zabudována v předlohách. Hladina kyseliny se automaticky udržuje na konstantní výšce 1,5 m. Chod čerpadel je blokován od minimální hladiny v předloze. Cisterny se plní kyselinou sírovou přímo z výroby, popřípadě skladovanou v zásobníku na vyhrazeném místě, které se nachází v prostoru vymezeném provozní budovou Úpravny vody a zásobníku kyseliny sírové. Kyselina pro drobné zákazníky se plní do plastových kontejnerů odběratele pomocí plnicí pistole a čerpadla z expediční předlohy. Kyselina sírová akumulátorová (technická kyselina sírová zředěná demineralizovanou vodou na požadovanou koncentraci) se ze železničních cisteren vyčerpává čerpadlem do některého ze zásobníků. V případě nákupu koncentrované i zředěné kyseliny sírové, se tato kyselina vyčerpává z cisteren, přepracovává na výrobně a skladuje se v zásobnících kyseliny sírové[4].

3 Původní způsob najíždění a odstavování výroby kyseliny sírové

3.1 Najíždění zařízení po dlouhodobé odstávce

Za dlouhodobou odstávku jsou považována všechna odstavení výroby do generální zářky nebo za účelem odstranění závažných poruch zařízení, ale hlavně provedení vnitřních revizí parních kotlů, které vyplývají z ČSN, dále revizí a vyčištění ostatních aparátů) kdy je nutno výrobní aparáty jakou jsou pec a kontaktní reaktor vychladit pod 300 °C[5][13][14].

3.1.1 Vyhřívání pece na síru

Vždy před zahájením spalování síry po GZ(generální zářce) je nutno vysušit a vyhřát vyzdívku pece. Předehřátí se provádí spalováním topného oleje podle harmonogramu dodavatele vyzdívky. Vyhřívání pece se provádí lehkým topným olejem v proudu vzduchu v peci. Sírový hořák je z pece vytažen, otvor zaslepen a horní klapka na hlavním přívodu vzduchu uzavřena. Vzduch se do pece přivádí obchvatovým potrubím otevřením dolní klapky. Komín na potrubí procesního plynu za aparátem je otevřen a vstup do kontaktního reaktoru uzavřen pomocí vyjímatelného hradítka.

Po zapálení plamene se seřídí průtok vzduchu na 2 000–7 000 Nm³/hod a následně tak, aby bylo docíleno bezdýmeho spalování. Dále se spalování upraví tak, že nárůst teploty ve vyzdívce pece je 100 °C za 1 hodinu. Od teploty 500 °C je možné vyhřívání urychlit přibližně na 5 000–10 000 Nm³/hod. Během spalování lehkého topného oleje není v provozu cirkulační okruh kyseliny sušící věže[5].

3.1.2 Vyhřívání kontaktního reaktoru

S vysoušením a následným vyhříváním kontaktního reaktoru se začíná po dosažení teploty v peci 1 000–1 100 °C. Vyhřívání probíhá dvoufázově.

Fáze - periodického vyhřívání (ohřev katalyzátoru nad rosný bod spalin) probíhá tak, že se periodicky střídá vyhřívání pece spalováním lehkého topného oleje při uzavřeném vstupu do kontaktního aparátu s profouknutím reaktoru horkými spalinami lehkého topného oleje.

Komín na potrubí procesního plynu za aparátem se uzavře a vstup do kontaktního reaktoru otevře. Klapka na přímém vstupu spalin na 4. etáž je otevřena a potrubí je odstaveno. Klapka na vstupu procesního plynu do věže vložené absorpce je uzavřena a horní průlez ekonomizéru otevřen, čím se zabrání průniku spalin do věže. Totéž platí i pro věž koncové absorpce, kde se uzavírá klapka na vstupu do věže a otevírá horní průlez výparníku (do atmosféry). Profukování kontaktního reaktoru horkými spalinami se provádí tak, že se najede dmychadlo na výkon 5 000–10 000 Nm³/hod. Během vyhřívání kontaktního reaktoru se zvyšuje teplota na všech etážích, přičemž teplota v peci klesá. Při poklesu teploty spalin za pecí po 500 °C se otevře komínek za aparátem, uzavře vstup do kontaktního reaktoru a začne se znovu s vyhříváním pece na 1 000–1 100 °C spalováním lehkého topného oleje při průtoku vzduchu 5 000–10 000 Nm³/hod.

Obě periody se opakují, dokud teplota katalyzátoru na všech etážích nepřekročí rosný bod spalin, tj. min. 150 °C.

Při vyhřívání pece je dolní klapka k plynovému hořáku naplno otevřená a horní klapka na hlavním přívodu vzduchu uzavřená. Při profouknutí se dolní klapka otevírá naplno a horní zůstává uzavřená. Po poslední periodě profouknutí se pec vyhřeje na 1 000–1 100 °C[5].

3.1.3 Zahájení spalování kapalné síry

Po demontáži plynového hořáku a zaslepení otvoru se nasadí sírový hořák s tryskou pro požadovaný výkon. Horní klapka na hlavním přívodu vzduchu do pece se otevře naplno a spodní pouze z poloviny.

Ihned po najetí dmychadla se zapne do chodu čerpadlo čisté síry a otevře ruční ventil na obtoku regulačního ventilu a průtokoměru, čímž se průtokoměr chrání před poškozením. Teprve potom se otevírají ruční armatury a dálkově, z velína, regulační ventil na přímé trase síry do hořáku.

K zapálení síry dojde samovznícením, iniciátorem je teplo vyzdívky pece na síru. Je pravidlem, že se najíždí na cca 15 minut na výkon odpovídající průtoky síry 3–4 t/hod. Pak se výkon zvyšuje na nominální i vyšší a po ustálení teplotního režimu kontaktního aparátu a dosažení předepsaných konverzí na etážích a koncentrací kyseliny jednotlivých okruhů je možno výkon výroby upravit podle požadavků.

Seřízení teplotního režimu po nájezdu na síru se provádí obdobně jako při nájezdu po krátkodobé odstávce [viz. Kapitola 3.2][5].

3.2 Najíždění po krátkodobé odstávce

Za krátkodobou odstávku jsou považována všechna odstavení výroby za účelem odstranění méně závažných poruch zařízení, zejména netěsností na parním kotli a kyselinových parních rozvodech. Při takovýchto odstávkách teplota plynu za pecí nepoklesne pod 800 °C a teplota na jednotlivých etážích kontaktního reaktoru se sníží na 300–350 °C.

Ihned po najetí dmyhadla se zapne do chodu čerpadlo čisté síry a otevře se ruční ventil na obtoku regulačního ventilu a průtokoměru, čímž se průtokoměr chrání před poškozením. Teprve potom se otevírají ruční armatury a dálkově zvelínu regulační ventil na přímé trase do hořáku. K zapálení síry dojde samovznícením, iniciátorem je teplo vyzdívky pece na síru. Tlak v celém kotlovém systému zůstává vyšší než 1,0 MPa, odvzdušňovací a odvodňovací armatury systému jsou uzavřeny, regulační ventily na nátoku napájecí vody do parních bubnů, elektro-ventily a pneumatické regulační ventily na výstupu přehřáté páry jsou rovněž uzavřeny. Po zapálení síry v peci začne docházet ke tvorbě páry a hladiny vody v parních bubnech je nutné zpočátku v ručním včas doplňovat. Pokud pára zpočátku nedosahuje požadovaných parametrů (- tlak 0,9 MPa, teplota 220 °C), odfukuje se do atmosféry pomocí najížděcích ventilů. Po dosažení uvedených parametrů je možné páru pustit do redukční stanice. V případě, že je nutné během krátkodobé odstávky odtlakovat parní kotel, je nutné před nájezdem doplnit vodu v parním bubnu na normální hladinu a dále postupovat podle platných zásad[5][13][14].

3.3 Odstavení výroby

Odstavení výroby kyseliny sírové probíhá podle technologického pokynu. Při každém odstavení výroby je nutné dodržovat následující zásady. Uzavřít nástřík procesní vody do všech tří kyselinových okruhů. Dále uzavřít nástřík 76 % kyseliny sírové do kyseliny v okruhu vložené a koncové absorpce příslušnými ručními armaturami. Uzavřít příslušné ventily na potrubí, které propojuje předlohy kyselinových okruhů. Cirkulační čerpadla sušícího okruhu je nutné odstavit. Před každým odstavením výroby do GZ vydává technolog podrobný písemný pokyn[5][15].

3.4 Odstavení výroby do dlouhodobé odstávky

Sjíždění výroby do dlouhodobé odstávky se provádí postupným snižováním teploty v peci a kontaktním aparátu a současným vyfukováním oxidů síry z výroby. Nejprve je po odstavení nástřiku síry do pece nutno vytěsnit z katalyzátoru oxidy síry přibližně 15 hodinovým spalováním lehkého topného oleje a následně vychladit celou výrobu profukováním suchým vzduchem[3][5].

Po vyjmutí sírového hořáku se otvor zaslepí a nainstaluje plynový hořák. Zemní plyn se spaluje přibližně s 15 000 a postupně až s 30 000 Nm³/hod vzduchu tak, aby teplota za pecí dosáhla 900 až 1 000 °C. Spodní klapka vzduchu do pece se otevírá dle potřeby, horní zůstává mírně pootevřená. Aparát zůstává mimo provoz jako při snížení výkonu. Teplota spalin za parním kotlem by neměla přesáhnout 450 °C. V případě nárůstu teploty je třeba pootevřít ventilu na přímé trase páry předehřívákem. Parní kotle se udržují na tlaku.

Vyhřívání výroby trvá 15 až 20 hodin a teplota za pecí se udržuje na 900 až 1 000 °C a na katalyzátoru na jednotlivých etážích nad 300 °C. Docílí se tak lepšího odstranění SO₂ a SO₃ z výroby a zabrání se kondenzaci H₂SO₄, která by mohla poškodit katalyzátor. Průtok vzduchu ze sušící věže se postupně zvyšuje z 5 000 na 20 000 Nm³/hod[3][5][15].

4 Nový způsob najíždění a odstavování výroby kyseliny sírové

4.1 Najíždění výroby

Vyhřátá výrobní kyselina sírová se uvádí do provozu za příznivých aktuálních rozptylových podmínek. Po zapálení síry je postupně (během 10 minut) zvyšován nástřik síry na 5,5 t/hod (440 t MH/den) a upraven průtok vzduchu na přibližně 26 000 Nm³ a po dalších přibližně 30 minutách na 5,7 t/hod, s cílem dosažení teploty kolem 1 040–1 050 °C za pecí pro lepší vyhřátí katalyzátoru v kontaktním reaktoru.

Téměř ihned po zapálení síry dochází k rozběhu reakce na 1. etáži, po nějaké době na etáži druhé až čtvrté. Postupně dochází k ustálení technologickému režimu celého kontaktního reaktoru po 3. hodině od zapálení síry a tím i k eliminaci emisí SO_x do ovzduší[3].

4.1.1 Vyhřívání pece

Vyhřívání pece na síru probíhá spalováním zemního plynu v plynovém hořáku. Pro vyhřívání pece byl využit nově vybudovaný obchvat sušící věže. Režim vysoušení upraven tak, že výkon plynového hořáku je každou půlhodinu zvyšován tak, že po 7,5 hodinách je dosaženo teploty za pecí 500 °C. Výkon hořáku je držen na minimální úrovni – tj. 45 % a v dvacetiminutových intervalech zvyšován na 55 % a na této úrovni držen 5 minut. Tlak vzduchu do SV 8,5–10 kPa.

Poté je vyhřívání pece urychleno, výkon hořáku je v přibližně půlhodinových intervalech zvyšován o 5 % a nárůst teploty za pecí dosahuje přibližně 130 °C za hodinu. Vyhřívání je ukončeno s dosaženou teplotou za pecí 975 °C při neměřeném průtoku vzduchu a tlaku vzduchu do SV 7,5–8,5 kPa[3].

4.1.2 Periodické vyhřívání výroby horkými spalinami zemního plynu

Periodické vyhřívání kontaktního reaktoru probíhá standardním způsobem v souladu s technologickým pokynem pro nájezd výrobní. Probíhá celkem 5 period vyhřívání výrobní a profuku výrobní horkými spalinami zemního plynu. Plyn obsahující oxidy C a N odchází z výrobní komínkem před 1. etáží (při vyhřívání pece) a horními průlezy při vyhřívání

kontaktního aparátu. Komínek před 1. etáží společně horním průlezem je sveden do 100 m komína.

Koncentrace kyseliny v absorpčních okruzích je zesilována zpočátku čerpáním 96 % kyseliny ze skladovacích zásobníků a později čerpáním 98 % kyseliny ze skladovacích cisteren.

V průběhu topení je pro urychlení celého procesu výkon hořáku po zapálení plamene zvýšen na 50-60 % a do 20 minut až na maximum – tj. 100 %. Ve fázi topení průtok vzduchu do SV (sušící věže) dosahuje cca 8 500 Nm³/hod a tlak vzduchu do SV 7,5–8,5 kPa. Ve fázi profuku průtok vzduchu do SV dosahuje cca 6 500–9 000 Nm³/hod a tlak vzduchu do SV 6,5–8,0 kPa. Celková doba periodického vyhřívání kontaktního aparátu (profuk, 5 period topení a profuků, vyhřátí pece) dosahuje 13 hodin[3].

4.1.3 Přímé vyhřívání kontaktního reaktoru

Přímé vyhřívání kontaktního reaktoru spaliny zemního plynu probíhá dle technologického pokynu a upraveného časového harmonogramu. Spaliny obsahující oxidy C a N odchází z výroby horními průlezy (do 100 m komína) a do ovzduší. V průběhu přímého topení není zaznamenáno zakouření komína (běžně při nájezdech – exhalace SO₃ - uvolňovaného z 1. stupně při dosažení teploty na 1. etáži přibližně 360 °C. Obchvat sušící věže je zaslepen, primární vzduch uzavřen a odslepen sekundární vzduch k plynovému hořáku. Výkon plynového hořáku byl zpočátku seřízen na 100 % - tj. 9,36 MWh[3].

4.1.4 Nájezd výroby na síru

Připravená výroba je uvedena do provozu na síru za příznivých aktuálních rozptylových podmínek. Najíždění probíhá v souladu s předpokladem podle technologického pokynu a upraveného časového harmonogramu.

Po zapálení síry je postupně (během 10 minut) zvyšován nástřik síry na 5,5 t/hod (440 tMH/den) a upraven průtok vzduchu na přibližně 26 000 Nm³/hod a po dalších přibližně 30 min. na 5,7 t/hod, (450 tMH/den), s cílem dosažení teploty kolem 1 040–1 050 °C za pecí pro lepší vyhřátí katalyzátoru v kontaktním reaktoru. Téměř ihned po zapálení síry dochází k rozběhu reakce na 1. etáži, na 2. etáži a na 3. Etáži. Po hodině na 4. etáži. Postupně dochází k ustálení technologického režimu celého kontaktního reaktoru po 3 hod. od zapálení síry a tím i k eliminaci emisí SO_x do ovzduší[3].

4.2 Odstavování výroby

Odstavení předchází snížení koncentrace SO_2 ve spalinách přibližně 15 minut před ukončením nástřiku síry – snížením množství síry do pece při stávajícím průtoku vzduchu tak, aby teplota spalin za pecí poklesla na cca 1 010–1 020 °C. Účelem tohoto zásahu je vyhoření nespálené síry na dně pece. Dalším opatřením před odstavením je zesílení koncentrace a zvýšení teploty kyseliny všech kyselinových okruhů a zvýšení teplot v katalyzátoru v kontaktním reaktoru – 45 minut před odstavením[3].

4.3 Periodické vyhřívání pece a následné profukování výroby

Periodické vyhřívání kontaktního reaktoru probíhá standardním způsobem v souladu s technologickým pokynem pro nájezd výroby. Proběhne celkem 5 period vyhřívání a profuku výroby horkými spalinami zemního plynu. Plyn obsahující oxidy C a N odchází z výroby komínem před 1. etáží (při vyhřívání pece) a horními průlezy aparátů (při vyhřívání kontaktního aparátu). Komínek před 1. etáží společně s horním průlezem je sveden do 100 m komína, průlez aparátu do ovzduší.

Vyhřívání je prováděno spalováním zemního plynu, plyn obsahující oxidy C, N a S odchází z výroby výstupem před 1. etáží do komína, při vyhřívání kontaktního aparátu je během profuku odváděn přes absorpční věže do komína. Celková doba periodického vyhřívání kontaktního aparátu (profuk, 5 period topení a profuků, vyhřátí pece) dosáhla 13 hodin.

V průběhu topení se po zapálení plamene výkon hořáku postupně zvyšuje ze 42 % po 10 % na maximum (během cca 30 minut). Pro urychlení je možné zvýšit výkon po zapálení na 60 % a krátce nato na maximum. Ve fázi topení průtok vzduchu dosahuje cca 5 000–6 000 Nm^3/hod a tlak vzduchu do SV 7–8 KPa. Ve fázi profuku průtok vzduchu dosahuje cca 5 000–6 000 Nm^3/hod a tlak vzduchu 7–8 KPa a v posledních třech periodách průtok 8 000 Nm^3/hod a tlak 10–11 KPa.

Během periodického vyhřívání není možné kvůli exhalacím SO_x pustit plyn do ovzduší mimo absorpční okruhy, tj. z aparátu horním průlezem do komína a horním průlezem do ovzduší.

Koncentrace kyseliny v absorpčních okruzích je zesilována zpočátku čerpáním 96 % kyseliny ze skladovacích zásobníků. Periodické vyhřívání reaktoru je ukončeno, jakmile je dosaženo požadovaných parametrů [viz **Tab. 1**].

Tab. 1: Teploty na etážích reaktoru po ukončení periodického vyhřívání[4]

Etáž	1. etáž nahore	1. etáž dole	2. etáž nahore	2. etáž dole	3. etáž nahore	3. etáž dole	4. etáž nahore
Teplota (°C)	237	264	228	226	215	214	199

Dále následuje zatopení a vyhřátí pece. Celková doba periodického vyhřívání kontaktního aparátu dosahuje okolo 21 hod. Koncentrace kyseliny v absorpčních okruzích je zesilována zpočátku čerpáním 96 % kyseliny ze skladovacích zásobníků. Doba přímého vyhřívání kontaktního aparátu dosahuje 8 hodin[3].

4.4 Přímé topení

Spalování zemního plynu, vyhřátí katalyzátoru a uvolňování SO_x ze zařízení. Během přímého vyhřívání kontaktního reaktoru není možné kvůli exhalacím SO_x pustit plyn do ovzduší mimo absorpční okruhy – tj. horním průlezem do komína a horním průlezem do ovzduší. Koncentrace kyseliny v absorpčních okruzích je zesilována zpočátku čerpáním 96 % kyseliny ze skladovacích zásobníků. Celková doba přímého vyhřívání kontaktního aparátu dosáhla 8 hodin[3].

4.5 Ochlazení výroby studeným vzduchem

Celková doba chlazení výroby studeným vzduchem dosahuje 31,5 hodin. Doba odstavení výroby do generální zarážky dosahuje celkem 62 hodin a spotřeba se pohybuje okolo 12 005 m³ zemního plynu[3].

5 Ochrana životního prostředí

5.1 Systém managementu životního prostředí

Systém managementu životního prostředí (dále jen EMS (z anglického Environmental Management System) představuje řízení výrobních procesů s ohledem na snižování zátěže a ochranu životního prostředí. Spočívá v systematicky se opakujících postupech, které začínají stanovením environmentální politiky organizace, pokračují plánováním opatření ke zdokonalování systému environmentálního řízení technologických procesů, zaváděním přijatých opatření do praxe, prováděním pravidelných kontrol, stanovením a vyhodnocováním nápravných opatření a opakovaným přezkoumáváním funkčnosti celého systému na různých úrovních vedení společnosti. Hlavním cílem systému environmentálního managementu je podporovat a zlepšovat ochranu životního prostředí na všech úrovních a přecházet znečišťování prostředí v souladu s ekonomickými možnostmi podniku.

EMS je ve smyslu příslušných norem zdokonalována vede k trvalému zlepšování, tj. snižování všech vlivů a dopadů činností, služeb a výrobků společnosti na životní prostředí[6].

5.2 Ochrana pro zaměstnance

Při svých činnostech jsou všichni pracovníci společnosti, tedy i ve výrobně kyseliny sírové, povinni řídit se dokumenty zpracovanými pro běžné i nestandardní stavy technologie a havarijní úniky látek a navazujícími směrnici, instrukcemi a dokumenty pro provádění činnosti v souladu s environmentální politikou organizace. Při všech činnostech, které každý pracovník provádí, je nutné omezovat úniky škodlivých látek do ovzduší, odpadních či podzemních vod a do půdy na nejnižší možnou míru, danou technologickými možnostmi a limitovanou příslušnými předpisy.

Zavedený EMS by měl snižovat využívání přírodních materiálů (zdrojů), šetřit energiemi a snižovat tvorbu odpadů vznikajících při výrobních i nevýrobních činnostech a opravách. Vznikající odpady důsledně třídit na odpady nebezpečné a odpady ostatní, veškeré odpady ukládat jen na místech k tomu určených a označených. Musí se zamezit smíšení odpadů ostatních s odpady nebezpečnými. Pracovníci musí být odborně připraveni provádět taková opatření, která snižují na nejnižší možnou míru ohrožení nebo poškození zdraví lidí a životní

prostředí při provozních poruchách a nestandardních stavech technologie/výroby, nebo při havarijních únicích škodlivých látek do okolního životního prostředí. Není-li pracovník schopen předejít, či zabránit havarijnímu úniku znečišťujících látek do životního prostředí sám nebo se svými spolupracovníky, je povinen předávat nezbytné informace, potřebné pro snížení dopadů veškerých úniků nebezpečných látek do životního prostředí, a to včas, rychle a přesně svým nadřízeným a zabránit tak zbytečným nebo nadměrným škodám.

K zajištění potřebného rozsahu vědomostí pracovníků a vazeb v rámci EMS musí být všichni pracovníci periodicky proškolení v rozsahu stanoveném Směrnicí č. 42 Organizace profesní přípravy a jejich znalosti ověřovány[6].

5.3 Ochrana ovzduší

Při výrobě kyseliny sírové kontaktním způsobem vznikají plynné emise, z nichž zvláště oxidy síry jsou látky škodlivé a nešetrné k životnímu prostředí. Koncentrace a množství uvedených škodlivin závisí zejména na technické úrovni prováděné technologie a technickém stavu strojně technologického zařízení. Výrobu je možné provozovat za normálního provozu s emisemi oxidu siřitého přibližně v rozmezí 0,8–1,5 kg na 1 tunu 100 % kyseliny sírové při průměrném výkonu výroby 500 tMH/den (maximum je 560 tMH/den), což představuje více než 99,75 % konverzi SO_2 na SO_3 . Pro eliminaci negativního dopadu škodlivin na životní prostředí jsou plynné zplodiny rozptylovány do ovzduší komínem vysokým 100m.

Z tohoto vyplývá, že nejvýznamnější oblastí ochrany životního prostředí před úniky škodlivých látek z provozu kyseliny je ochrana ovzduší. Zdroje musí být provozovány v souladu se stanovovanými technickými podmínkami. Provozovatel je povinen plnit emisní limity a jejich plnění prokazovat autorizovaným měřením 2 x ročně. 14 dní před prováděním měření emisí oznámí vedoucí provozu útvaru ŽP (životního prostředí) termín, rozsah měření a autorizovanou firmu, která bude měření provádět.

Dále se archivuje, vyhodnocuje záznam analyzátoru SO_2 do komína v průběhu každého nájezdu výroby kyseliny sírové po jakémkoliv odstávce nebo výpadku provozu, popřípadě při výskytu mimořádného stavu doprovázeného zvýšením emisí.

Zdrojem exhalací škodlivých látek do ovzduší je na provozu kyseliny komín jako zdroj bodový a dále zdroje plošné, což jsou úniky par a plynů z technologického zařízení – propařování, zavzdušňování, odvzdušňování, funkce pojistných ventilů a jiné.

Krystalizace a odstředování, kde může docházet k vystupování H₂S o nízkých koncentracích z chladicí oběhové vody provádí technolog nahodilá měření s následným vyhodnocením, zpravidla při výskytu charakteristického zápachu[6][7].

5.4 Bodové zdroje znečišťování ovzduší

Výrobní kyseliny sírové je podle předpisů k ochraně ovzduší zařazena jako velký zdroj znečišťování ovzduší, u kterého je nutno koncentraci emisí pravidelně dvakrát za rok měřit a vyhodnocovat v souladu s emisními limity

Nejvýznamnějším bodovým zdrojem emisí jsou emise SO_x z výroby kyseliny sírové. Výrobní kyseliny sírové je podle předpisů k ochraně ovzduší zařazena jako velký zdroj znečišťování ovzduší, u kterého je nutno koncentraci emisí pravidelně dvakrát za rok měřit a vyhodnocovat v souladu s emisními limity. Pro výrobu kyseliny sírové je závazný limit pro emise oxidů síry kg SO₂/t 100 % H₂SO₄ v měsíčním průměru. Od roku 2011 je emisní limit 1,5 kg/t. Uvedená hodnota odpovídá koncentraci SO₂ v plynu odcházejícím komínem do ovzduší, v rozmezí 260–510 ppm v závislosti na denním výkonu výroby [viz **Tab. 2**].

Tab. 2: Emise oxidu siřičitého v závislosti na denním výkonu výroby kyseliny sírové vyjádřeném v tunách 100 % kyseliny sírové[6]

Výkon (t/den)	310	320	330	340	350	360	370	380	390	400	401	402	430
ppm SO₂	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380
Výkon (t/den)	440	450	460	470	480	490	500	510	520	530	540	550	560
ppm SO₂	390	400	410	420	430	440	450	460	470	480	490	500	510

Překročení emisních limitů oznamuje bezodkladně vedoucí PKS (provoz kyseliny sírové) útvaru ŽP (životního prostředí) a dispečerovi. Provoz výroby kyseliny sírové se dělí podle charakteristických technologických parametrů na běžný a mimořádný[6][7].

5.4.1 Běžný provoz

Jedná se o ustálený technologický režim výroby. Dojde-li v takovém případě ke zvýšení emisí SO_2 nad povolený limit, je nutné reagovat úpravnou teplotního režimu pece na síru a kontaktního aparátu. Pokud se během 2 hodin od zásahu nepodaří výrobu uvést do takového stavu, že emise splňují emisní limit, je třeba provést záznam do směnového hlášení a uvědomit mistra, popřípadě výrobního dispečera, kteří informují vedoucího nebo technologa. Ti pak rozhodnou o dalším provozování nebo odstavení výroby. V případě nedosažitelnosti těchto odpovědných pracovníků je třeba výrobu odstavit[5].

5.4.2 Mimořádný provoz

Mimořádný provoz představuje najíždění výroby po odstávkách, kdy není stanoven limit pro SO_x . Při najíždění je nutno udržovat emise na co nejnižších možných hodnotách, které umožňuje technologie výroby po dobu nezbytně nutnou k uvedení technologie do stabilizovaného trvalého provozu. Postup jak urychleně dosáhnout stabilizace technologického režimu výroby a minimalizovat tak emise SO_x do ovzduší je popsán v příslušném pracovním přepisu. Pro nájezd výroby po generální odstávce vydává technolog písemný technologický pokyn, ve kterém je zohledněn aktuální stav výroby před uvedením do provozu.

Najíždění výroby kyseliny sírové po GZ probíhá pravidelně jedenkrát za rok. Jedná se o přibližně 2 dny trvající proces, kde je nutné výrobní zařízení nejprve vysušit a následně vytemperovat spaliny zemního plynu na parametry požadované provozním předpisem, kde jsou zohledněna doporučení dodavatele technologie. V této fázi najíždění výroby dochází pouze k minimálním emisím škodlivin do ovzduší a to především CO_2 , vznikajícího spalováním zemního plynu. Proto je možné začít pec vyhřívat až na základě příznivých rozptylových podmínek a směru větru a informovat příslušné orgány státní správy. Teprve po vyhřátí výrobního zařízení, zejména pece na síru a kontaktního reaktoru na stanovené hodnoty je možno přistoupit ke spalování síry. Po zahájení spalování síry trvá přibližně 3 až 5 hodin, než se podaří technologii stabilizovat alespoň tak, že emise SO_2 dosáhnou klesajícího trendu a postupně se začne ustalovat technologický režim výroby. V průběhu této fáze najíždění dochází ke zvýšenému výskytu emisí oxidů síry. Proto je nutné termíny takových nájezdů vždy posoudit i s ohledem na povětrnostní podmínky a informovat příslušné orgány státní

správy. U všech nájezdů výroby z GZ je přítomen technický dozor. Vedoucí je povinen vždy v dostatečném časovém předstihu (24 hodin) před nájezdem výroby kyseliny sírové po generální zarážce, prostřednictvím útvaru ŽP oznámit tuto skutečnost orgánům obce. Nájezd výroby se smí provádět pouze za takových klimatických podmínek, při kterých bude minimalizován dopad zvýšení emisí oxidů síry na obydlené části města Přerova.

Při odstavování do GZ je nejprve nutné SO_3 z výroby vytěsnit spalinami zemního plynu, pak následuje chlazení. Celý proces sjíždění trvá 2 až 3 dny, je řízen zvláštním technologickým pokynem, informují se příslušné orgány státní správy (2 hodiny předem) a zohledňují se rozptylové podmínky. Během odstavování výroby dochází pouze k minimálním emisím škodlivin do ovzduší a to především CO_2 vznikajícího spalováním zemního plynu a částečně SO_3 , uvolněného ze zařízení. Tyto emise jsou svedeny do 100 m komína a rozptýleny v atmosféře[5].

5.4.3 Plošné zdroje znečišťování ovzduší

Nevýznamným plošným zdrojem emisí zápachu síry a organických látek je manipulace s kapalnou sírou. Při stáčení síry dochází k jejímu uniku na zem během jejího transportu do zásobníků[7].

5.4.4 Havarijní úniky látek do ovzduší

Zdrojem emisí mohou být netěsnosti nebo poruchy technologického zařízení. V tomto případě platí zejména zásada předcházení únikům formou včasné a důsledné pravidelné kontroly zařízení. Pravidelné pochůzkové kontroly provádí obsluha daného zařízení a zjištěné závady hlásí mistrovi, popřípadě výrobnímu dispečerovi, který informuje vedoucího. Ten pak rozhodne podle závažnosti poruchy o dalším provozování nebo odstavení zařízení a o odstranění poruchy.

Potenciálním zdrojem emisí na provozu kyseliny je možnost vzniku požáru. V místech kde je skladována síra (zásobníky, zemní jímka, předloha) je zvýšené riziko vzniku požáru a úniku SO_x do ovzduší. Proto jsou tato místa vybavena přívodem vody a páry k uhašení případného zahoření síry. Dalším možným zdrojem požáru je LTO, proto je u zásobníku LTO umístěn hasicí přístroj a sud s pískem pro likvidaci požáru[7].

5.4.5 Omezení provozování zdrojů emisí

V současné době není zpracován regulační řád pro omezování emisí SO₂ při zhoršených imisních situacích v Přerově (není povinnost ze zákona). V případě zvýšeného imisního zatížení je možné po dohodě s Městským úřadem v Přerově přistoupit na dohodnutou regulaci zdroje znečištění ovzduší[7].

5.4.6 Ochrana vod

Základní povinností na úseku ochrany vod je zabránit nadměrné neodůvodněné spotřebě různých druhů vod, resp. zbytečnému nadměrnému znečištění používaných a produkovaných vod. Na provoze kyseliny vzniká odpadní voda dešťová neznečištěná, voda splašková ze sociálního zařízení a voda odpadní provozní. Technologické vody, dešťové a splaškové vody jsou od sebe odděleny. Většina použitých vod-(chladicí vody, kondenzáty, odluh, vody ze vzorkovačů) je opětovně využívána v technologii.

Místa potenciálních úniků kyseliny (skladovací zásobníky, absorpční věže, cirkulační předlohy, chladiče s anodickou ochranou, expediční místa) jsou umístěna v záchytných vanách vyzděných kyselinovzdornou dlažbou. Tyto jsou vyspádovány k povrchovým kanálům silně kyselé kanalizace. Veškeré oplachy nebo případné úniky jsou zachyceny a zpracovány na neutralizační stanici. V místech, která nejsou zajištěna záchytnou vanou, tj. prostory, nad kterými jsou vedeny potrubní trasy, kde je zvýšené riziko úniku chemikálie (kyselina sírová, titanový roztok) do půdy a vod, odpovědný pracovník telefonicky ověřuje při každém čerpání průtok čerpaného média s obsluhou na druhém konci příslušné potrubní trasy.

Veškeré rozplavování kyselých kalů z čištění aparátů, odpouštění kyselých kondenzátů (rozpuštěné sírany především Fe, Ni, Cr, Ti) se provádí v místech záchytných van vyústěných kyselou kanalizací na neutralizační stanici. Případnému úniku LTO do spodních vod je zamezeno umístěním zásobníku LTO v záchytné vaně.

Potenciálním zdrojem odpadních vod jsou vody při likvidaci případného požáru. Prevencí znečištění vod je uložení mazadel, olejů a tekutých CHLaP (chemické látky a přípravky) na záchytných vanách tak, aby nemohlo dojít k jejich úniku. Nádoby musí být vhodně označené a skladované tak, aby nemohlo dojít k jejich záměně.

Je třeba minimalizovat množství srážkových vod s možnou kontaminací závadnými látkami např. zastřešením či zakrytím ploch, kde se s nimi manipuluje a kontrolovat stav parkovišť a manipulačních ploch, v případě zjištění úniku ropných látek skvrny okamžitě odstranit. V případě havárie, kdy dojde ke znečištění použitých vod, je nutno informovat mistra vodního hospodářství nebo dispečera a postupovat dle Havarijního plánu[7].

5.5 Ochrana před hlukem

Na provoz kyseliny byl identifikován zdroj hluku, který při běžných podmínkách nesplňuje příslušná hygienická kritéria.

K trvalému zajištění nepřekračování předepsaných parametrů hlučnosti strojů a zařízení je nutno provádět řízenou preventivní údržbu těchto zdrojů hluku. V případě zvýšení hlučnosti některého stroje nebo zařízení, která může signalizovat např. i poruchu stroje, je nutno provést jeho kontrolu a popřípadě opravu.

Na místech se zvýšenou hlučností je nutno používat předepsané ochranné prostředky proti působení hluku. Uzavírat vrata dmychadlovny, aby nedocházelo ke zvýšeným emisím hluku mimo strojovnu[7].

5.6 Ochrana půdy před znečištěním

Na provoz kyseliny nedochází za běžného provozu ke znečišťování půdy. K případné kontaminaci půdy může dojít jen v mimořádných případech.

- únik lehkého topného oleje mimo záchytnou vanu při čerpání-(porucha armatury)
- únik kapalné síry při čerpání (stáčení)-(porucha armatury)
- únik kyseliny sírové nebo kyselého titanového roztoku při čerpání - (porucha potrubí)

Pro všechny uvedené případy jsou zpracována preventivní opatření a postupy likvidace úniků vedoucí k minimalizaci negativního dopadu na životní prostředí[7].

6. Odpady

Během každé výroby ať se jedná o ten či onen výrobek (produkt) nám vznikají odpady. Rozdělujeme je podle skupenství na odpady pevné, kapalné a plynné. U výroby kyseliny sírové vznikají všechny tři druhy odpadů[7].

Pevné odpady - lze ještě dále dělit. Jsou to odpady z čištění (prosévání) kontaktní hmoty. Odpad tvoří podsítový podíl z prosévání kontaktní hmoty z příslušné etáže doprovázený popelem ze spalování síry. Množství odpadu činí asi 0,4–0,8 m³/rok. Odpad je na určitou dobu skladován v lepenkových sudech ve skladu nebezpečných odpadů a následně společně s vyřazenou neaktivní hmotou je deponován na k tomu určené skládce. Dále odpady z kyselinovzdorné kameninové vyzdívky vznikající při opravách zařízení. Při opravách různých zařízení mohou odpadat skelná vata, izolační materiál a kovový odpad. Tento odpad je likvidován ve Sběrných surovinách. Odpadní síra z čištění podzemních jímek se likviduje na skládce nebezpečného odpadu[7].

Odpady kapalné vznikají jako úkapy z čerpadel a jako silně kyselá odpadní vody při technologickém čištění zařízení. Tyto vody se likvidují na podnikové neutralizační stanici[7].

Odpady plynné tvoří koncový plyn vystupující z věže koncové absorpce. Hlavní škodlivinou je nezoxidovaný SO₂ a mlha H₂SO₄ vznikající interakcí zbytkové vlhkosti sušeného technologického vzduchu s SO₃. Množství emisí SO_x se kontinuálně kontroluje povolený emisní limit pro SO_x je 1,5 kg SO₂/t 100 % H₂SO₄. Při najíždění výroby po odstávce není stanoven limit pro SO_x. Při najíždění je nutno udržovat emise na co nejnižších možných hodnotách, které umožňuje technologie výroby po dobu nezbytně nutnou k uvedení technologie do stabilizovaného trvalého provozu. Z dlouhodobého hlediska se emise SO_x pohybují v rozmezí 0,8–1,5 kg/t vyrobené kyseliny sírové. Dvakrát za rok provádí na žádost provozu autorizovaná firma měření koncentrace emisí SO_x do ovzduší. Výsledek je protokolován a slouží jako podklad pro výpočet emisí SO_x z výroby kyseliny sírové[7].

6.1 Nakládání s odpady

Odpadové hospodářství podniku je celopodnikově řešeno Směrnicí č. 30 – Ochrana životního prostředí.

V případě vzniku odpadů je nutno důsledně odpady zařadit dle kategorie a důsledně je třídít na odpady ostatní („O“) nebo nebezpečné („N“) a podle tohoto zařídění s nimi nakládat. Z komunálního odpadu se třídít papír a PET láhve, které se před vhozením do kontejneru sešlápnout, aby se zmenšil jejich objem.

Při každém vzniku odpadů, tj. při trvalé produkci i při nárazovém vzniku, je nutno vést provozní evidenci odpadů podle druhů a kategorie odpadů. Odpad nebezpečný je nutno od odpadu ostatního důsledně separovat a uložit do určených nádob na nebezpečný odpad. Tyto nádoby musí být označeny identifikačním listem nebezpečného odpadu, který blíže charakterizuje daný odpad a upřesňuje způsob nakládání včetně řešení havarijních stavů. Na shromažďovací nádobě musí být katalogové číslo odpadu, jeho název, symbol nebezpečnosti a jméno osoby odpovědné za nakládání s odpady v místě shromažďování. Nebezpečné odpady jsou předávány do firemního skladu nebezpečných odpadů.

V případě smísení obou kategorií odpadů (tj. O a N) je nutno veškerý takto vzniklý odpad hodnotit jako nebezpečný a podle toho s ním zacházet. Zejména je zakázáno ukládat odpad nebezpečný do kontejnerů na komunální odpad.

Evidenci o výskytu a likvidaci nebezpečných odpadů zpracovává hlavní mistr. Tato evidence je uložena u vedoucího[7].

6.2 Nakládání s odpadními vodami

Nejdůležitější povinností obsluhy je zajistit, aby množství vod bylo udržováno na nezbytně nutném technologickém minimu.

V případě nárazového výskytu znečištěných odpadních vod je nutno o této skutečnosti informovat pracovníky neutralizační stanice provozu vodního hospodářství, svého nadřízeného a v případě jeho nepřítomnosti dispečera společnosti[7].

7. Environmentální záznamy

1. Pro oblast ochrany ovzduší

Do této skupiny patří:

- Základní evidence provozu velkého zdroje znečišťování ovzduší (množství emisí SO_x sledované nepřetržitým měřením. Protokoly měření emisí jsou založeny u vedoucího.
- Záznam analyzátoru SO₂ do komína v průběhu každého nájezdu výroby kyseliny sírové po jakékoli odstávce nebo výpadku provozu, popřípadě při výskytu mimořádného stavu doprovázeného zvýšením emisí [viz **Tab. 3**][7].

Tab. 3: Emise oxidů z výroby kyseliny sírové[8-12]

	Výkon	Výkon	SO ₂	SO _x
Datum	t H ₂ SO ₄ /směna	t H ₂ SO ₄ /den	kg/tH ₂ SO ₄	kg/tH ₂ SO ₄
10.1.2000	120	360	1,34	1,57
2.11.2001	137	410	0,78	0,83
7.3.2002	137	410	0,79	0,86
4.3.2003	137	410	0,97	0,99
19.12.2003	137	410	0,82	0,96
26.5.2004	137	410	0,90	0,91
24.11.2004	154	462	1,113	1,12
20.5.2005	154	462	1,119	1,14
1.11.2005	158	475	1,03	1,07
15.5.2006	160	480	1,03	1,06
13.11.2006	158	473	0,97	0,99
3.5.2007	157	471	1,00	1,09
5.11.2008	167	500	1,04	1,04
27.5.2009	160	480	1,02	1,02
13.11.2009	162	485	1,07	1,07

2. Pro oblast ochrany vod

Zaznamenávají se výsledky kontroly výtlačného potrubí kyselin a spotřeby vod[7].

8. Porovnání technologie s normovanými a legislativními požadavky.

8.1 Výtěžkové normy

Při provozování technologie výroby kyseliny sírové vznikají ztráty. Tyto ztráty mohou být způsobeny nesrovnalostí při přejímce kapalné síry od jednotlivých dodavatelů. U vlakových zásilek se více či méně liší údaj uvedený na nákladním listu od skutečného množství zjištěného z vážení jednotlivých cisteren. Dále mohou vznikat ztráty po vyčerpání kapalné síry z jednotlivých cisteren, ve kterých zůstává nevyčerpatelný zbytek, který je asi 300 kg. U konverze jsou to neúplné přeměny oxidu siřičitého na oxid sírový, nezreagovaný SO_2 obsažený v plynu, který se rozptyluje z komínů do ovzduší. Absorpce SO_3 v absorpční kyselině probíhající v absorpčních věžích rovněž není úplná. Nezreagovaný oxid sírový se dostane z komína do ovzduší. K jistým ztrátám může dojít i při manipulaci a čištění technologického zařízení. Teoretická spotřeba síry na výrobu 1t 100 % kyseliny sírové je 326,91 kg. Normovaná spotřeba síry je 332,0 kg. Z toho vyplývá rozdíl „ztráta“ 5,09 kg a tomu odpovídající normovaný výtěžek je 98,46 %. Ztráty při dopravě, stáčení a manipulaci činí okolo 4,2 kg síry /t kyseliny a u konverze a absorpce je to 0,89 kg síry/t[4].

8.2 Emise škodlivin a jejich porovnání s legislativou ČR a Evropské unie

Měření emisí oxidu siřičitého prováděla autorizovaná firma EKOME spol. s.r.o. Zlín. Naměřená data jsou z roků 2006 až 2010, kdy proběhla dle integrovaného povolení dvě měření emisí. Přehled výsledků těchto měření je uveden v **Tab. 3**, níž je patrné, že tyto hodnoty splňují emisní limity oxidů síry stanové českou legislativou. Povolené emisní limity v letech 2005-2008 totiž činily 2,2 kg SO_2 /t vyrobené kyseliny, v letech 2009–2010 byly sníženy na 1,8 kg SO_2 /t vyrobené kyseliny. Všechna měření emisí byla prováděna při maximálním denním výkonu, závislém na aktuálním stavu výrobní. V celém kontaktním reaktoru je od roku 2008 používám katalyzátor Haldor Topsoe - typ daisy (VK-38 na 1., 2., 4. etáži a VK-48 na 3. etáži)[8-12].

9. Porovnání starého a nového způsobu najíždění a odstavení výroby a dopad na životní prostředí

9.1 Porovnání najíždění

Do roku 2007 se pro nájezdy (zahřívání pece na síru a vysoušení) používal jako spalovací a výhřevné médium lehký topný olej (LTO). Spalováním tohoto paliva bylo docíleno ohřevu spalovací pece a také katalyzátoru oxidu vanadičného, který se postupným zvyšováním teploty ohříval až na potřebnou hodnotu, která činila 350–370 °C. Tento způsob výhřevu způsobil, že se z komínů valil hustý dým, který byl charakteristický pro tento nájezd po dobu, než se katalyzátor ohřál na požadovanou teplotu. Proces byl zdlouhavý kvůli ohřevu katalyzátoru na použitou teplotu, méně efektivní a zároveň si lidé stěžovali na kvalitu ovzduší.

V roce 2008 se společnost Precheza a.s. rozhodla investovat do jiného způsobu, čili do změny spalovacího zařízení. Tato změna se týkala hlavně změny spalovacího média. Z lehkého topného oleje se přešlo na zemní plyn. Použitím tohoto plynu pro spalování a periodické zahřívání se spalovací pec vyhřeje dříve, nežli lehkým topným olejem a kdy vykazuje vyšší účinnost.

Vyhřívání pece lehkým topným olejem do roku 2007 trvalo 10 hodin stejně jako u nového způsobu. Změna se projevila až u periodického vyhřívání. V roce 2007 trvalo 30 hodin = (5 period), kdežto u nového způsobu stejný počet period trvá 13 hodin. Doba přímého topení se taky změnila k lepšímu a to z 12 hodin na 7 hodin.

Proces najíždění se zkrátil z původních 2 dnů a 4 hodin na 1 den a 7 hodin, to znamená o celých 21 hodin [viz **Tab. 4**].

Cena lehkého topného oleje se v roce 2008 pohybovala okolo 22 490 Kč/t, zatímco zemní plyn stojí 6,88 Kč/m³.

Příčiny emise SO_x z výroby. Analyzátor SO_x do komína ukazoval po nájezdu na síru hodnoty 2 000 ppm a více. Po zahájení spalování síry proběhla stabilizace technologického režimu výroby, tj. dosažení provozních teplot na kontaktním reaktoru. V tomto intervalu přesahovaly emise SO_x povolený emisní limit.

Tab. 4: Doby nájezdů výroby kyseliny sírové při vyhřívání LTO a zemním plynem

Nájezd		Březen 2008	Říjen 2008	Říjen 2010
	LTO	zemní plyn	zemní plyn	zemní plyn
vyhřívání pece	10 hod	10 hod	12 hod	11 hod
periodické vyhřívání	30 hod (5 per.)	19 hod (5 per.)	16 hod (5 per.)	13 hod (5 per.)
přímé topení	12 hod	7 hod	9 hod	7 hod
Celkem	52 hod	36 hod	37 hod	31 hod

9.2 Porovnání odstavení

Odstavení výroby kyseliny sírové probíhá podle technologického pokynu 27/10 vydaného 23.9.2010.

Při procesu odstavování se využívá profouknutí, které díky vysoké teplotě v peci vytěsni zbytkové oxidy síry z katalyzátoru. Tento krok se u obou způsobů časově neliší. V roce 2007 trval starý způsob profouknutí 1 hodinu, stejně tak tomu je v roce 2010 při novém způsobu. Periodické vyhřívání u dřívějšího způsobu činilo 27 hodin = (7 period), kdežto u nového způsobu vyhřívání to činí 20 hodin. Doba vyhřátí pece se nezměnila a činí 1 hodinu. Přímé topení vyžadovalo u starého způsobu 13 hodin, kdežto novým způsobem tento čas činí 8 hodin. Chlazení trvalo 37 hodin, nyní se pohybuje okolo 31,5 hodiny. Celková doba předchozího způsobu odstavování činila 79 hodin, kdežto u nového způsobu to dělá jen 62 hodin [viz **Tab. 5**], což znamená zkrácení o 17 hodin.

Z porovnání časů plyne, že využití plynového hořáku je efektivnější a vede k dosažení vyšších teplot v katalyzátoru za kratší dobu než při spalování lehkého topného oleje. Cenově se spalování zemního plynu liší, protože při nájezdu a odstávce se spotřebovalo 45 t lehkého topného oleje (starý způsob), ale u modernizovaného způsobu je spotřeba zemního plynu 33 485 m³ = snižování nákladů [viz **Tab. 6**].

Tab. 5: Doby odstavení výroby kyseliny sírové při vyhřívání LTO a zemním plynem

Odstavení		Září 2008	Září 2010
	LTO	zemní plyn	zemní plyn
profuk	1 hod	1 hod	1,5 hod
periodické vyhřívání	27 hod (7 period)	22 hod (7 period)	20 hod (7 period)
vyhřátí pece	1 hod	1 hod	1 hod
přímé topení	13 hod	8 hod	8 hod
chlazení	37 hod	37 hod	31,5 hod
Celkem	79 hod	69 hod	62 hod

Tab. 6: Spotřeba LTO a zemního plynu

	Lehký topný olej	Zemní plyn
Cena (Kč/t)	22 490	-
Cena (Kč/ m ³)	-	6,88
Celková spotřeba (t)	45	-
Celková spotřeba (m ³)	-	33 485
Celková cena (Kč)	101 2050	230 377

Rozdíl 781 673 Kč-(ve prospěch plynového hořáku)

9.3 Přínos pro ochranu životního prostředí

Co se týká ochrany životního prostředí a s tím spojeného problému emisí oxidu siřičitého do ovzduší [viz. **Tab. 4**] je patrné, že do roku 2007 se emise SO₂ pohybovaly mezi 0,78 až 1,2 kg SO₂/tH₂SO₄ s výjimkou roku 2000, kdy emise oxidu siřičitého byly 1,34 kg SO₂/t H₂SO₄. Od roku 2008 se emise udržují na hodnotách kolísajících mezi 1,024–1,07 kg SO₂/t kyseliny sírové. Lze tedy konstatovat, že změna paliva z lehkého topného oleje na zemní plyn a s tím spojené změny v odstavení a najíždění výroby kyseliny sírové neměly na velikost emisí oxidů síry prokazatelný vliv. Prokazatelný vliv měla ovšem ekonomická stránka, neboť cena za nákup zemního plynu a lehkého topného oleje je více než patrná [viz. **Tab. 6**]. Změna je ale také na stránce rychlosti a to konkrétně v rychlosti nájezdu po GZ a na rychlosti stabilizace technologického procesu.

10. Závěr

Cílem této práce bylo provedení literární rešerše zabývající se technologií výroby kyseliny sírové ve společnosti Precheza a.s. s důrazem na původní a nově zavedený způsob najíždění a odstavování výroby a vyhodnocením údajů o emisích pocházejících z výroby kyseliny sírové zhodnotit přínos zavedení nového způsobu pro ochranu životního prostředí. Důvodem modernizace výroby kyseliny sírové a zavedení zmíněných změn byla skutečnost, že se při nájezdech a odstavování výroby používal pro vyhřátí aparátu lehký topný olej, který byl drahý a při spalování nevykazoval potřebnou účinnost.

Proto se v roce 2008 přešlo z lehkého topného oleje na zemní plyn. Toto palivo je finančně méně nákladné a v současné době se využívá k vyhřevu během najíždění a odstavování výroby. Menší výhřevnost LTO se projevovала delší dobou potřebnou k vyhřátí aparátů na potřebnou teplotu a hlavně se dostatečně nevyhřál katalyzátor na optimální teplotu. Výsledkem přechodu od LTO na zemní plyn je rychlejší vyhřátí zařízení a hlavně dosažení teploty katalyzátoru, čímž se zvýšila efektivita oxidačního procesu. Přechodem z lehkého topného oleje na zemní plyn došlo vzhledem k nižší ceně tohoto paliva k ekonomickým úsporám, a ke snížení emisí oxidu uhličitého. Na výši emisí oxidů síry se posuzovaná změna technologie prokazatelně neprojevila.

Napojení najížděcího komínku umístěného před 1. etáží a horního průlezu aparátu do 100 m komína (využito při odstavování i najíždění výroby), zamezilo exhalacím SO_x do ovzduší v okolí výroby a do částí Přerova poblíž podniku. Došlo k lepšímu rozptýlení emisí ve vyšších vrstvách atmosféry. Během odstavování výroby je nutné pouštět plyn do komína přes oba absorpční okruhy.

Do roku byl stanoven EU emisní limit 2,2 kg SO_2 /t vyrobené kyseliny. Ze záznamů emisí oxidů síry vyplývá, že naměřené hodnoty během let 2001 až 2007 se trošku lišily, ale všechny vyhovovaly stanovené hodnotě emisní normy. Od roku 2008 se tento emisní limit snížil z 2,2 na 1,8 kg SO_2 /t vyrobené kyseliny. Emisní limit byl dále snížen v roce 2011 na 1,5 kg SO_2 /t vyrobené kyseliny. Bylo to kvůli nutnému snížení emisí produkovaných chemickým průmyslem a ochraně životního prostředí. Po zmodernizování výroby emise oxidu siřitého nekolísají, zůstávají konstantní, nadále vyhovují limitu a nedochází k jejich náhodnému úniku

do ovzduší. Do roku 2010 se hodnota emisí oxidu siřičitého v této společnosti snížila až na 0,858 kg SO₂/t vyrobené kyseliny sírové.

11. Použitá literatura

Materiály z internetu:

[1] [http://cs.wikipedia.org/wiki/S %C3 %ADra](http://cs.wikipedia.org/wiki/S%C3%ADra)

Materiály od společnosti Precheza a.s.

[2] Historie společnosti

[3] Pracovní pokyn kontakt revize 2010

[4] Reglement síra revize 2009

[5] Pracovní pokyn Energetika revize 2010

[6] Absorpce, revize 1, 2010

[7] Pracovní pokyn environmentální síra revize 2009

[8] 2006 – emise

[9] 2007 – emise

[10] 2008 – emise

[11] 2009 – emise

[12] 2010 – emise

[13] Nájezd výroby síra po GZ 2006

[14] Nájezd 2008 Březen

[15] Odstávka, nájezd 2008 podzim

[16] Odstávka, nájezd 2010 podzim

12. Seznam obrázků

Obr. 1: Precheza a.s. Přerov, správní budova.....	str. 11
Obr. 2: Schéma výroby kyseliny sírové	str. 13
Obr. 3: Doprava tekuté síry do společnosti Precheza a.s.	str. 14
Obr. 4: Spalovací pec na síru	str. 16
Obr. 5: Etážový reaktor pro katalytickou oxidaci SO ₂	str. 18
Obr. 6: Absorpční věž (vlevo)	str. 20

13. Seznam tabulek

Tab. 1: Teploty na etážích reaktoru po ukončení periodického vyhřívání.....	str. 29
Tab. 2: Emise oxidu siřičitého v závislosti na denním výkonu výroby kyseliny sírové vyjádřeném v tunách 100 % kyseliny sírové.....	str. 32
Tab. 3: Emise oxidů z výroby kyseliny sírové.....	str. 39
Tab. 4: Doby nájezdů výroby kyseliny sírové při vyhřívání LTO a zemním plynem.....	str. 42
Tab. 5: Doby odstavování výroby kyseliny sírové při vyhřívání LTO a zemním plynem	str. 43
Tab. 6: Spotřeba LTO a zemního plynu	str. 43