



# TECHNOLOGIE OCHRANY OVZDUŠÍ

## Přednáška č. 3

- Přednášející: Ing. Marek Staf, Ph.D.

tel. 220 444 458; e-mail [marek.staf@vscht.cz](mailto:marek.staf@vscht.cz)

budova A, ústav 216, č. dveří 162

# Osnova přednášky



- Původ oxidů síry a emisní limity
- Zdravotní a ekologická rizika expozice oxidu síry
- Shrnutí možností snižování emisí  $\text{SO}_x$
- Metody odlučování  $\text{SO}_x$
- Mokrý vápencový metoda
- Optimalizace mokré vápencové vypírky (aditivací aj.)

# Emisní limity SO<sub>2</sub>



## ■ Vyhláška č. 415/2012 Sb.

Druh paliva	Specif. em. lim. [mg.m <sup>-3</sup> ]		
	do 31. 12. 2017		
	>0,3-1	>1-5	>5-50 MW
Pevné palivo obec	-	-	2500 1500 fluidní
Dřevotř. překl. dřevovl.	-	-	-
Kapal palivo	-	-	1700
Plyn a zkapal plyn	-	-	900

Druh paliva	Specifické emisní limity [mg.m <sup>3</sup> ]					
	do provozu do 7. ledna 2014			do provozu po 7. lednu 2014		
	50-100	> 100-300	> 300 MW	50-100	> 100-300	> 300 MW
Pevné	400	250	200	400	200	150 200 fluid.
Biom.	200	200	200	200	200	150
Rašel.	300	300	200	300	300 250 fluid.	150 200 fluid.
Kapal.	350	250	200	350	200	150
Zkapal plyn	5	5	5	5	5	5
Plyn obec.	35	35	35	35	35	35
Zemní plyn	35	35	35	35	35	35
Koks. plyn	400	400	400	400	400	400
Vysok. plyn	200	200	200	200	200	200
Plyn zplyň. rafinér zbytků	35	35	35	35	35	35

# Imisní limity SO<sub>2</sub>



## ■ Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.

- Imisní limity jsou specifikovány v příloze č. 1 Zákona zvláště pro ochranu zdraví lidí a zvláště pro ochranu ekosystémů a vegetace:
- Pro ochranu zdraví lidí je průměrný 1 hodinový imisní limit 350  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  a smí být za rok překročen 24 x; dále je stanoven průměrný 24-hodinový limit 125  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , který však smí být ročně překročen pouze 3 x.
- Pro ochranu ekosystémů a vegetace je průměrný limit pro kalendářní rok a zimní období (1. října - 31. března) 20  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , bez stanoveného počtu překročení.

# Poplatek za emise SO<sub>2</sub>



## ■ Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb.

- Poplatníci jsou specifikováni v příloze č. 2 Zákona (energetika, zpracování nerostných surovin, chemický průmysl, potravinářský průmysl atd.)
- Výše poplatků je uváděna v Kč/t a je specifikována přílohou č. 9.

Rok	2013 až 2016	2017	2018	2019	2020	2021 a dále
SO <sub>2</sub>	1350	2100	2800	3500	4200	4900

- Dále jsou uvedeny koeficienty v procentech specifického emisního limitu pro určení výše platby konkrétního zdroje:

50 - 60 %	> 60 - 70 %	> 70 - 80 %	> 80 - 90 %	> 90 %
0,2	0,4	0,6	0,8	1

# Původ emisí SO<sub>2</sub>



## ■ Spalovací procesy

- Především energetika (spalování uhlí, méně pak ropy);

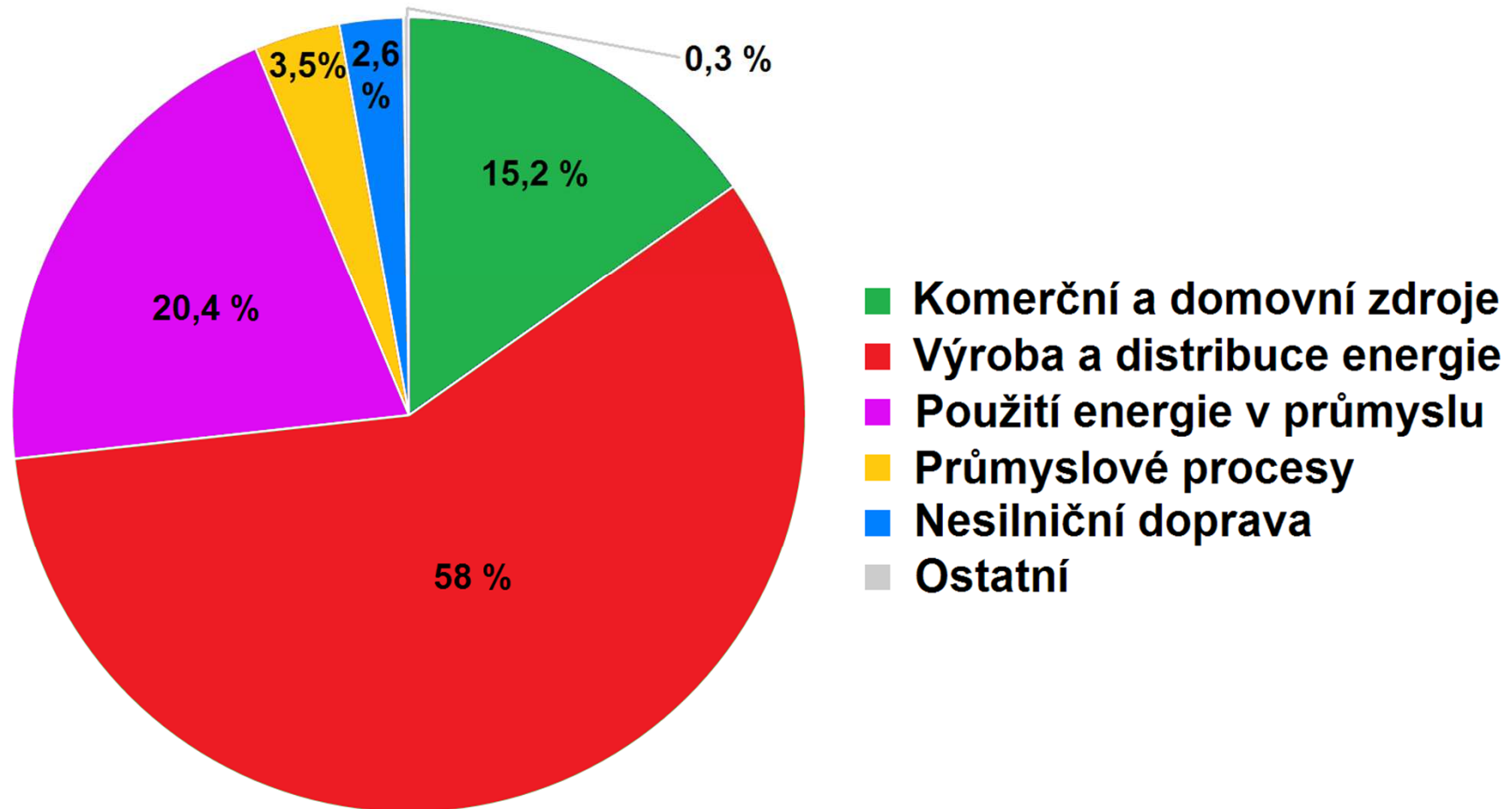
## ■ Ostatní procesy

- Petrochemický průmysl (rafinérie ropy);
- Metalurgie (tavení a spékání rud, např. výroba mědi);
- Chemický průmysl;
- Doprava (spalování vysokosirných kapalných paliv v lokomotivách, velkých lodích apod.)

# Původ emisí SO<sub>2</sub>



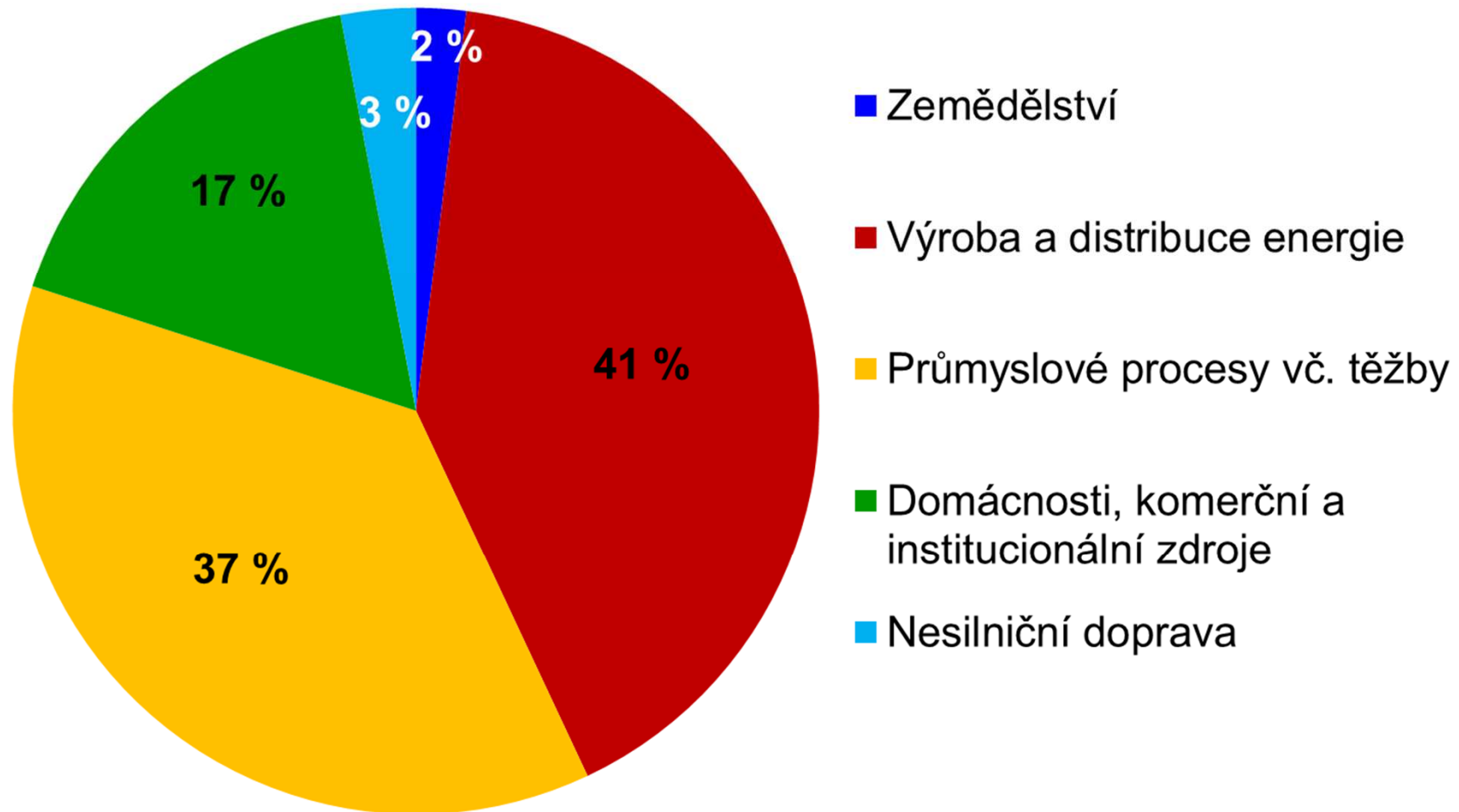
■ **Distribuce zdrojů v EU v r. 2015** (Zdroj: [www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017/sources-and-emissions-of-air](http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017/sources-and-emissions-of-air))



# Původ emisí SO<sub>2</sub>



■ **Distribuce zdrojů v EU v r. 2020** (Zdroj: [www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/sources-and-emissions-of-air](http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2022/sources-and-emissions-of-air))





# Zdravotní rizika expozice SO<sub>2</sub>



## ■ Onemocnění v důsledku expozice (Zdroj: WHO)

- Krátkodobá expozice imisemi SO<sub>2</sub>, v délce trvání 5 minut až 24 hodin, má negativní vliv na dýchací ústrojí. Akutní následky expozice jsou: bronchokonstrikce (zúžení průdušek), přecházející v astma.
- Postiženi jsou zejm. diagnostikovaní astmatici, především při zvýšené fyzické zátěži, vyžadující zvýšenou plicní ventilaci.
- Rizikové skupiny obyvatelstva: děti, staré osoby, těhotné ženy, osoby s chronickým onemocněním dýchacího ústrojí (astma, chronická obstrukční choroba plic) a oběhového ústrojí a také lidé jinak oslabení (kombinace stresu, kouření, oslabená imunita atd.);
- Studie ukázaly spojení mezi krátkodobou expozicí a zvýšením počtu infekčních respiračních onemocnění, zejm. u rizikových skupin (viz výše).
- Účinky chronické a opakované expozice: rozedma plic (emphysema pulmonum), poruchy krvetvorby, poškození srdce.

# Následky kyselá depozice



- **Dvojí mechanismus poškození vegetace**
  - Degradace pletiv vlivem rozkladu chlorofylu
  - Pokles pH tvorbou zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resp.  $\text{HNO}_3$  reakcí  $\text{SO}_2$  a  $\text{NO}_x$  s vodním aerosolem – následně v půdě deficit Mg, K a Ca, pro rostliny snížený příjem bazických živin + zhoršení funkce kořenového systému

# Rizika expozice SO<sub>2</sub> pro přírodu



## ■ Poškození vegetace (Zdroj: Výzkumný ústav rostlinné výroby, v.v.i.)

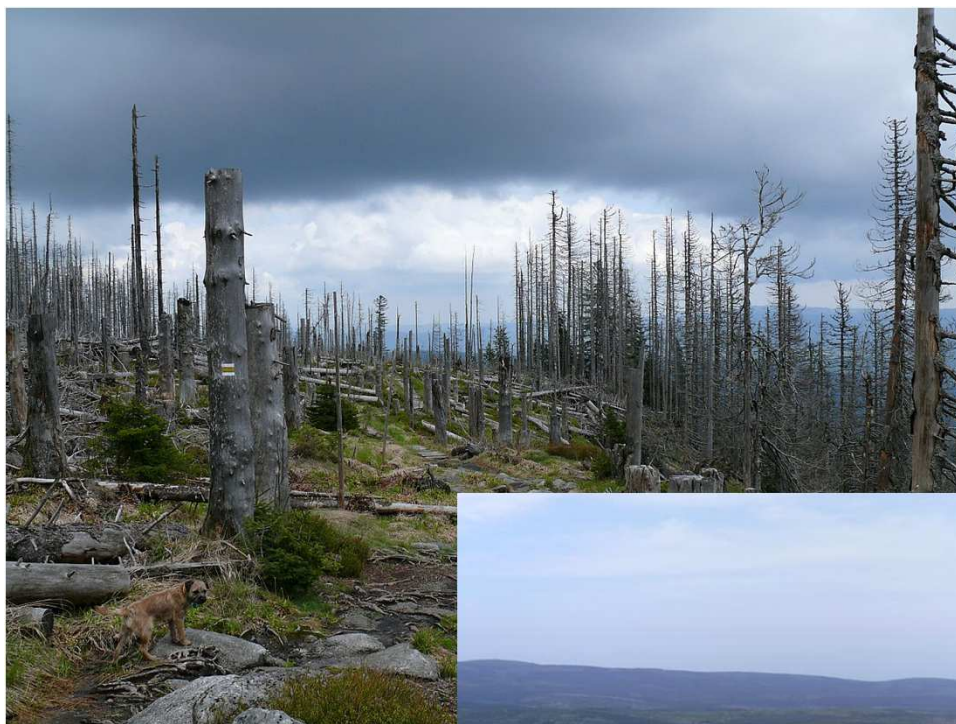
- Degradace pletiv vlivem rozkladu chlorofylu;
- Tvorba zředěné kyseliny sírové reakcí s vodním aerosolem;
- Kritické koncentrace SO<sub>2</sub>, nad nimiž se poškodí rostlinstvo:

Druh vegetace	Kritická koncentrace	Časové období
Lišejníky	10 µg/m <sup>3</sup>	roční průměr
Lesní ekosystém*	20 µg/m <sup>3</sup>	průměr za rok a měsíce říjen-březen
Přirozená vegetace	20 µg/m <sup>3</sup>	průměr za rok a měsíce říjen-březen
Polní kultury	30 µg/m <sup>3</sup>	průměr za rok a měsíce říjen-březen

# Rizika expozice SO<sub>2</sub> pro přírodu



## ■ Poškození vegetace



# Rizika expozice SO<sub>2</sub> pro přírodu



- V první řadě poškození lesního porostu, odumření stromů, šíření dřevokazného hmyzu



# Následky kyselých depozic



## ▪ Sekundární poškození krajiny půdní erozí

- Vysoce nebezpečná tzv. introskeletová eroze (ISE)
  - ↳ vertikální propadávání a proplavování půdy do dutin mezi kameny a balvany na suťových stanovištích
- Ztráta půdního profilu a následné vystupování sutě na povrch
- Příklady rozlohy erozí (ISE) ohrožených lesů:

Šumava	8,2 % plochy
Krkonoše	30,5 % plochy
Hr. Jeseník	16,6 % plochy
... atd.	
<hr/>	
horské lesy celkem	10,1 %



Zdroje: <http://www.lesprace.cz/casopis-lesnicka-prace-archiv/rocnik-82-2003/lesnicka-prace-c-09-03/ohrozeni-pud-introskeletovou-erozi-v-lesich-cr>, Kincl L. Erozí obnažená část kořenového systému borovice lesní (*Pinus sylvestris*), 2006.

# Přehled systémů odlučování SO<sub>2</sub>



## Možnosti omezení emisí SO<sub>x</sub>:

- Snížení spotřeby paliv (zvýšení účinnosti zařízení, snížení spotřeby el. energie);
- Náhrada sirnatého uhlí nízkosirnými nebo bezsirnými palivy;

Odsíření paliva před spálením:

kapalná

běžně

plynná

běžně

tuhá

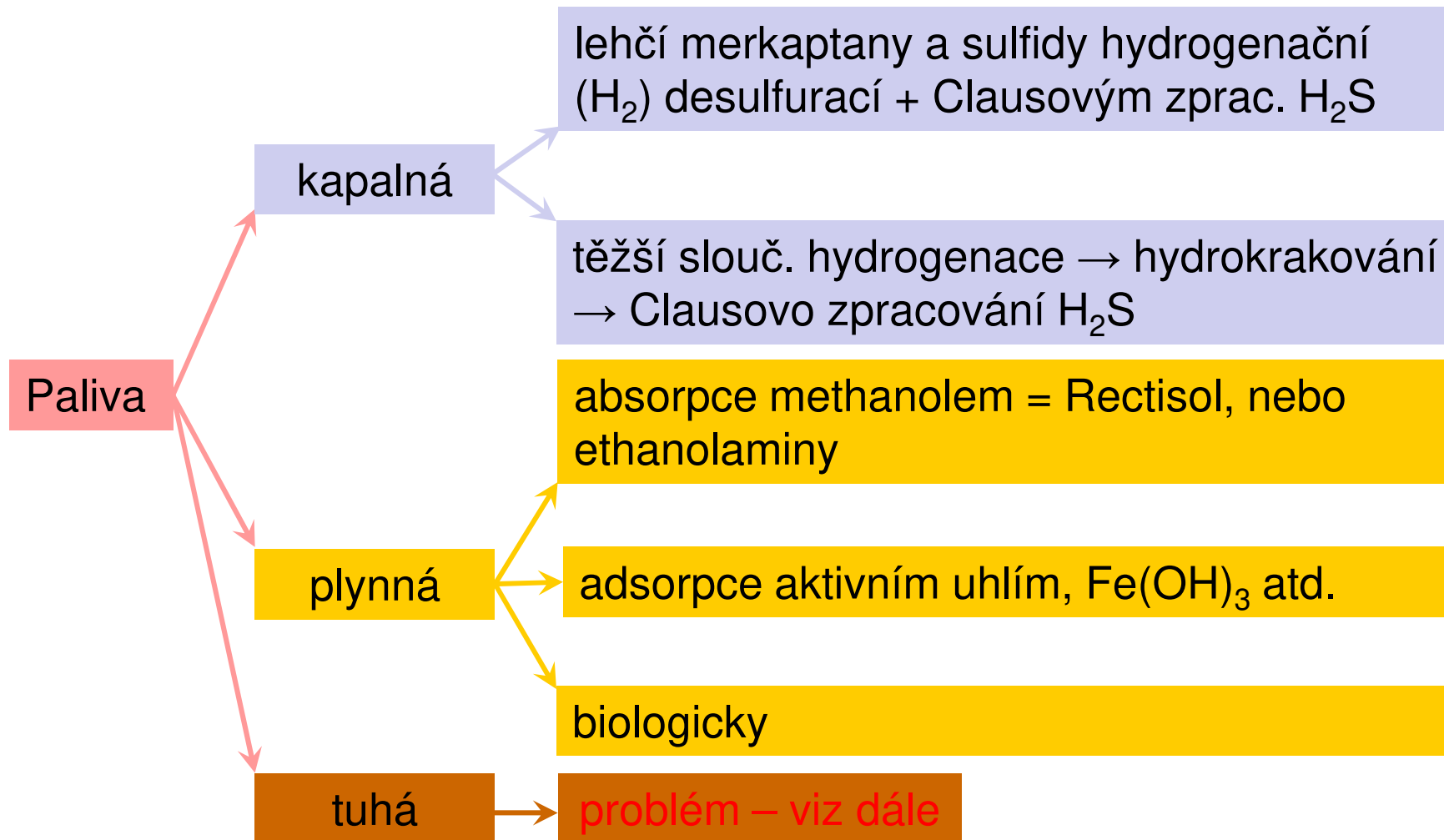
problém

- Odsíření uhlí před spálením = spíše hypotetická možnost, technicky obtížně řešitelné: síra v uhlí je pyritická, organická, sulfátová, sulfidová i elementární ⇒ každá forma síry vyžaduje jiný přístup;
- Odsíření spalin, Flue gas desulfurization (FGD).

# Přehled systémů odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Příklady odsíření paliv před spálením:



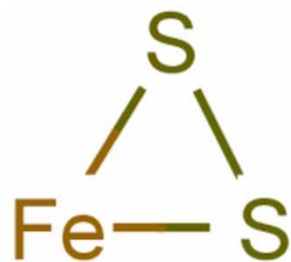
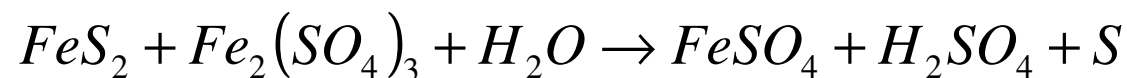


# Přehled systémů odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Odsiřování uhlí před spálením:

- Mechanické oddělení velkých zrn pyritu s větší pevností od snáže melitelného uhlí;
- Odstranění pyritické síry (disulfid železnatý = Markazit) dle Myerse vyluhováním roztokem síranu železitého za zvýšeného tlaku a  $t = 90 - 130 \text{ }^\circ\text{C}$  (pozn. nejde o rovnici, jen o schéma):



- Regenerace FeSO<sub>4</sub> oxidací vzduchem.

# Přehled systémů odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Odsiřování uhlí před spálením:

- V USA testován na přelomu 80.-90. let systém Gravimelt taveninou NaOH v rotační peci s následným rozpuštěním anorganických solí ve vodě;
- Teoreticky použitelné na všechny popeloviny, v praxi nerealizováno.
- Biologický proces, kdy jsou sulfidy a elementární síra spotřebovávány bakteriemi Thiobacillus ferrooxidans a T. thiooxidans. Vedlejším produktem metabolismu bakterií je kyselina sírová. Reakce probíhá za teplot  $> 16\text{ }^{\circ}\text{C}$  a pomalu  $\Rightarrow$  v praxi nerentabilní:

# Přehled systémů odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Odsiřování uhlí před spálením: (Zdroj: ČEZ)

- Problémem je zejm. velká hmotnost hodinově spalovaného uhlí.
- Příklad: Elektrárna Dětmarovice

Roční produkce: 2,5 TWh + 800 TJ tepla;

Instalovaný elektrický výkon 4 x 200 MW

Palivo: černé uhlí (výhřevnost 22 MJ/kg, S < 0,5 % hm.)

Spotřeba paliva: 1 600 t/den/ 1 blok

(1 600 t = 32 vagonů)

mlecí agregát 1 kotle výkonu 36 t/h

# Přehled systémů odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Volba vhodného odlučovače SO<sub>x</sub> v energetice se odvíjí od:

- Velký objem (objemový tok) spalin;

Pro typický 200 MW blok: Hnědé uhlí ⇒ 1,0 – 1,2 · 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/h  
⇒ 22 650 t(SO<sub>2</sub>)/rok

Černé uhlí ⇒ 0,7 · 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/h

LTO, TTO ⇒ 0,5 – 0,6 · 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/h

- Vysoká odlučivost pro nízké vstupní koncentrace ( $c_{in}$ ) a velké hmotnostní toky polutantu

$$\eta = \frac{c_{in} - c_{ex}}{c_{in}}$$

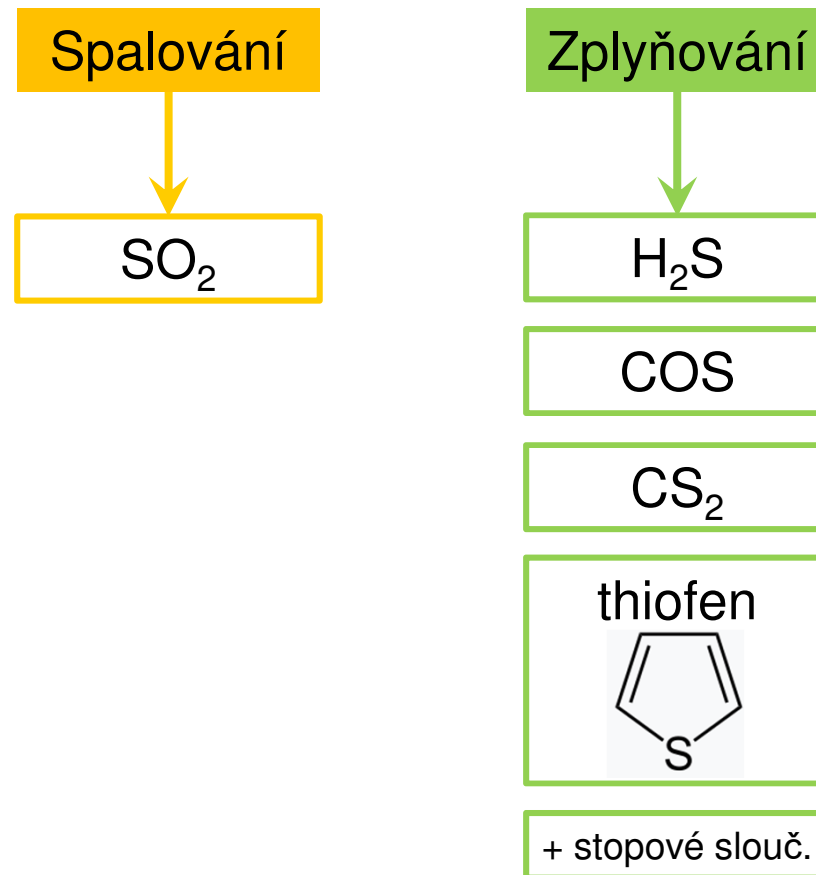
- V ČR ztížené podmínky díky spalování hnědé uhlí s malou výhřevností 9 – 12 MJ/kg, vysokým obsahem S prům. 1,3 % hm., a tím velkou měrnou sirtatostí  $S_m$  1,1 – 1,5 g(S)/MJ (přepočítaný obsah síry na výhřevnost paliva) Pozn. do spalin cca 95 %  $S_{celk}$ .
- Tj. až 5 x vyšší emise SO<sub>x</sub> než při spalování černého uhlí!

# Odsíření v energetice a průmyslu



## ▪ Rozdíl ve sloučeninách síry ve spalinách a v jiných plynech

- Příklad: porovnání spalování paliva se zplyňováním resp. pyrolýzou



# Syntézní a pyrolýzní plyn



## Odsíření syngasu

Odsiřování průmyslových plynů jiné, než odsiřování spalin!

### Horké procesy

chemisorpce na ZnO, CuO aj.

fyzikální adsorpce

vysokoteplotní katalýza

in situ přidavek alkálií

impregnace suroviny ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

### Studené procesy

chemická absorpce (MEA)

fyzikální absorpce (methanol)

fyzikálně-chemická absorpce

kryogenní destilace

nízkoteplotní katalýza

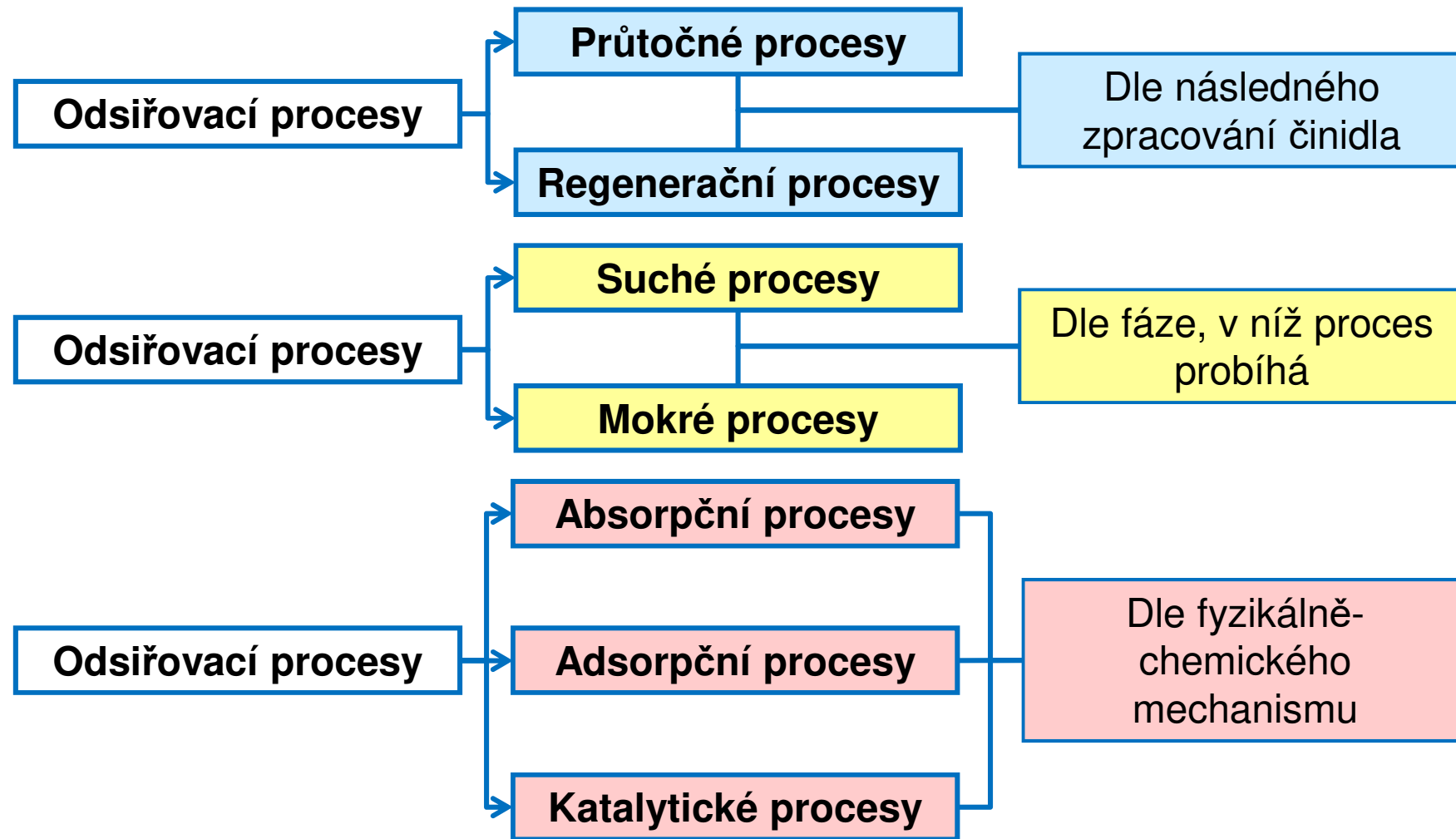
oxidativní desulfurace

biologické metody (Thiobacillus)

# Přehled systémů odlučování SO<sub>2</sub>



- Rozdělení odlučovačů SO<sub>2</sub> ze spalin dle různých kriterií



# Emise SO<sub>2</sub> z energetiky



## ■ Počet tepelných elektráren v ČR (stav v r. 2014)

- V seznamu jsou uvedeny i malé lokální zdroje (např. Malešice)

Počet elektráren	Provozovatel
1	Alpiq Generation (CZ) s.r.o.
13	ČEZ, a.s.
1	Elektrárna Chvaletice a.s.
1	Elektrárny Opatovice, a.s.
1	Energotrans a.s.
1	Mondi Štětí, a.s.
1	Plzeňská teplárenská, a.s.
1	Pražská teplárenská a.s.
2	Sokolovská uhelná, a.s.
1	TAMEH Czech s.r.o.
1	Unipetrol RPA, s.r.o.
1	United Energy, a.s.
1	Veolia Energie ČR, a.s.

Pozor! odprodej některých elektráren!  
Po roce 2030 plánovány odstávky!

Konkrétní informace o energetickém mixu – viz DODATKY



# Emise SO<sub>2</sub> z energetiky



## ■ Stav odsíření na elektrárnách v ČR

- Používány dvě neregenerativní metody: mokrá vápencová vypírka a tzv. polosuchá metoda (absorpce na částicích vápenné suspenze a následně sušení částic teplem kouřových plynů usušeny);
- Fluidní kotle odsiřovány přidáváním vápence přímo do ohniště a zachycení oxidů síry přímo ve spalovací komoře;
- Do konce 20. století vybaveno v 9 uhelných elektrárnách odsířením 32 bloků (kotlů) o celkovém instalovaném výkonu 5 930 MW (z toho u 30 bloků mokrá vápencová vypírka a u 2 bloků polosuchá metoda).

# Emise SO<sub>2</sub> z energetiky



- Průmyslově využívané způsoby odsíření v energetice



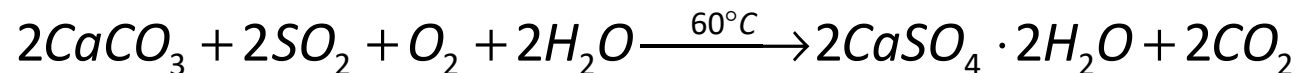
- Příklad: Elektrárna Ledvice (starý blok) s polosuchým systémem odsíření

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencový proces (průtočný, mokrý, absorpční proces)

- Mokrý výpírka SO<sub>2</sub> pomocí vodné suspenze vápence (příp. vápna);



- Řídícím dějem odpor proti difúzi v kapalně fázi (rozpuštění vápence) ⇒ Prostor pro různá technologická zlepšení:

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



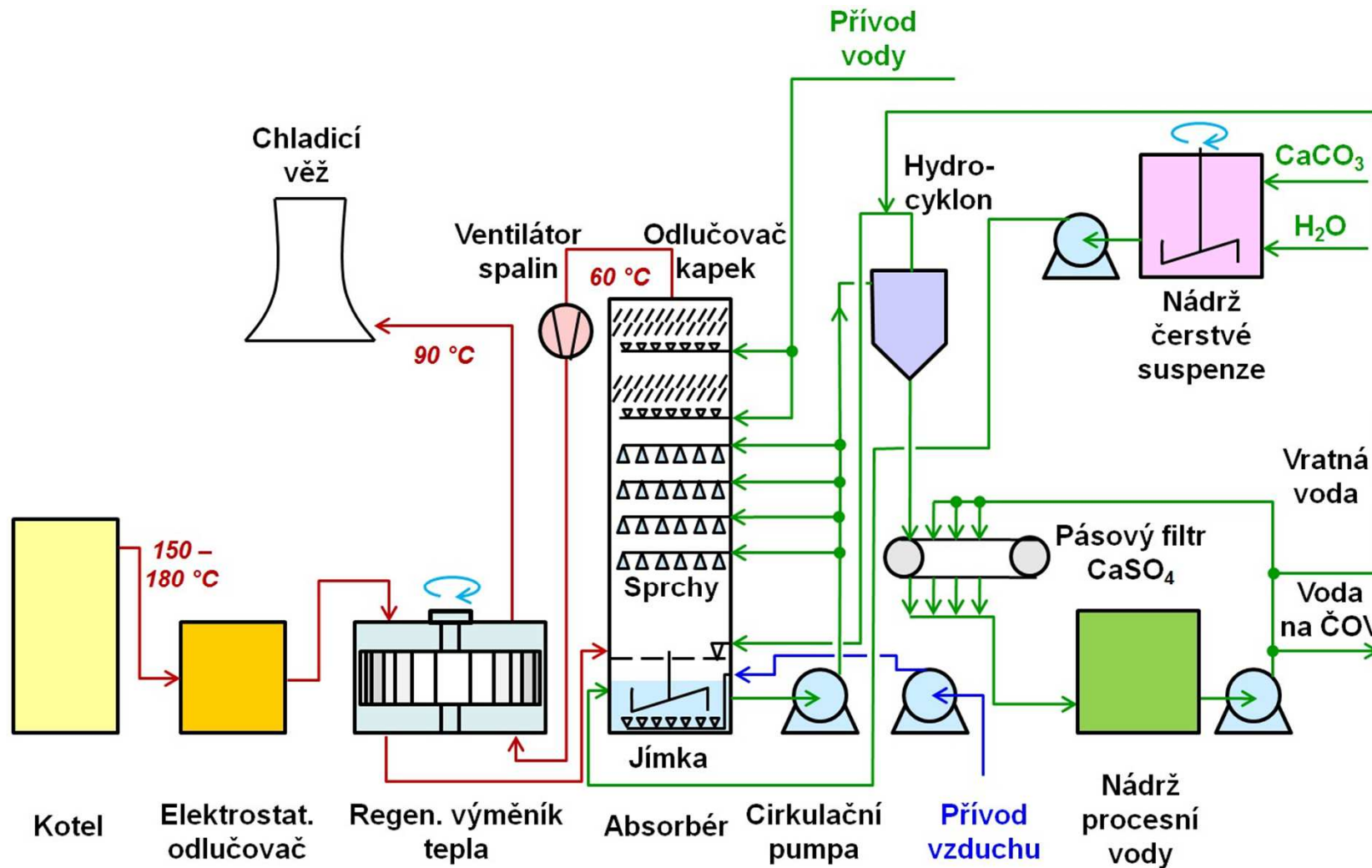
## ■ Mokrý vápencová metoda (průtočný, mokrý, absorpční proces)

- Spaliny opouštějí kotel (za ekonomizéry atd.) při teplotě 150 – 180 °C;
- Následuje odprášení v elektrostatickém odlučovači na hodnotu 100 – 200 mg.m<sub>n</sub><sup>-3</sup> max.
- Ve výměníku tepla se ochladí o 30 – 40 °C (tedy na 110 – 140 °C max.);
- Ochlazené spaliny vstupují do sprchového absorbéru (zpravidla protiproudého), kde jsou zkrápěny vodní suspenzí CaCO<sub>3</sub>;
- V důsledku adiabatického odparu vody při zkrápění se spaliny ochladí na teplotu 55 – 60 °C (optimální teplota absorpce);
- Po průchodu odlučovačem kapek jsou spaliny vedeny přes ventilátor zpět do výměníku, kde slouží k přehřevu spalin vstupních. Při tomto procesu se ohřejí o cca 20 – 30 °C.
- Následně jsou vyváděny na komín nebo chladicí věž.

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



- Mokrý vápencová metoda (průtočný, mokrý, absorpční proces)

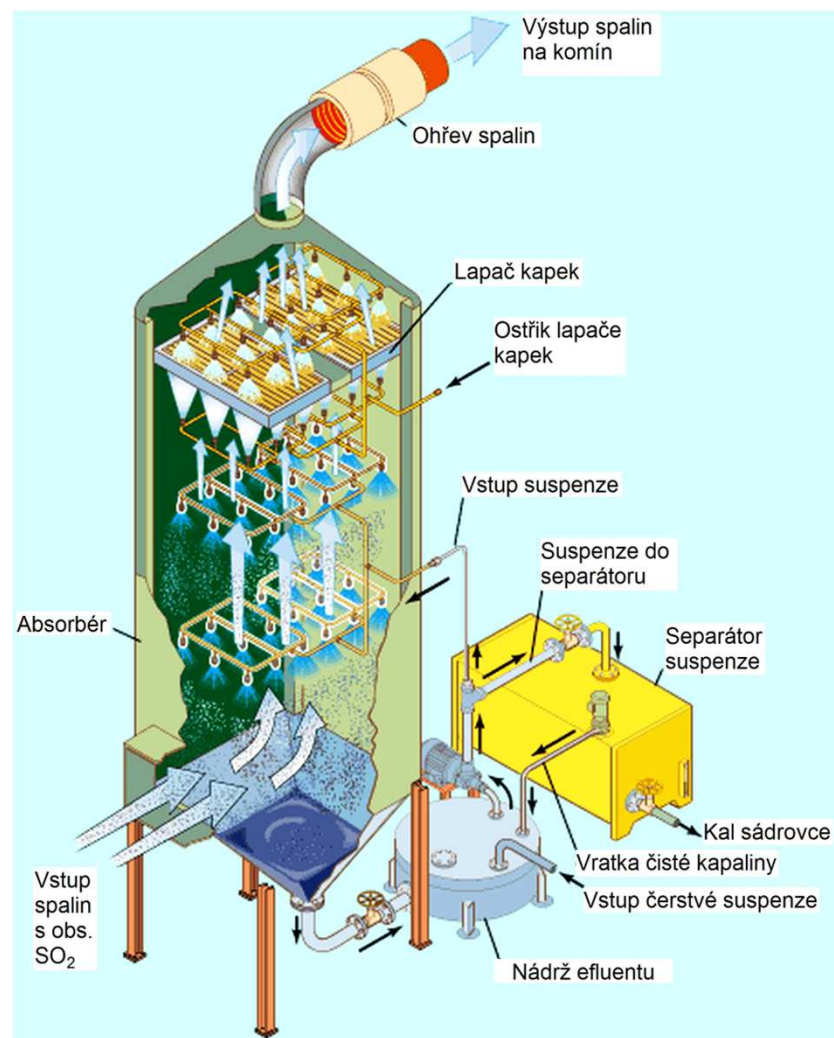


# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrú vápencová metoda (detail absorberu)

- Menší systém bez aerace
- Systém bez výměníku tepla
- Jímka není vybavena mícháním
- Neužívá hydrocyklony a pásový filtr
- Systém nahrazen kalolise



# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda (průtočný, mokrý, absorpční proces)

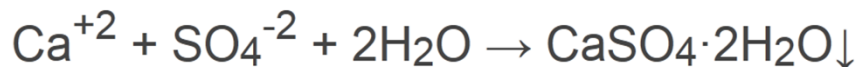
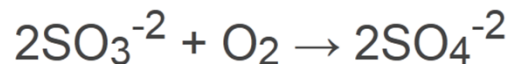
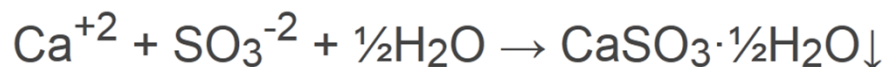
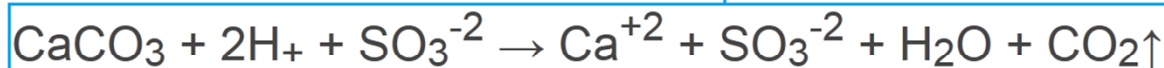
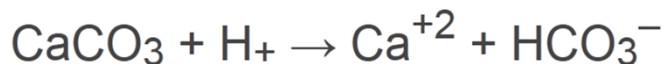
- Do spodní jímky absorberu se přivádí vzduch, který oxiduje sulfity a hydrogensulfity na síran vápenatý.
- V této jínce probíhá přimíchávání čerstvé suspenze vápence.
- Skrubr je zhotoven z konstrukční oceli, ale má vnitřní povrch s protikorozní úpravou (pryž, kompozity, nerezové plátování).
- Odlučovače kapek (obvykle nárazové konstrukce) jsou deskové a jsou vyrobeny z PE nebo PP vsazených do nerezového rámu.
- Proti růstu tuhých úsad je dolní (hrubý) odlučovač ostříkovan procesní vodou a horní (jemný) odlučovač pak periodicky.
- Suspenze energosádovce je vedena na baterii hydrocyklonů, z nichž koncentrát odchází na bubnový nebo pásový filtr (případně na filtrační odstředivku).

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



- **Mokrý vápencová metoda - mechanismus** (Zdroj: Power Engineering International)

– Dříve uvedená rovnice pouze sumární – mechanismus komplikovanější (plyne z něj, proč je pomalé rozpouštění vápence klíčový problém a proč se musí do jímky vhánět vzduch);





# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda (průtočný, mokrý, absorpční proces)

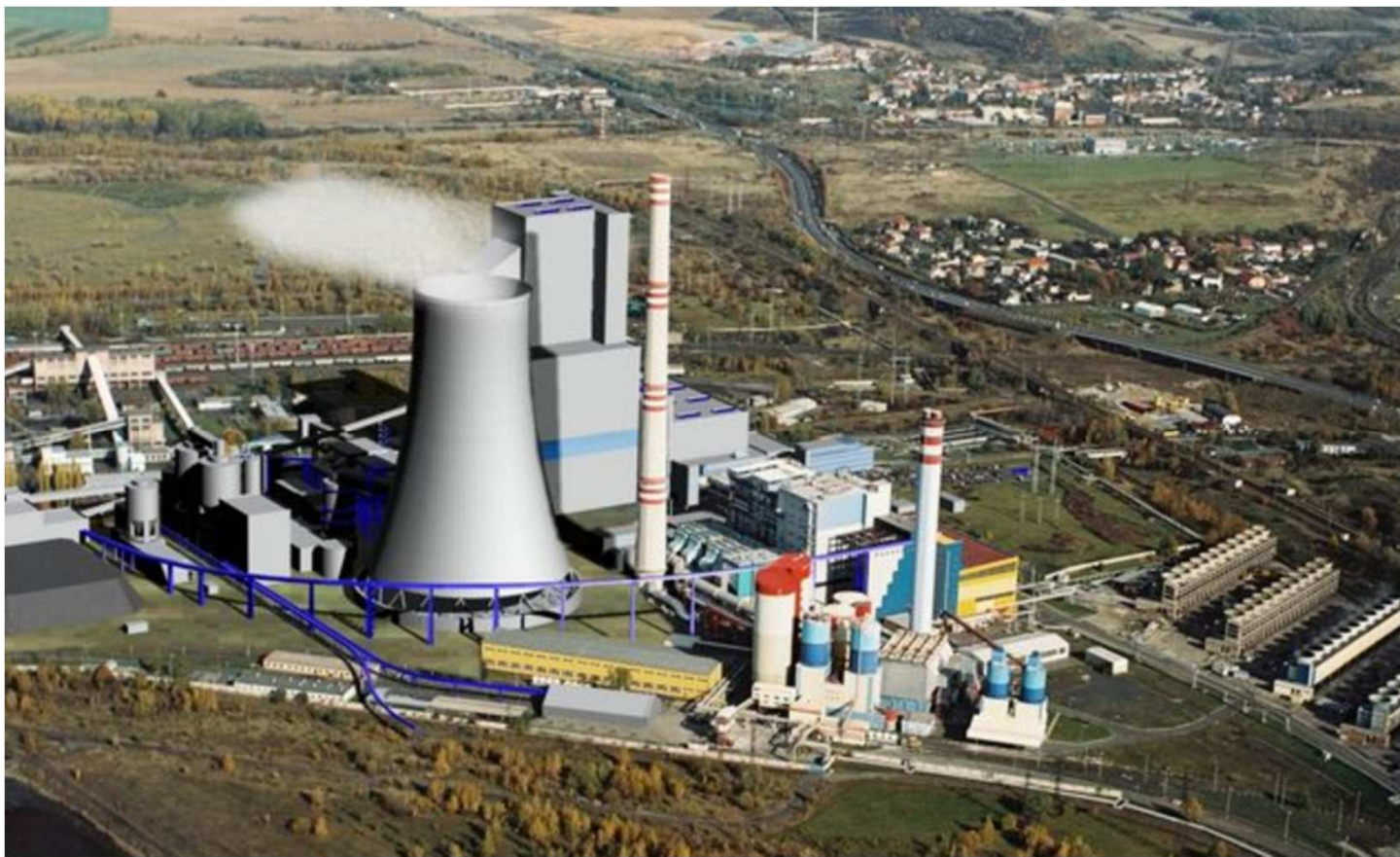
- Nedostatky a rizika procesu: úsady vápence, síranu vápenatého nebo hexafluorohlinitanových komplexů na stěnách zařízení;
- Rizikové faktory: nízké pH pro komplexy, zasychání surové suspenze při nedostatečném skrápění (teplota spalin 110 – 140 °C na vstupu, odparem vody se suspenze chlazená na 55 – 60 °C provozní teploty)
- Nebezpečí krystalizace dihydrátu síranu vápenatého: při překročení tzv. stupně přesycení suspenze  $\alpha$
- Je-li  $\alpha > 1,4$  hrozí riziko krystalizace.  $\alpha$  lze upravit zvýšením skrápěcího poměru (ideálně 10 – 30 l.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>).

$$\alpha = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{K_{CaSO_4}}$$

# Mokrá metoda ... jak je to velké?



- **Mokrá vápencová metoda – reálná technologie** (Zdroj: EXCON, a.s.)
  - Elektrárna Ledvice, nový blok 660 MWe ; Odsíření 2010 – 2012;
  - Technologie: 2010–2012; opláštění: 2011 – 2012;



# Mokr metoda ... jak je to velké?



## ■ Mokr vpencov metoda – reln technologie (Zdroj: EXCON, a.s.)

- Elektrárna Ledvice, nov blok 660 MWe;
- Parametry skladu a úpravy vápence:
  - Budova skladu vápence  $D = 60$  m;  $\check{S} = 27$  m;  $V = 18$  m;
  - Psov dopravníky  $D = 175$  m
  - Korekov dopravníky  $D = 25$  m
  - Budova mlet vápence  $D = 7$  m;  $\check{S} = 21,5$  m;  $V = 31$  m;
  - Kulov mlýny 2 x 40 tun
- Parametry čerpací stanice pro absorbér:
  - Budova  $D = 40$  m;  $\check{S} = 14$  m;  $V = 13,5$  m
  - Recirkulační čerpadla 5 ks
  - Kompresory oxidačního vzduchu 2 ks
  - Procesn čerpadla 7 ks
  - Jmkov čerpadla a míchadla 3ks

# Mokrý metoda ... jak je to velké?



- **Mokrý vápencová metoda – reálná technologie** (Zdroj: EXCON, a.s.)
  - Elektrárna Ledvice, nový blok 660 MWe;
  - Parametry chlazení spalin:
    - Kouřovod surových spalin  $D = 70 \text{ m}$ ;  $\check{S} = 11 \text{ m}$ ;  $V = 11 \text{ m}$ ;  
(tloušťka plechu: 8,0 mm);
    - Chladič spalin  $D = 4 \text{ m}$ ;  $\check{S} = 21 \text{ m}$ ;  $V = 55 \text{ m}$ ;
  - Parametry absorbéru (válcová konstrukce s plochou střechou):
    - Absorbér Průměr = 21 m (kónus do 17 m);  $V = 50 \text{ m}$ ;  
(tloušťka plechu: 10 – 18 mm);

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



- **Mokrý vápencová metoda – reálná technologie** (Zdroj: EXCON, a.s.)
  - Elektrárna Ledvice, nový blok 660 MWe;



Výstavba absorberu

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



- **Mokrý vápencová metoda – reálná technologie** (Zdroj: EXCON, a.s.)
  - Elektrárna Ledvice, nový blok 660 MWe;



Míchání suspenze a absorbér



# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda – optimalizace technologie

– Řídicím dějem odpor proti difúzi v kapalně fázi (rozpuštění vápence) ⇒ Možnosti zlepšení:

a) zmenšení částic vápence (standardně 90 – 100 % < 40 μm);

b) zvýšení stechiometrického poměru CaCO<sub>3</sub> : SO<sub>2</sub> (standardně 1,02 – 1,07 : 1); Pozor! Zvyšování poměru zvyšuje inkrustaci.

Při překročení bezpečné hodnoty stupně přesycení α (<1,4) se začnou tvořit úsady krystalů dihydrátu síranu vápenatého.

$$\alpha = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{K_{CaSO_4}}, \text{ kde } K_{CaSO_4} \text{ je součin rozpustnosti}$$

c) zvýšení skrápěcího poměru (poměr fází L:G);

d) přidavek aditiv (organické kyseliny, hořečnaté soli);

e) větší zadrž suspenze v jímce absorbéru

f) snížení pH (při pH < 5 vyluhování Al<sup>3+</sup> z popílku a usazování nerozpustného [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> tzv. „limestone blinding“.

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda – co je stupeň přesycení

– Obecná rovnice rozpouštění soli:  $A_xB_y \rightarrow xA + yB$

– Rovnovážná konstanta definována:

$$K = \frac{a_A^x \cdot a_B^y}{a_{A_xB_y}}$$

– Protože aktivita tuhé fáze  $a_{A_xB_y} = 1$ , zjednoduší se rovnice:

$$K = a_A^x \cdot a_B^y$$

– Je-li sůl málo rozpustná, aproximuje se aktivita rel. koncentrací:

$$K = [A]^x \cdot [B]^y \xrightarrow{\text{pro } CaSO_4} [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

– Přesycení nastane, když poměr  $> 1$  a ve směsi zůstane tuhá fáze

$$\alpha = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{K_{CaSO_4}}$$

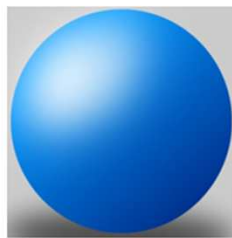


# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda – optimalizace technologie

- Zmenšení částic a zvýšení povrchu (ale vyšší náklady na mletí);
- Příklad – kulové částice (celkový objem je jednotkový)



Objem:

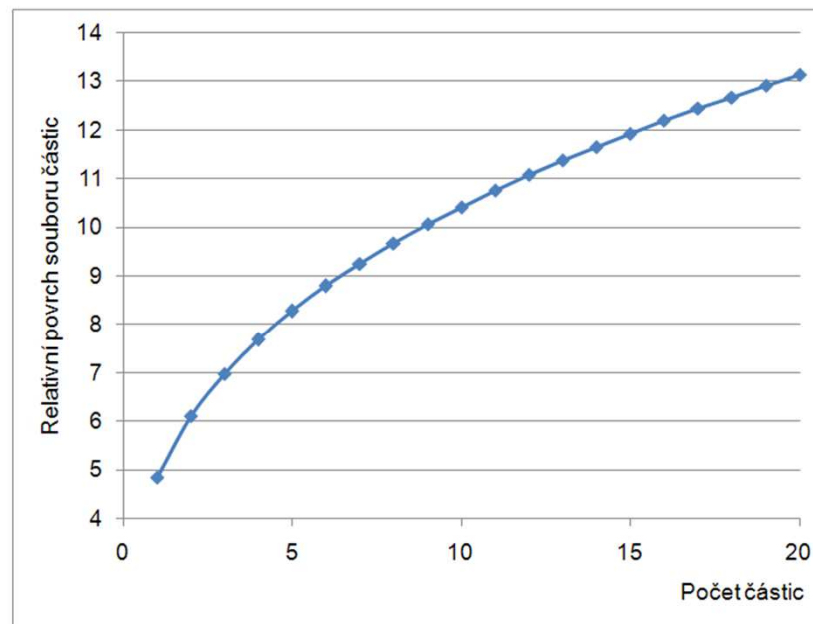
$$V = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 = \frac{1}{6} \pi \cdot d^3$$

Povrch:

$$S = 4\pi \cdot r^2 = \pi \cdot d^2$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V}{\pi}}$$

Počet částic	Průměr jedné	Povrch jedné	Povrch souboru
1	1,24	4,84	4,84
2	0,98	3,05	6,09
3	0,86	2,32	6,97
4	0,78	1,92	7,68
5	0,73	1,65	8,27
6	0,68	1,46	8,79
7	0,65	1,32	9,25
8	0,62	1,21	9,67
9	0,60	1,12	10,06
10	0,58	1,04	10,42
11	0,56	0,98	10,76
12	0,54	0,92	11,07
13	0,53	0,87	11,37
14	0,51	0,83	11,66
15	0,50	0,80	11,93
16	0,49	0,76	12,19
17	0,48	0,73	12,43
18	0,47	0,70	12,67
19	0,46	0,68	12,90
20	0,46	0,66	13,13



# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda – optimalizace technologie

– Přidávání aditiv

Aditiva

anorganická

solí Mg nebo Na

organická

karboxylové kyseliny

- organická aditiva na bázi kyselin s disociační konstantou ležící mezi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>;
- Síran hořečnatý zvyšuje alkalitu suspenze protože v kapalně fázi rychle mění oxid siřičitý na siřičitanové ionty (bez okamžité vazby na pomaleji se rozpouštějící vápenaté ionty z vápence).
- V další fázi pak síran hořečnatý pomáhá oxidaci siřičitanu vápenatého na síran vápenatý.
- Nevýhoda aplikace síranu hořečnatého: deaktivace reakcí s chloridy a fluoridy ve spalinách ⇒ nezbytné předřadit vodní vypírku Cl<sup>-</sup> a F<sup>-</sup>;

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda – optimalizace technologie

- Aditivace organickými kyselinami s disociační konstantou mezi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>;
- Kyseliny musejí být levné, stabilní s malou tenzí par a nízkou molekulovou hmotností;
- Standardně testovány tzv. DBA (dibasic acids), jantarová, adipová, glutarová, zpravidla ve směsi;
- Někdy testovány i kyselina mravenčí, citronová, příp. octová;
- Kyseliny DBA působí jako pufrý, vyvazují vápník z uhličitanu vápenatého a brání nadměrnému poklesu pH;
- Je-li pH příliš nízké, roste parciální tlak SO<sub>2</sub> nad suspenzí, čímž se snižuje jeho absorpce;
- Při správné funkci aditiva vápenatá sůl organické kyseliny následně reaguje se siřičitanovým iontem v kapalně fázi, vzniká přechodný siřičitan vápenatý za současné regenerace kyseliny.

# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Mokrý vápencová metoda – optimalizace technologie

- Aditivace organickými kyselinami s disociační konstantou mezi H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>;
- Organické kyseliny snižují tvorbu úsad;
- V případě zprůsnění emisních limitů je aditivace důležitým prvkem řešení;
- V průběhu procesu organická kyselina postupně degraduje a též částečný úlet v energosádrovci i těkáním;
- Náklady na aditiva versus úspory energií v důsledku zvýšení účinnosti odsíření jsou stále předmětem vývoje;