



# TECHNOLOGIE OCHRANY OVZDUŠÍ

## Přednáška č. 6

- 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

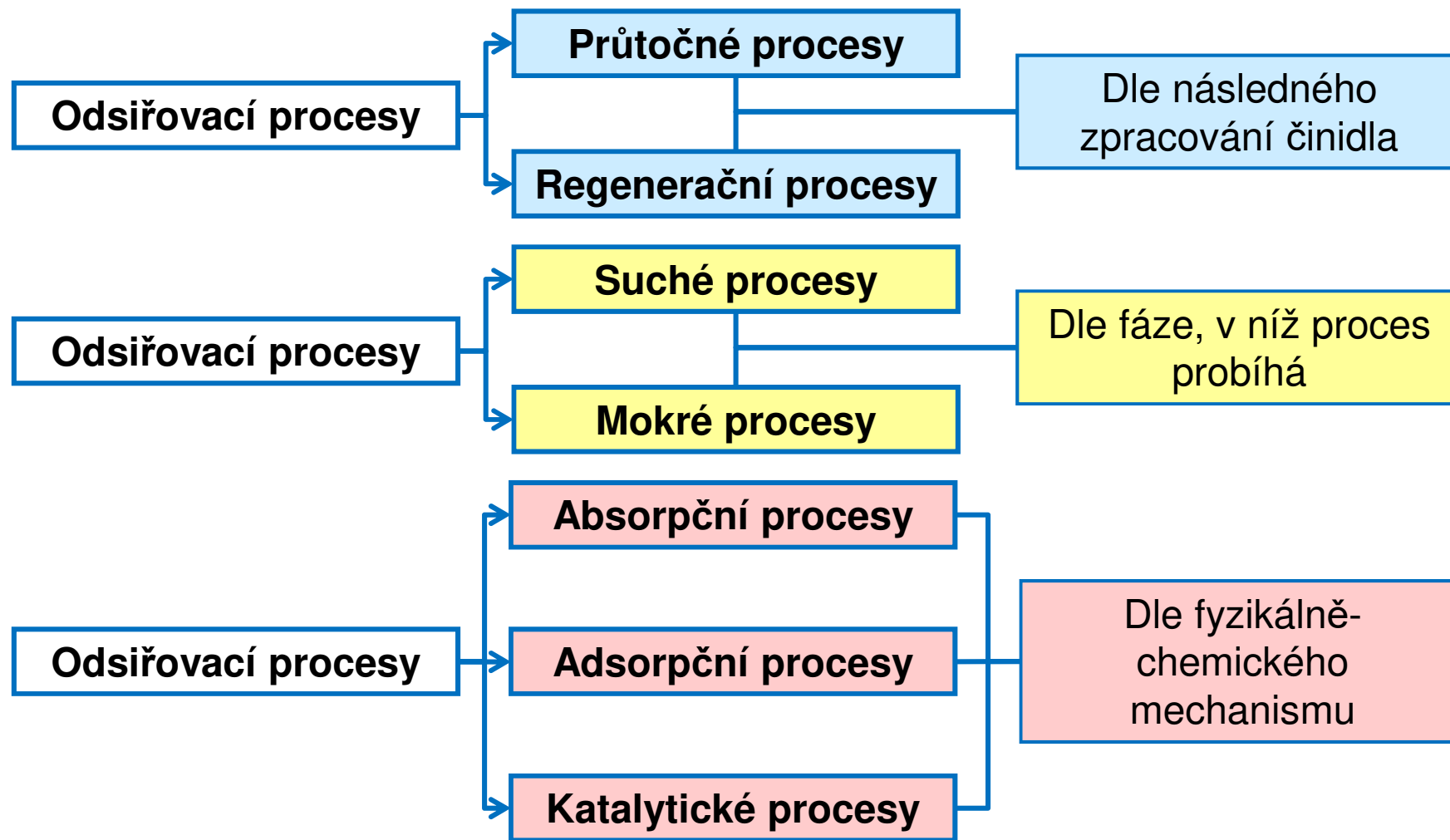


- Suchá vápencová metoda
- Spalování ve fluidních kotlích
- Polosuchá vápenná metoda
- Fluidní vápenná metoda
- Regenerační a netradiční procesy odsíření

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



## ▪ Rozdělení odlučovačů dle principu funkce (připomenutí)



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



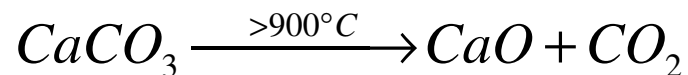
- **Suchá vápencová metoda (průtočný, suchý, absorpční proces)**
  - Vysokoteplotní proces;
  - Heterogenní reakce plynného SO<sub>2</sub> s tuhým oxidem vápenatým;
  - Aplikovatelné u standardních práškových kotlů nebo u fluidních
  - 2 možnosti provedení: nástřik aerosolu jemného vápence do spalin v kotli, nebo přídavek vápence do uhlí před mletím;
  - Proces má 2 fáze:
    - kalcinace > 900 °C
    - absorpce 600 – 1 100 °C
    - (pozor, při T > 1 100 °C deaktivace kalcinátu)

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

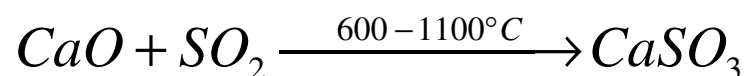


## ■ Suchá vápencová metoda (průtočný, suchý, absorpční proces)

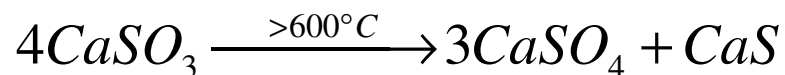
– Kalcinace;



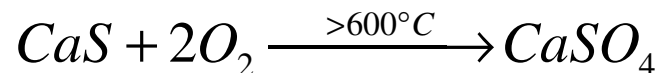
– Sorpce;



– Disproporcionace;



– Oxidace;



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



- **Suchá vápencová metoda (průtočný, suchý, absorpční proces)**
  - Technologie velmi jednoduchá na konstrukci
  - Používán vápenec, jehož alespoň 90 % částic je < 60 μm;
  - Metoda je **pro práškové kotle problematická** z důvodu nízkého stupně přeměny CaO;
  - Rychlost reakce strmě klesá v čase z důvodu povrstvení zrn CaO filmem síranu. Následná reakce je možná pouze difúzí plynu skrze tuto vrstvu.
  - Doba zdržení vápence v kotli řádově jednotky sekund (pro reakci nedostatečné);
  - Produktem je práškový síran vápenatý s množstvím nezreagovaného CaO a popílku ⇒ v praxi málo využitelný.
  - Stupeň přeměny CaO na CaSO<sub>4</sub> je jen 11 – 15 % vůči stechiometrii.

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



## ■ Suchá vápencová metoda (průtočný, suchý, absorpční proces)

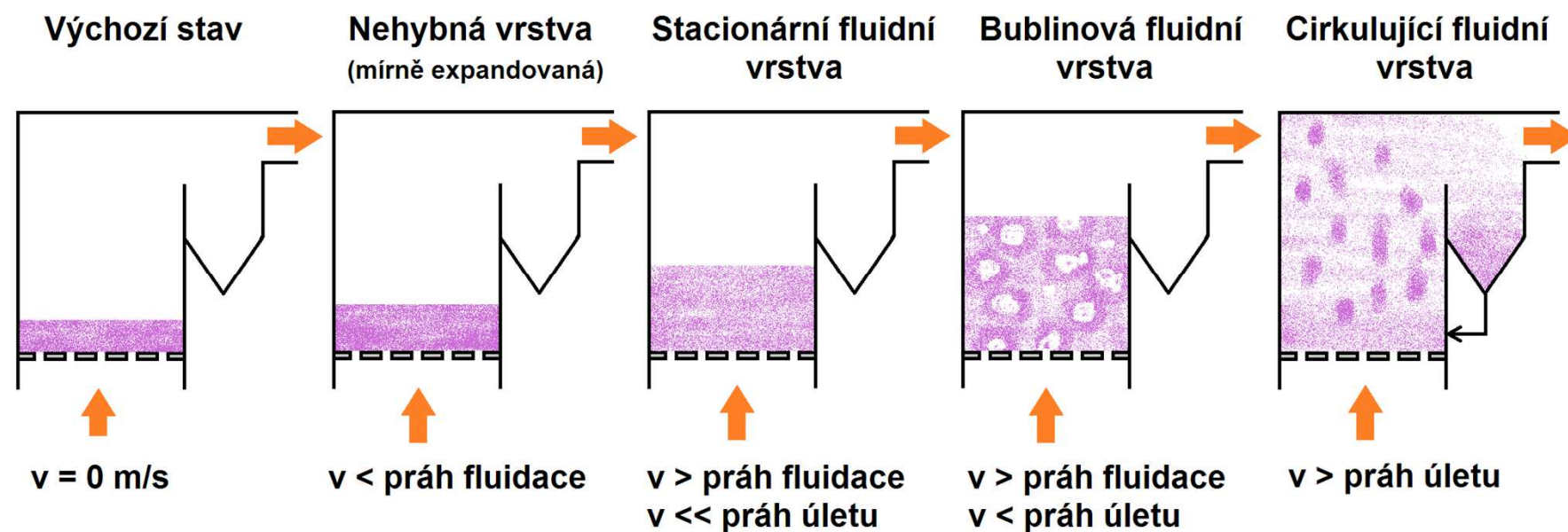
- Metoda výhodná pro fluidní kotle;
- Doba zdržení vápence v kotli až tisíce sekund  $\Rightarrow$  doba dostatečná na difúzi do zrn povrstvených síranem;
- Teplota sulfatace optimální (800 – 850 °C)
- Ve fluidní vrstvě otěr povrchu zrn  $\Rightarrow$  urychlení difúze SO<sub>2</sub>
- Fluidní spalování – progresivní metoda pro nové typy kotlů;
- Vyšší energetická účinnost spalování než u práškových kotlů;

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



## ■ Suchá vápencová metoda (průtočný, suchý, absorpční proces)

- Při použití cirkulující fluidní vrstvy se větší (tedy nespálené) částice uhlí oddělují v cyklonu a vracejí do spalovacího procesu
- Až malé částice se sekundárně odlučují v elektrofiltru nebo tkaninovém odlučovači





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



## ■ Porovnání různých typů kotlů na tuhá paliva

### – Roštové kotle

uhlí o velké zrnitosti 25 – 32 mm;

spalování v nehybné vrstvě s průchodem vzduchu a spalin přes ni  
⇒ doba zdržení dána rychlostí posunu roštu;

teplota do 1 600 °C;

### – Práškové kotle

uhlí rozemleto na frakci 70 % < 74 μm;

spalování v hořáku po smísení se vzduchem za teplot 1 400 –  
1 900 °C;

dobu zdržení řádově jednotky sekund;

### – Fluidní kotle

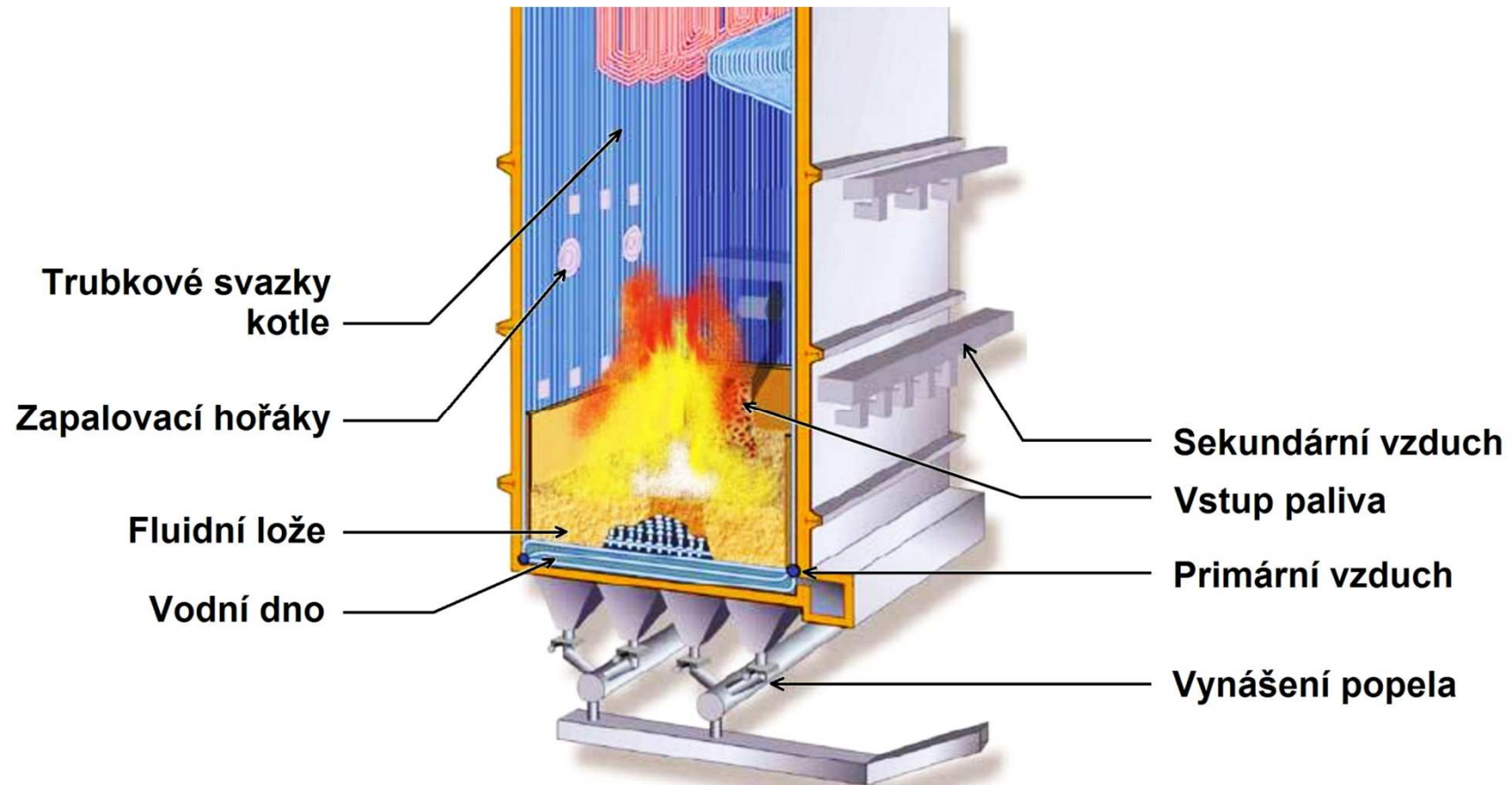
uhlí rozemleto na frakci 3 – 30 mm;

spalování za teplot 780 – 850 °C s dobou zdržení 10<sup>3</sup> s;

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



## ■ Fluidní kotle (Zdroj: Powervikas)



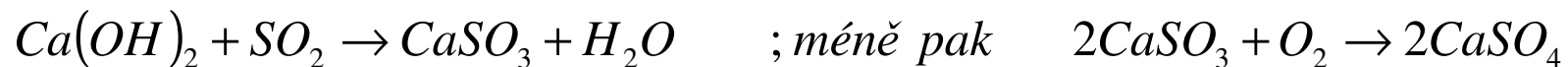
— Příklad řešení fluidního kotle

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

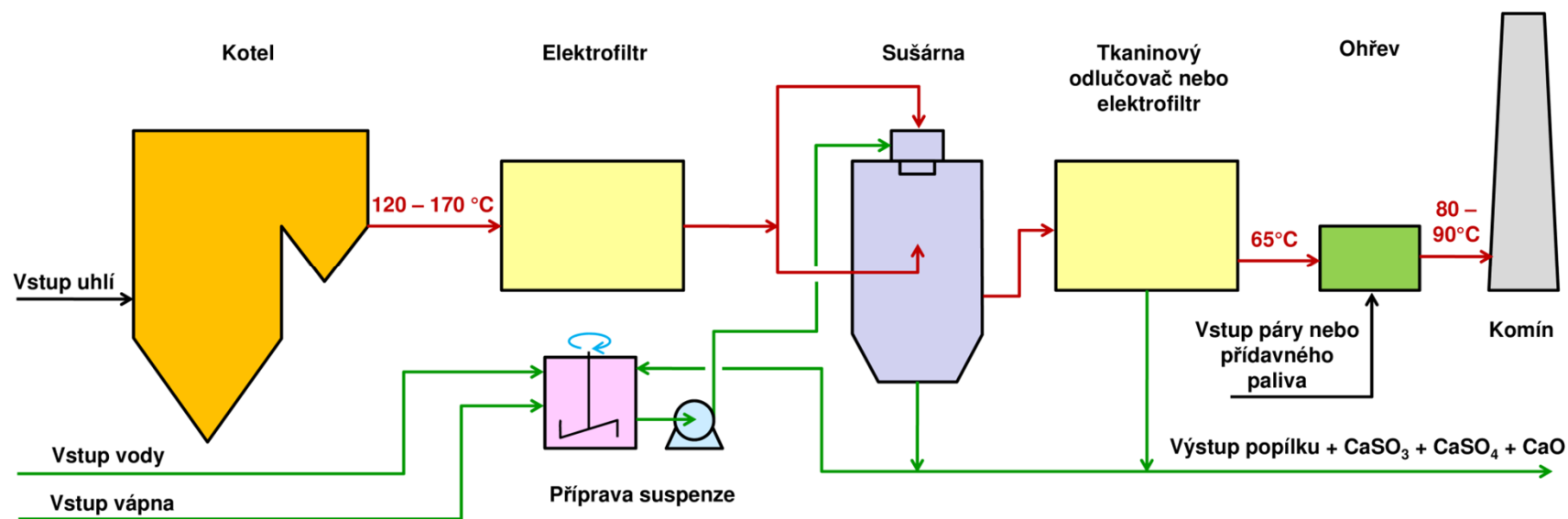


## ■ Polosuchá vápenná metoda (průtočný, polosuchý, absorpční proces)

- Injektáž suspenze vápenného hydrátu do reaktoru = rozprašovací sušárny s adiabatickým odparem vody a ochlazením spalin



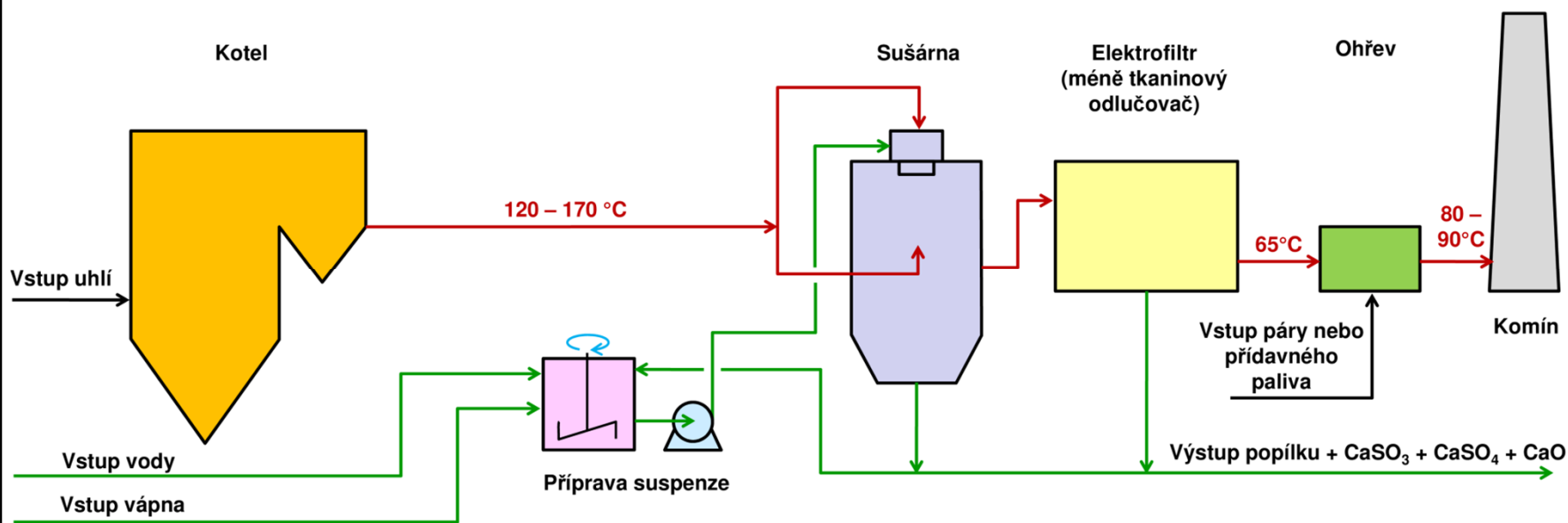
- Varianta rozprašovací absorpce s předodloučením popílku



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



- **Polosuchá vápenná metoda (průtočný, polosuchý, absorpční proces)**
  - Varianta rozprašovací absorpce bez předodloučení popílku
  - Do sušárny vedeny spaliny včetně popílku
  - Část kalu recirkulována do míchané nádrže na přípravu suspenze
  - Produkt silně znečištěn popílkem ⇒ obtížné využití

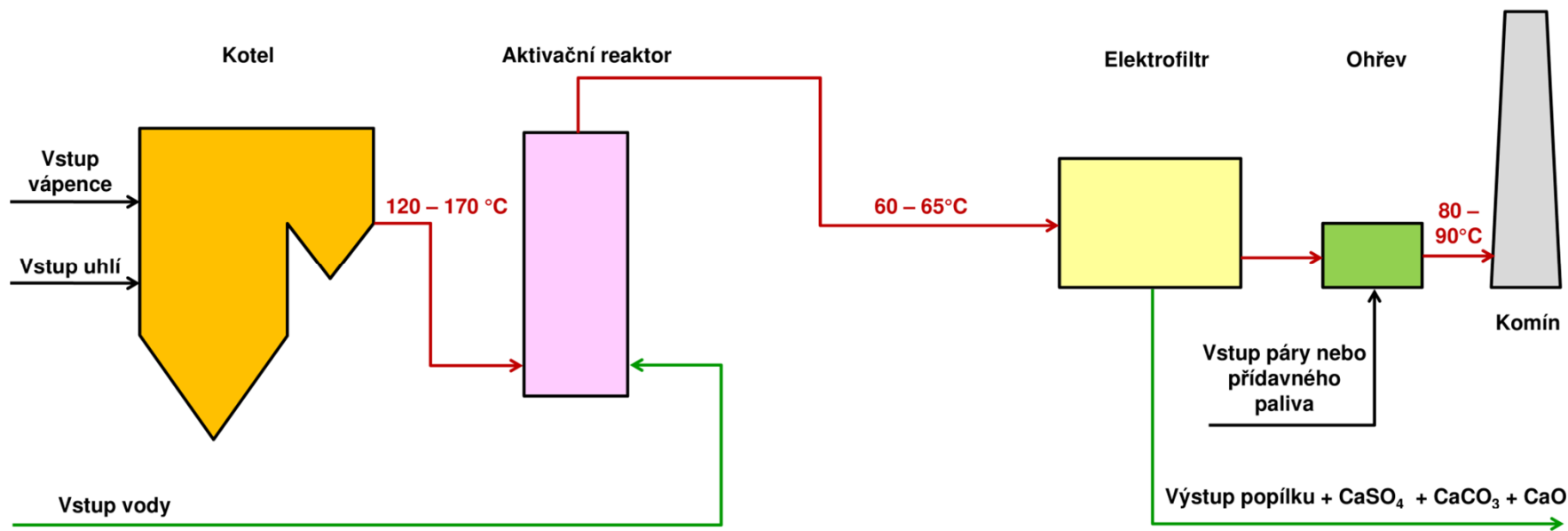


# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Polosuchá vápenná metoda

- Hybridní systém suché aditivní technologie a polosuché metody (systém Tampella – Lifac)
- Do práškového kotle vnášen vápenec, který kalcinuje a částečně reaguje s SO<sub>2</sub>, dále v aktivačním reaktoru se kalcinát hasí vodou a absorpce pokračuje. T musí být blízka rosnému bodu, ale nesmí dojít k adhezi mokrého produktu na stěny reaktoru.

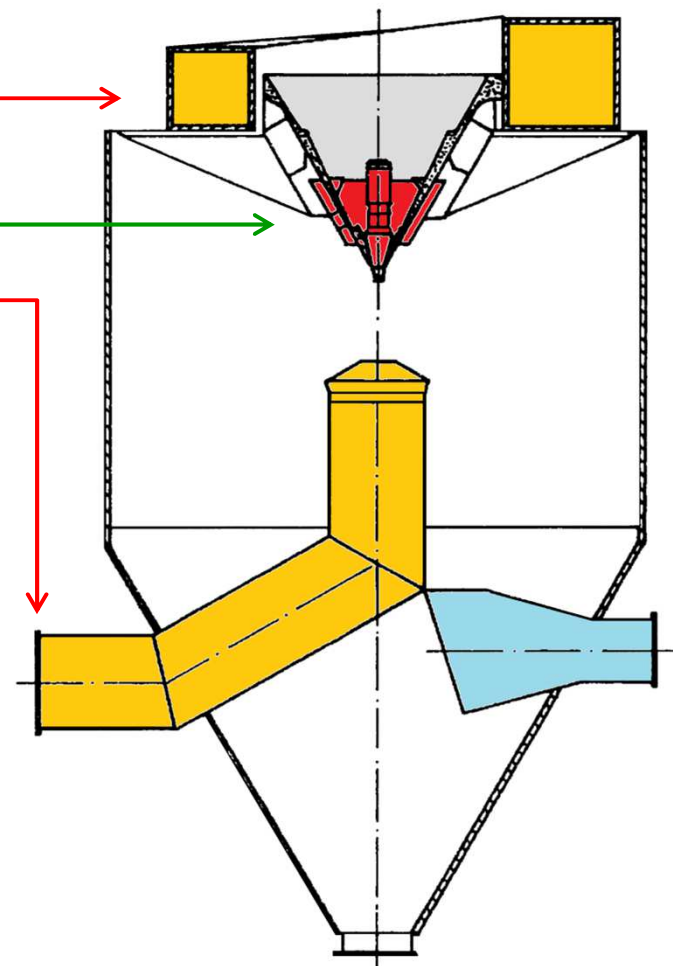


# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Polosuchá vápenná metoda (průtočný, polosuchý, absorpční proces)

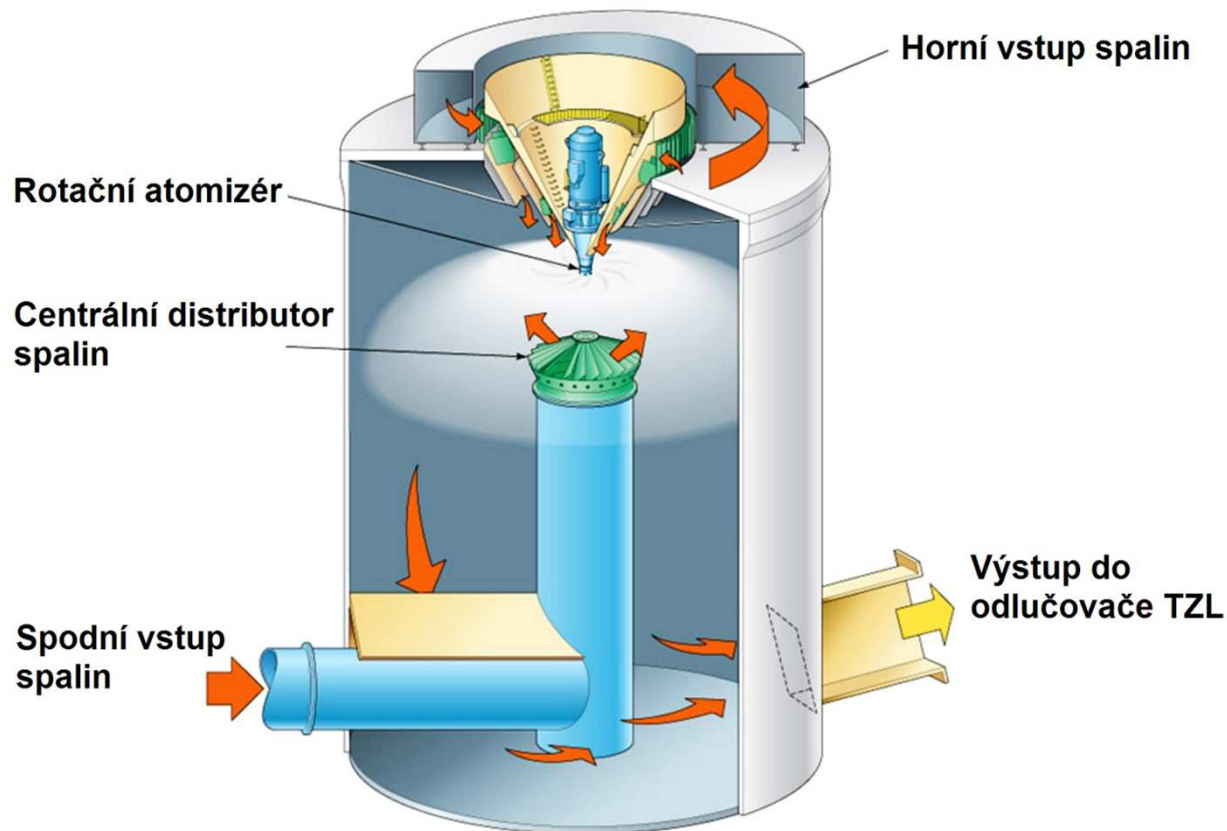
- Reaktor Niro Atomizer
- Přívod spalin distribuován mezi hlavu 85% a patu reaktoru 15% (zvýšení turbulence)
- Suspenze vápna rozváděna rotačním diskem 4-6 tis. RPM (slitina Cr-Ni)
- Disperze kapek na 20 μm
- Systém bez spodního přívodu na 2 blocích elektrárny Ledvice (staré bloky 110 MWe, Austrian Energy)



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



## ■ Polosuchá vápenná metoda (Zdroj: Babcock&Wilcox)



- 3D průřez rozprašovací odsiřovací sušárnou (ocelový plášť s polyesterovým antikorozním nátěrem)

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



- **Fluidní vápenná metoda (průtočný, suchý, absorpční proces)**
  - Spaliny z kotle odprášeny a vedeny do fluidního reaktoru;
  - Fluidní absorpce hydroxidem vápenatým za vzniku CaSO<sub>3</sub> jako primárního produktu;
  - Teplota v reaktoru regulována adiabatickým odparem nastříkáním vody;
  - Proces je částečně cirkulační (zvýšení konverze vápna);
  - Oddělování tuhých částic (s následnou parciální recirkulací) tkaninovým filtru;
  - Výhody: Ca(OH)<sub>2</sub> je reaktivní i vůči chloridům a fluoridům; vápno lze doplnit aktivním uhlím pro současný záchyt PCDD + PCDF;
  - Nevýhoda: vzniklý produkt použitelný jen pro zakládání důlních stěn a zpevňování dna a stěn skládek TKO.

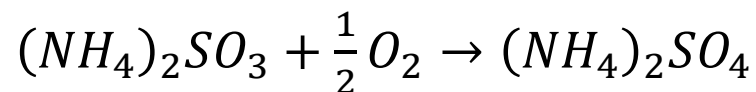
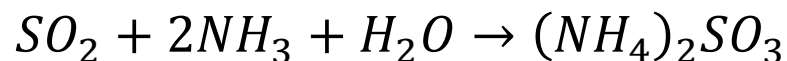


# Průtočné procesy odlučování SO<sub>2</sub>



## ■ Amoniaková metoda (průtočný, mokrý, absorpční proces)

- Vyvinuto General Electric Environmental Services, Inc. poč. 90. let
- Pilotní jednotky instalovány v USA, Kanadě a Číně
- Princip postaven na reakcích:



- Konstrukčně zařízení vychází z mokré vápencové metody a proto řadu prvků sdílí.
- Do jímky absorbéru se přivádí buď bezvodý amoniak nebo roztok NH<sub>4</sub>OH.
- Vzniklý síran amonný se odvodňuje filtrační odstředivkou a po vysušení se prodává jako hnojivo.
- Metoda dosud nenašla širší uplatnění z finančních důvodů.

# Regenerační procesy odsiřování



## ■ Obecná charakteristika regeneračních procesů

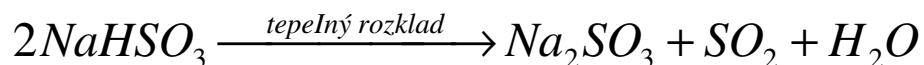
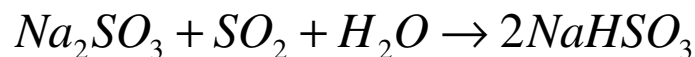
- Po absorpční fázi se činidlo regeneruje a vrací do procesu (doplňovány jen ztráty a vliv degradace činidla);
- Méně rozšířené než průtočné;
- Vysoké náklady (pořizovací náklady + činidla + energie);
- O sirné produkty z regeneračních procesů malý zájem na trhu + obtížně skládkovatelné;
- Hranice pilotní jednotky překročily technologie:
  - Natriumsulfitový systém Wellmann-Lord
  - Magnezitový proces
  - Proces dvou alkálií
- Dále testovány technologie:
  - Vodně-karbonátový proces, citrátový proces, adsorpce na akt. uhlí, amoniaková vypírka a biologické procesy.

# Regenerační procesy odsiřování



## ■ Natriumsulfitový systém odsiřování Wellmann-Lord

- Jako odsiřovací činidlo na vstupu slouží NaOH nebo Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>
- V prvním kroku vzniká Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, který dále reaguje:



- Vlastní činidlo je Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, získaný SO<sub>2</sub> slouží výrobě H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, nebo S (Clausův postup)

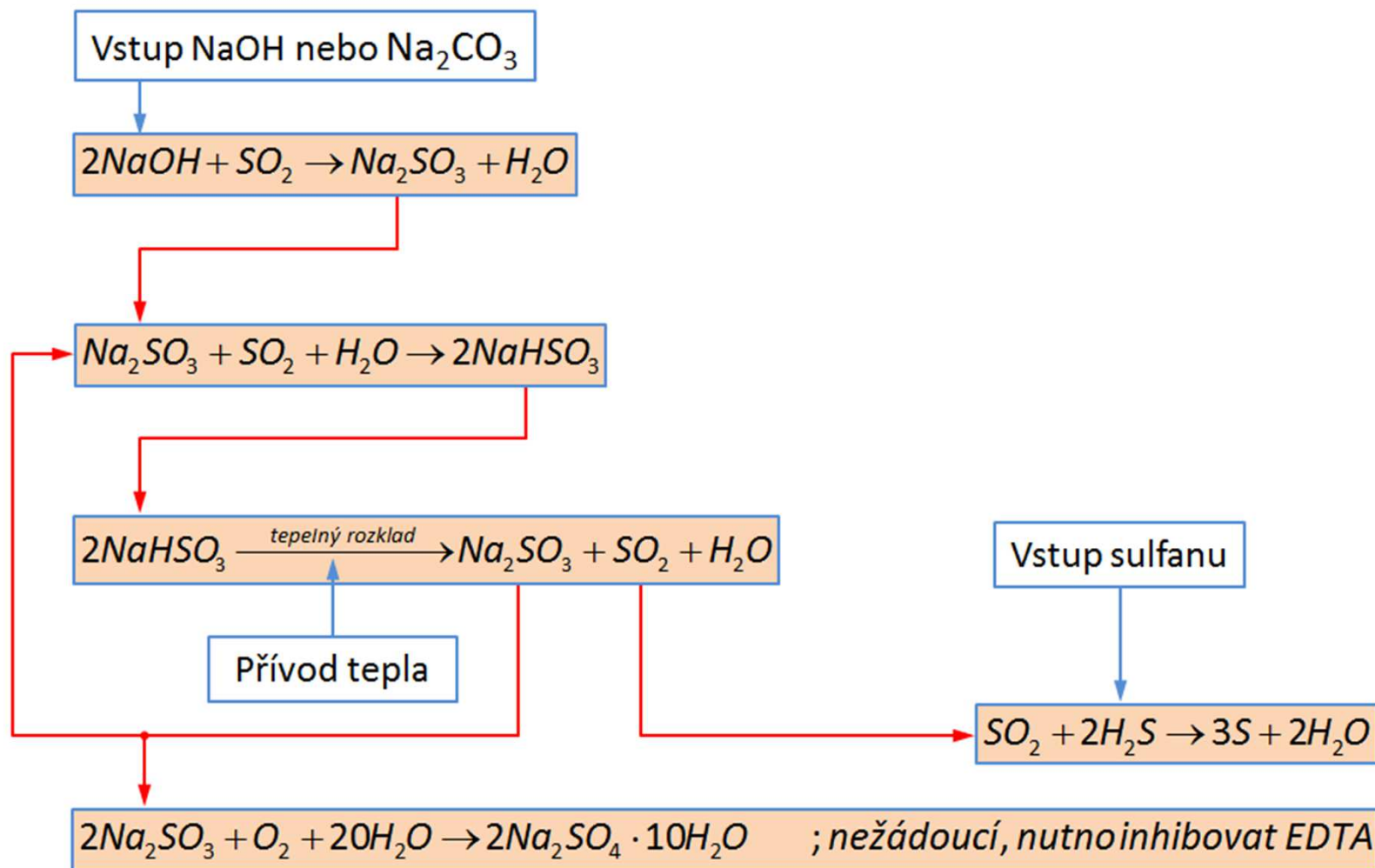


- Síran, jako nežádoucí produkt, je koncentrován v odparce, do níž směřují kondenzáty.
- Regenerace siřičitanu probíhá teplem v trojstupňové odparce (při užití 1 stupně spotřebuje regenerace 16 – 18 % celkového tepla kotle!)

# Regenerační procesy odsiřování



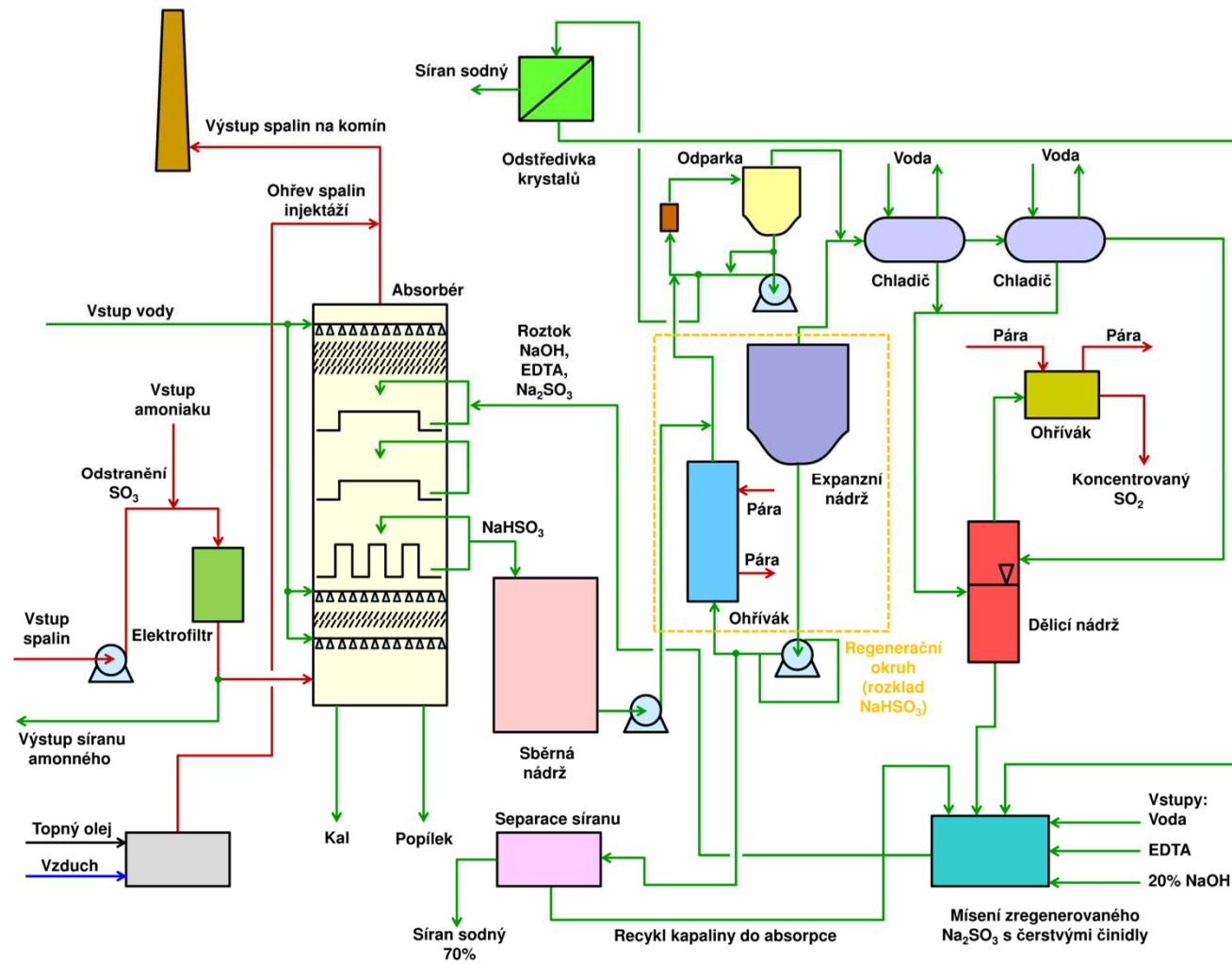
## ■ Natriumsulfitový systém odsiřování Wellmann-Lord



# Regenerační procesy odsiřování



## ■ Natriumsulfitový systém odsiřování Wellmann-Lord



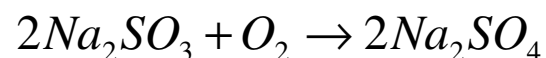
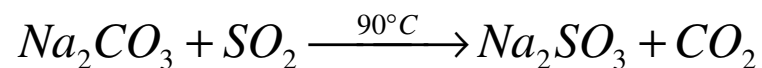
# Regenerační procesy odsiřování



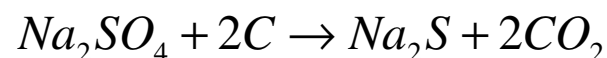
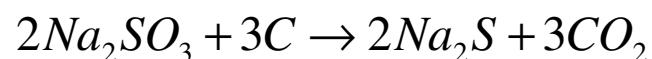
## ■ Vodně-karbonátový proces

– Aplikace roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v rozprašovací sušárně;

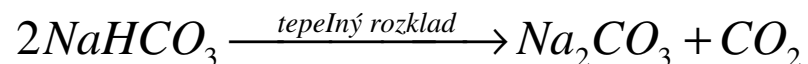
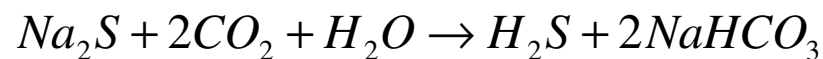
– Obdobně jako v procesu Wellmann-Lord vzniká směs siřičitanu a síranu sodného:



– Směs síranu a siřičitanu se redukuje tavením s koksem:



– Sulfid se rozpustí ve vodě a zavedením oxidu uhličitého se převede na sulfan. Sulfan se zpracuje na S a činidlo regeneruje tepelným rozkladem:



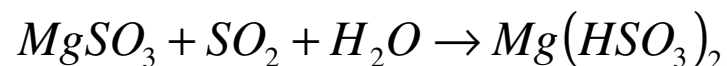
– Ztráty sody 1 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na každý 1 mol  $\text{SO}_2$  !

# Regenerační procesy odsiřování



## ■ Magnezitový proces

- Hořčíková obdoba natriumsulfitového procesu;
- Čerstvé činidlo se připraví kalcinací  $MgCO_3$  na  $MgO$ ;
- $MgO$  absorbuje  $SO_2$  a tvoří  $MgSO_3$ , který absorbuje další  $SO_2$ . Regenerace není tepelným rozkladem, ale reakcí s čerstvým  $MgO$ :



- $MgSO_3$  vedlejší reakcí oxiduje na  $MgSO_4$ , který je nutno separovat a rozložit tepelně nebo redukcí na koksu:

