



C6890 Technologie ochrany prostředí

III. Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>

Sylabus přednášky

Č	Název přednášky	Obsah přednášky	
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	<p>III.1 Hlavní technologie znečišťující ovzduší</p> <p>III.2 Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší</p> <p>III.2.1 Odsiřování</p> <p>III.2.2 Denitrifikace</p> <p>III.2.3 Odlučování tuhých částic</p> <p>III.2.4 Úprava paliv</p> <p>III.2.5 Snižování emisí z chemických a petrochemických procesů</p> <p>III.2.6 Snižování emisí z dopravy</p> <p>III.3 Moderní trendy v oblasti zajištění čistoty ovzduší</p>	<p>IH</p> <p>17/10</p> <p>06/11</p>

Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.1 Hlavní technologie znečišťující ovzduší



Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.2 Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší

Těžba uhlí v Československu

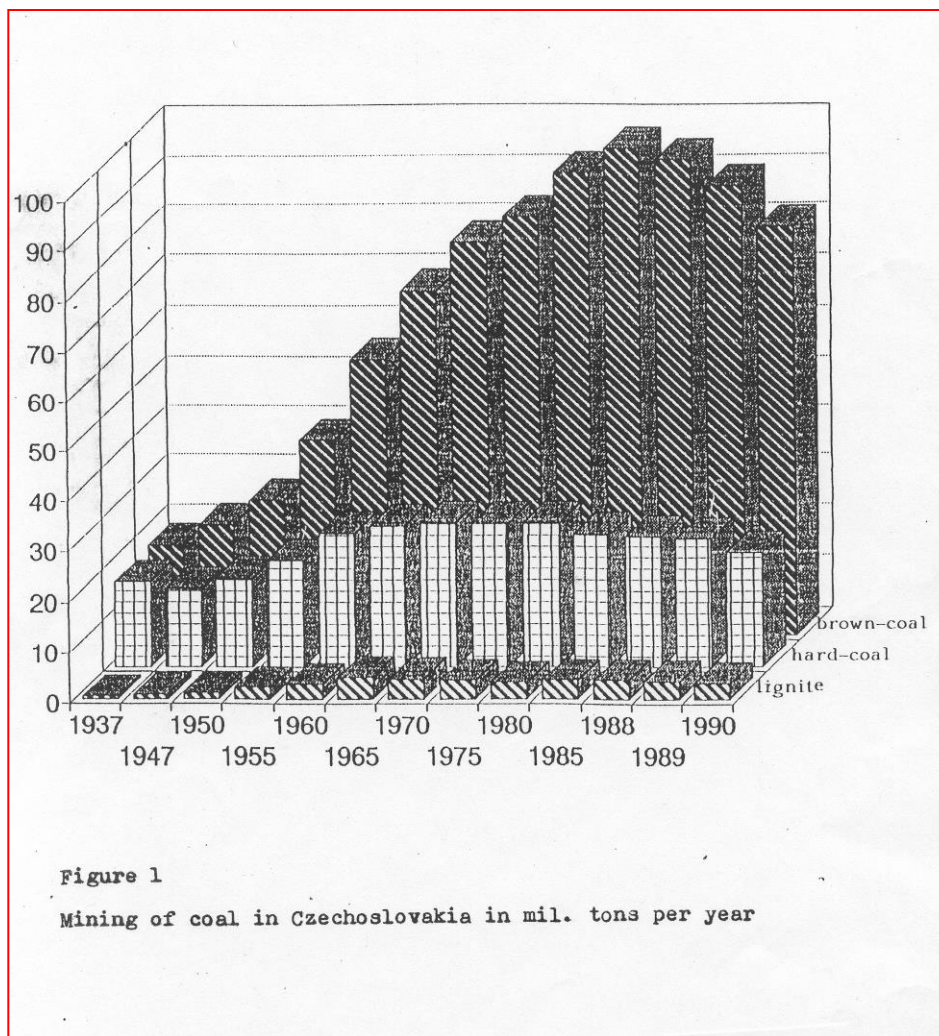


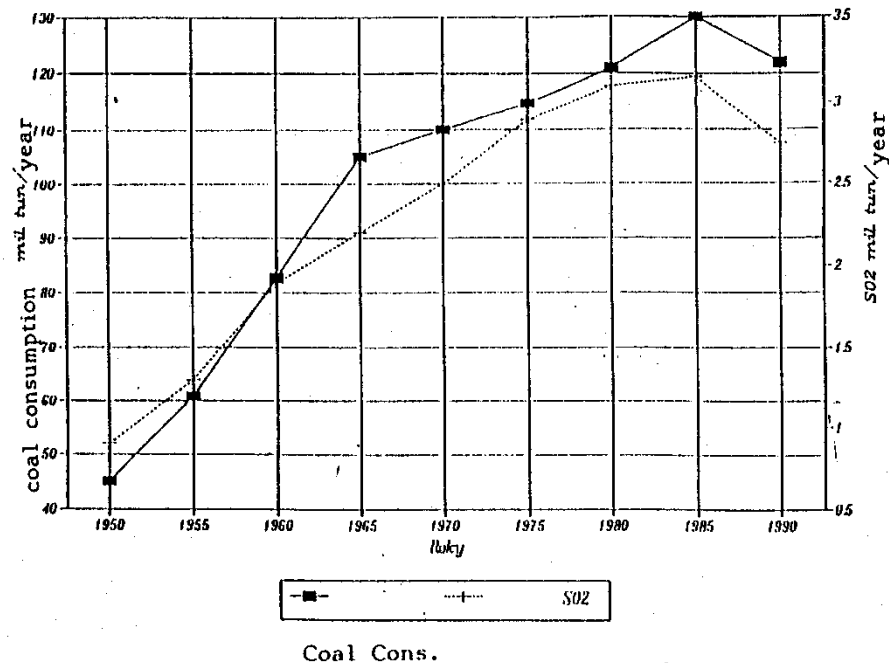
Figure 1

Mining of coal in Czechoslovakia in mil. tons per year

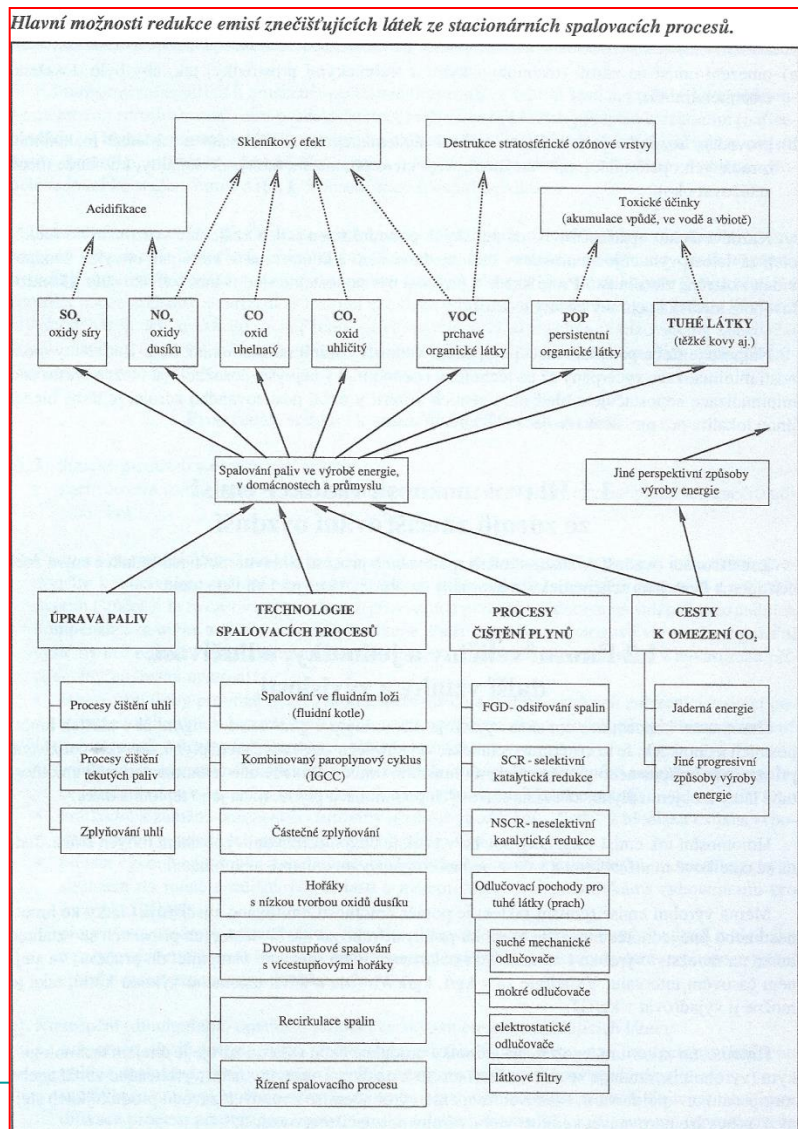
Emise SO₂ v Československu

Figure 2

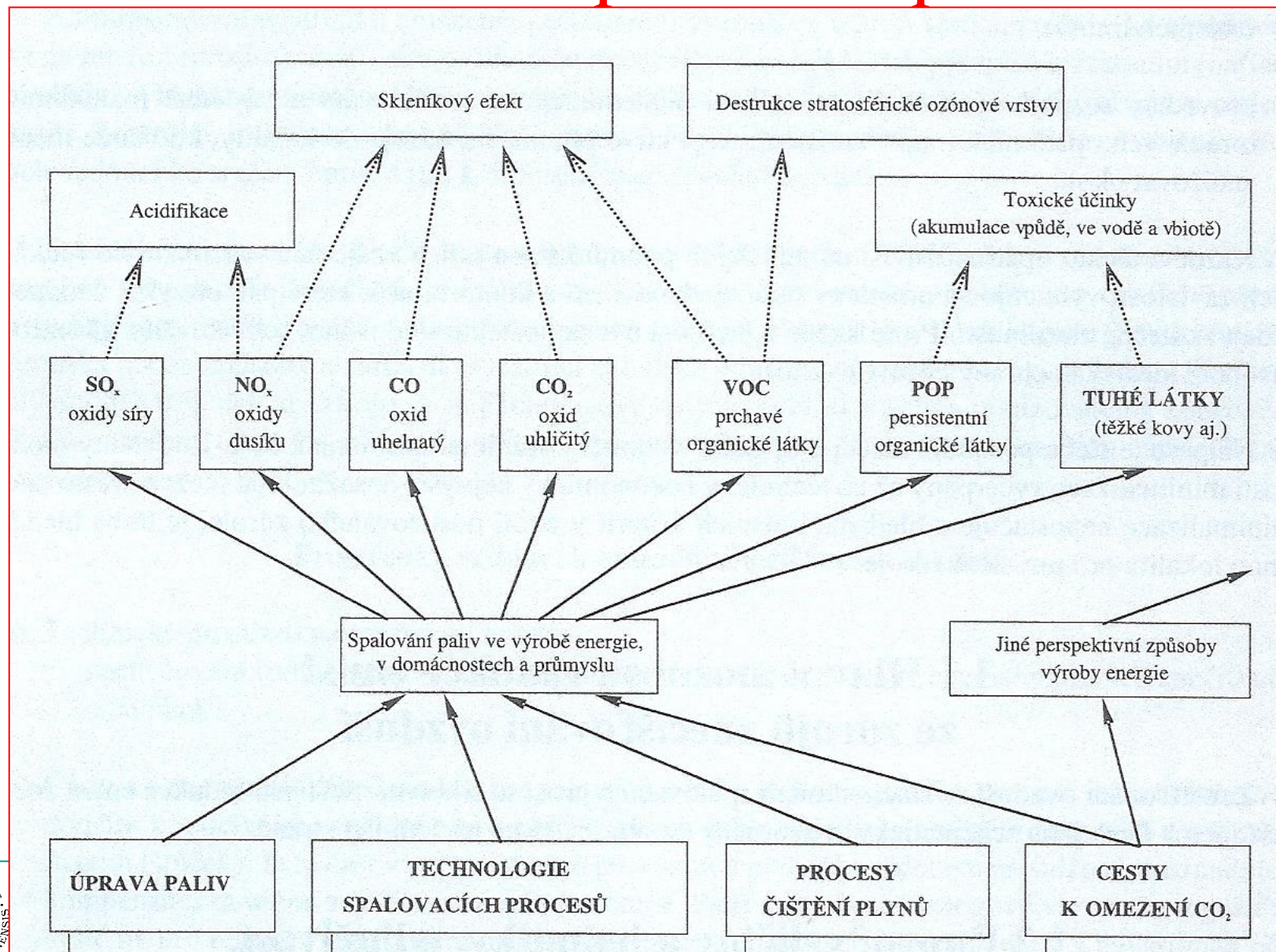
GROWTH of SO₂ EMISSIONS in CSFR through 1950-1990



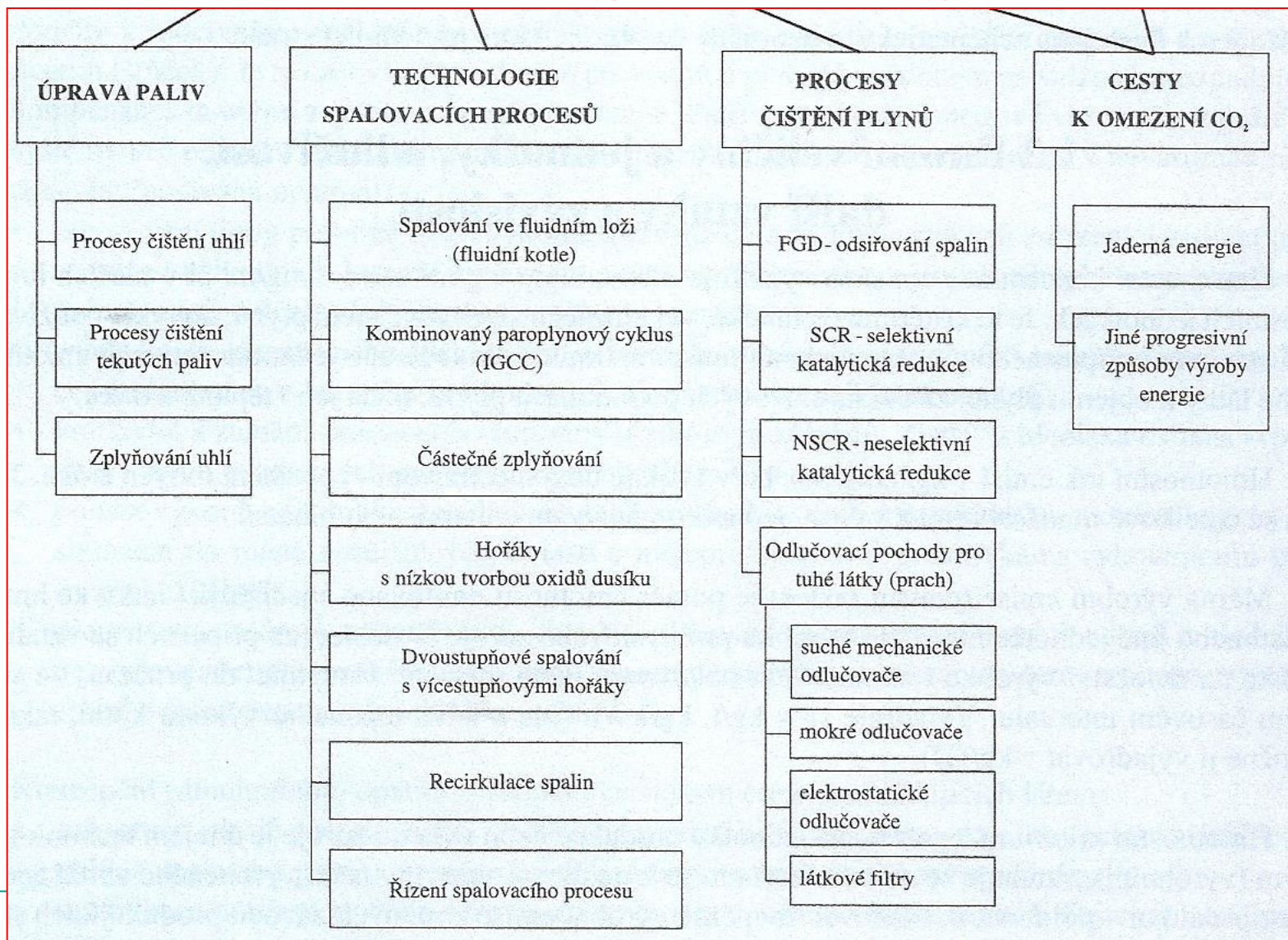
Možnosti snižování emisí znečišťujících látek ze stacionárních spalovacích procesů



Možnosti snižování emisí znečišťujících látek ze stacionárních spalovacích procesů



Možnosti snižování emisí znečišťujících látek ze stacionárních spalovacích procesů



Procesy desulfurace a denitrifikace

Objemy zpracovávaných plynů:

- ↪ Spaliny z jednotky 200 MW – $V \sim 1 - 1,2 \text{ mil. m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ plynu, $T \sim 130 - 180 \text{ }^\circ\text{C}$
- ↪ Vysoká vlhkost
- ↪ Značný obsah tuhých příměsí
- ↪ Vysoká korozivost spalin ($\text{SO}_2, \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ (80%))

Procesy desulfurace a denitrifikace

Základní charakteristika:

- ↪ extrémní rozměry, V
- ↪ vysoké nároky na korozní odolnost všech komponent
- ↪ vysoké pořizovací i provozní náklady
- ↪ technologie ekonomicky ztrátová (zvýšení ceny energie)



Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.2.1 Odsiřování

Zvláště velké spalovací zdroje

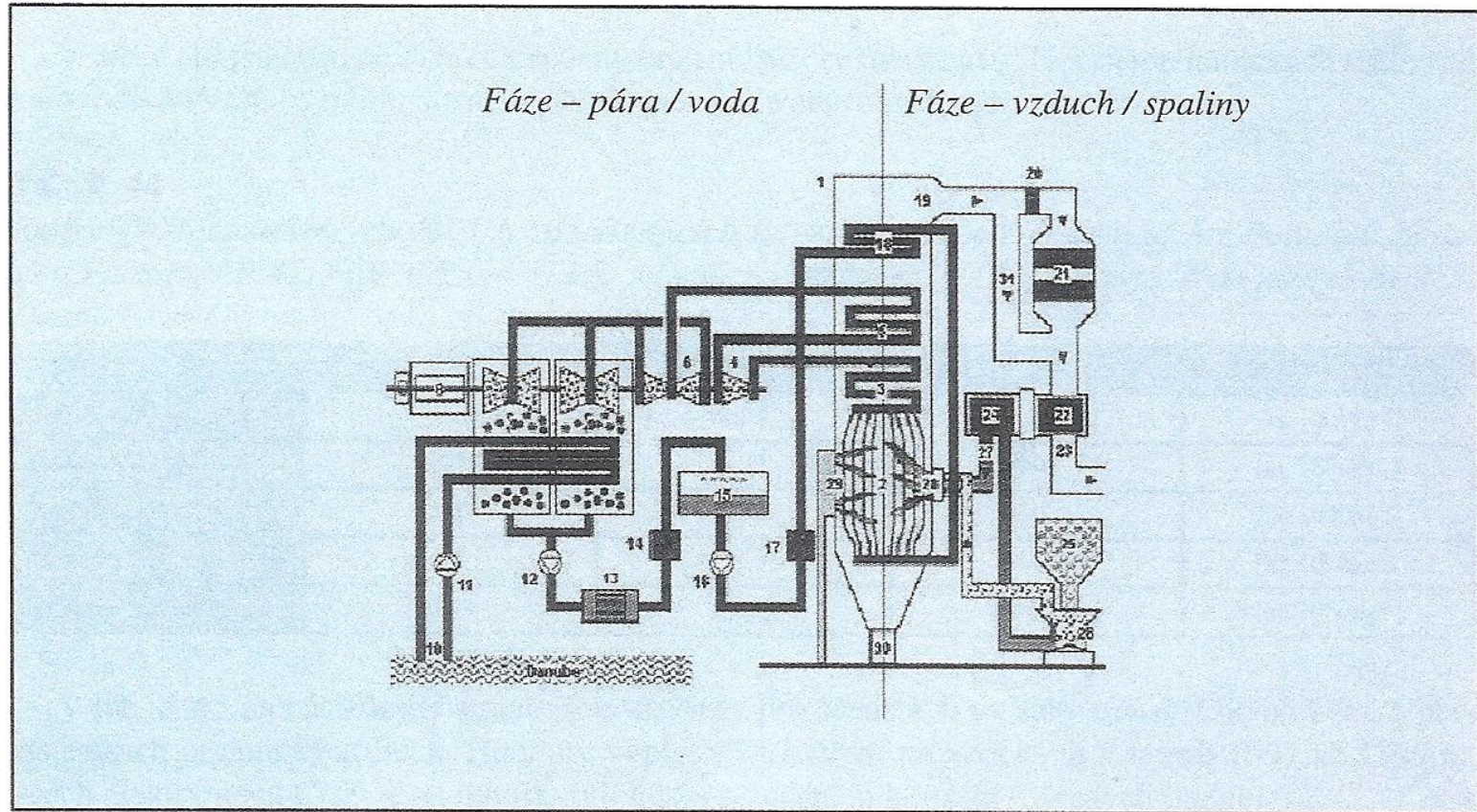
Spalovací zdroje, resp. zdroje spalování paliv se v České republice podle zákona č. 86/2002 Sb. v platném znění zařazují podle tepelného příkonu nebo výkonu do těchto kategorií:

- zvláště velké spalovací zdroje, kterými jsou zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném příkonu 50 MW a vyšším bez přihlédnutí ke jmenovitému tepelnému výkonu;
- velké spalovací zdroje, kterými jsou zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu vyšším než 5 MW do 50 MW nespádající do kategorie zvláště velkých spalovacích zdrojů;
- střední spalovací zdroje, kterými jsou zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu od 0,2 MW do 5 MW včetně;
- malé spalovací zdroje, tj. zdroje znečišťování o jmenovitém tepelném výkonu < 0,2 MW.

Pro zařazení do kategorií se příkony nebo výkony jednotlivých zařízení (kotlů) ve zdroji sčítají.

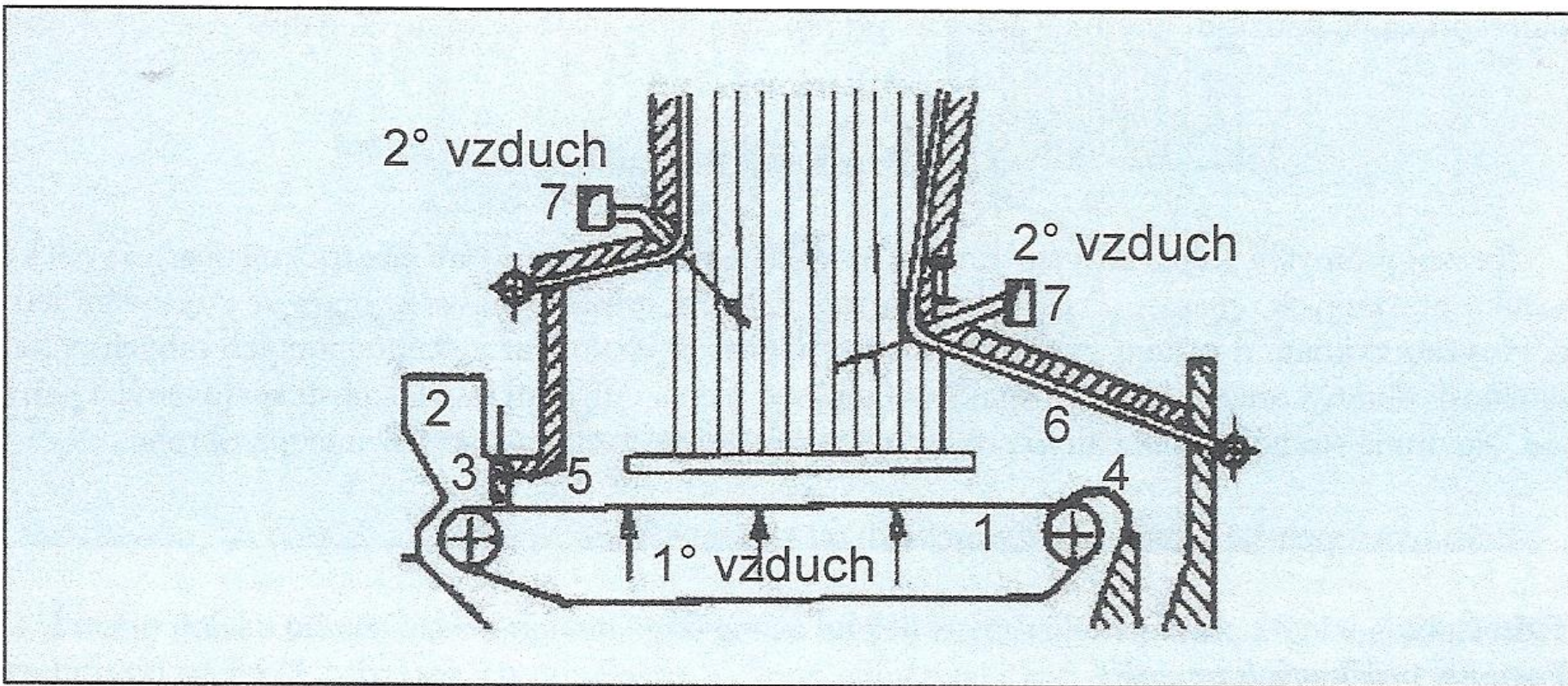
Zvláště velké spalovací zdroje

Schéma typické moderní elektrárny. Údaje v tabulce označené: fáze pára / voda: 1 – kotel, 2 – peniště, 3 – vysokotlaký ohřívač, 4 – vysokotlaká turbína, 5 – sekundární přehřívač, 6 – středotlaká turbína, 7 – nízkotlaká turbína, 8 – generátor, 9 – kondenzátor, 10 – chladicí voda, 11 – čerpadlo chladicí vody, 12 – čerpadlo kondenzátu, 13 – čištění kondenzátu, 14 – nízkotlaký ohřívač, 15 – zásobní nádrž napájecí vody, 16 – čerpadlo napájecí vody, 17 – vysokotlaký ohřívač, 18 – zásobník napájecí vody; fáze vzduch / spaliny: 19 – průtok spalin, 20 – rozstřík čpavku, 21 – katalyzátor, 22 – ohřívač vzduchu, 23 – filtr prachu a odstraňování síry, 24 – ohřívač vzduchu, 25 – zásobník uhlí, 26 – uhelné mlýny, 27 – vzduch pro hořáky, 28 – uhelný hořák, 29 – plynový hořák, 30 – odpich škváry, 31 – by-pass.



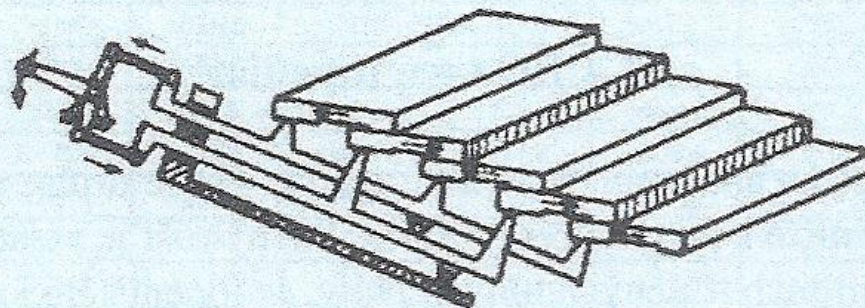
Topeniště – s pásovým roštěm

Schéma topeniště s pásovým roštěm. Údaje na obrázku označené: 1 – rošt; 2 – násypka; 3 – hradítko; 4 – jízek; 5 a 6 – přední a zadní klenba; 7 – sekundární vzduch.



Topeniště – přesuvný rošt

Schéma přesuvného roštu.

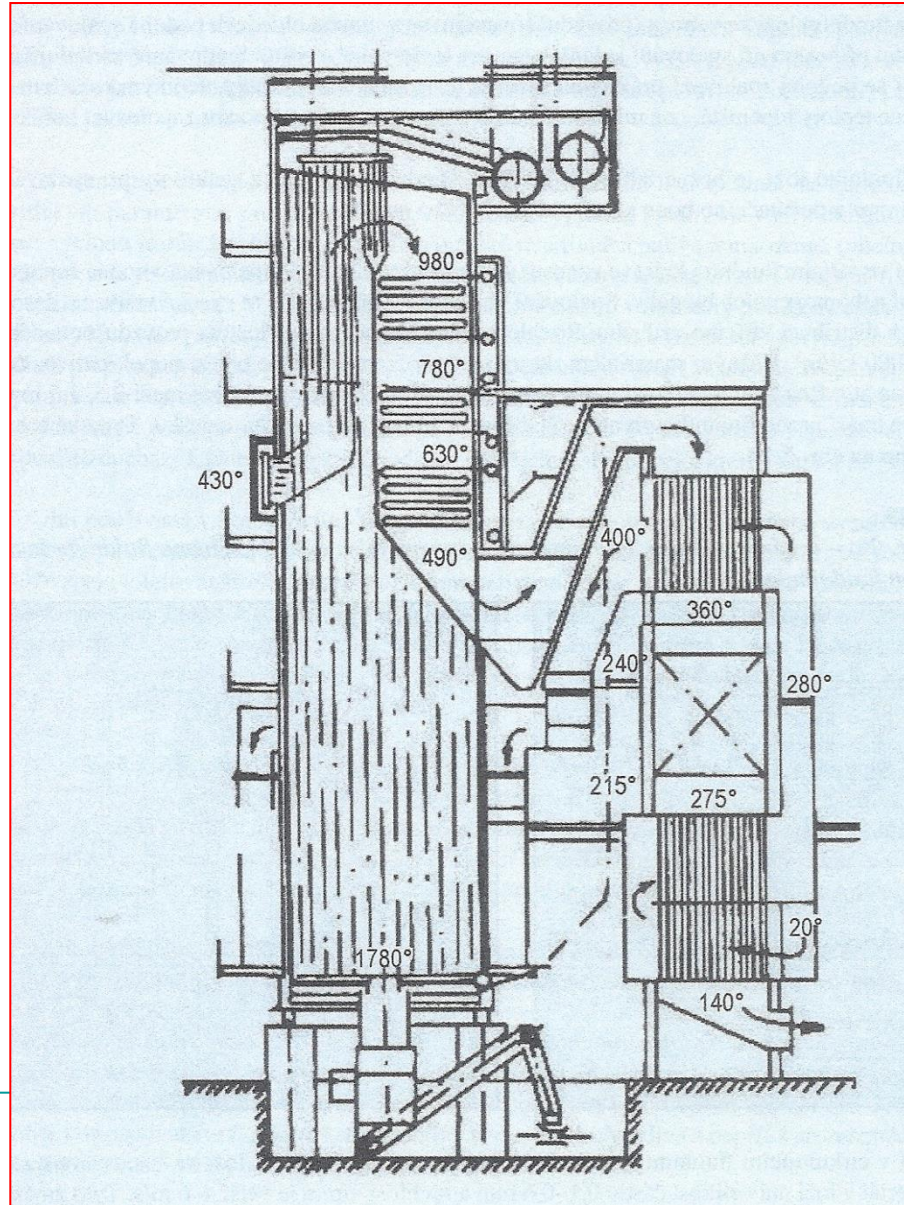


Topeniště – práškový topenišť

Variety práškových topenišť.

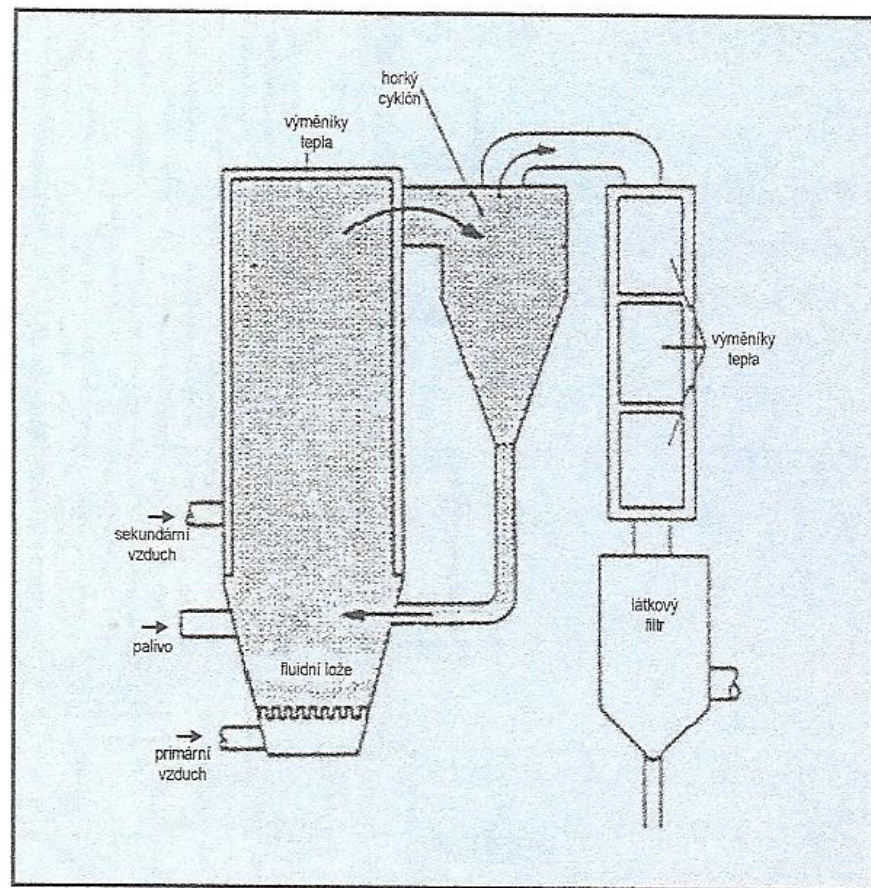
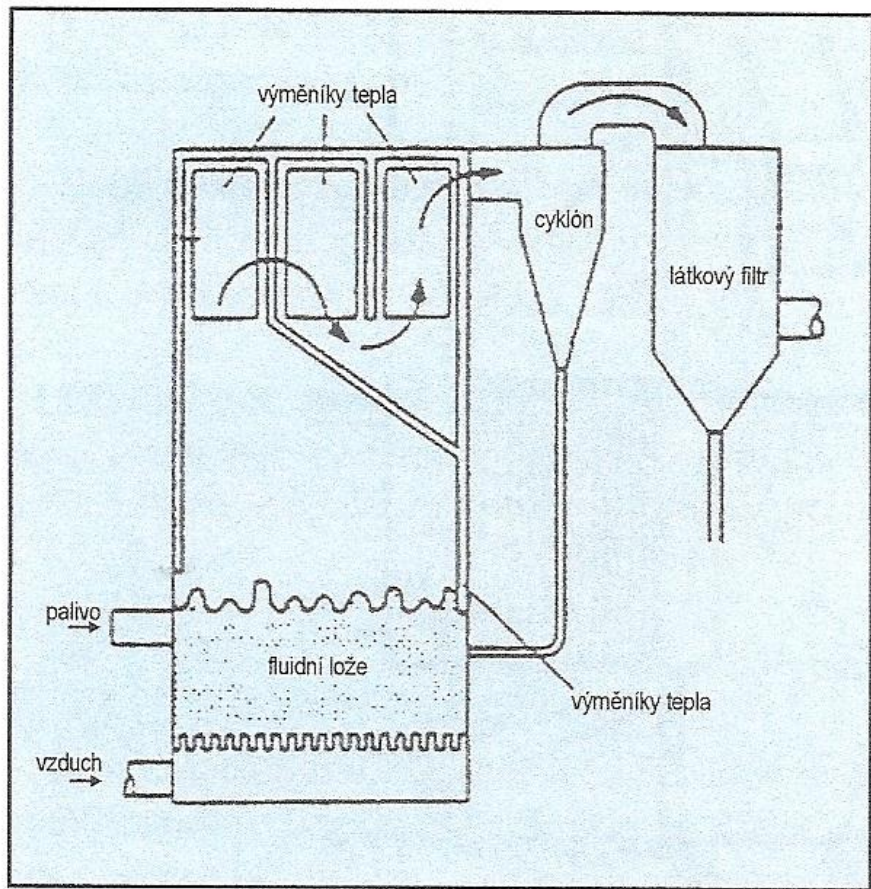
Granulační	Spalování prášku probíhá při poměrně nízkých teplotách v ohništi, takže popeloviny odcházejí z topeniště v tuhém stavu. V okamžiku spálení se ovšem částice paliva zahřeje krátkodobě na vysokou teplotu, takže popeloviny se roztaví a vlivem povrchového napětí vytvoří kuličky (granule). Ty vlivem chladnějšího okolního prostředí rychle zchladnou a ztuhnou.
Tavicí	Je vývojově mladším typem topeniště vzniklým ve snaze zvětšit intenzitu spalování zvýšením teploty v topeništi, takže popeloviny opouštějí ohniště v tekutém stavu.

Topeniště – práškový topenišť



Topeniště – fluidní topeniště

Vlevo (obr. č. 28) – schéma vířícího fluidního lože a vpravo (obr. č. 29) – schéma fluidního kotle s cirkulujícím fluidním ložem.



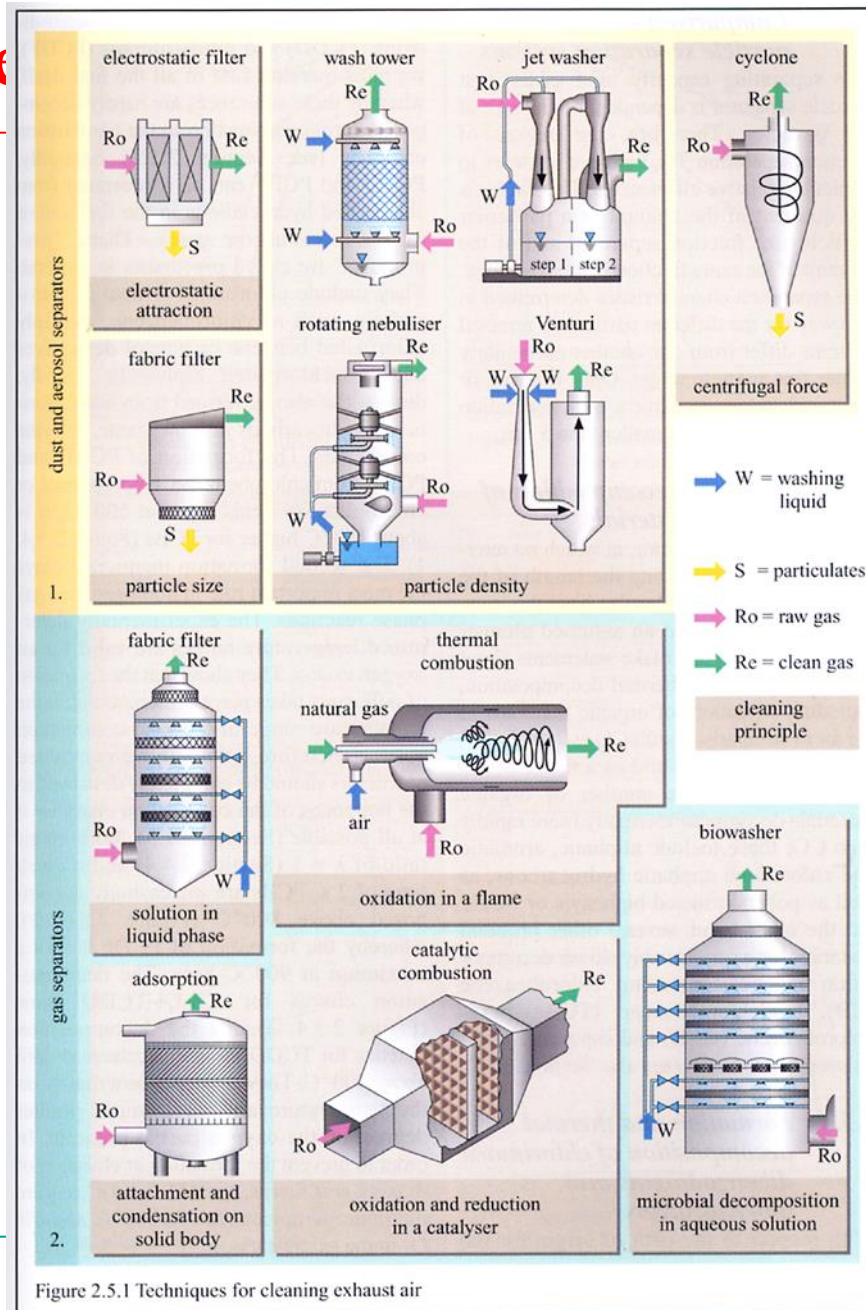
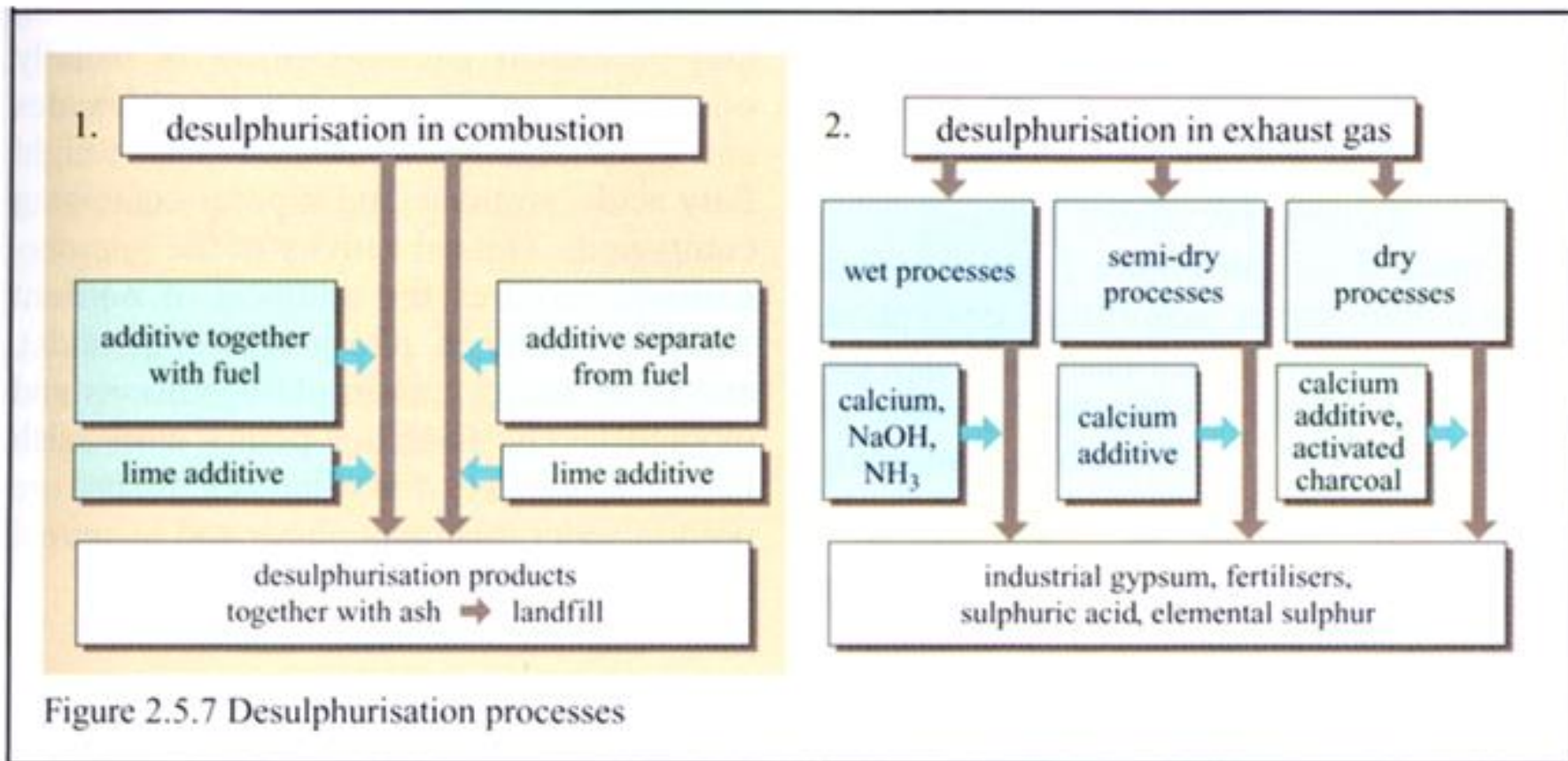


Figure 2.5.1 Techniques for cleaning exhaust air

Procesy desulfurace



Metody odsiřování spalin

Administrativní

Technická

- (1) snižování obsahu S v palivech
- (2) zplyňování paliv s následným zachycením sulfanu
- (3) desulfurace spalin

(2), (3) - technicky reálné

(3) - aplikována v širokém měřítku

Odsiřování spalin

V současnosti jediná metoda širšího využití pro snižování
S emisí

- ↪ metody regenerativní – aktivní látka cirkuluje mezi absorpcí a regenerací
- ↪ metody neregenerativní – aktivní látka po reakci s SO₂ opouští proces jako produkt odsíření
- ↪ mokrě – spaliny přichází do kontaktu s vodním O nebo suspenzí aktivní látky
- ↪ suché – během procesu neklesá T pod rosný bod vody (i metody katalytické)

Odsiřování spalin

Výhody:

Regenerativní:

- ↪ malá spotřeba aktivní látky – pouze krytí ztrát (způsobené nežádoucími vedlejšími reakcemi)
- ↪ velmi výhodný produkt odsíření – čistý SO₂ – surovina chemický průmysl

Neregenerativní:

- ↪ jednodušší zařízení

Nevýhody:

Regenerativní: - složitější zařízení

Neregenerativní:

- ↪ problémy s uplatněním produktu odsíření
- ↪ velká spotřeba aktivní látky

Odsiřování spalin

Výhody:

Suché:

- ↪ vysoká teplota spalin (není nutné je předehřívát za účelem rozptýlu do atmosféry)
- ↪ malá investiční náročnost (řádově menší proti mokrým)

Mokrý:

- ↪ jednoznačně převažují

Nevýhody:

Suché:

- ↪ malá účinnost
- ↪ problémy s produktem odsíření

Mokrý:

- ↪ vyšší investiční náklady
- ↪ nízká T odsířených spalin - nutnost přehřívání

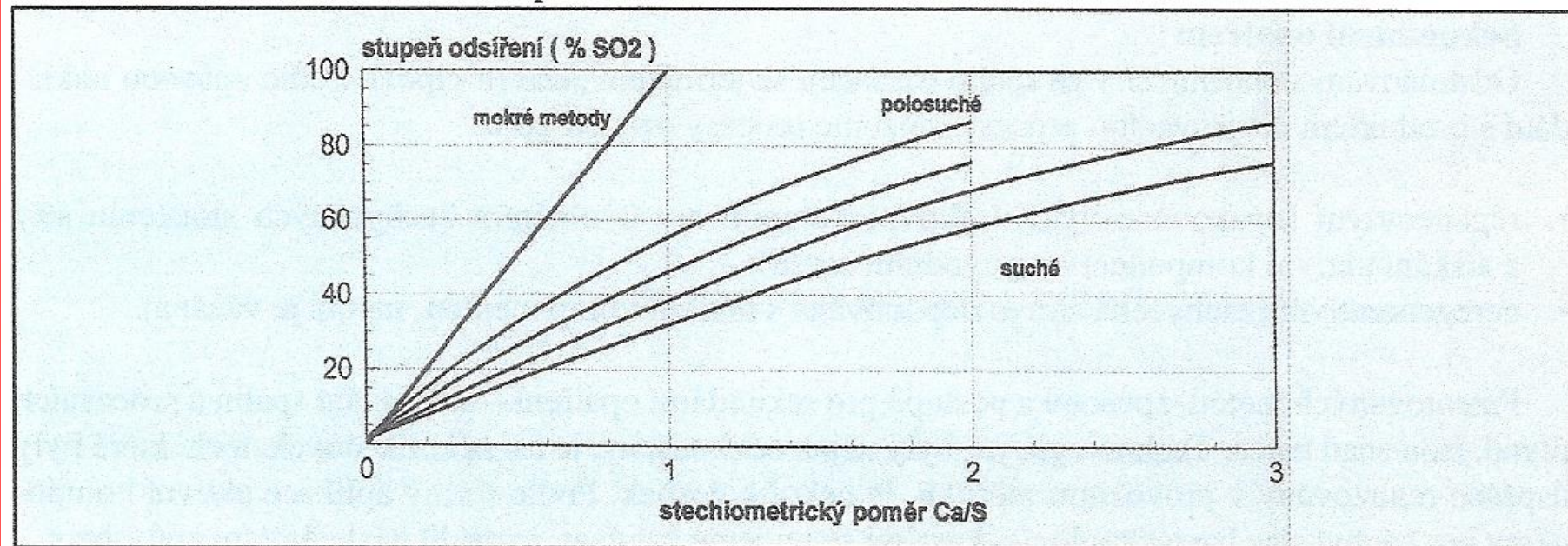
Přehled technologií odsiřování spalin

Obecný přehled užívaných technologií podle způsobu zachytu oxidů síry. Údaje v tabulce označené: [1] Limestone Injection Multistage Burner; [2] Gas Reburning – Sorbent Injection.

Typ	Princip	Příklad, název technologie
Metody aditivní	<ul style="list-style-type: none"> - injektáž vápna či vápence nad zónu plamene - injektáž ZP, vody a sek. vzduchu s aditivem - fluidní spalování uhlí s přídavkem CaCO_3 ve fluidní vrstvě - s cirkulující fluidní vrstvou 	LIMB [1] GR – SI [2]
Polosuché a suché metody	<ul style="list-style-type: none"> - vstřikování aktivovaného vápna do spalin a následná filtrace tuhé fáze - rozprašovací sušárny 	Niro-Atomizer Fläkt
Absorpční, mokré procesy	<ul style="list-style-type: none"> neregenerativní, zachycená síra je vázána v produktu procesu regenerativní, aktivní komponenta je regenerována pro opětovné použití 	
Katalytické metody	katalytická oxidace SO_2 na SO_3	Cat-ox Kyoura Chiyoda Haldor-Topsøe
Adsorpční procesy	regenerativní adsorpce např. na aktivním koksu a regenerace párou nebo horkým pískem	Bergbau – Forschung

Přehled technologií odsiřování spalin

Účinnost odsíření v závislosti na poměru Ca/S.



Přehled technologií odsiřování spalin

Chemismus absorpčních procesů pro energetiku.

Typ	Princip procesu	Název
vápnickové vypírky pH 8–10 L/G= 2–8 l m ⁻³ CaO/S=1–1,25 η = 70–92 %	vápno: $\text{SO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ vápenec: $\text{SO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	SHL Babcock MHI
	$2 \text{CaSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$ $\text{CaSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ $2 \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$	
hořčíkové vypírky pH 6–10 L/G= 2–8 l m ⁻³ MgO/S=1–1,1 η = > 95 %	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{MgSO}_3$ 6 nebo 3 H ₂ O $\text{MgSO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_2$ $n \cdot 2 \text{MgSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgSO}_4$ $2 \text{MgSO}_4 + \text{C} \rightarrow 2 \text{MgO} + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ $[\text{MgSO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2]$ *	CHEMICO NIOGAZ MHI Waagner-Biró * RCE
alkalické vypírky	$\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3$ $2 \text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$	Wellman-Lord
	$\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_2 \rightarrow 2 \text{HSO}_3^-$ $\text{SO}_3^{2-} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{OH}^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	dvojitá alkálie GM Dowa Mining
	$4 \text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Walther

Suchá aditivní vápencová metoda

Dávkování jemně mletého vápence, event. dolomitu do spalovacího prostoru → vazba SO_x na Ca^{2+} .

CaCO_3 odchází se spalinami do elektrofiltrů, kde se spolu s popílkem odloučí a deponuje.

Fluidní spalování s přidavkem vápence

Modifikace suché metody - kombinace fluidního spalování tuhých paliv a přidavku aditiv do spalovacího prostoru

Výhoda: delší doba zdržení paliva i aditiva v horké zóně



- **lepší zreagování aditiva** (při optimálním mletí a přebytku 1,5 až 85 %)
- **nižší T hoření** (800 – 850 °C) + dlouhá doba zdržení uhelných částic v kotli
- **možnost spalování uhlí již od výhřevnosti 6 MJ.kg⁻¹** (tedy i uhlí s vysokým obsahem popela > 70% - nelze jinak)

Fluidní spalování s přidavkem vápence

3 typy fluidního spalování:

- ↪ ve stacionární vrstvě
- ↪ v expandované vrstvě
- ↪ tlakově fluidní spalování

Stacionární vrstva – jednostupňový proces – přívod veškerého spalovacího vzduchu pod fluidní vrstvu (palivo aditivum)

Expandovaná vrstva – vyšší rychlost fluidizačního media – tím ředění fluidní vrstvy, která zaujímá podstatně větší prostor

Tím se zvyšuje doba setrvání částic v topeništi.

Spalovací vzduch se přivádí vícestupňově → vyšší účinnost spalování, odsíření, snížení emise NO_x .

Fluidní spalování s přidavkem vápence

Tlakové fluidní spalování:

Zatím nejdokonalejší varianta

Zvýšený tlak - lepší přestup tepla, vyšší a účinnost spalování a
odsíření , snížení emise NO_x

Výhodné v paroplynovém cyklu (zvýšení energetické účinnosti na
38 – 42 %)

Účinnost závisí na účinnosti plynové turbíny a tím i na T spalin.

Fluidní spalování s přidavkem vápence

Je nutné spaliny z fluidního kotle (850 °C) přehřívát (spalováním zemního plynu) na 100 °C (i výše).

Výhody fluidní metody:

- ↪ jednoduchost
- ↪ bez přehřívání

Nevýhody:

- ↪ nevyužitelný produkt odsíření - směs sádrové, siřičitany, CaCO_3 , popílků

Fluidní spalování s přidavkem vápence

3 základní rovnice:



Účinnost vazby SO_x na Ca^{2+} je velmi nízká.

- ↪ ~ T, jemnosti mletí CaCO_3 (optimum < 60 mm), době zdržení, přebytku aditiva
- ↪ (4x proti stechiometrii ~ 60 % odsíření, při obvyklém 1,5 – 2 – násobku – 30 %, výjimečně 50 %)
- ↪ Jednoduchost postupu, nutná je však rekonstrukce odlučovače – aditivum zvyšuje jeho zátěž + změna kvality odlučovaných částic – větší lepidivost.

Překonaná ⇒ využití pouze jako intervenční metoda – *dočasné provozování v době kritických meteorologických stavů* – rychlé najetí, výhodnější ekonomicky.

Rozprašovací absorpce

Přechod do suché aditivní k mokré

Nástřik vápenného mléka do horkých spalin



Absorpce SO_2 , částečná oxidace na CaSO_4 , současně odchází k odpaření vody.



V následném elektrofiltru se zachycuje směs $\text{CaSO}_4 + \text{CaSO}_3 +$ popílku současně s nezreagovaným CaO .



Pro zlepšení stupně zreagování CaO se část zachyceného úletu recykluje.

80 % odsíření (při 1,8 násobku stechiometrického poměru) při T ochlazených spalin o 5-10 °C vyšší než jejich rosný bod.

Rozprašovací absorpce

Nevýhoda rozprašovací absorpce:

- ↪ Nevyřešené využití produktů odsíření
- ↪ Účinnost 80% do budoucna nízká

Perspektiva – malé a střední energetické jednotky

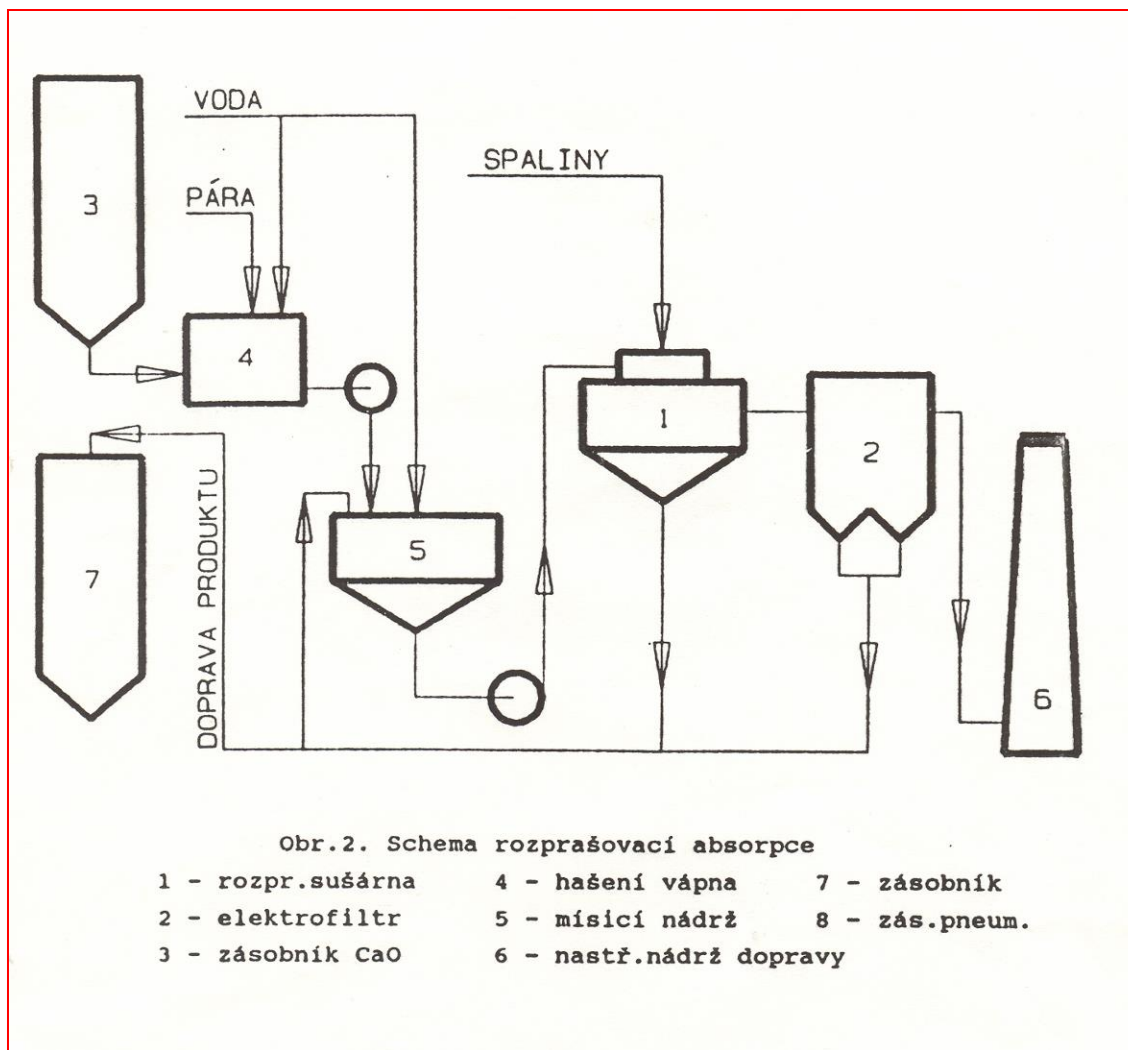
2 varianty (dle umístění odlučovače):

- ↪ před vlastní rozprašovací sušárnu zařazen tkaninový odlučovač – čistší odloučení
- ↪ za ní – výrazné zlepšení odlučovací schopnosti následkem přidané vlhkosti

Rozprašovací absorpce

Nová varianta - firma Tampella: neaplikuje se vápno, ale mletý vápenec, který se zavádí do topeniště - dochází ke kalcinaci na CaO - částečná vazba SO_x již v této fázi - následuje aktivační reaktor - nástřik vody do spalin dále - jako v rozprašovací sušárně

Rozprašovací absorpce



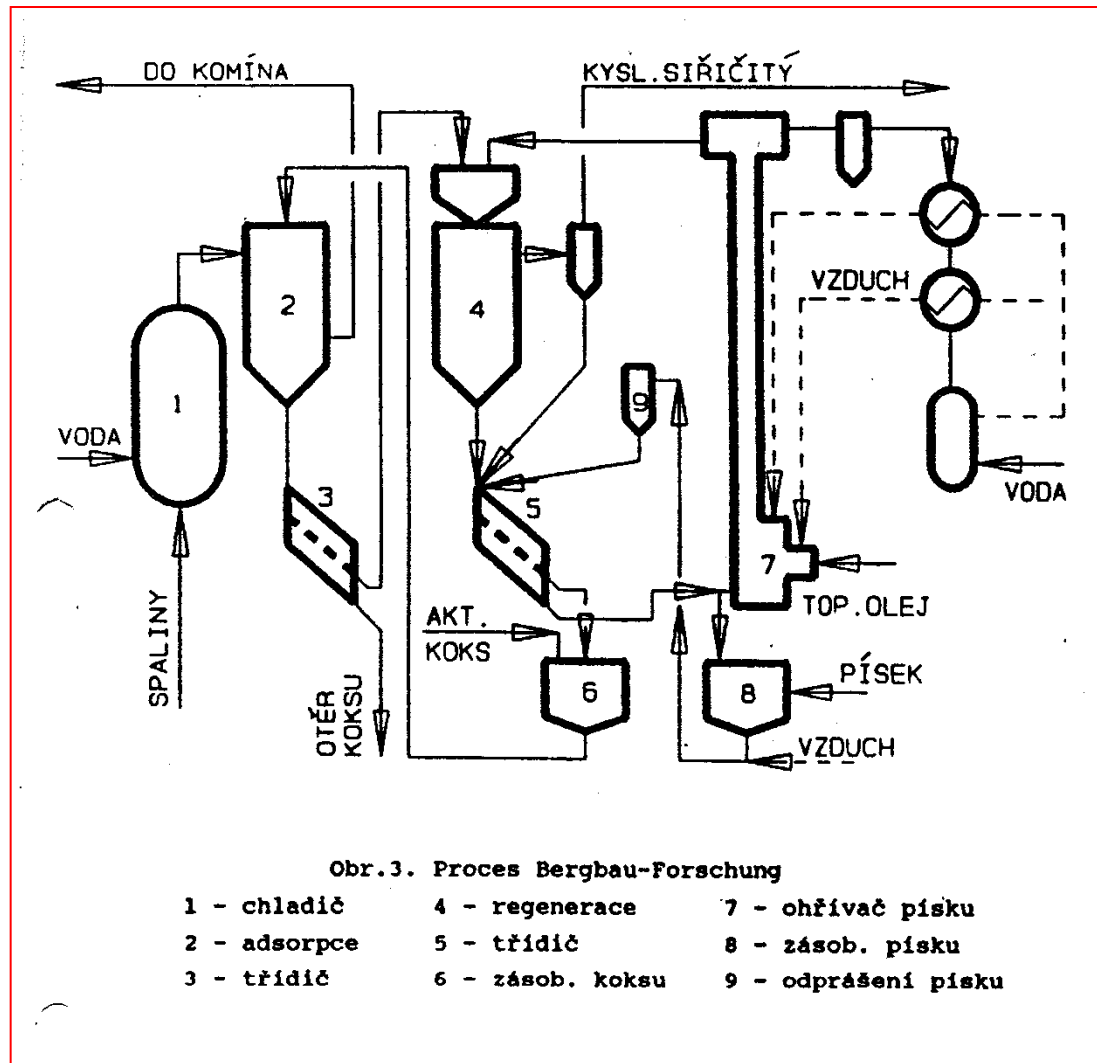
Proces Bergbau - Forschung

Sorpce SO_2 na aktivním koku + oxidace O_2 ze spalin na H_2SO_4

Ohřev spalin vlastní reakcí
Regenerace koku horkým pískem (650°) –
redukce H_2SO_4 na SO_2
uhlíkem aktivovaného koku (částečné spotřebování)

Komplikovaná metoda,
náročná na energii i na
spotřebu koku, koroze
(absorpce pod teplotou
rosného bodu H_2SO_4)

Neperspektivní.



Obr.3. Proces Bergbau-Forschung

- | | | |
|--------------|-----------------|---------------------|
| 1 - chladič | 4 - regenerace | 7 - ohřivač písku |
| 2 - adsorpce | 5 - třidič | 8 - zásob. písku |
| 3 - třidič | 6 - zásob. koku | 9 - odprašení písku |

Mokr  metody

Mnoho metod, jen málo do realizace

Vápno – v pencov  metoda

Rozvinut  suchých metod

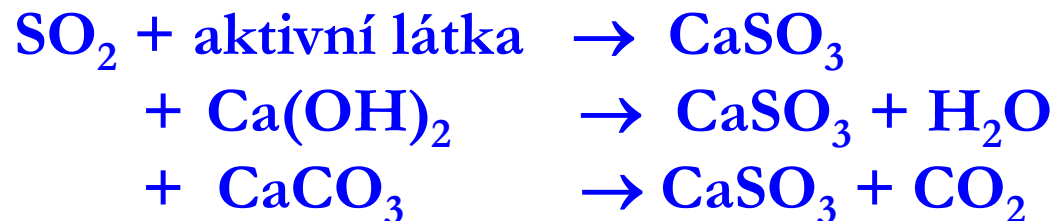
Pračky s prací kapalinou – suspenzí vápenného mléka

- ↪ Japonsko – nedostatek p rodn ho sádrovce - z skan  technicky využitelného sádrovce jako produktu odsíření
- ↪ USA - preferovány technologie produkující odpadní kal – směs $\text{CaSO}_3 + \text{CaSO}_4 + \text{nezreagovan  CaO}$ - odstranění vody a ve vodě rozpustných látek ⇒ deponie

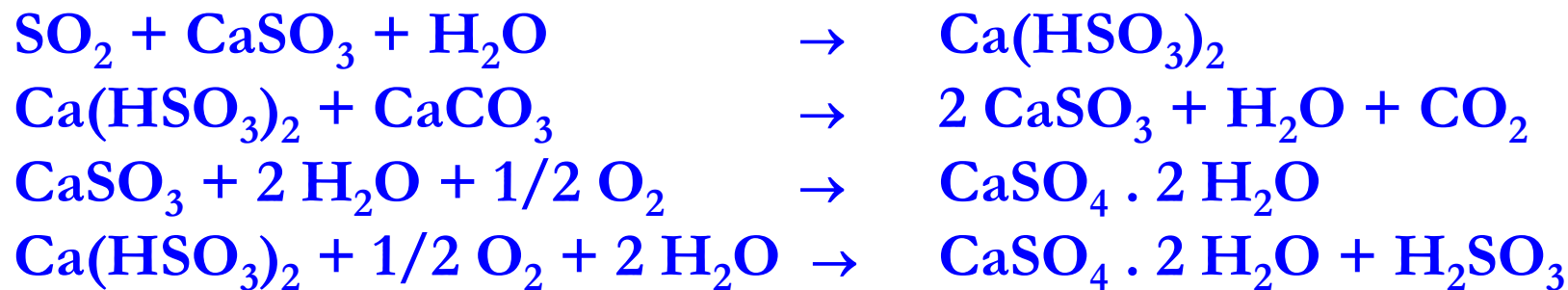
V současnosti – spojení obou trendů ⇒ produkce sádrovce

Mokr  metody

Dosud neujasn n y mechanismus:



Dále:



rychlejší reakce

Mokr  metody

Nevýhody:

- ↪ vysok  zkrápěcí poměr (mal  rozpustnost CaCO_3 a CaSO_3)
- n zk  koncentrace aktivní látky Ca^{2+}
- ↪ tvoří se usazeniny CaSO_4 – komplikace při provozu
- ↪ prací roztok – vysok  pH ⇒ zvyřen  tvorba CaSO_3 na úkor
 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ⇒ nedostate n  oxidace

Mokr  metody

Pro zlepšení ⇒ použití aditiv:

Anorganická:

MgSO_4 – 0.1 mol. l^{-1} snižuje tvorbu úsad – udržuje prací systém v nenasyceném stavu co do obsahu CaSO_4



- umožňuje rychlejší vázání SO_2 a převádí Ca^{2+} do roztoku:



Mokr  metody

Nevýhoda: citlivost na Cl^- , F^- ve spalinách, nutnost odstranění
v samostatn m p edp rac m okruhu

Organick :

s K mezi H_2CO_3 a H_2SO_3

Nevýhoda aditiv: tvorba drobných krystalů CaSO_4 , kter  se špatn 
odvodn j 

organick  kyseliny \Rightarrow OV – nutno čistit

Mokr  metody

Odliŝnosti vápno – vápencových procesů:

- ↪ aditiva
- ↪ způsob veden plynu a kapaliny v absorbéru
- ↪ způsob dělení SO_4^{2-} a SO_3^{2-}
- ↪ způsob odvodňování sádrovce

Výhoda:

- ↪ převádějí Ca^{2+} v roztok ve formě prsluŝn organick soli
- ↪ przniv ovlivňují nasycenost roztoku síranem

Mokr  metody

Tvorbou CaSO_3 a CaSO_4 se regeneruje voln  kyselina

Dodává se pouze množství kryjící ztráty při odtahování CaSO_4 .

Organick  aditiva: kyselina benzoov , kyselina citronov , kyselina adipov 

Mokr  metody

Proces SHL: HCOOH

Převádí CaCO_3 do čirého roztoku + pufrace roztoku na pH příznivé pro tvorbu HSO_3^- a oxidaci na SO_4^{2-}

Protiproud – tvorba HSO_3^- a jeho oxidace na SO_4^{2-}

Surovina: CaCO_3 – jemně mletý, (90% pod 60 mm), 1,03 – 1,07 nadbytek

Mokr  metody

Produkt: sádrovec – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



usazen  nebo hydrocyklon



vakuov  filtr nebo odstředivky



promyt  vodou ($\text{Cl}^- < 100 \text{ mg.kg}^{-1}$)



energosádrovec



sušení, briketace

Mokr  metody

Nevýhoda:

- ↪ potřeba velmi kvalitního magnezitu
- ↪ eroze materiálu
- ↪ velk  energetick  náročnost

Dosud nenašel uplatn n .

Proces SHL (Saarberg – Holter – Lurgi)

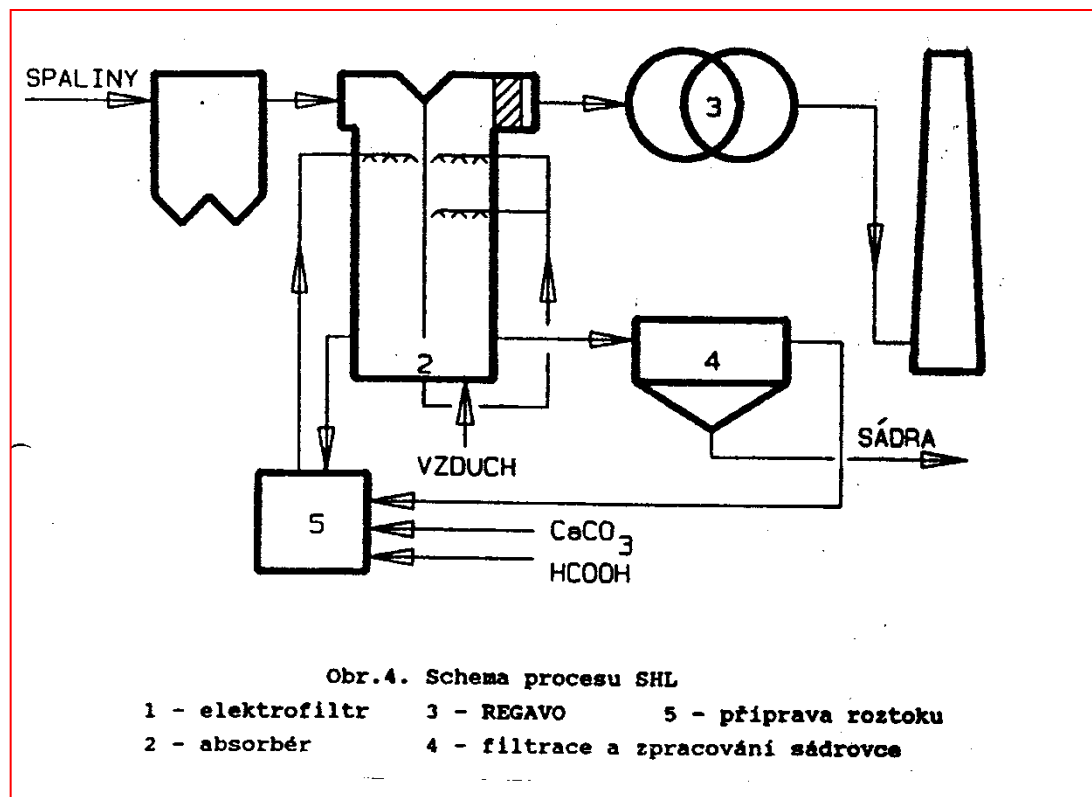
Absorbér – kombinace
soproudé a protiproudé
absorpce

HCOOH – převádí
nerozpustný CaCO_3 na
dobře rozpustný
 $\text{Ca}(\text{COOH})_2$

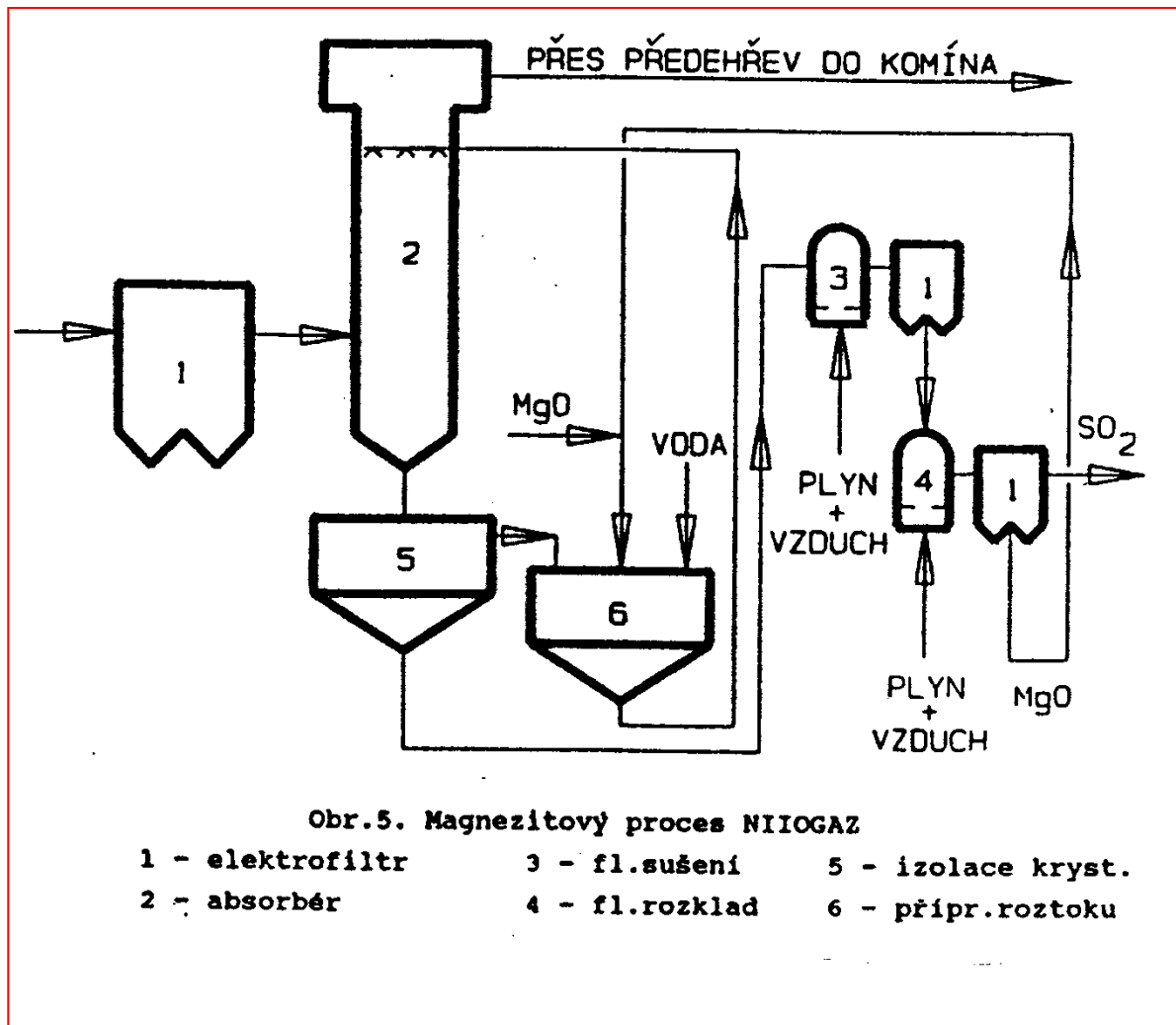
Umožňuje dosažení vysoké
koncentrace Ca^{2+} v
roztoku

Nižší zkrápěcí poměr

Soproud – největší
zkrácení doby zdržení
v oblasti vysokého pH (5
a více) – snižuje tvorbu
 CaSO_3



Magnezitový proces NIIOGAZ



Magnezitový proces NIIOGAZ

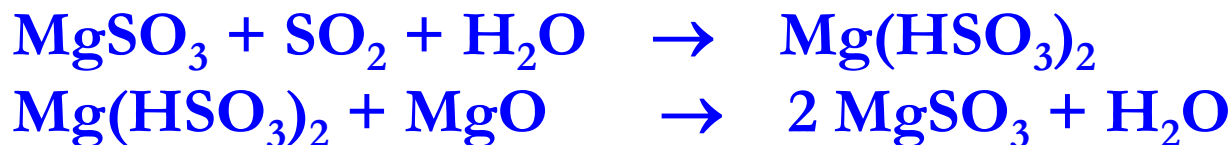
Regenerace:

1. stupeň – zbavení volné vlhkosti a krystalové vody
2. stupeň - kalcinace

Rozklad MgSO_3 - 200 – 600 °C

Nutnost rozkladu MgSO_4

800 – 1 000 °C



Proces Wellman-Lord

Jednoduchý proces



Vratná reakce, při vyšší T \Rightarrow regenerace pracovního roztoku (odparka) \Rightarrow SO₂ (80 – 90 %) + krystalický Na₂SO₃

Nežádoucí vedlejší produkt: oxidace na SO₄²⁻ \Rightarrow krystalizace

Spolehlivá, účinnost > 90%

Co s Na₂SO₄ – 0,1 kg na 1 kg SO₂, energetická náročnost

Čpavkový proces Walther

Mokrá amoniakální vypírka:



1. absorbér – dochlazení na 60 °C,
vyprání $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

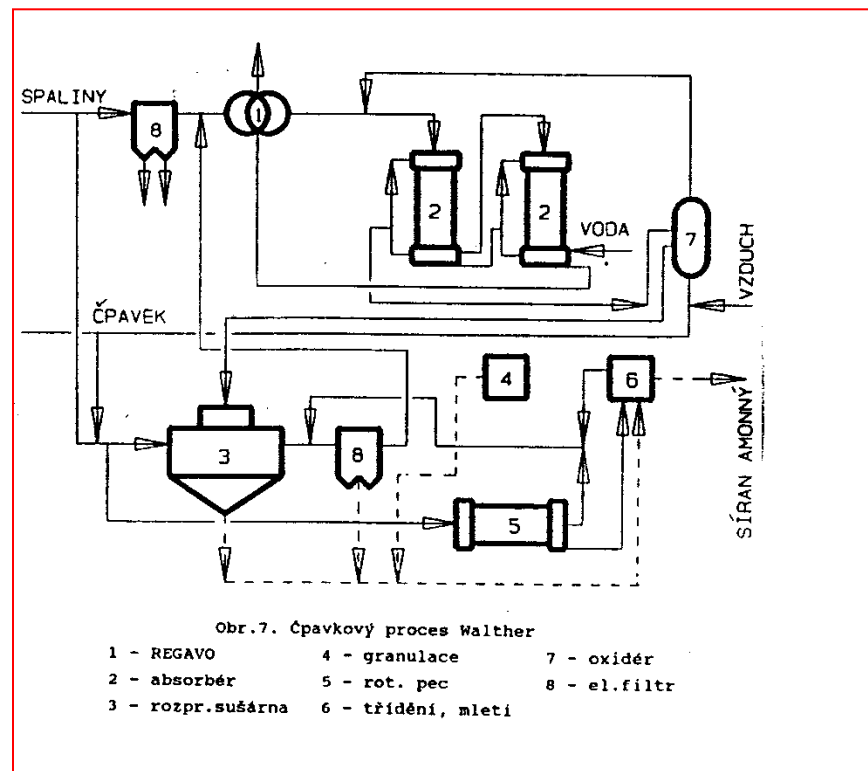
2. absorbér – vyprání zbytku,
zachycení úletu

Spaliny – ohřev ve výměníku
komín

Absorbční roztok z 1. absorbéru \Rightarrow
oxidér - oxidace na SO_4^{2-}
(vzduchem)

$\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow$ rozprašovací sušárna (350 °C)

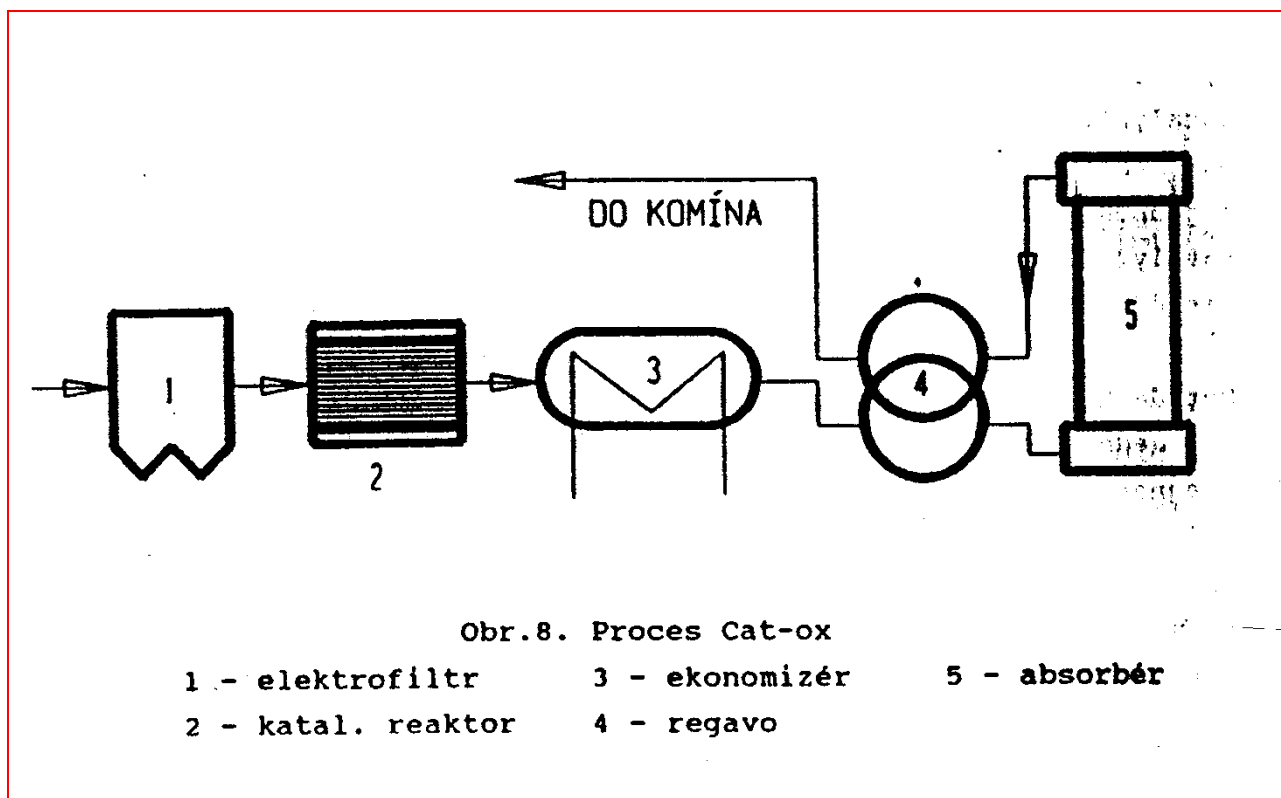
Výhoda: malá energetická náročnost,
bezopadovost



Katalytické metody

Katalytická oxidace $\text{SO}_2 \Rightarrow \text{SO}_3$ odstranění ve formě H_2SO_4 nebo CaSO_4 či $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Cat-Ox (Japan)



Cat-Ox

Použitelné u nově postavených energetických jednotek – vyžaduje speciální elektrodlučovač pracující při vysoké T

U starších jednotek musí být mezi elektrodlučovač a reaktor zařazeno přehřívání spalin

Výhoda:

- ↪ poměrná jednoduchost
- ↪ nižší provozní náklady při účinnosti ~ 90%

Nevýhoda:

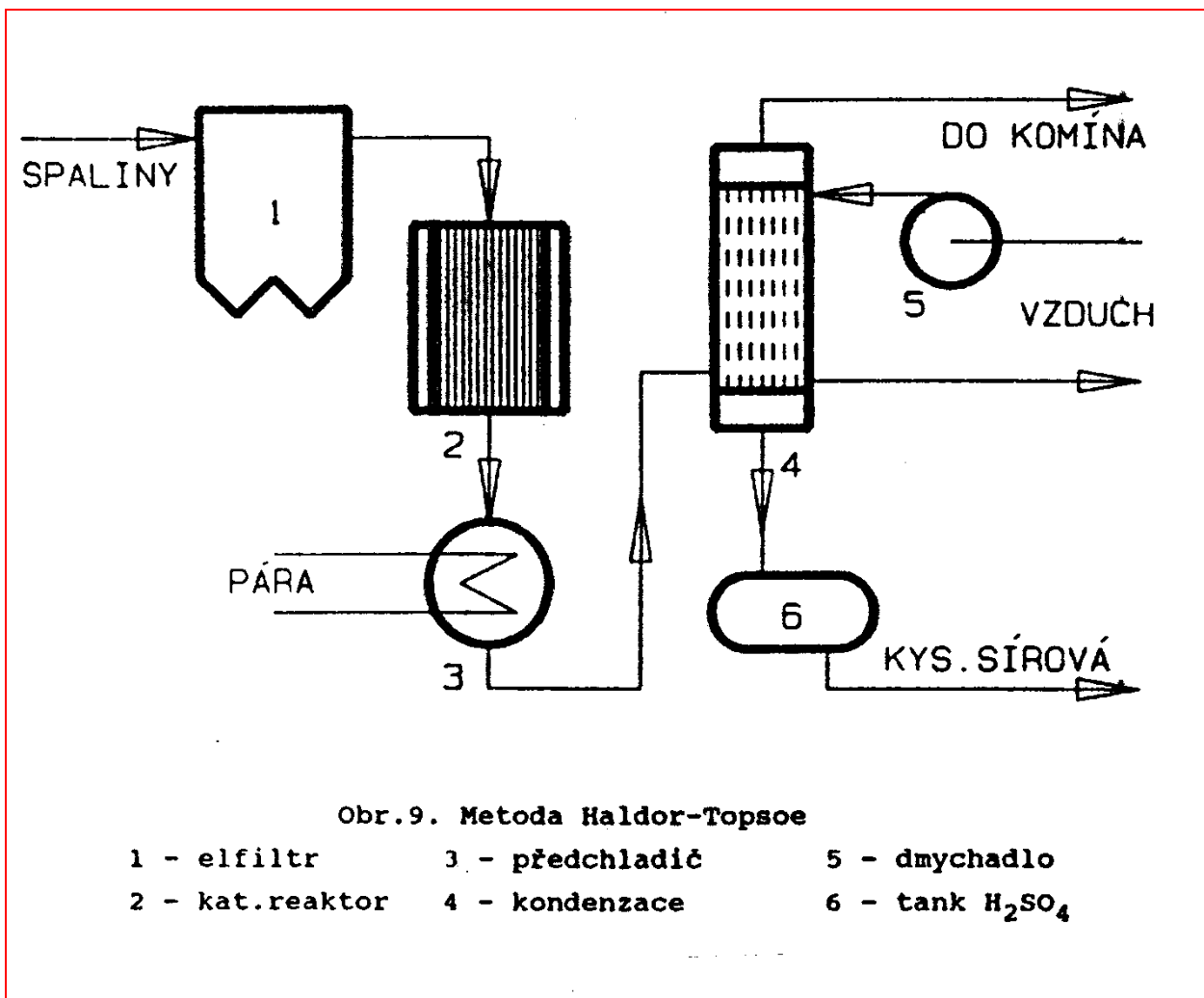
- ↪ vysoká náročnost na materiály nutnost dokonalého odprášení spalin – ovlivnění životnosti katalyzátoru

Cat-Ox

Proces KYIOURA - $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Proces CHIVODA – spaliny se ochladí vodou za současného odstranění popílku - SO_2 se vypere zředěnou $\text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow$ roztok H_2SO_3 - oxidace vzduchem na Fe katalyzátoru $\Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$
97%, omezená životnost katalyzátoru

Proces Haldor - Topsoe



Ohřev spalin

Z hlediska dosažení dostatečného rozptylu spalin je třeba zajistit aby vstupem do komína měly určitou **minimální teplotu** $\Rightarrow T \sim 70 - 80^{\circ}\text{C}$

A: ohřev spalin mísením s horkými neodsířenými spalinami

B: nepřímý ohřev parou či horkou vodou

C: ohřev spalováním paliv s nízkým obsahem S ve spalovací komoře a zavedení těchto horkých spalin k chladným odsířeným spalinám

- ↪ Jednoduché
- ↪ Problémy s emisemi
- ↪ Neekonomické způsoby
- ↪ Vysoká spotřeba energie

Nahrazovány výměníky spaliny – spaliny

Regenerativní způsob ohřevu spalin

Rotační výměník tepla spaliny – spaliny:

↪ Energetika – Ljungström

↪ Odsiřování – Regavo

Přenos tepla – plochy z plechu se speciální korozní úpravou nebo z plastu, které se pomalu pohybují mezi zónou horkých a studených spalin a předávají studeným spalinám teplo, naakumulované od horkých spalin.

Podmínka ohřevu spalin – úplné odpaření veškerého únosu kapaliny.

Pro úplné odpaření využití tepla části neodsířených nebo odsířených a ohřátých spalin.

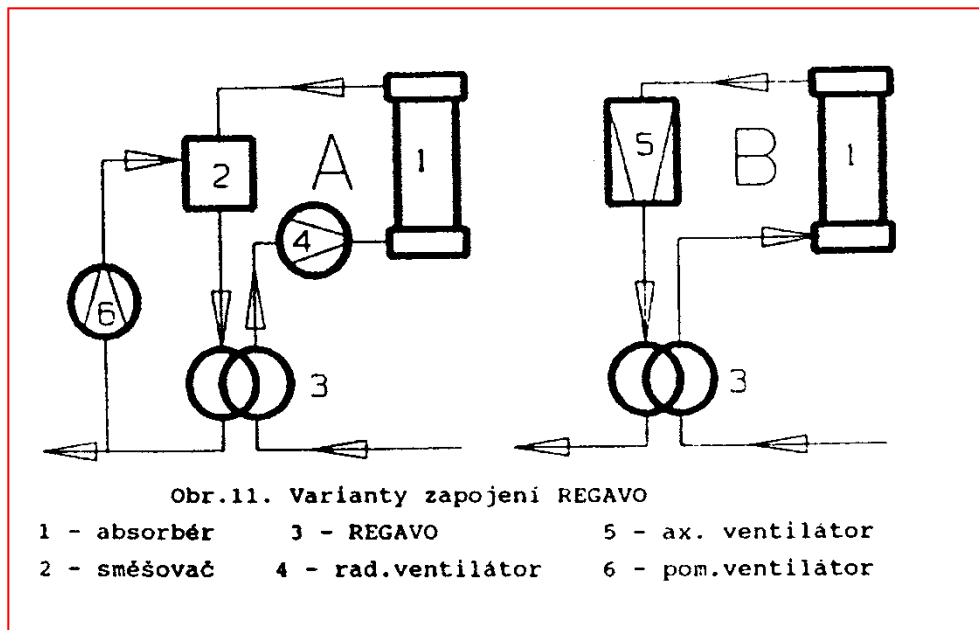
Varianty zapojení REGAVO

A - spalinový ventilátor je mezi Regavo a A 1 (na straně surových spalin) - odpar únosu zajišťuje pomocný ventilátor, který část ohřátých čistých spalin čerpá do směšovače.

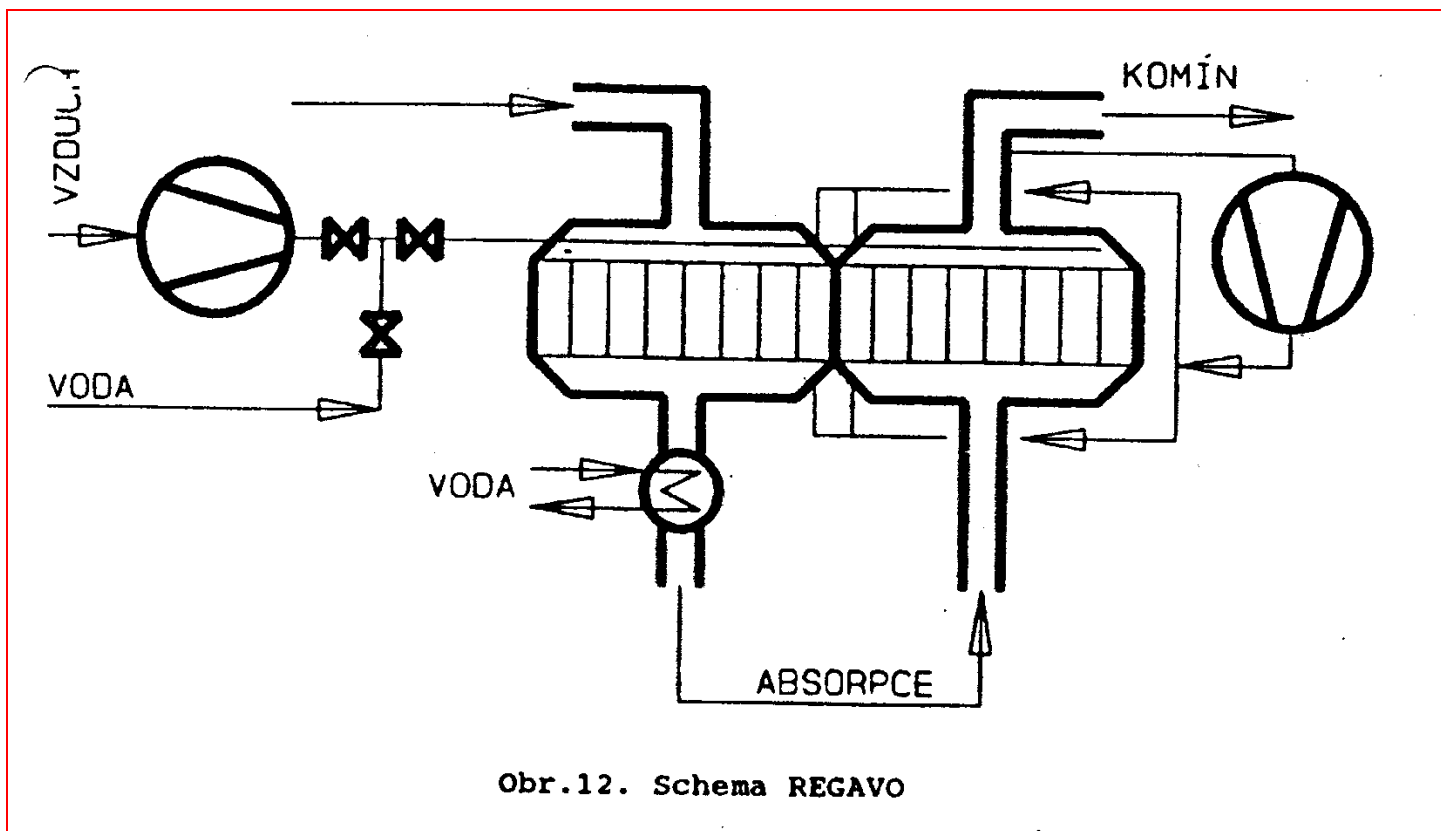
Mírně lepší přísávání čistých spalin do surových

B – nejprogressivnější používá axiální ventilátor spalin (adiabatický charakter komprese odpaření úletu a zvýšení T spalin o 2-3 °C.

Odpadá mísič a pomocný ventilátor + nižší energetická náročnost (o 20%) při snížení účinnosti odsíření 1%.



REGAVO



Obr.12. Schema REGAVO

Rotor - $0,75 - 1,0 \text{ otáček min}^{-1}$

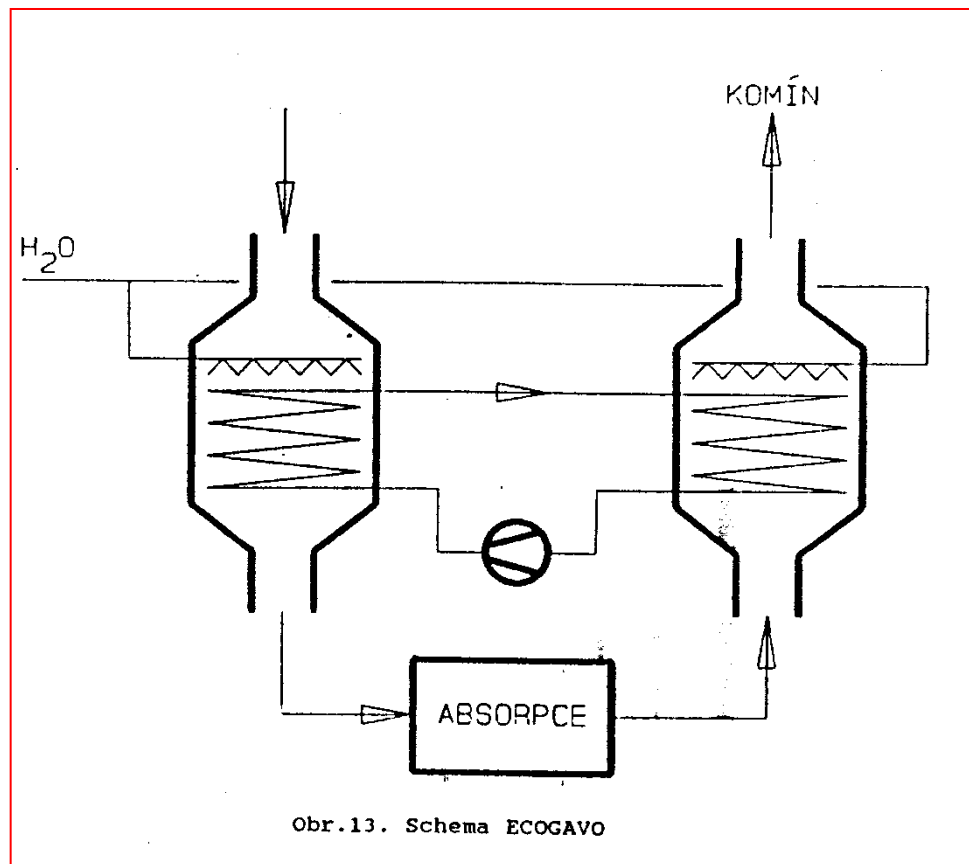
Čistící systémy: tlakový vzduch + tlaková voda (4-10 MPa) –
odstranění usazenin – pravidelné

Rekuperativní systém ohřevu spalin

Ecogavo - oddělené výměníky
mezi kterými cirkuluje
teplosměnné medium (voda)

Ocelové pogumované proti korozi,
teflonové trubky, vysokotlaký
ostřikovací systém

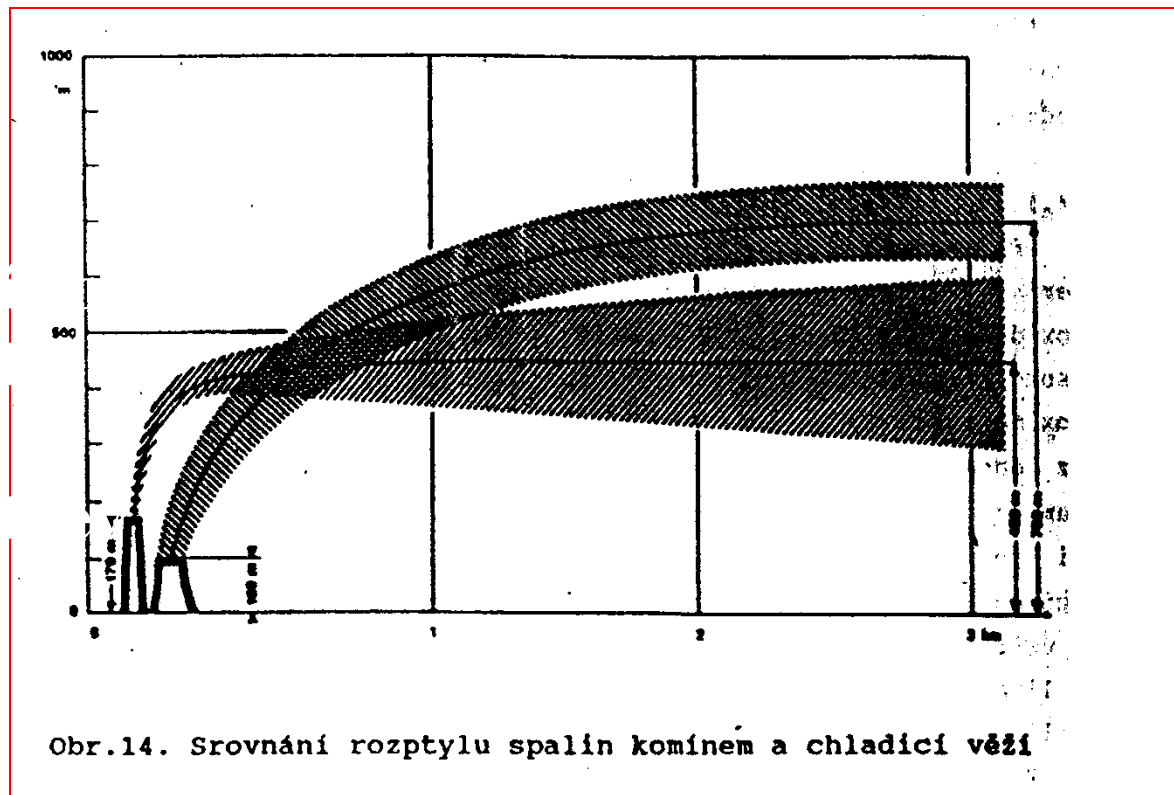
Úplné oddělení prostoru surových
a čistých plynů



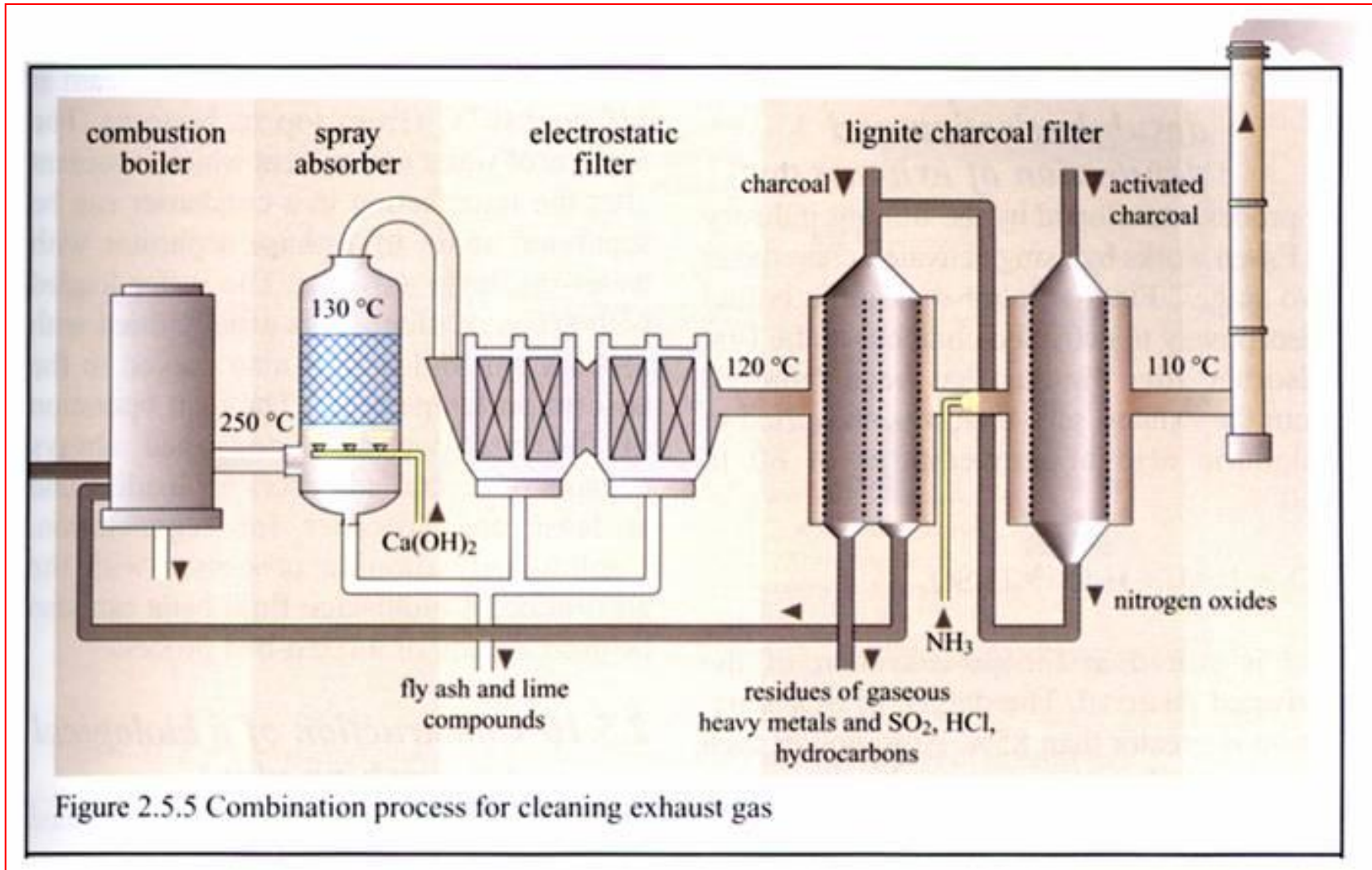
Využití chladících věží k rozptylu škodlivin

Tepelný impuls vzduchu v chladící věži je mnohonásobně větší než u spalin a vede k vynášení množství vzduchu, které 25x převyšují množství spalin.

Smíšení spalin se vzduchem v chladící věži vede k dokonalejšímu rozptylu.



Kombinovaný proces pro čištění spalovacích plynů





Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.2.2 Denitrifikace

Hlavní zdroje NO_x v Evropě v roce 2000

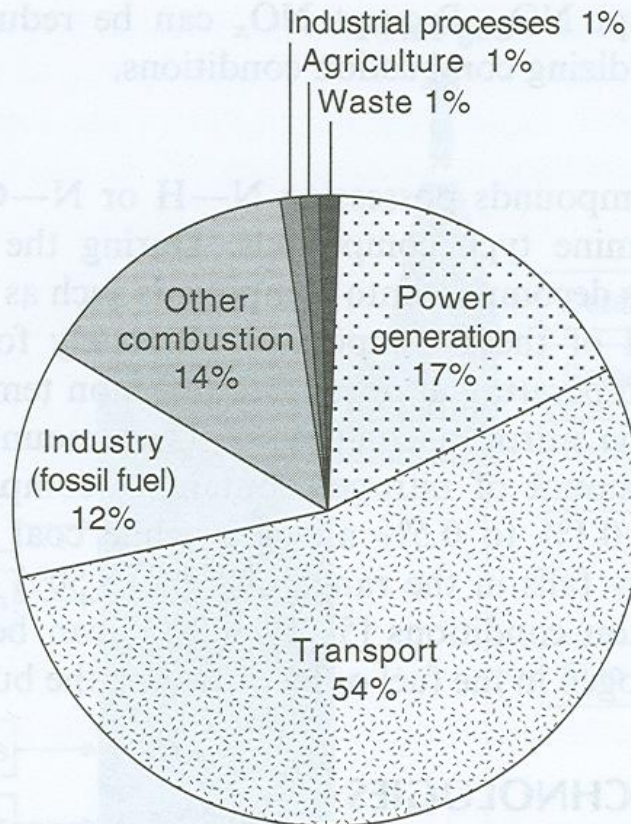


FIGURE 8.1 Major sources of NO_x in Europe in 2000. Adapted from B Guegle and M Ritter. *Annual European Community CLRTAP Emission Inventory 2000, Technical Report 91*, European Environment Agency, 2000, p. 28.

Snižování obsahu NO_x ve spalinách

Technická řešení opožděna proti SO_2

Mechanismus vzniku oxidů dusíku při spalovacím procesu

3 základní mechanismy:

- ↪ oxidace N ze spalovacího vzduchu za vysoké T – vysokoteplotní NO_x
- ↪ oxidace chemicky vázaného dusíku v palivu – palivové NO_x
- ↪ z chemicky vázaného dusíku radikálovými reakcemi na rozhraní plamene - promptní NO_x

Prvotně vzniká $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$

Pomalá reakce při nízkých koncentracích $\text{NO}_2 \sim 10 \% \text{NO}_x$

Primární opatření k omezování emisí NO_x

Primární opatření k omezení emisí oxidů dusíku.

Primární opatření	Obvyklý podíl snížení NO _x	Omezení použitelnosti	Poznámky
Nízký přebytek vzduchu	10–44 %	nedokonalé spálení	omezení NO _x značně závisí na výši emisí z kotle (např. když je třeba izolovat topeniště, mlýny a ohřívače vzduchu nebo umožnit využití spalování s nízkým přebytkem vzduchu)
Odstupňování vzduchu v topeništi	10–65 % 40 % u uhlí 45 % u oleje 65 % u plynu	nedokonalé spálení (vysoké hodnoty CO a nespáleného uhlíku pouze při rekonstrukci)	může dojít k problémům s udržováním přísunu paliva, je-li např. nutno dodat stejné množství tepelné energie do topeniště s menším množstvím provozních hořáků
			rekonstrukce pro přehřátý vzduch u stávajícího kotle znamená modifikaci vodního potrubí stěn

Sekundární opatření k omezování emisí NO_x

Selektivní katalytická redukce (SCR). Údaje v tabulce označené: VP = vysoká koncentrace prachu; KP = nízká koncentrace prachu.

Obvyklý podíl redukce NO _x	Parametr	Hodnota
80–95 %	provozní teplota	320–420 °C (VP) 260–320 °C (KP)
	redukční činidlo	čpavek, močovina
	podíl NH ₃ / NO _x	0,8–1,0
	únik NH ₃	< 20 mg/m ³ (n.t.t.)
	využitelnost	> 98 %
	podíl konverze SO ₂ / SO ₃ v katalyzátoru	1,0–1,5 % (KP)
	spotřeba energie (% elektrického výkonu)	0,5 % (VP) 2 % (KP)
	tlaková ztráta v katalyzátoru	4–10 hPa

Sekundární opatření k omezování emisí NO_x

Selektivní nekatalytická redukce (SNCR).

Obvyklý podíl redukce NO _x	Parametr	Hodnota
30–50 (80) %	provozní teplota	850 až 1050 °C
	redukční činidlo	čpavek, močovina
	podíl NH ₃ / NO _x	1,5–2,5
	využitelnost	> 97 %
	spotřeba energie (% elektrického výkonu)	0,1–0,3 %
	čas prodlevy v teplotním pásmu	0,2–0,5 s

Mechanismus vzniku NO_x při spalovacím procesu

Vysokoteplotní – radikálové reakce

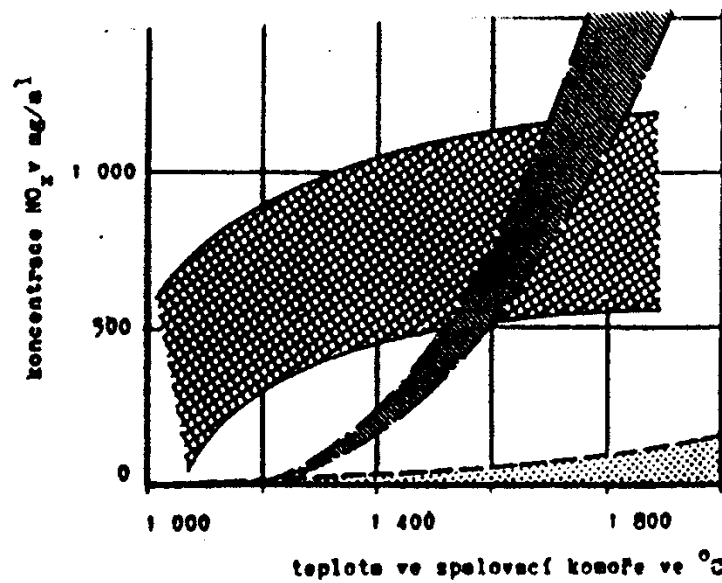
$\text{N} + \text{O}$ uvnitř spalovací zóny – tvorba radikálů je podmíněna vysokou $T = \text{funkce}(T, \text{koncentrace kyslíku, době zdržení v horké zóně})$

Palivové NO_x – oxidace dusíku

chemicky vázaného v palivu – oxidace není kvantitativní - % nezreagovaného N_2 v palivu – při spalování uhlí - 10-25 %

Promptní NO_x - určitá forma

palivových NO_x – okraj plamene - zanedbatelný podíl na celkovém NO_x



Obr.15. Tvorba jednotlivých typů NO_x při spalování uhlí

Spalování kapalných paliv:

vysokoteplotní – stejné jako u tuhých palivové – pouze u těžších frakcí (TTO, mazut)

Spalování plyných paliv – pouze vysokoteplotní

Mechanismus vzniku NO_x při spalovacím procesu

Vysokoteplotní – radikálové reakce

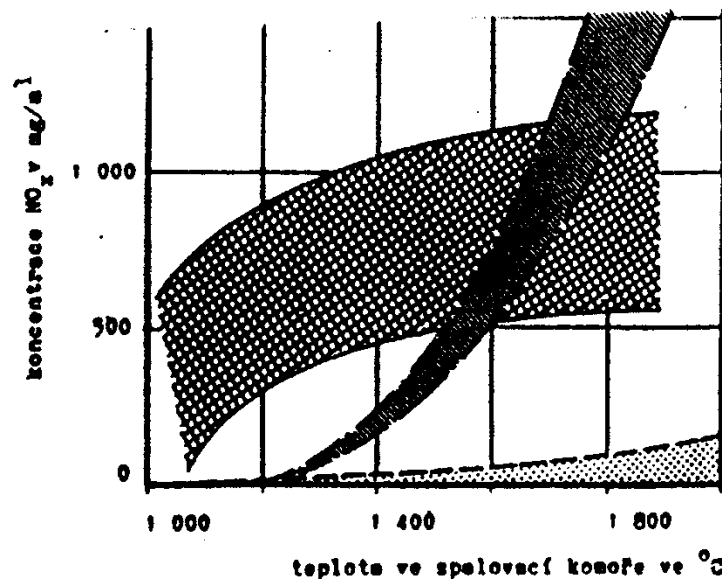
$\text{N} + \text{O}$ uvnitř spalovací zóny – tvorba radikálů je podmíněna vysokou $T = \text{funkce}(T, \text{koncentrace kyslíku, době zdržení v horké zóně})$

Palivové NO_x – oxidace dusíku

chemicky vázaného v palivu – oxidace není kvantitativní - % nezreagovaného N_2 v palivu – při spalování uhlí - 10-25 %

Promptní NO_x - určitá forma

palivových NO_x – okraj plamene - zanedbatelný podíl na celkovém NO_x



Obr.15. Tvorba jednotlivých typů NO_x při spalování uhlí

Spalování kapalných paliv:

vysokoteplotní – stejné jako u tuhých palivové – pouze u těžších frakcí (TTO, mazut)

Spalování plyných paliv – pouze vysokoteplotní

Snižování emisí NO_x úpravou spalovacího procesu

Primární opatření

Vychází z poznatků o mechanismech vzniku NO_x



Typ spalovacího zařízení, způsob jeho provozování.

Významnější a levnější než následná denitrifikace spalin
(sekundární opatření)

Častá kombinace primárních a sekundárních opatření

Snižování emisí NO_x úpravou spalovacího procesu

Typ topeniště

↪ konstrukce

↪ stav

Uhelné kotle (klesající emise NO_x):

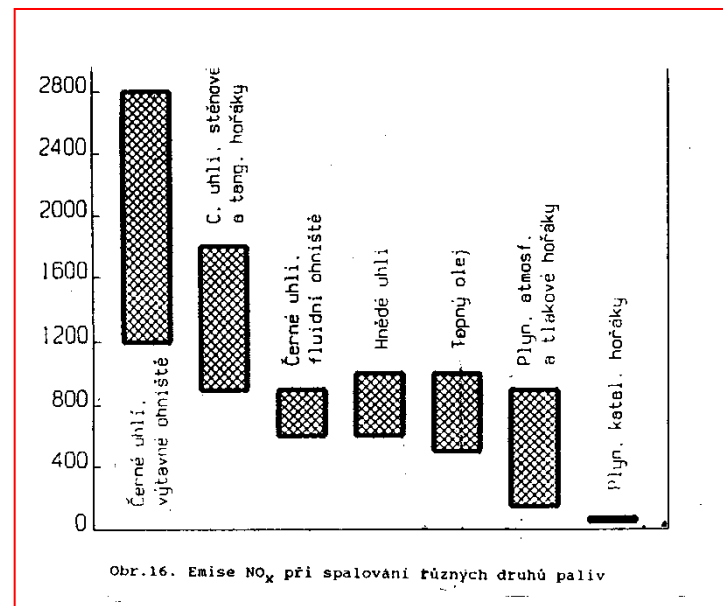
↪ výtavné ($1\ 600 - 2\ 800\ \text{mg.m}^{-3}$)

↪ se stěnovými hořáky ($1\ 000 - 1\ 700\ \text{mg.m}^{-3}$)

↪ s tangenciálními hořáky ($800 - 1\ 200\ \text{mg.m}^{-3}$)

↪ fluidní (do $800\ \text{mg.m}^{-3}$)

Rozhodující vliv – teplota hoření (nejvyšší výtavné) rychlost uvolnění tepla v zóně hoření



Snižování emisí NO_x úpravou spalovacího procesu

Spalování s nízkým množstvím přebytkem vzduchu

Snížením množství spalování vzduchu se dosáhne snížení teploty plamene

Nenáročný zásah, nevyžaduje žádné úpravy na zařízení

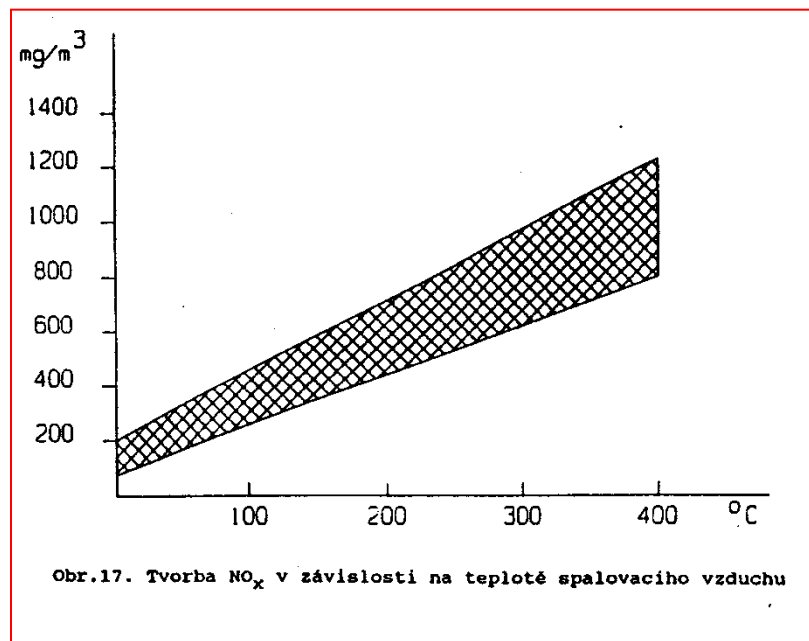
Nelze je použít u elektrárenských kotlů s optimalizovaným spalovacím poměrem

Efekt není příliš významný, nevyváží nevýhody

- ↪ tvorby sází
- ↪ koroze u redukční atmosféře
- ↪ zvýšená produkce CO
- ↪ ztráty nedopalem

Snížení předehřevu spalovacího vzduchu

Nenáročnost na technologické směny,
nízký efekt - snížení tepelné účinnosti, ztráty nedopalem problémy s hořením



Možnosti snižování tvorby NO_x

- ↪ Snižování teploty hoření
- ↪ Snižování lokální koncentrace O_2
- ↪ Snižování doby zdržení

Plynové hořáky:

- ↪ atmosférické
- ↪ tlakové

Možnosti snižování tvorby NO_x

Atmosférické hořáky:

Injekčním účinkem nasávají vzduch

Domácí spotřebiče a zařízení malého až středního výkonu (do cca 400 kW)

- ↪ jednoduchá konstrukce
- ↪ nezávisí na jiném zdroji energie
- ↪ velký regulační rozsah
- ↪ bezhlučný chod

Nevýhoda z hlediska emise NO_x – nestechiometrický typ

plamene daný podstechiometrickým předmísením paliva

Větší doba zdržení \Rightarrow vyšší tvorba $\text{NO}_x \Rightarrow$ snížení T plamene – lepší předmísení

Možnosti snižování tvorby NO_x

Nestechiometrické spalování

Dávkování spalovacího vzduchu ve dvou úrovních

- 1) proběhne spalování za nedostatku vzduchu a tedy při nízké teplotě
- 2) zbytek paliva a zplodiny nedokonalého spalování se spálí v relativním přebytku vzduchu

Možnosti snižování tvorby NO_x

Princip hořáků na nízký obsah NO_x

Stávající zařízení:

- ↪ rozdělené funkce v původně shodných hořácích
- ↪ spodní řady pracují se sníženým spalovacím vzduchem
- ↪ horní řady přivádějí palivo s přebytkem vzduchu nebo pouze vzduch

Efektivnější možnost:

Zavedení sekundárního vzduchu zvláštními přívody do prostoru nad hořáky \Rightarrow snížení produkce NO_x až o 30%

Možnosti snižování tvorby NO_x

Recirkulace spalin

Odběr části spalin za ekonomizér a jejich zavedení zpět do topeniště, tím se dosáhne:

- ↪ snížení obsahu kyslíku
- ↪ snížení teploty

Nejúčinnější – míchání spalin do spalovacího vzduchu

Snížení účinnosti spalování

50% snížení emise NO_x

Hořáky na nízký obsah NO_x

Spalování pouze v plameni

Hořáky na plynná paliva

Stejná pravidla jako u tuhých paliv

Rozdílný charakter paliv

Obecně – při spalování plynných paliv je tvorba NO_x nižší než u tuhých a kapalných paliv - jednoduché vnášení paliva do spalovacího prostoru, přesné dávkování

↪ **Snížení teploty:** vkládání tyčí do plamene – vyzařováním tepla ochlazují plamen ⇒ plynové kotle snížení emisí NO_x až o 20-30%

↪ **Zvýšení předmísení** ⇒ snížení NO_x ⇒ nižší stabilita plamene a vyšší tvorba NO_x

Nový typ atmosférického hořáku se zvýšeným předmísením a s ventilátorem spalin ⇒ snížení tvorby NO_x až o 90%

Hořáky na nízký obsah NO_x

Tlakové hořáky

Energii potřebnou ke smíchání plynu s vzduchem získávají tlakem vzduchu – mechanické dmýchadlo

Předehřívání vzduchu ⇒ roste teplota plamene ⇒ tím i emise NO_x
- průmyslová zařízení ⇒ vysoká

Provozní teplota ⇒ nižší emise NO_x ⇒ nižší energetická účinnost

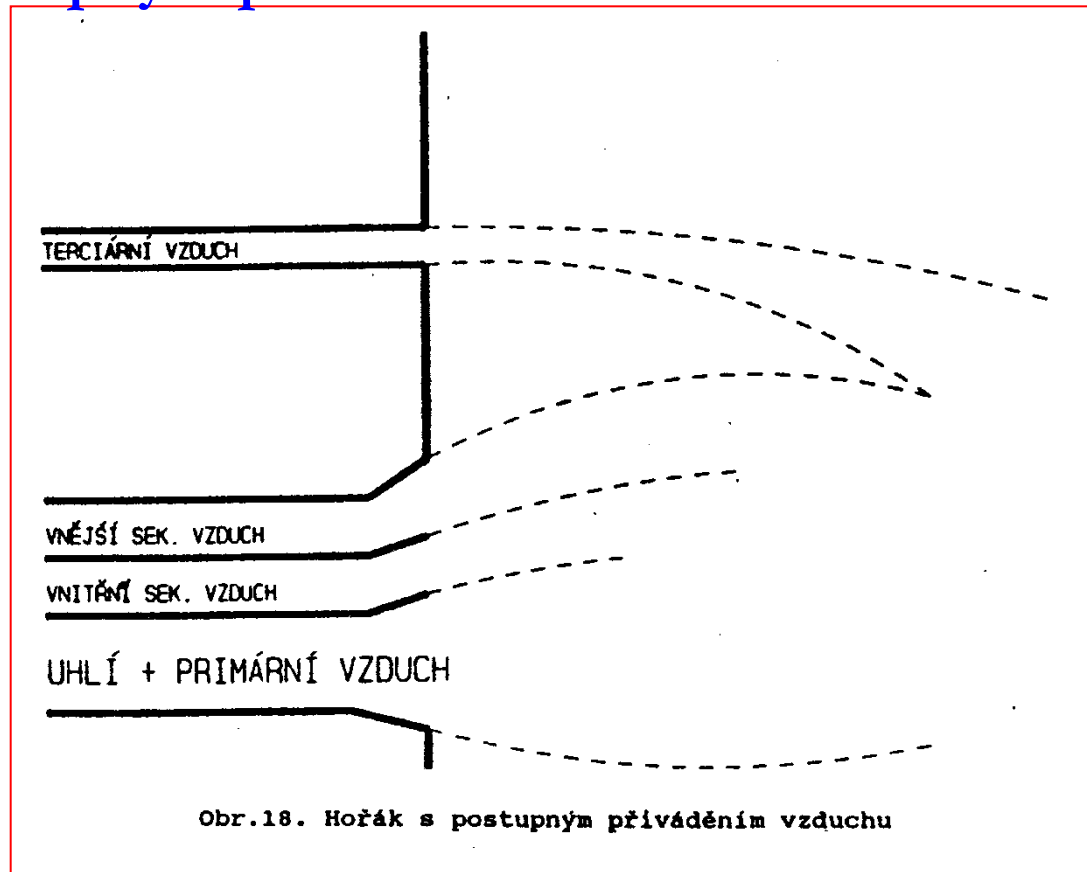
Technologická opatření:

- ↪ vícestupňové spalování (o 90%)
- ↪ recirkulace spalin (o 85%)
- ↪ nastřikování vody do plamene

Hořáky na nízký obsah NO_x

Hořáky na tuhá paliva

Hořák s postupným přiváděním vzduchu:



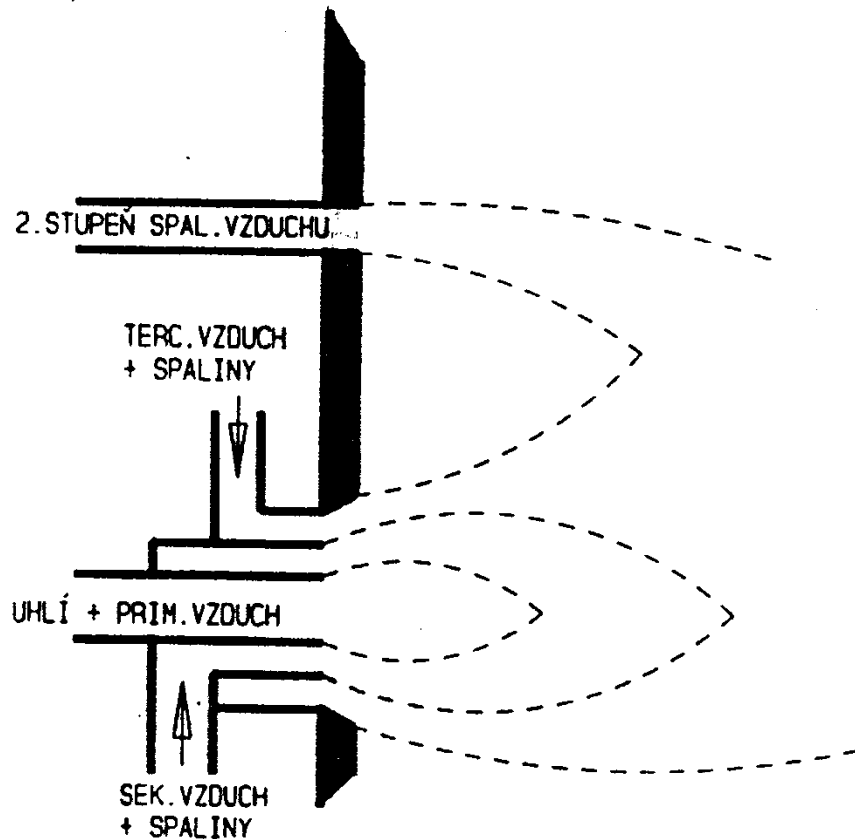
Hořáky na nízký obsah NO_x

Hořáky na tuhá paliva

Hořák s recirkulací spalin:

V primární zóně shoří prchavá hořlavina a palivový N přejde do plynné fáze

Sekundární – shoří většina paliva – v redukční atmosféře přecházejí NO_x na N



Obr.19. Hořák s recirkulací spalin

1 - prim.vzduch

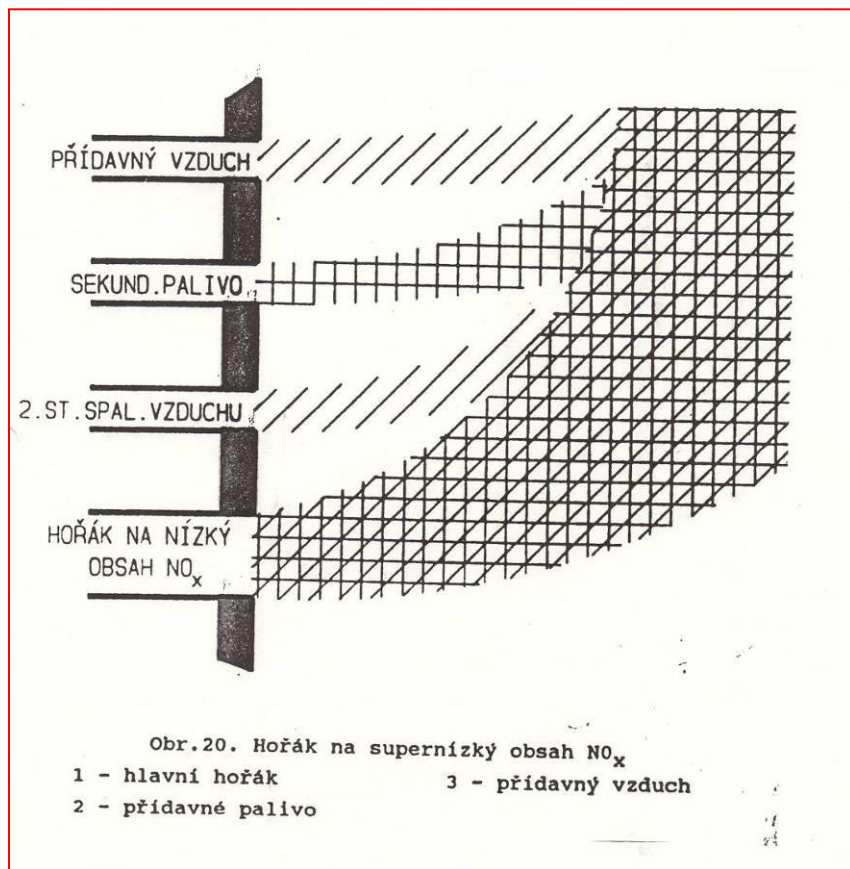
3 - terc.vzduch + spaliny

2 - sek.vzduch + spaliny

Hořáky na nízký obsah NO_x

Hořáky na tuhá paliva

Hořák na supernízký obsah NO_x :

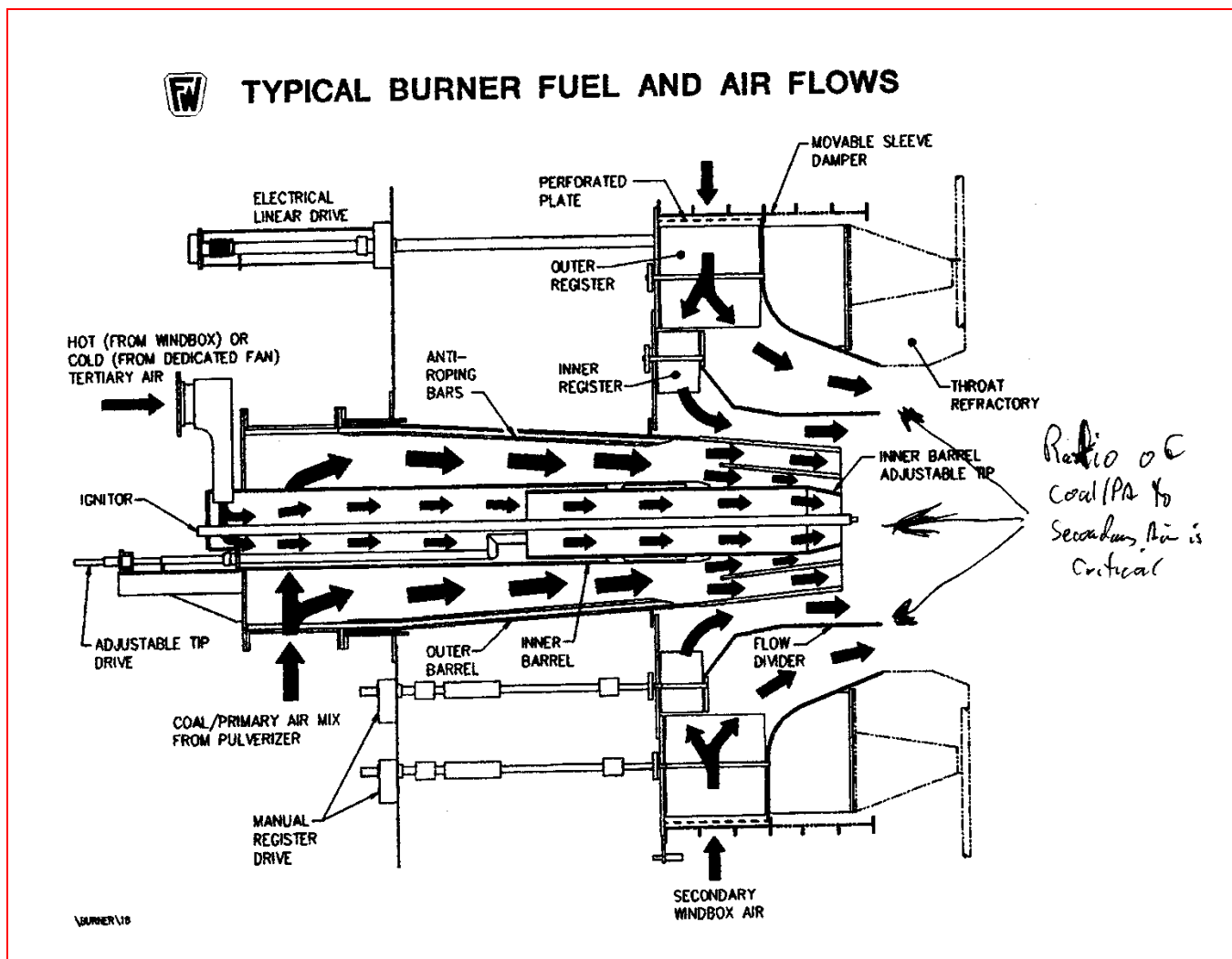


Dalších 30% \Rightarrow $< 200 \text{ mg NO}_x \cdot \text{m}^{-3}$

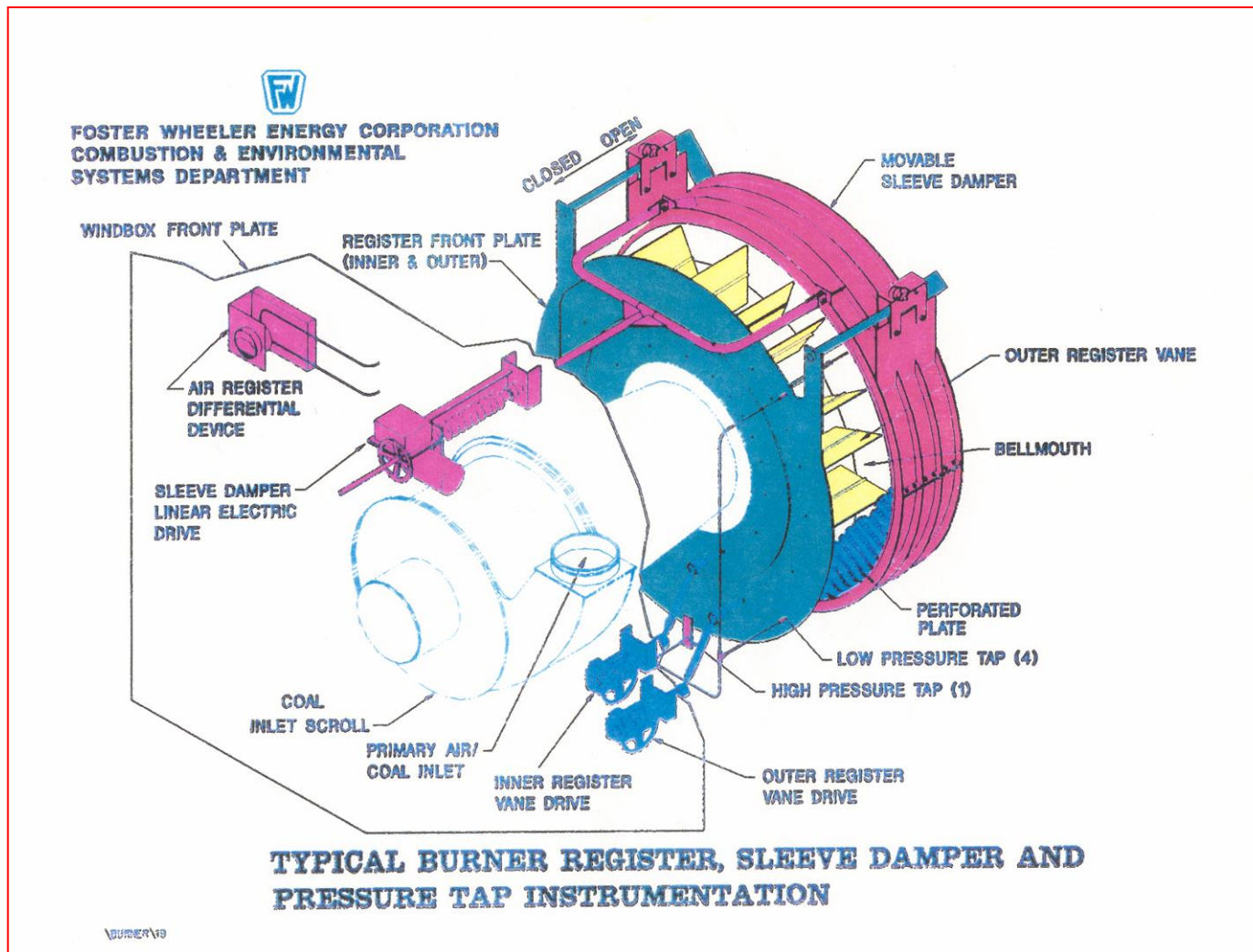
Odpadá nákladná denitrifikace
(pouze u nových jednotek)

Fluidní spalování – vícestupňové
postupné zavádění spalovacího
vzduchu a tlakové – srovnatelné
s hořáky na supernízký obsah
 NO_x

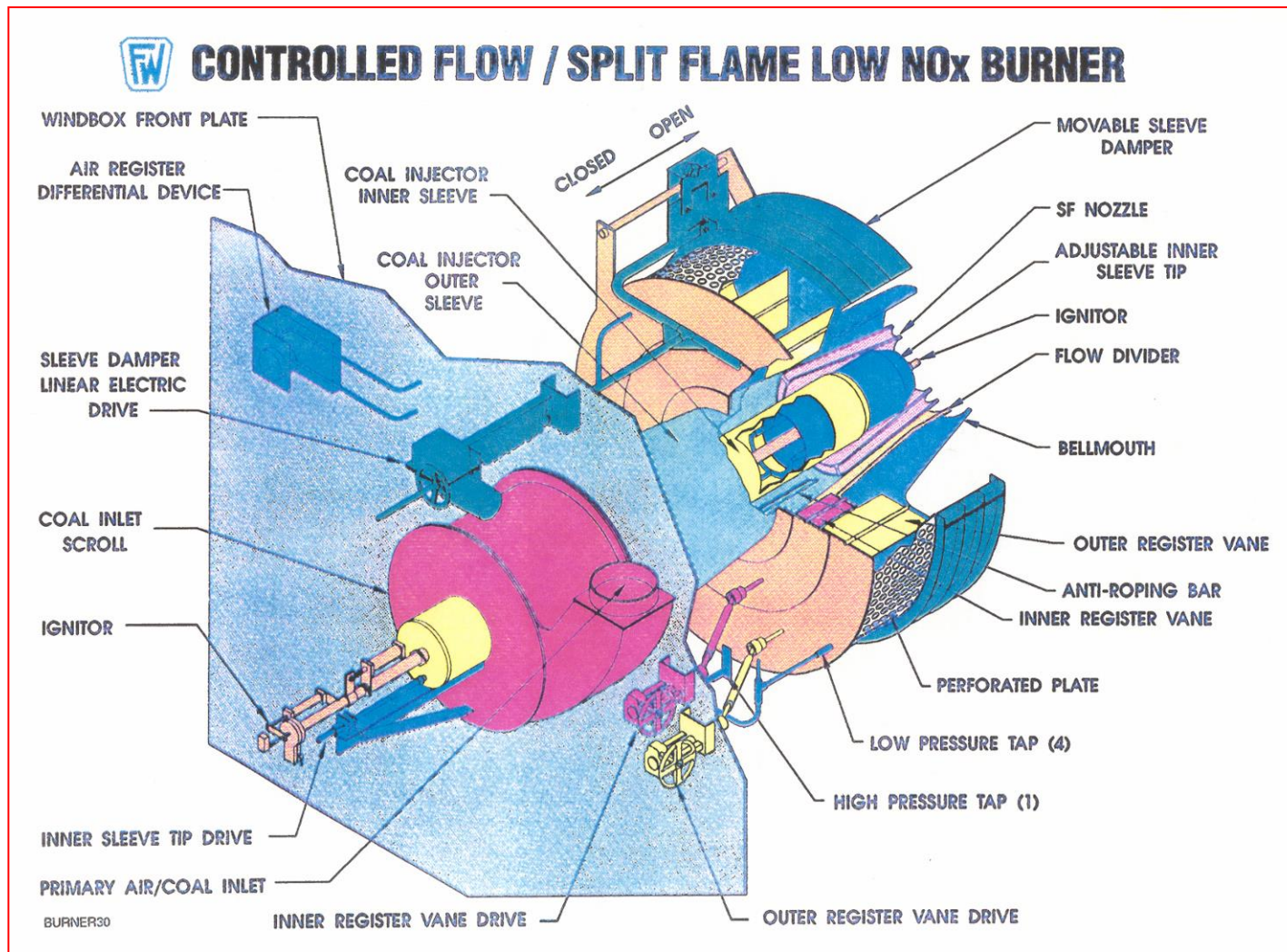
Hořáky na nízký obsah NO_x



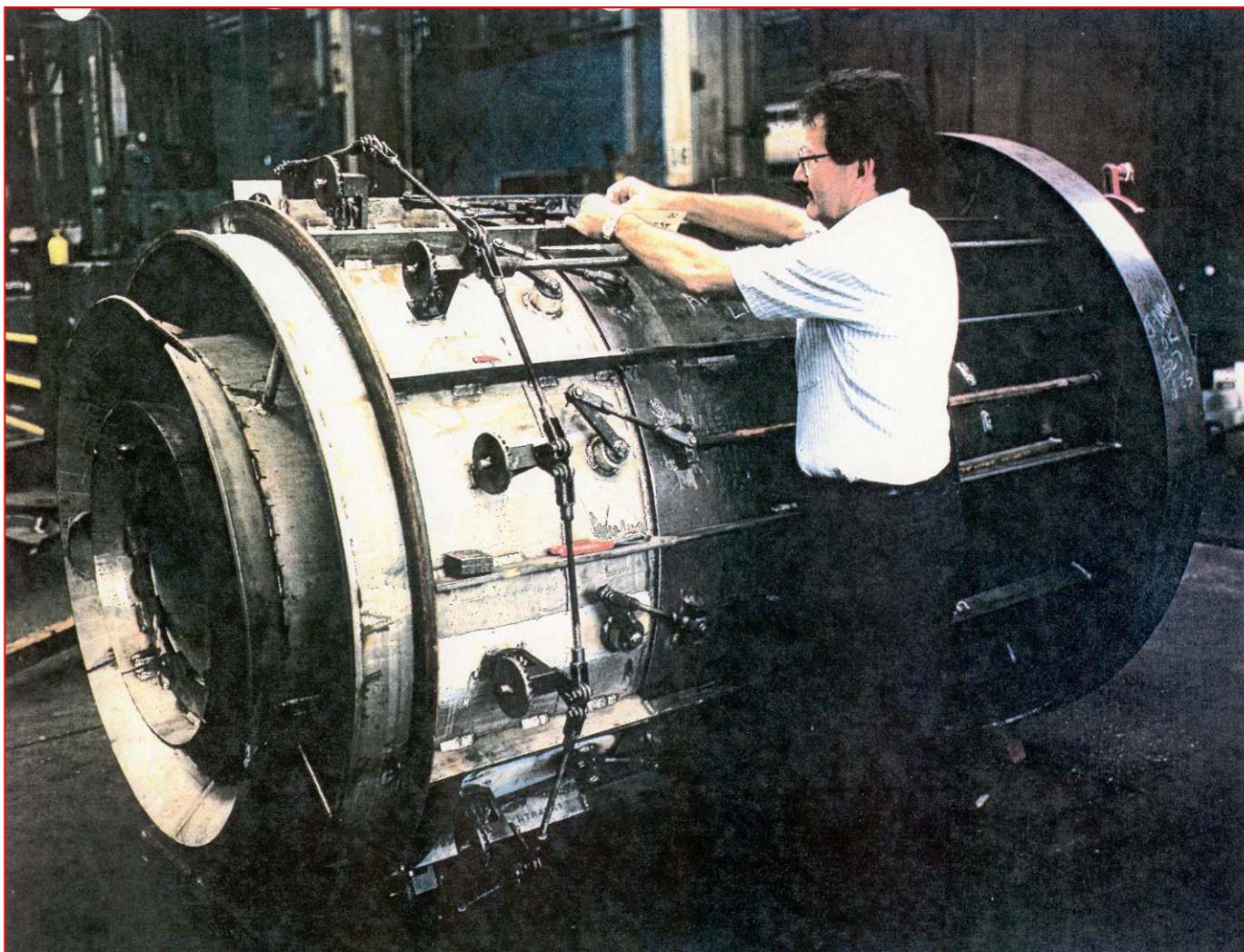
Hořáky na nízký obsah NO_x



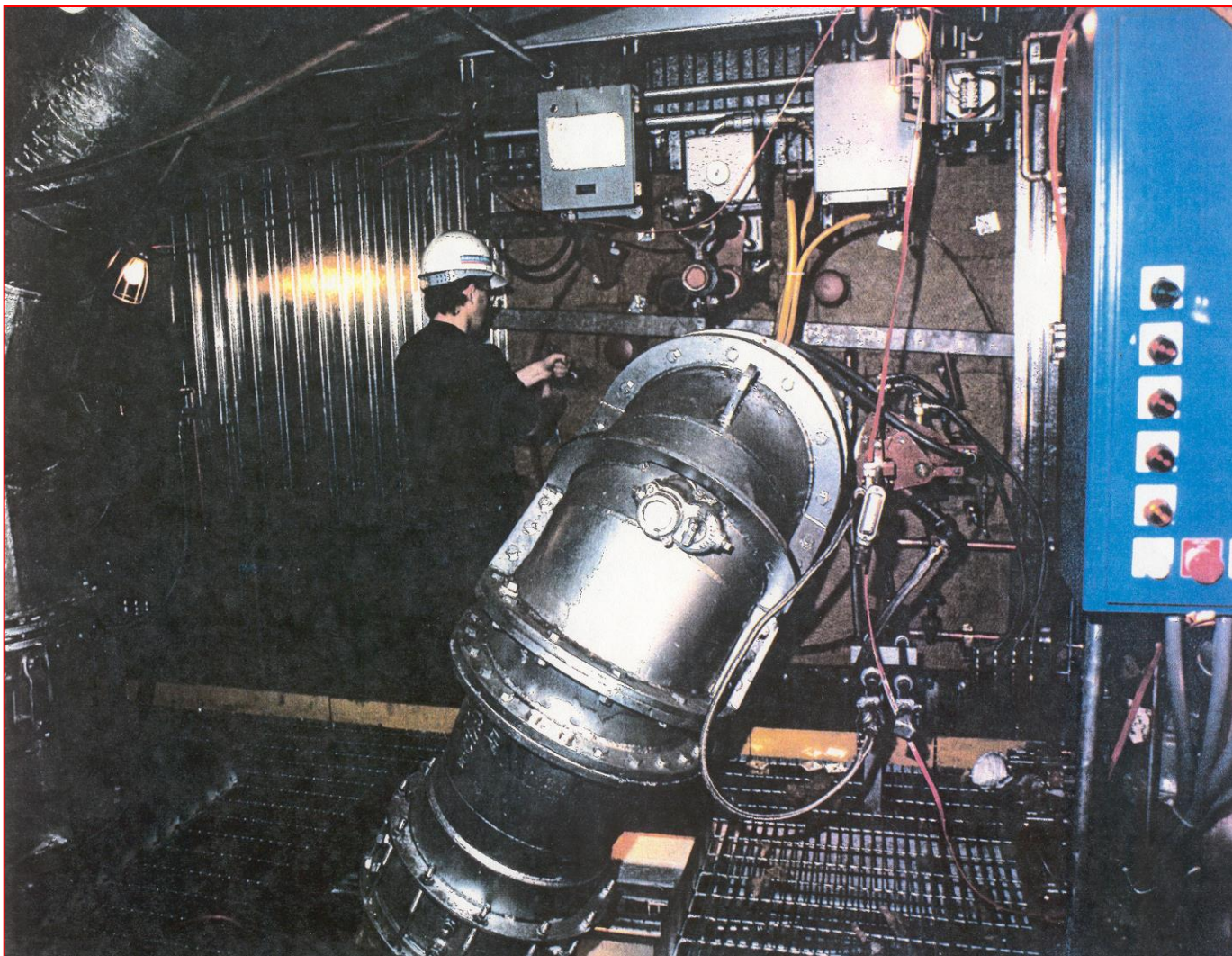
Hořáky na nízký obsah NO_x



Hořáky na nízký obsah NO_x



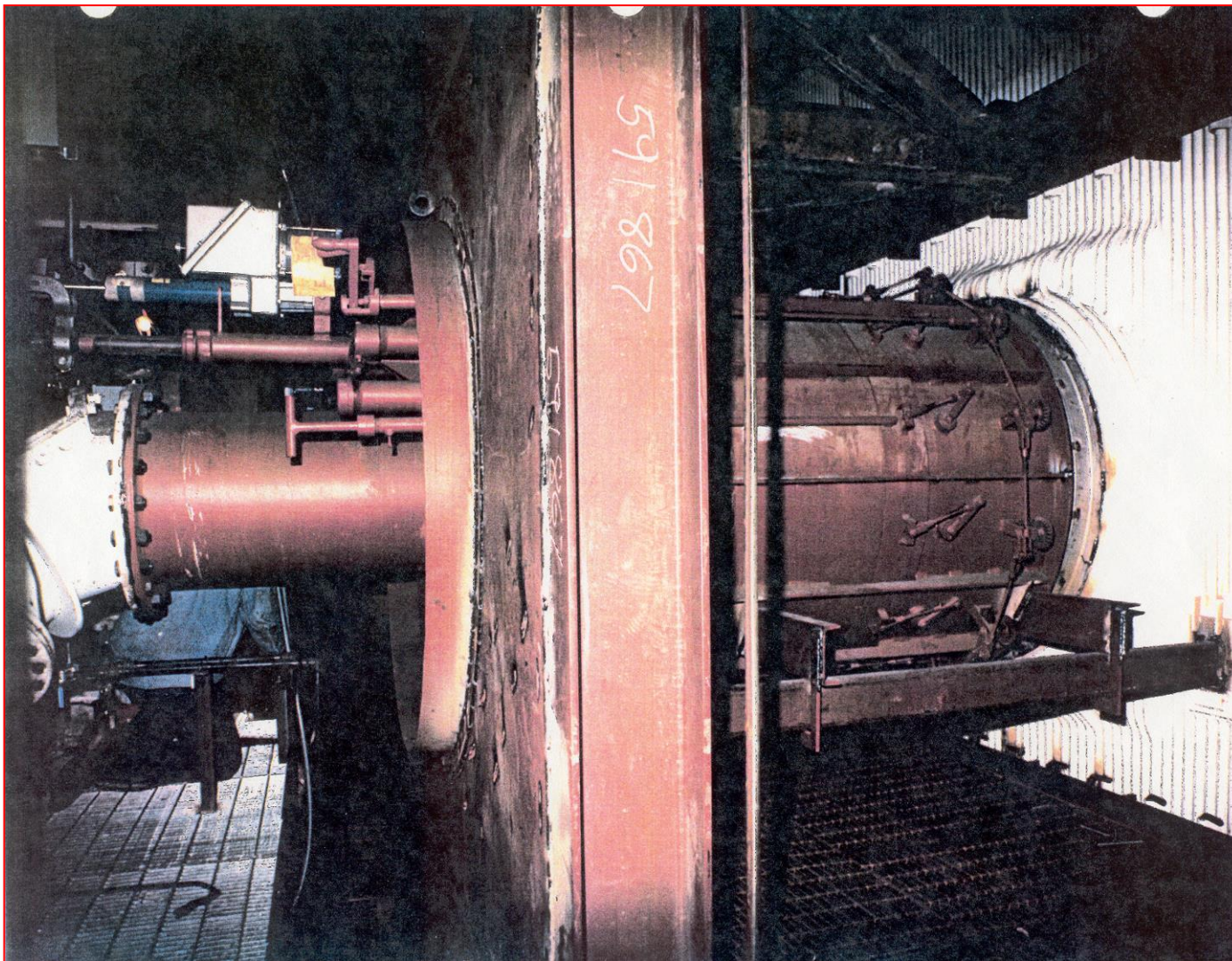
Hořáky na nízký obsah NO_x



Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Hořáky na nízký obsah NO_x



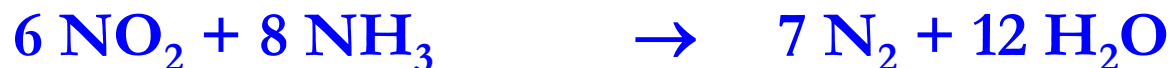
Denitrifikační metody

Nejrozšířenější – selektivní katalytická redukce

Suché metody

Selektivní katalytická redukce (SKR) - princip:

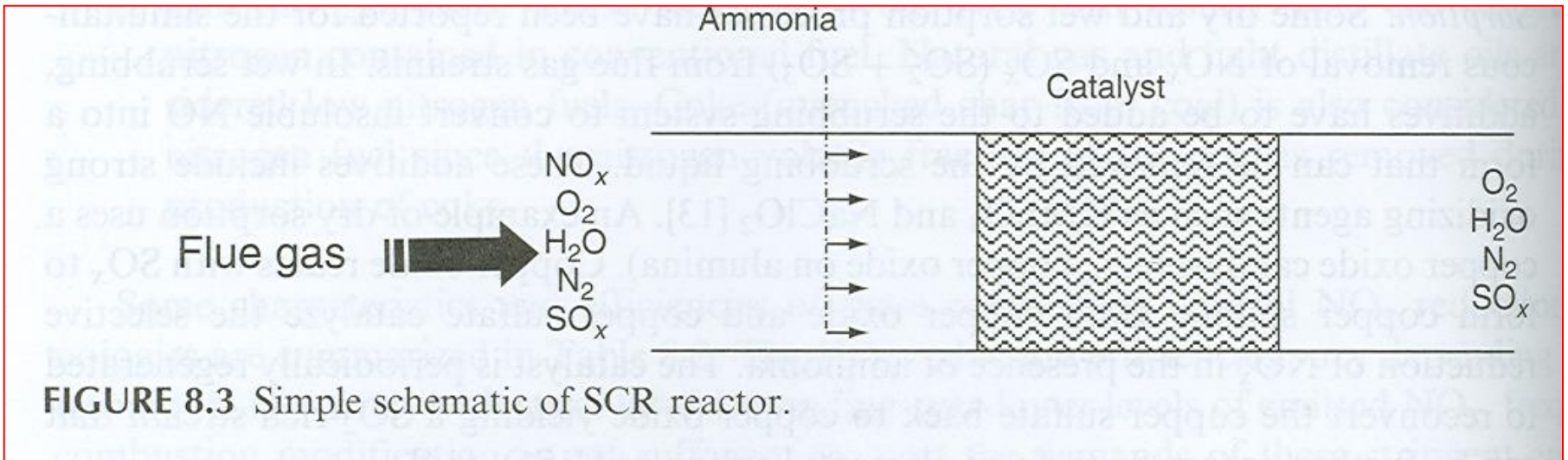
Reakce NO_x s NH_3 (g) – dávkování do spalin



$T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$, katalyzátor

Denitrifikační metody

Selektivní katalytická redukce



Denitrifikační metody

NH_3 – mírně nadstechiometrický



2 varianty :

- ↪ **vysokoteplotní** (300 – 450 °C) – před odprášením – A), - 7 A – B)
- ↪ **nízkoteplotní** (do 150° C) – C)

Denitrifikační metody

Katalytická redukce NO_x

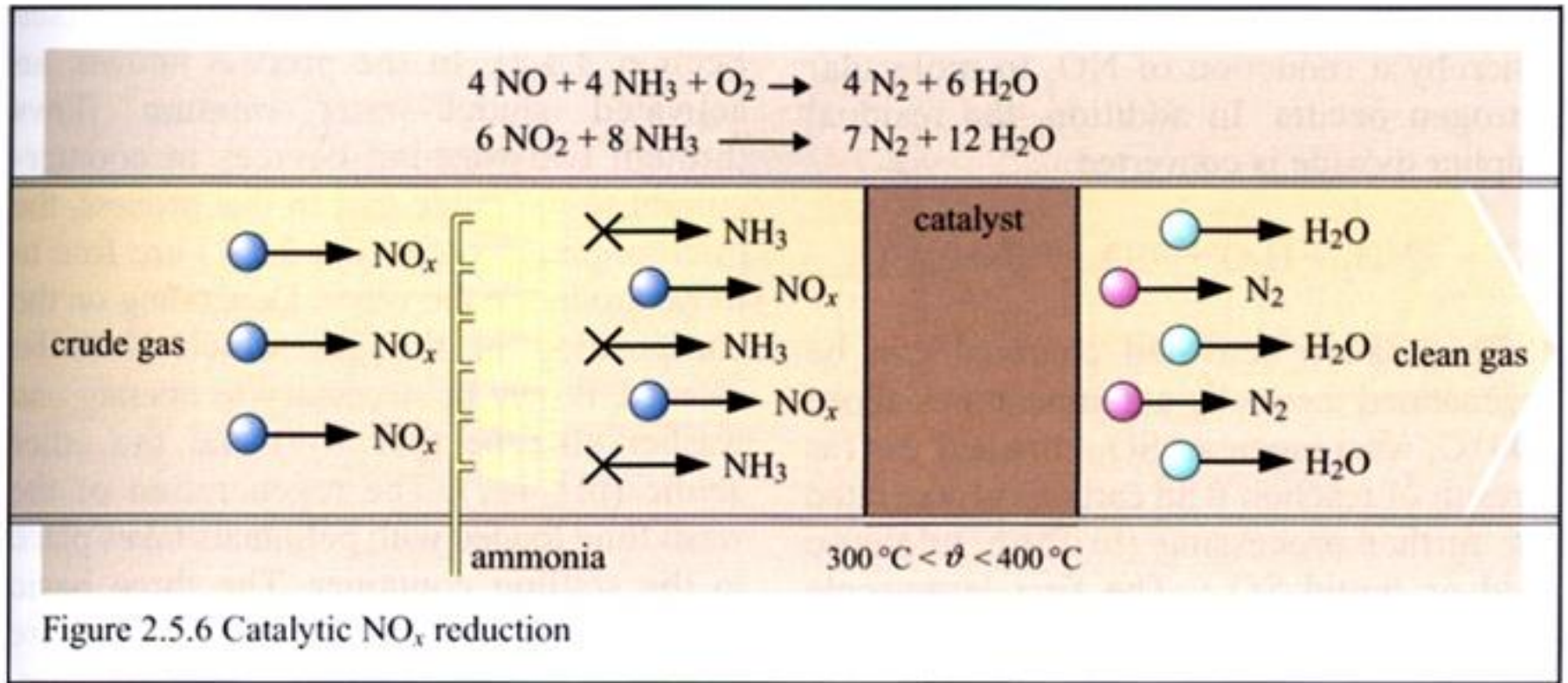
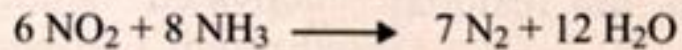
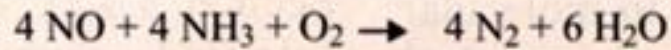
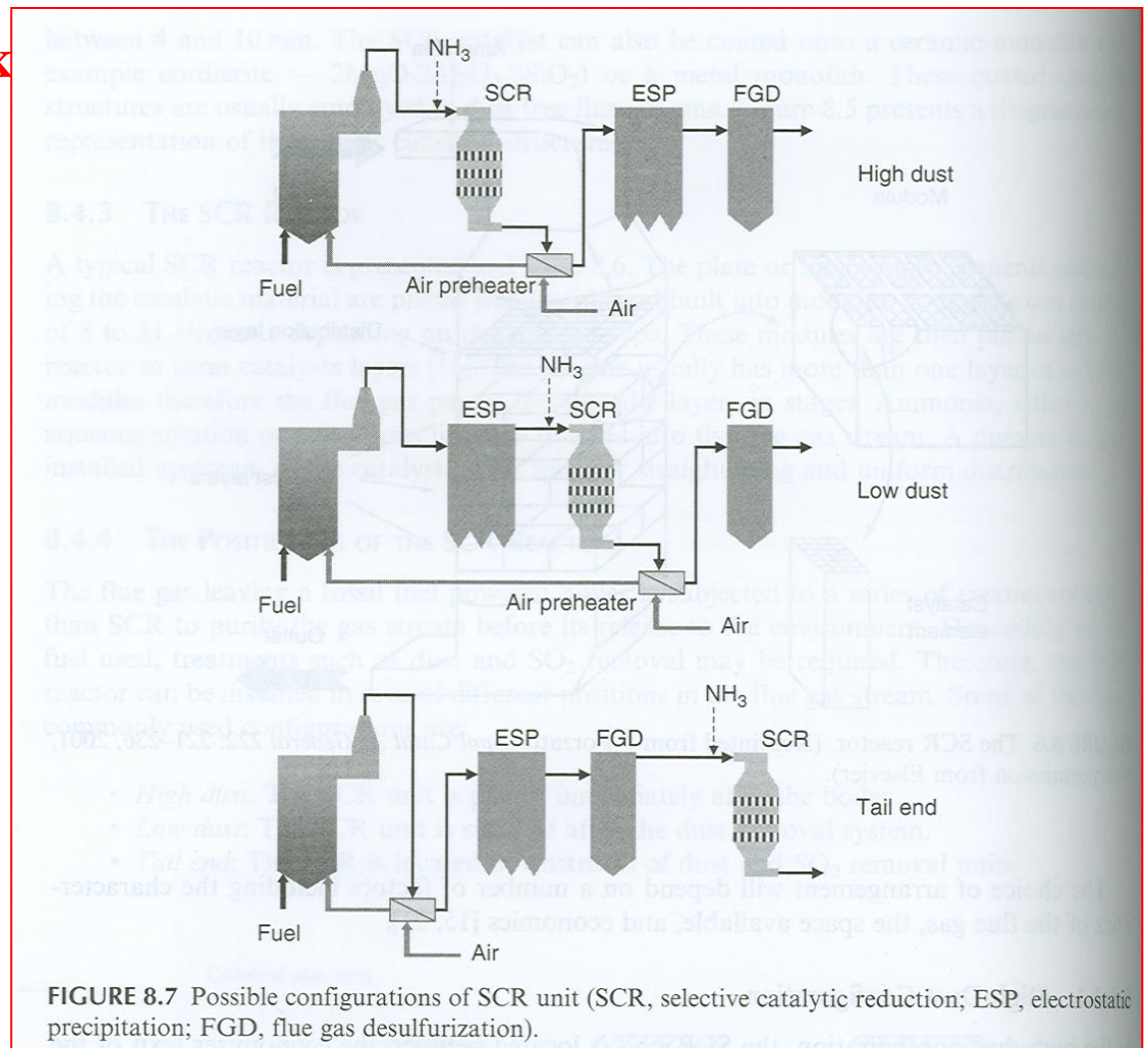


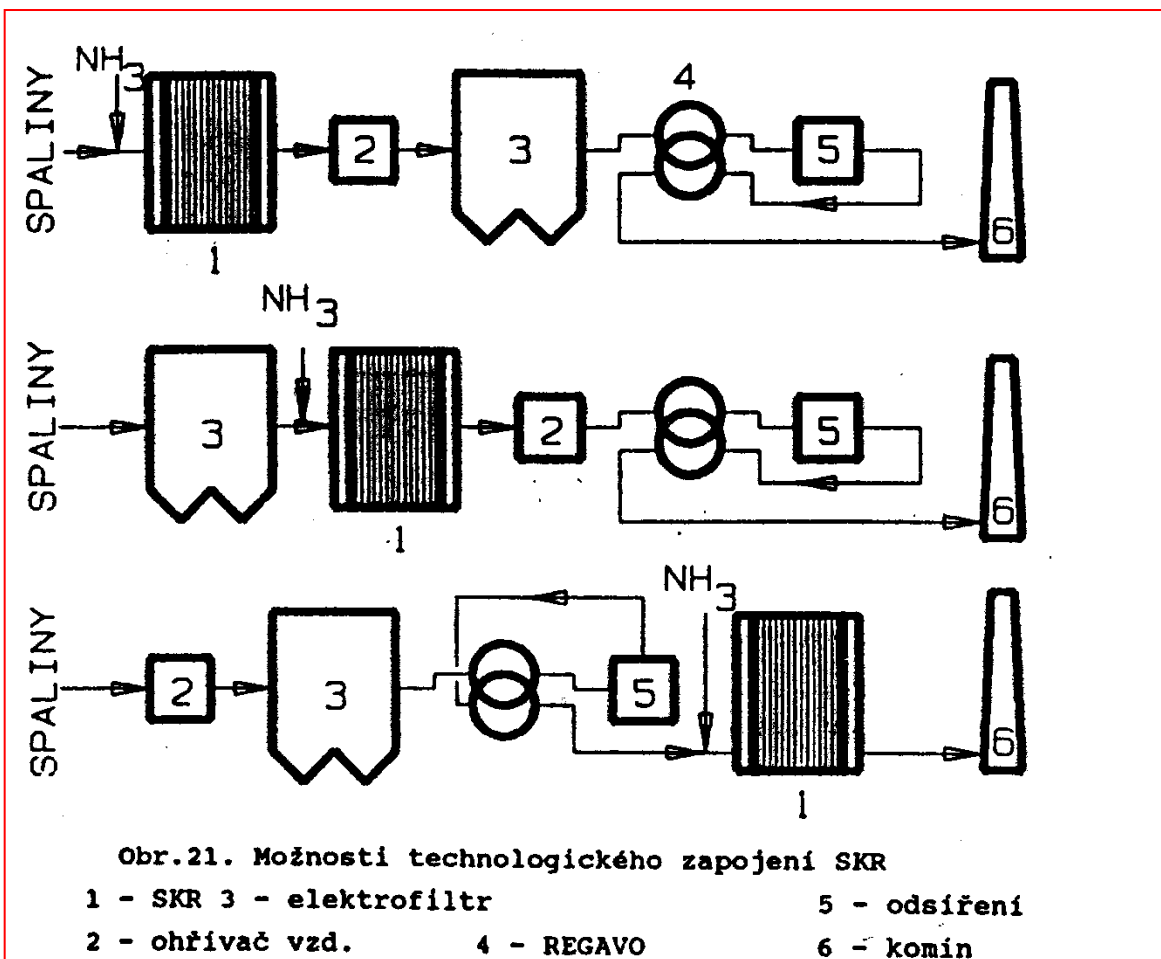
Figure 2.5.6 Catalytic NO_x reduction

Denitrifikační metody

Katalytická redukce NO_x



Denitrifikační metody



Katalyzátor:

Nosič: TiO_2 na keramické kostře (původně $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SO}_2$ katalytický jed + V_2O_5)

Životnost:

Plyn – 5 – 7 let

Uhlí – 3

T optimum ~ 350° C

- nižší klesá účinnost

- vyšší – oxidace $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

Koroze \Rightarrow musí být trvale v provozu (300 °C)

Usazování NH_4HSO_4

Denitrifikační metody

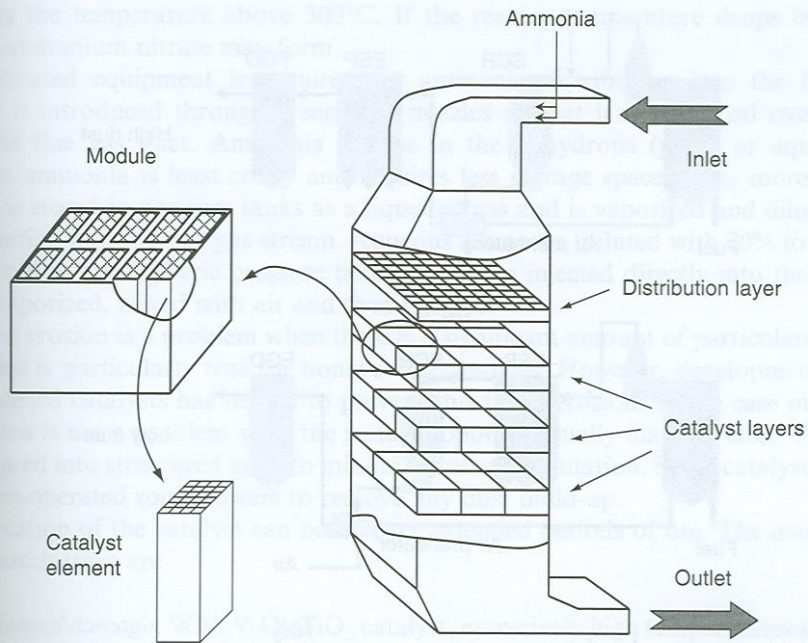


FIGURE 8.6 The SCR reactor. (Reprinted from P Forzatti. *Appl Catal A: General* 222: 22 with permission from Elsevier).

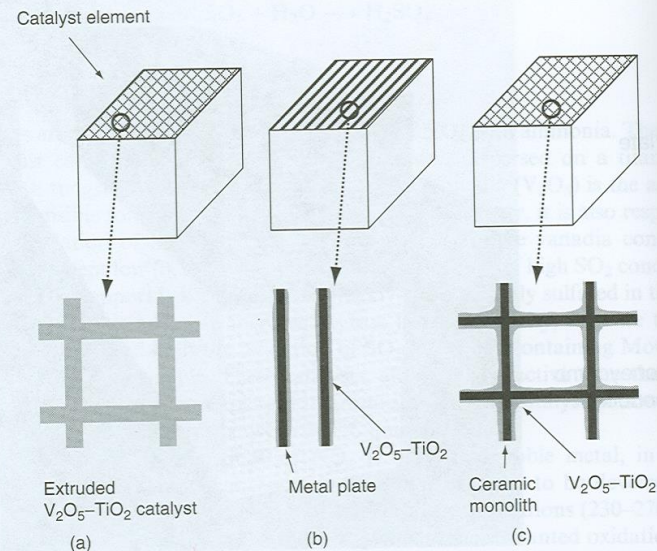


FIGURE 8.5 Various types of V_2O_5/TiO_2 catalytic structures. (a) Extruded V_2O_5/TiO_2 catalyst, (b) plate type catalyst, and (c) V_2O_5/TiO_2 coated onto a ceramic monolith.

Denitrifikační metody

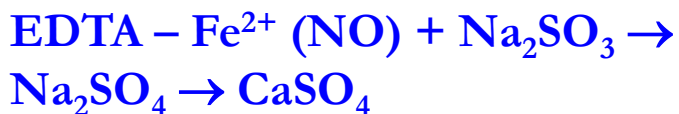
Mokrý metody

Denitrifikace SHL:

Tvorba komplexu:



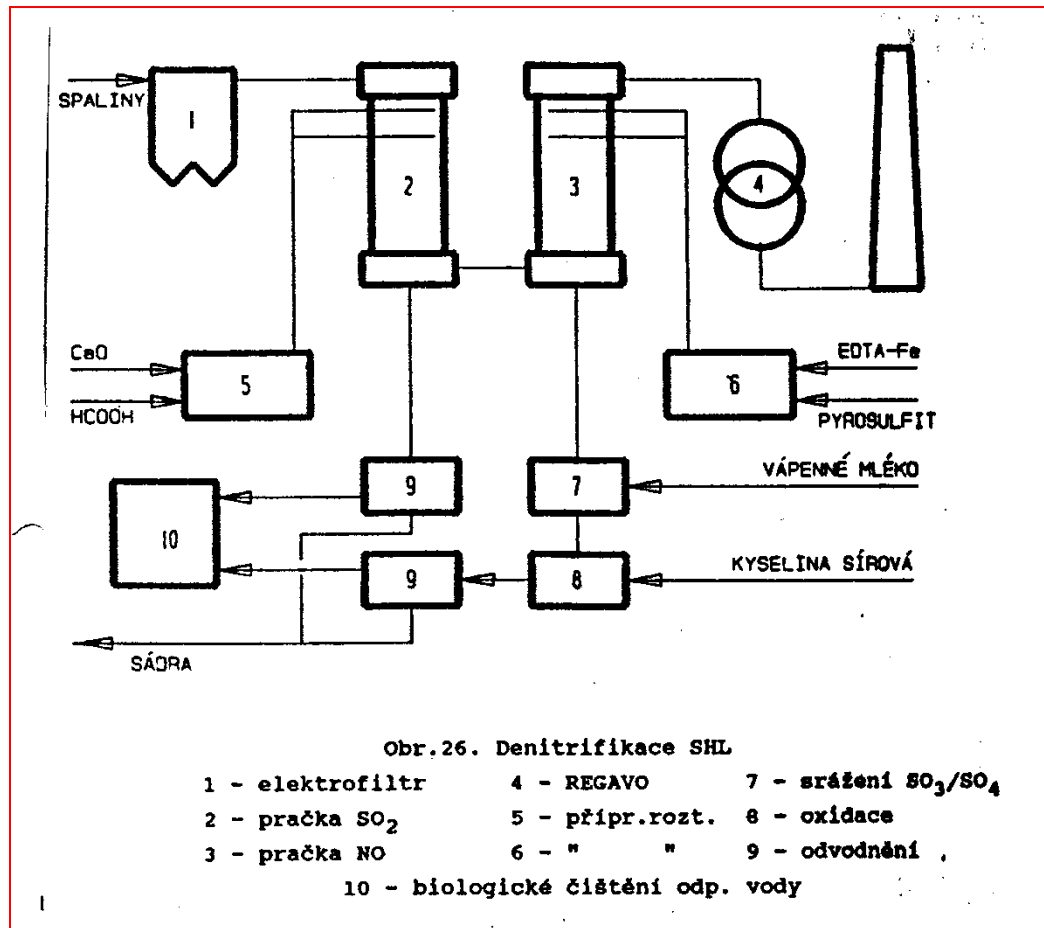
Nutná komplexace:



Různý charakter obou oxidů:

- ↪ NO - inert, nemá snahu přecházet do O
- ↪ NO₂ - reaktivní, ve vodě dobře rozpustný

NO ve spalinách převažuje ⇒
převod NO → NO₂ nebo
převod NO na komplexní soli



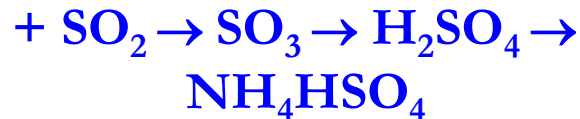
Denitrifikační metody

Redukce NO_x na aktivním koku

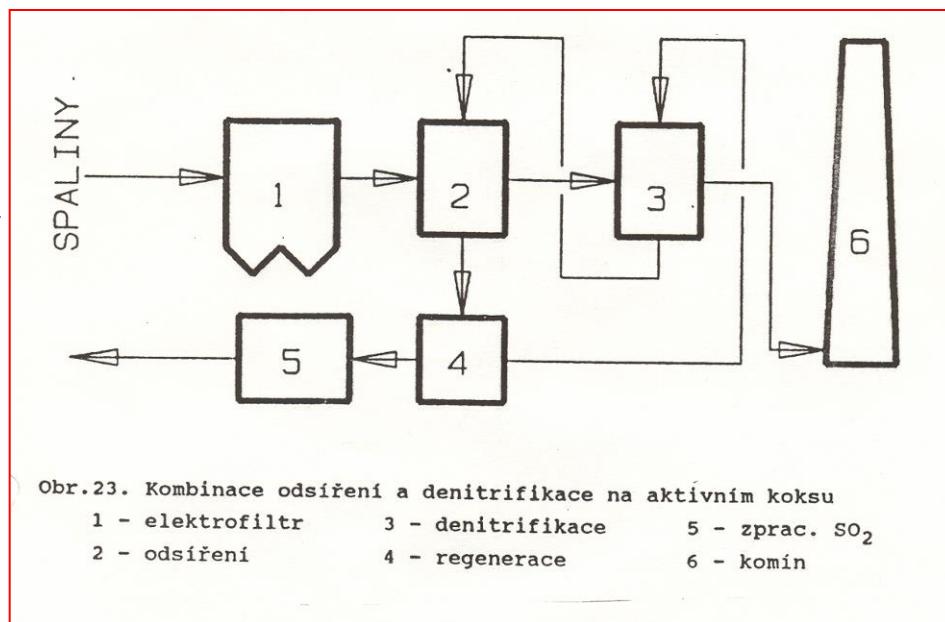
Pouze v kombinaci s odsířením

Nutnost odsíření (H₂SO₄, NH₄HSO₄ – deaktivace koku)

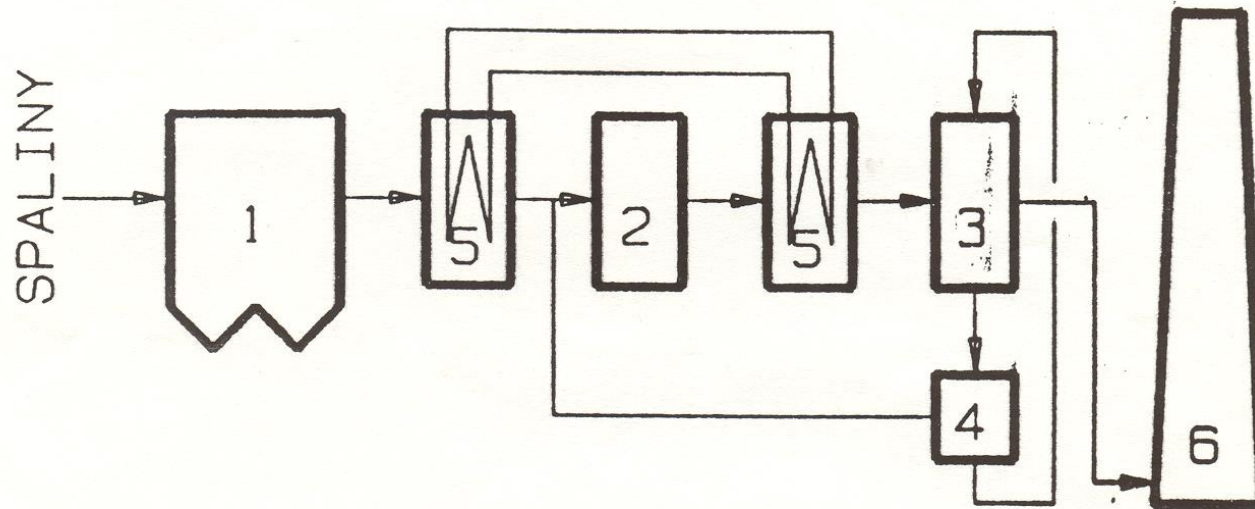
Koks z nízkotepebné karbonizace černého uhlí – 80 °C + NH₃ reakce jako u SKR



Poté tepelná regenerace



Denitrifikační metody



Obr.24. Kombinace mokrého odsíření a denitrifikace na aktivním koksu.

1 - elektrofiltr

2 - odsíření

3 - denitrifikace

4 - regenerace

5 - ECOGAVO

6 - komín

Problematická ekonomika

Výhoda – snadná regenerace koksu

Denitrifikační metody

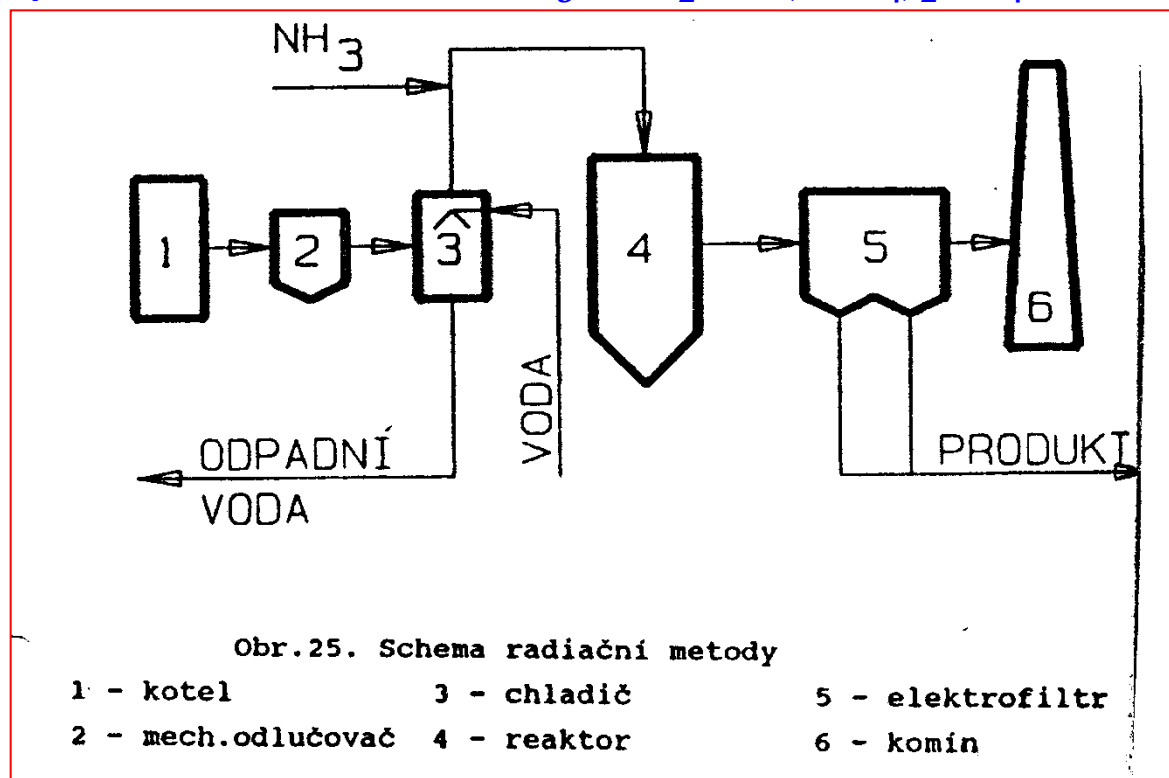
Radiační metoda

Suchý proces odstraňování $\text{SO}_2 + \text{NO}_x \Rightarrow$ místo katalyzátoru – působení urychlených neutronů

Ozářením spalin \Rightarrow radikály \Rightarrow rekombinace s $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$

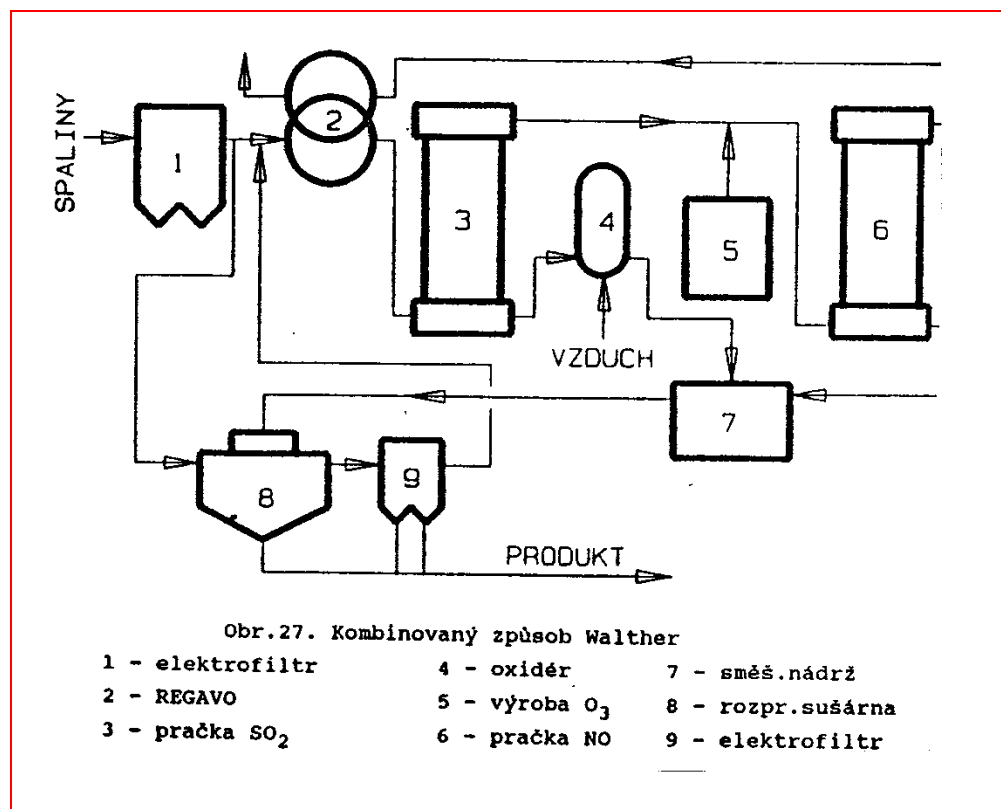
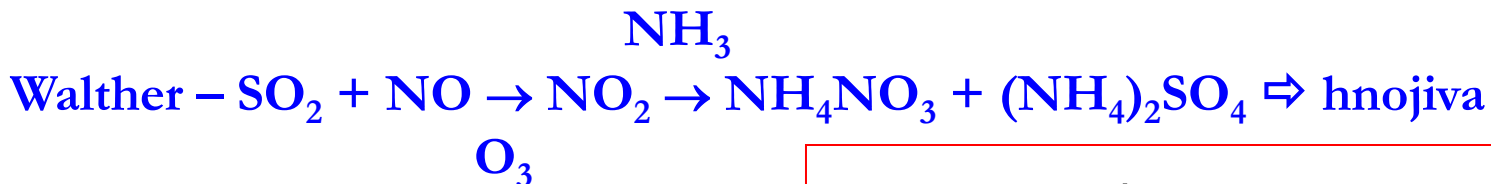
\Rightarrow 95% SO_2
 \Rightarrow 80% NO_x

Vysoká energetická náročnost – 3% výkonu kotle (SKR - 2 - 2,3%)



Denitrifikační metody

Kombinovaný způsob Walther



Proces současné desulfurace a denitrifikace

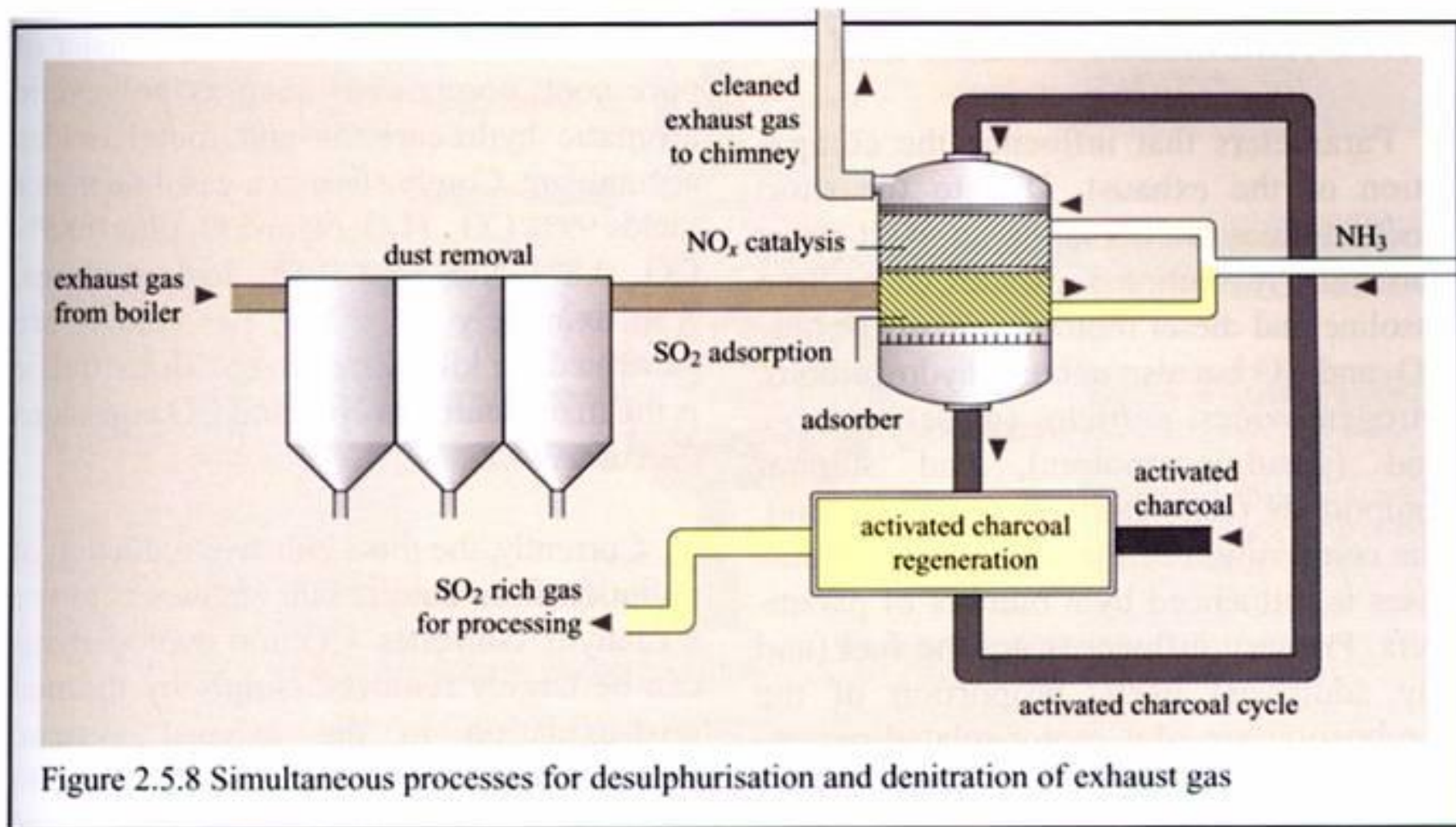
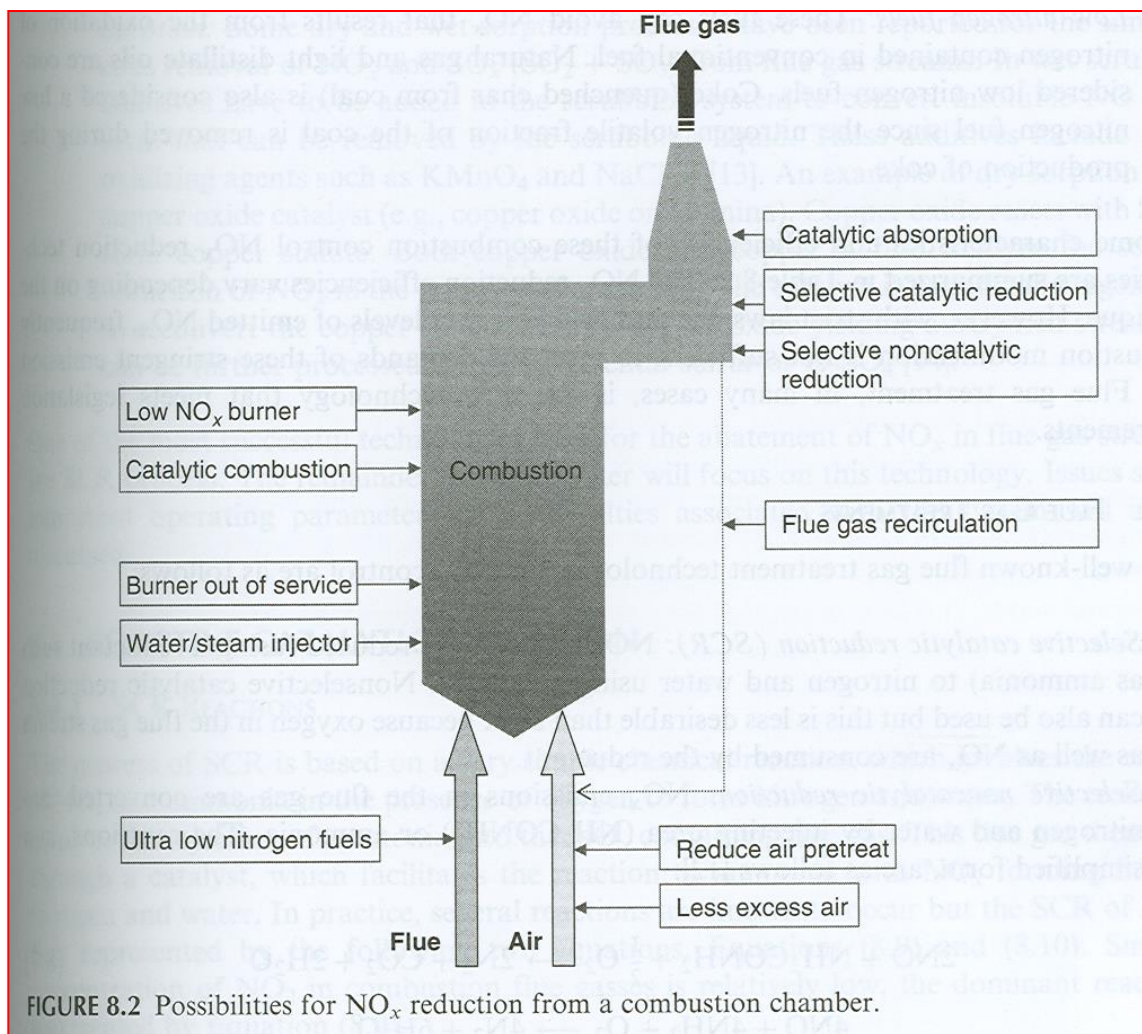


Figure 2.5.8 Simultaneous processes for desulphurisation and denitration of exhaust gas

Možnosti pro redukci NO_x ve spalovací komoře

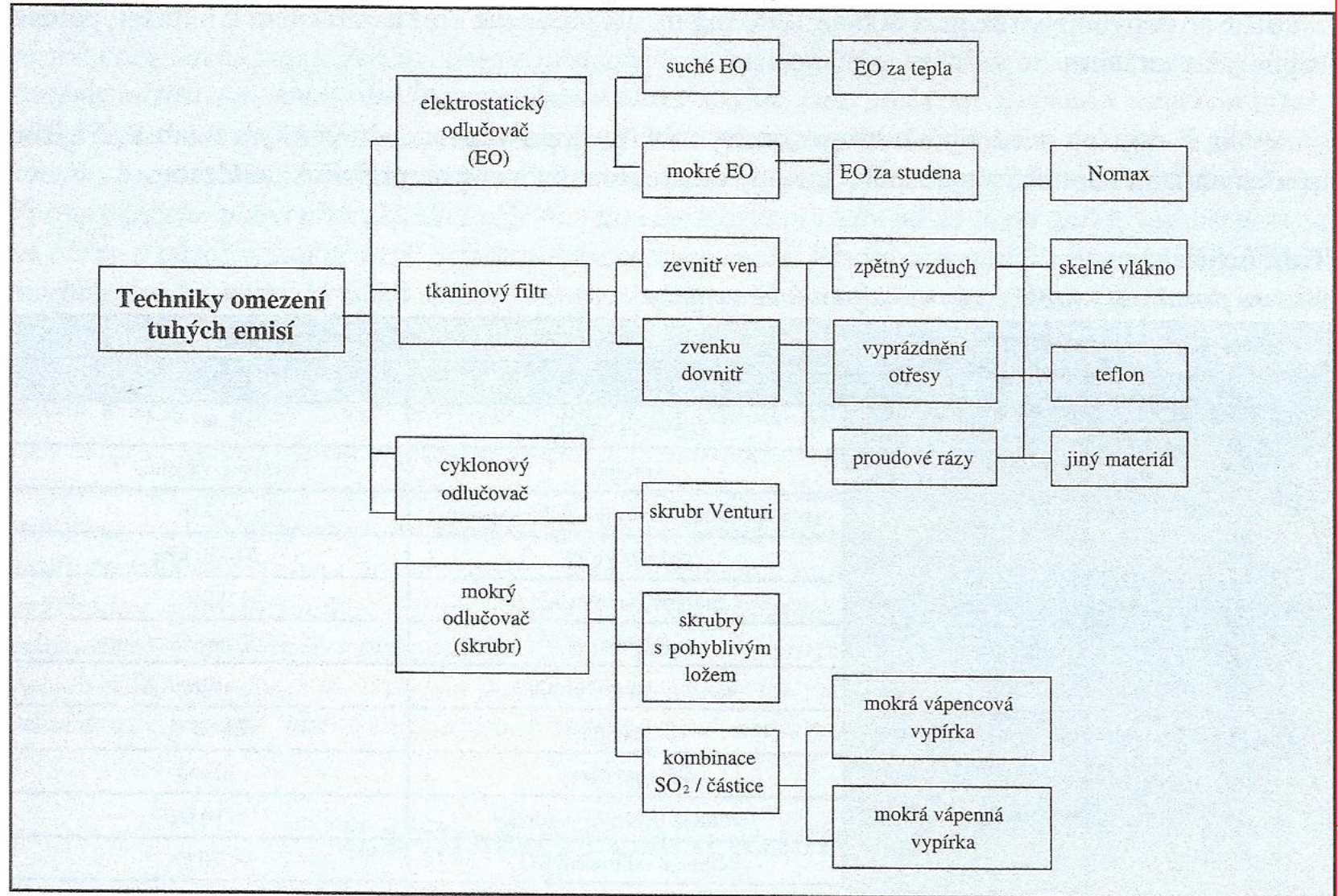




Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.2.3 Odlučování tuhých částic

Odlučování tuhých částic

Přehled používaných technik k omezení tuhých znečišťujících látek.



Odlučování tuhých částic

mechanické odlučovače	cyklonové odlučovače (jednotlivé cyklony, skupinové cyklonové odlučovače a multicyklony)	pro hrubé prachy u roštových kotlů, předodlučovač hrubých příměsí před dalším stupněm odlučování (nízká odlučivost)
	suché rotační odlučovače	
	vírové odlučovače s obvodovým zrychlením (typ Huriclone)	odsávací jednotky nižších výkonů
	suché odlučovače se sypanou zrnitou vrstvou	pro nepříznivé provozní podmínky
Mokré mechanické odlučovače	mokré vírníkové odlučovače	menší jednotky
	pěnové odlučovače	absorbéry (zachycují i plynné látky)
	mokré odlučovače se zrnitou vrstvou	pro nepříznivé provozní podmínky
	mokré hladinové odlučovače	použití v metalurgii
	mokré odlučovače typu Venturi (osové nebo štěrbinové)	vysoká odlučivost, vysoká spotřeba energie
	mokré rotační odlučovače	u odsávacích jednotek
Elektrostatické odlučovače	trubové elektrostatické odlučovače	u nás se nepoužívají
	horizontální komorové elektrostatické odlučovače	nejčastější použití v elektrárnách a u jiných velkých zdrojů, vysoká odlučivost
	vertikální komorové elektrostatické odlučovače	speciální případy
	mokré elektrostatické odlučovače	speciální případy
Textilní (látkové) filtry	hadicové textilní filtry	pro nároky na nejvyšší odlučivosti, běžně se používají u malých i velkých zdrojů
	kapsové textilní filtry	
	klínové textilní filtry	dnes se již nepoužívají

Záchyt tuhých příměsí

Technicky většinou dobře řešitelné

Emise tuhých částic:

- ↪ opracování kamene
- ↪ zpracování zeminy
- ↪ metalurgie
- ↪ energetika

Záchyt tuhých příměsí

Nežádoucí:

- ↪ Spalovny – ekologicky
- ↪ Chemický průmysl - technologicky

Důležité vlastnosti:

- ↪ velikost – 0,01 – 1000 μm
- ↪ částice jedné velikosti – mono-disperzní systém – výjimečně
- ↪ částice – různé – polydisperzní systém

Záchyt tuhých příměsí

Princip třídění

Postupné vynášení částic ze základního souboru plynem nebo kapalinou o postupně zvyšované rychlosti

Prach

Koncentrace, měrná hmotnost, lepivost, abrasivost

Odlučovače

Tvar částic, měrný povrch, permitivita, elektrický náboj a odpor, smáčivost, explozivnost...

Záchyt tuhých příměsí

Zařízení:

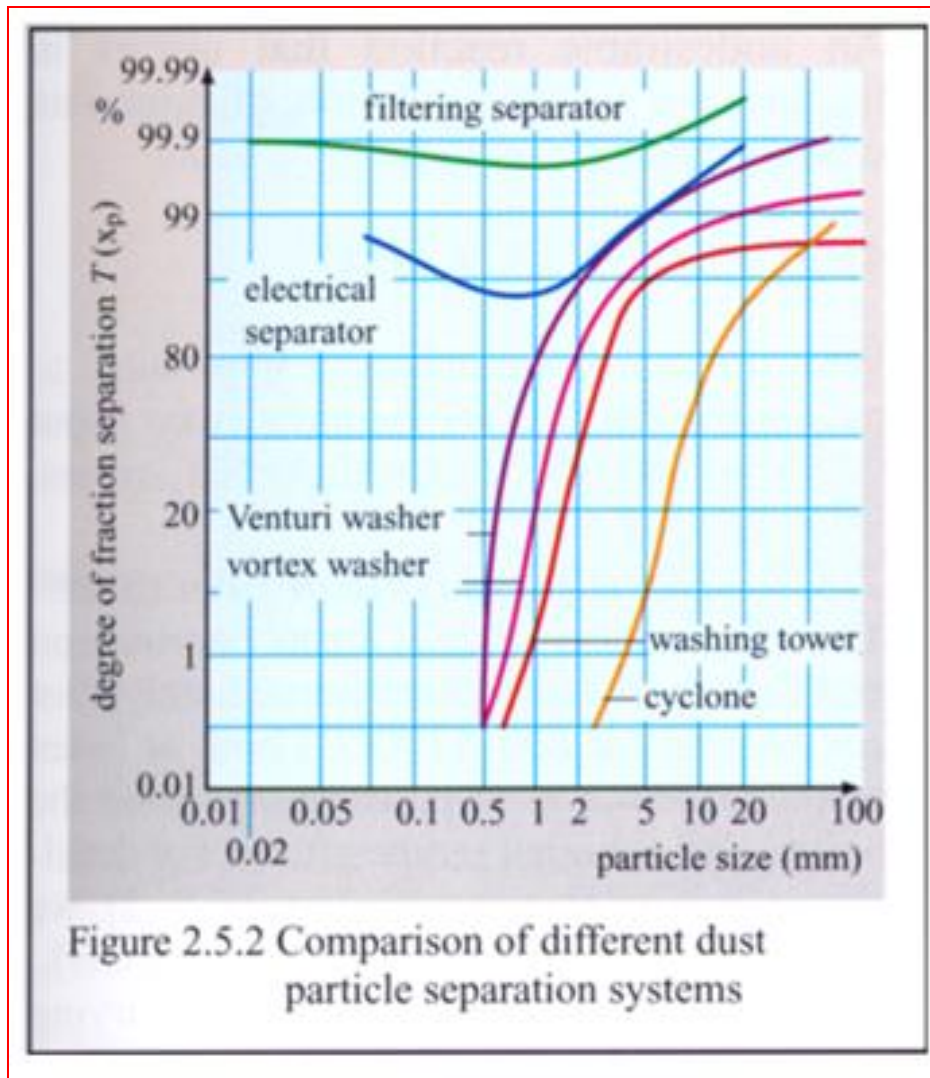
- ↪ Odlučovače mechanické – suché, mokré
- ↪ Odlučovače elektrické – suché, mokré
- ↪ Filtry

Účinnost odlučovačů:

Celková odlučivost – váhová % odloučeného prachu + celkové množství prachu

Frakční odlučivost – odloučení určité frakce o určité velikosti

Mez odlučivosti – rozměr částice, P₅₀, kdy je frakční odlučivost rovná 50%



Záchyt tuhých příměsí

1) Mechanické

Usazovací komory – gravitace – nepoužívají se < 70%

Virové odlučovače – využití odstředivé síly – cyklony - 80% -
universální – neschopnost odloučit velmi jemné frakce (< 2 –
10 μm)

Multicyklony:

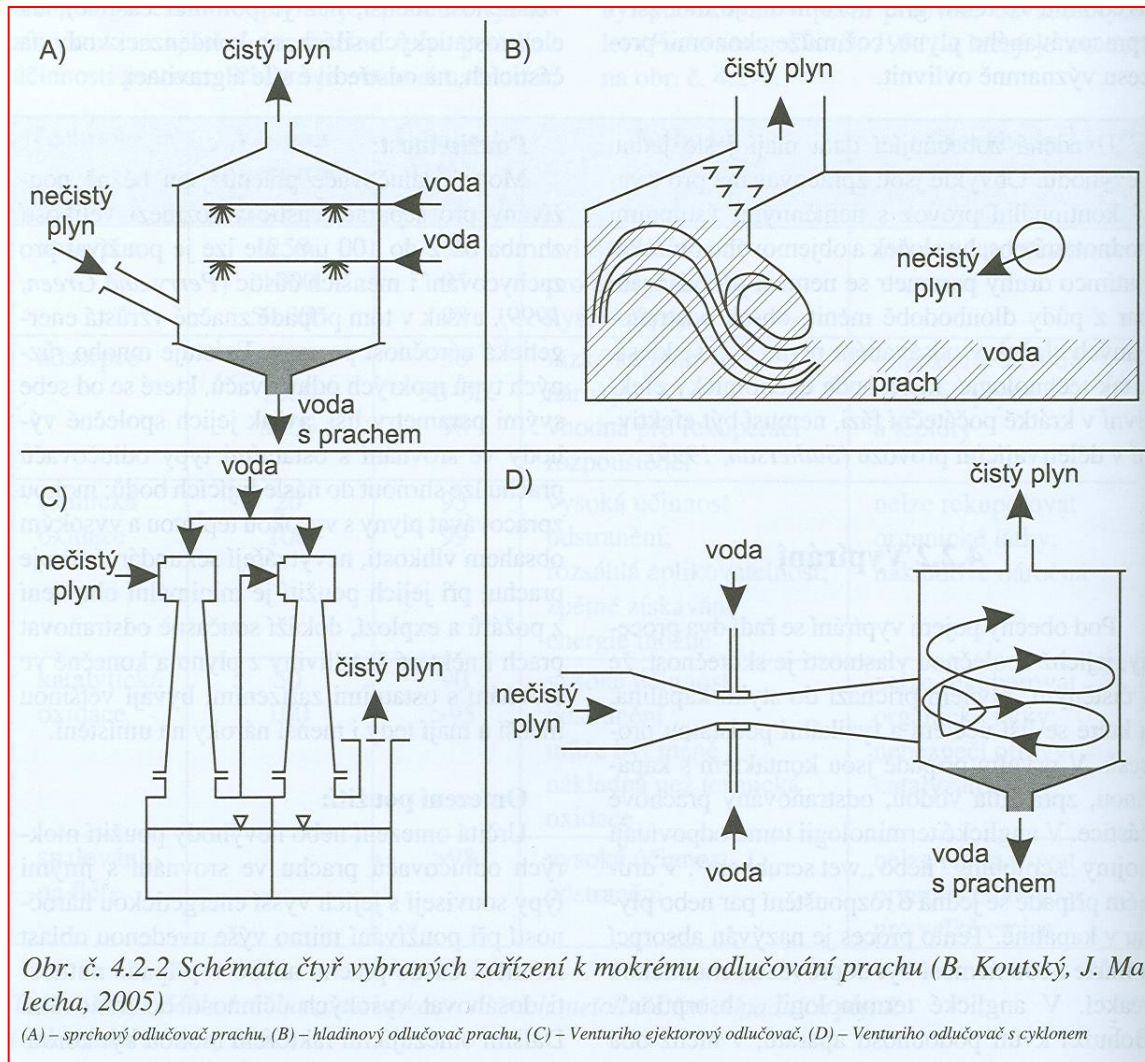
- ↪ **Žaluziové**
- ↪ **Mokrý - hladinový 80 - 99%**
- ↪ **Virnikové**

Venturiho pračka – 99,9%

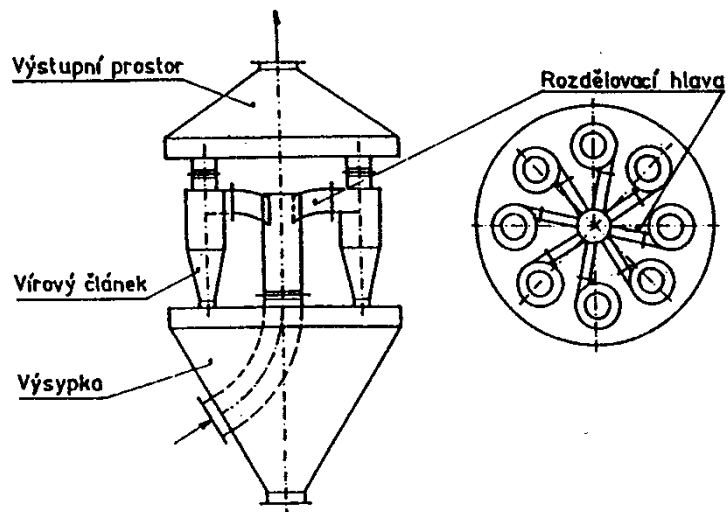
Záchyt tuhých příměsí

- 2) **Elektrické** – využití přitažlivých sil mezi elektricky nabitými částicemi prachu a opačně nabitou sběrací elektrodou – 99,9%
- 3) **Filtry** – 99,9%

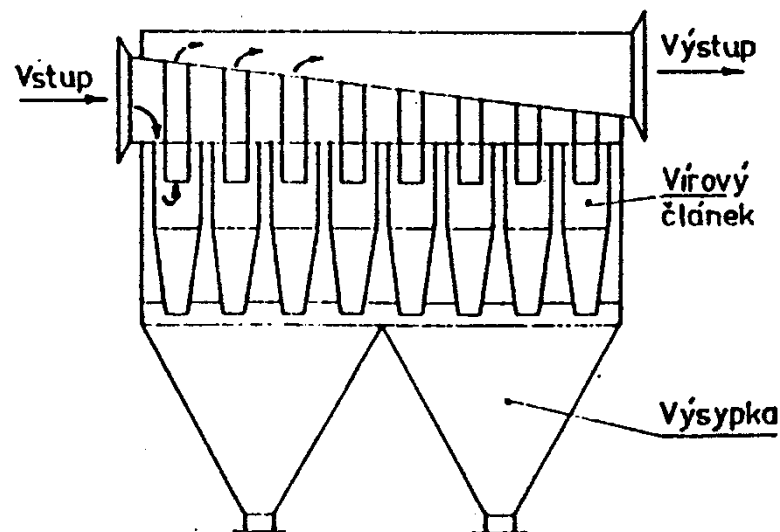
Vybraná zařízení k mokrému odloučení prachu



Záchyt tuhých příměsí

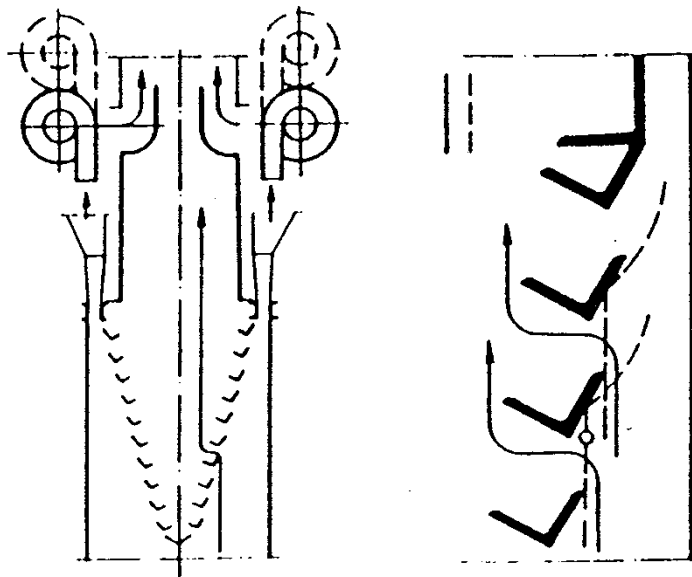


Obr.47. Skupinový odlučovač složený z tečných článků

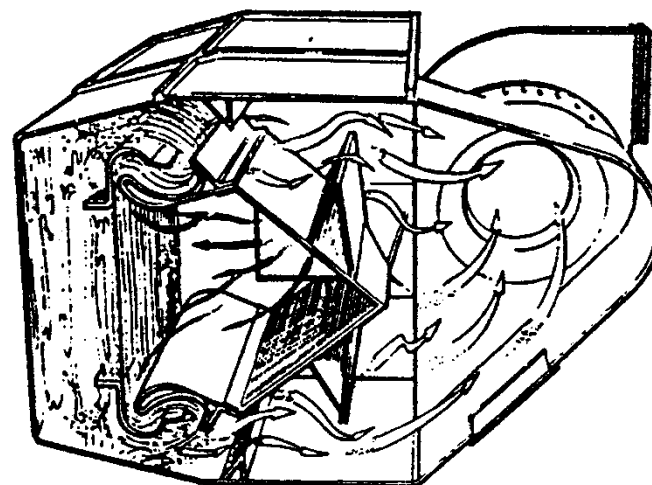


Obr.48. Skupinový odlučovač složený z osových článků

Záchyt tuhých příměsí

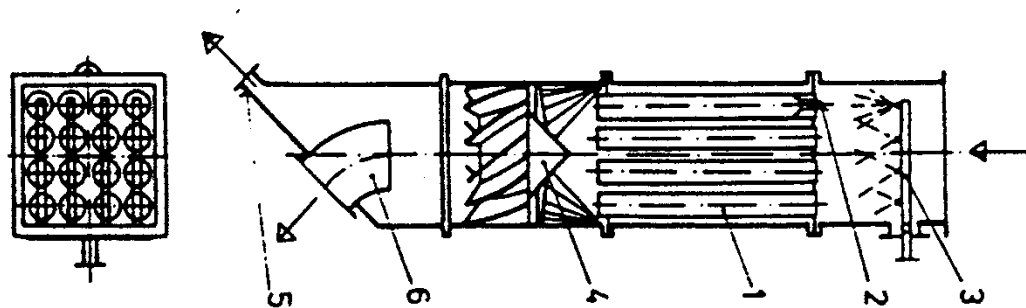


Obr.49. žaluziový odlučovač

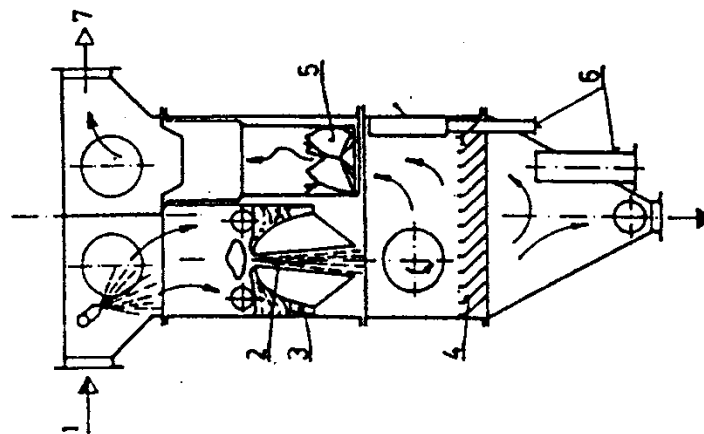


Obr.50. Princip funkce hládinového odlučovače

Záchyt tuhých příměsí

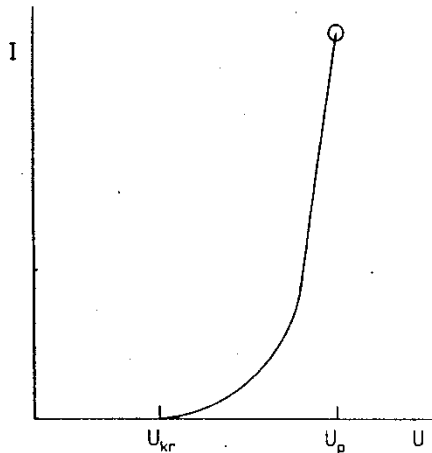


Obr.51. Mokrý vírníkový odlučovač

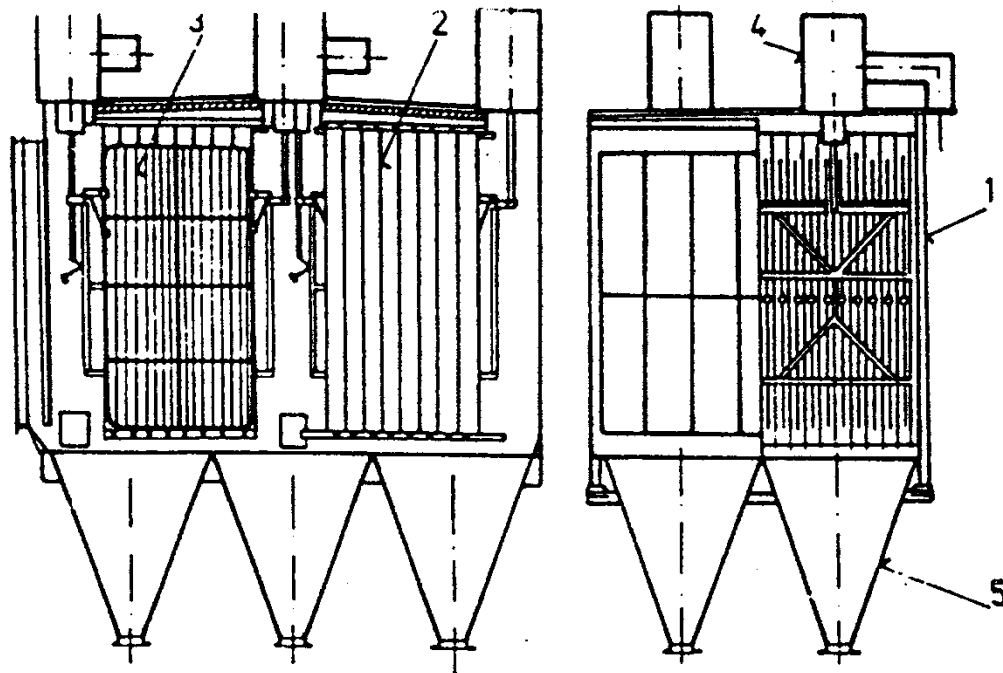


Obr.52. Odlučovač s Venturiho trubicí obdélníkového průřezu

Záchyt tuhých příměsí



Obr.53. Typická voltampérová charakteristika korony



Obr.54. Řez horizontálním komorovým elektroodlučovačem

1 - skříň

2 - sběrací elektrody

3 - ionizační elektrody

4 - budky zavěšení ioniz.
elektrod

5 - výsypka

Záchyt tuhých příměsí

(3) Filtry

↪ **Keramické** – dočišťování plynů s nízkým obsahem tuhých příměsí

↪ **Látkové**

- **hadicové** - hadice z filtrační látky, různé délky a průměru
- **kapsové** – kapsy s drátěnou vložkou

Záchyt tuhých příměsí

Regenerace zaprášené látky (pro oba typy)

- ↪ filtry se zpětným profukováním čistým plynem, a to za chodu nebo při odstavené komoře
- ↪ filtry s mechanickým oklepáváním příp. se zpětným profukováním za chodu nebo při odstaveném filtru
- ↪ filtry s regenerací vibracemi mechanickým zdrojem nebo ultrazvukem
- ↪ filtry s regenerací stlačeným vzduchem za chodu nebo v klidu

Plošné zatížení filtru – objem plynu za minutu prošlý 1 m² plochy filtru

S rostoucím zatížením roste tlaková ztráta

Možné plošné zatížení filtru závisí také na způsobu regenerace

~ 0,4 – 2 m³.m⁻².min⁻¹

Provozní parametry zařízení pro vypírání prachu z plynu

	Odlučovač s pevným ložem	Odlučovač s Venturiho ejektorem	Pračka s hladinovou sprchou	Venturiho pračka
rozměry částic prachu, μm^*	0,7–1,5	0,8–0,9	0,1–0,5	0,05–0,2
relativní rychlost, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	1	10–25	8–20	40–150
tlaková ztráta, kPa	0,2–2,5		1,5–2,8	3–20
potřeba vody, $\text{dm}^3\cdot\text{m}^{-3}$	0,05–5	5–20		0,5–5
potřeba energie kWh/1000 m^3	0,2–1,5	1,2–3	1–2	1,5–6

Tab. č. 4.2-2 Příklad provozních parametrů zařízení pro vypírání prachu z plynu (Wolf a kol., 2002)



Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.2.4 Úprava paliv

Snižování obsahu S v palivu

Logický postup – obtížný – zatím prakticky nerealizovatelný

Dosud: u (g), (l) paliv – technologicky dokonale zpracováno – vysoká cena

(s):

- ↪ biologické
- ↪ mechanické
- ↪ chemické

Biologické loužení

Zkrápění uhlí s loužící vodou – působení bakterií – oxidace pyritické S \longrightarrow H₂SO₄, rozpouštění SO₄²⁻

Při dostatečné době – až 50% praktické, dosud nepřekonatelné nevýhody:

- ↪ nutnost použití důlních vod s příslušnými mikroorganismy
- ↪ dlouhá doba
- ↪ možnost práce pouze při T > 0° C
- ↪ produkce velkého množství agresivních OV

Základní výzkum

Mechanické postupy

Odstranění SO_4^{2-} , S^{2-}

Organická S (dle paliv – 30-70% veškeré S; podíl neorganické S narůstá většinou s celkovým obsahem S)

SO_4^{2-} - 0,01' %

S^{2-} - jemně rozptýlené mikrokrystaly – relativně velké částice - forma limituje účinnost mechanického postupu

Mechanické postupy

Principy:

veliký rozdíl v hustotě uhelné hmoty a pyritu:

- ↪ flotace
- ↪ magnetické vlastnosti pyritu



magnetická, odstředivá nebo fluidní separace

Účinnost odsíření závisí na:

- ↪ poměru pyritické a organické S
- ↪ jemnosti mletí suroviny
- ↪ velikosti pyritových zrn

Nízká účinnost - předúprava

Chemické postupy

Převedení uhelné hmoty do plynné nebo kapalně fáze

Odsíření v (g) – paroplynový cyklus

(1) – nízkoteplotná karbonizace

Organická S, S²⁻ - redukční atmosféra karbonizačního plynu



zbytek S – polokoks

nízkoteplotný dehet



odsíření hydrogenací

Hydrogenační extrakce mletého uhlí olejem za vysokého p



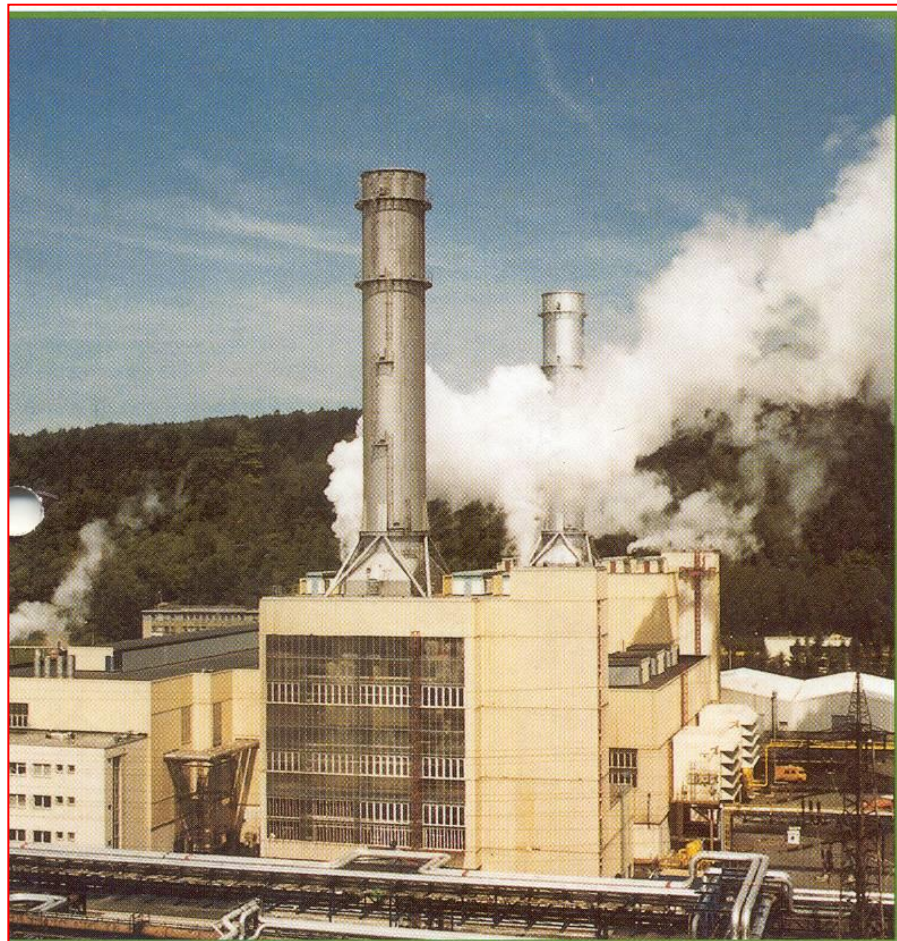
Schůdné, nízká účinnost, ekonomicky nevýhodné

Paroplynový cyklus

Získání E plynu k výrobě elektrické E kombinací plynové a parní turbíny



Kotel I. bloku PPC Vřesová



Paroplynový cyklus

Zplynění uhlí – tlakově kyslíkem a párou

Odstranění S z takto získaného plynu není technickým problémem

Převodění C z uhelné hmoty O₂ (vzduchem) a vodní parou



Tlak – 3 MPa, různé generátory, klasický – Lurgi – zplynění v sesuvném loži

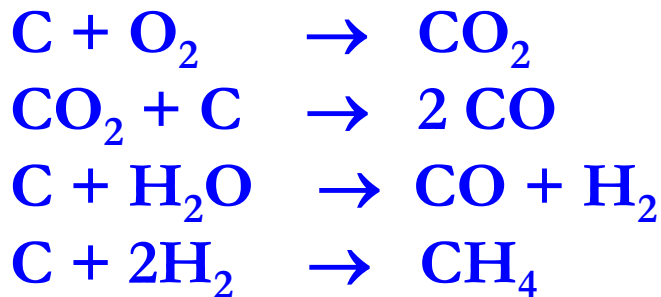
Paroplynový cyklus

Uhlí - vrchem tlakovou vpustí - vlastní vahou klesá

Kontakt ze zdola přiváděným zplyňovacím médiem (O_2 , ev. vzduchem + H_2O (g) - spodní část – spálení dosud nezreagovaného $C \rightarrow CO_2$

↓
velký vývin tepla ($T \sim 1\ 100\ ^\circ C$)
↓

Pokrytí energetické potřeby zplyňovaných RHs ve vyšší vrstvě ($800 - 1\ 100\ ^\circ C$)



Paroplynový cyklus

Redukční atmosféra: $S \rightarrow H_2S$

- absorpce v chladném methanolu
- adsorpce AU

E plynů se získává ve třech stupních:

- ↪ snížení tlaku vyrobeného (g) v expanzní turbině
- ↪ spálení plynu a využití horkých spalin nejprve v plynové turbině
- ↪ k výrobě páry, kterou je poháněna parní turbina

Paroplynový cyklus

Maximální využití tepelné E

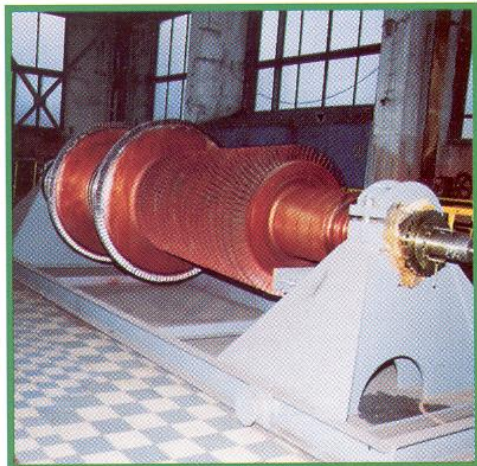
Předehřev zplyňovacího a spalovacího vzduchu, využití páry za parní turbinou pro zplynění

Výhoda: mírně zvýšená účinnost výroby elektrické energie ve srovnání s klasickými tepelnými elektrárnami (hnědé uhlí ze SHD ~ 36%) → *nezávadnost pro ŽP.*

Zvýšení účinnosti:

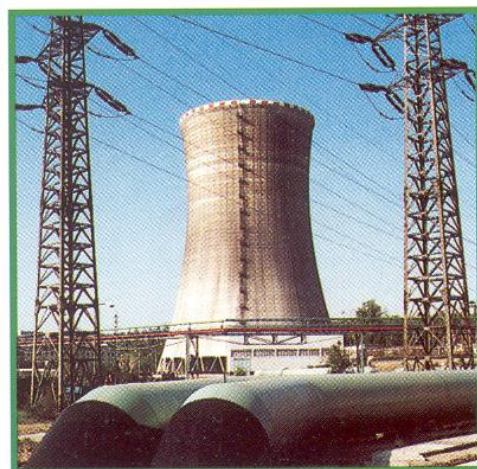
Kombinace paroplynového cyklu a tlakového fluidního zplyňování (Vřesová, Ústí)

Technologii energetického bloku paroplynového cyklu Vřesová tvoří:



Vysokotlaký rotor parní turbíny před montáží

- Plynová turbína s typovým označením 9171 E, dodaná firmou GEC-ALSTHOM.
- Spalinový kotel, dodávaný firmou ABB-První Brněnská strojírna s.r.o.
- Parní turbína PP 60-71 dodaná rovněž ABB-PBS
- Zařízení pro vyvedení elektrického výkonu
- Řídící systém a další zařízení, umožňující provoz bloku.



Chladicí věž paroplynové elektrárny

Paroplynový cyklus



Montáž plynové turbíny č. 1 na základy



Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.2.5 Snižování emisí z chemických a petrochemických procesů

Absorpce

Proces zpracování plynu, při kterém některá z jeho složek odchází ze zařízení rozpuštěná v prací kapalině.

Hnací síla:

Rozdíl mezi koncentrací složky v plynné fázi a rovnovážnou koncentrací v plynné fázi, odpovídající obsahu složky v kapalně fázi za dané teploty \Rightarrow nejvyšší při nulové C v roztoku \Rightarrow výhodně chemická vazba složky z roztoku

C složky převedené do roztoku za jednotku času = funkce (c , T , velikosti plochy styku obou fází, době zdržení v absorbéru, hydrodynamických podmínek)

Prací roztok – možná regenerace (vyšší T)

Princip:

Absorpce je difuzní proces přestupu hmoty, při kterém je rozpustná plynná složka odstraňována z proudu plynu rozpouštěním v kapalném rozpouštědle. Absorpční proces může být bez chemické nebo s chemickou reakcí, s recirkulací nebo bez recirkulace kapalné fáze. Hnací silou absorpce je rozdíl koncentrací rozpouštěné složky v plynné a kapalné fázi. Je-li hnací síla kladná, dochází k absorpci, je-li hnací síla negativní, dochází k desorpci, tj. k přestupu rozpouštěné složky zpět do plynné fáze. Jaké množství látky adsorbované se rozpustí, je vyjadřováno rozdělovacím koeficientem definovaným vztahem

$$H = \frac{c_l}{c_g} \quad [4.2-1]$$

kde

H rozdělovací koeficient

c_l rovnovážná koncentrace složky
v kapalné fázi [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

c_g rovnovážná koncentrace v plynné fázi
[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

Absorpce

- ↪ **výplňové a zejména sprchové** - levnější, menší tlaková ztráta
- ↪ **patrové** mohou pracovat s nástřikem kapaliny proměnným širokých mezích
- ↪ pro práci kapaliny s vyšším obsahem tuhých nečistot nebo suspenze jsou vhodné sprchové, př. patrové kolony, výplňové se snadno zanášejí
- ↪ je-li absorpční proces provázen výraznými tepelnými změnami – ohřev či chlazení se nejlépe provádí v patrových kolonách

váha, pořizovací náklady:

sprchové < výplňové < patrové

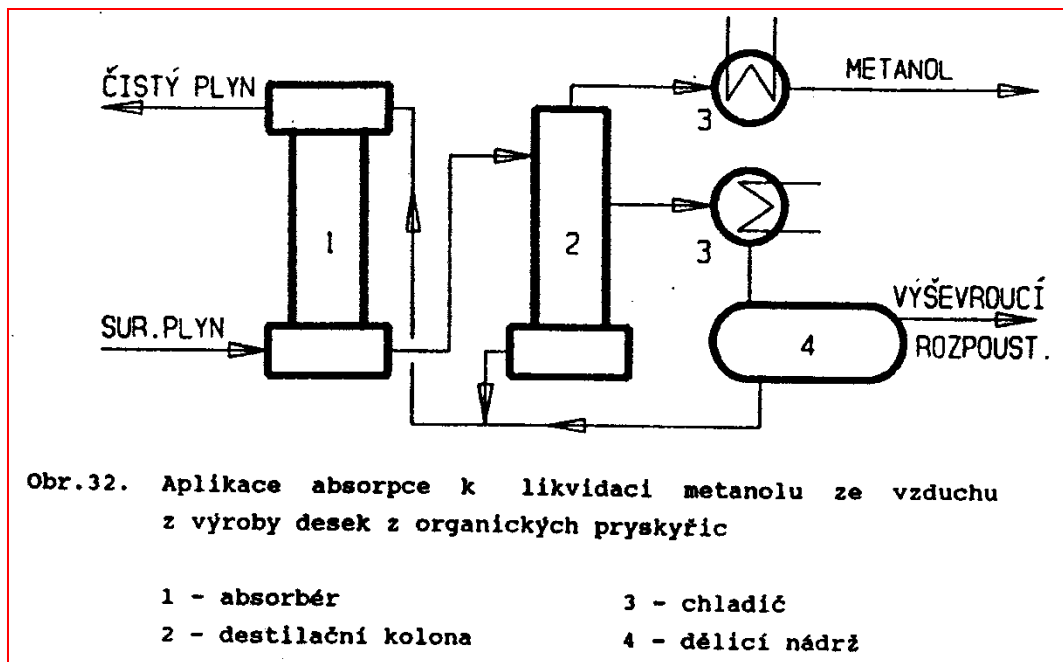
↪ **pračky – pro malý výkon**

Absorpce

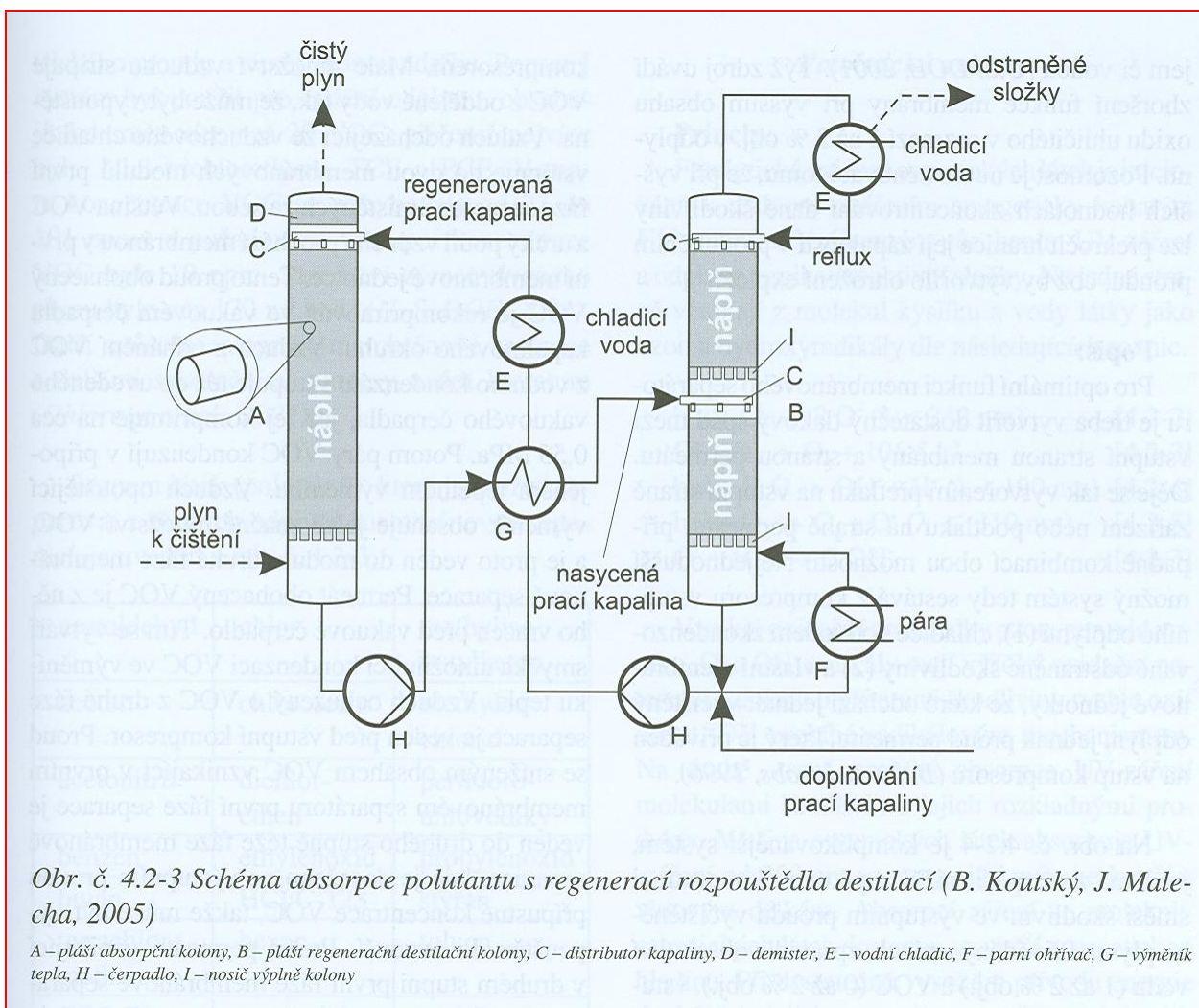
Absorpce:

- ↪ pokud je nežádoucí znovuzískání produktu
- ↪ při vysokých koncentracích
- ↪ nemožnost účinné adsorpce (CO, HCN, HCl)
- ↪ při obsahu zanášejících látek (dehet)

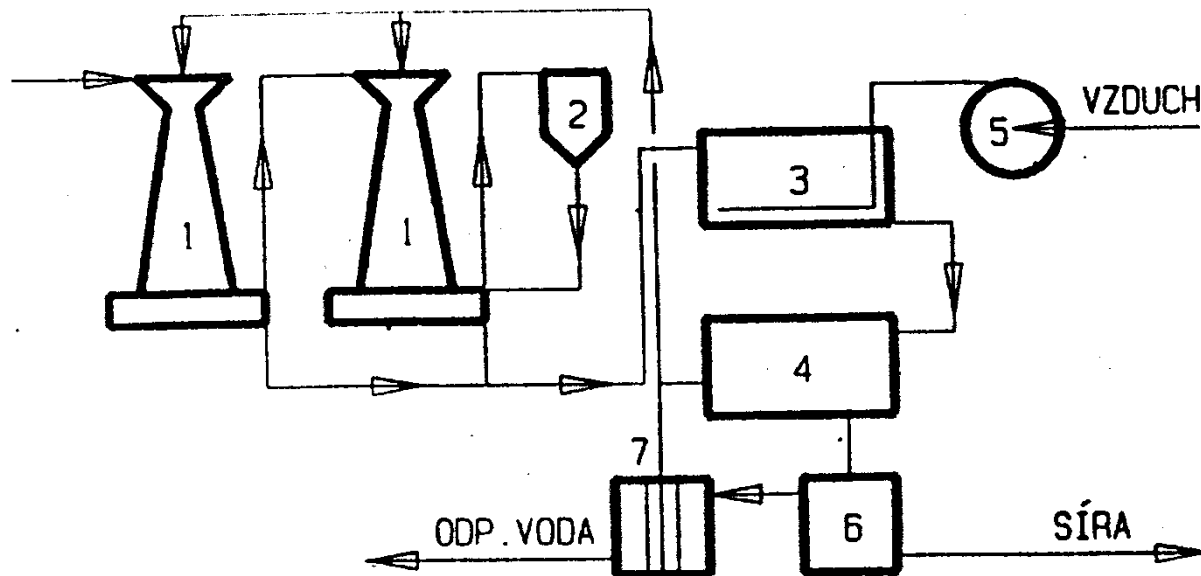
Velké množství CH_3OH ,
zbytky pryskyřice
absorpce regenerace
 CH_3OH – kryje finanční
náklady



Absorpce s regenerací rozpouštědla destilací



Absorpce



Obr.33. Schema absorpční likvidace sulfanu v kyselém plynu

1 - Venturiho pračka

2 - odlučovač kapek

3 - oxidační nádrž

7 - osmotické oddělení solí

4 - usazovací nádrž

5 - dmychadlo

6 - filtrace

Adsorpce

4.2.6 Adsorpce

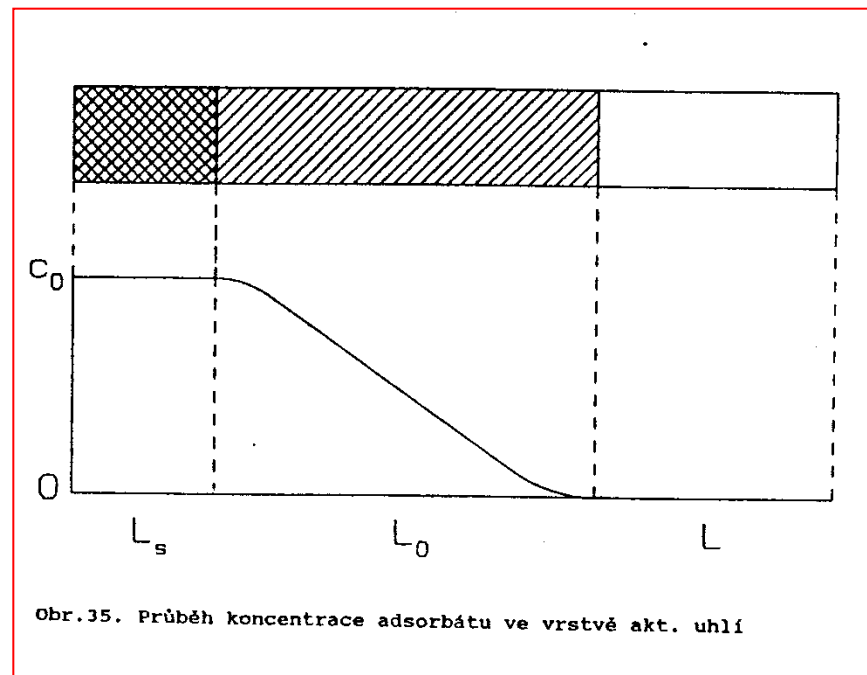
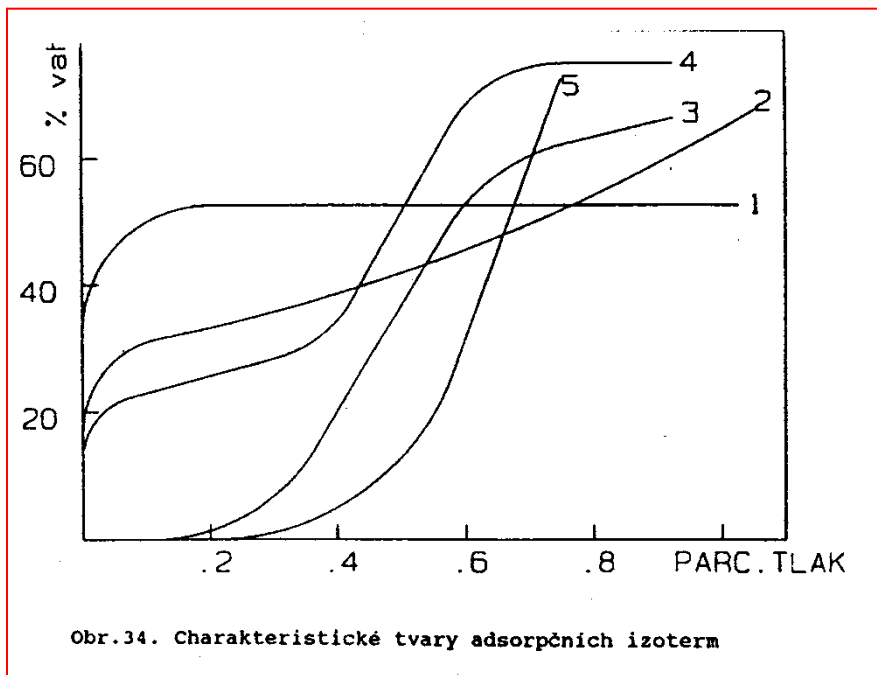
Princip:

Adsorpce je proces, při kterém jsou molekuly polutantu separovány z plynné fáze zachycováním na povrchu fáze pevné. Adsorbující pevná látka je označována jako adsorbent, adsorbovaná látka jako adsorbát. Opačný proces, kdy hmota přechází z pevné látky do fáze plynné, je nazýván desorpce. Desorpce se řídí stejnými zákony jako adsorpce. Síly, které drží adsorbát na povrchu adsorbentu, mohou být jak fyzikální, tak chemické povahy. Vlastní proces je exotermní, tj. uvolňuje se při něm teplo.

Adsorpce

Adsorpce – vázání zachycené látky na povrchu (fyzikální, chemické síly)

Rovnováha = funkce (T, povrchové a chemické vlastnosti sorbentu)



Adsorpce

Použitelnost:

Adsorpcí se odstraňují z plynů, par nebo kapalin některé ze složek, které jsou v nich obsaženy. Adsorpce je používána zejména tehdy, když

- zachycený polutant je vhodný pro opětovné použití;
- koncentrace polutantu je velmi malá;
- polutant nemůže být spalován (např. radioaktivní plyny);
- polutant je jedovatý;
- je to ekonomicky výhodné ve srovnání s ostatními metodami eliminace polutantů z emisních proudů.

Omezení použití:

Předpokladem úspěšné aplikace adsorpce daného polutantu je jeho afinita k použitému adsorbentu. Při nízké afinitě je adsorpční kapacita malá, při příliš vysoké je obtížné adsorbát desorbovat. Druhý případ nevede, pokud se jedná o jednorázovou neregenerativní adsorpci. Nevhodné je

použití adsorpce v takových případech, kdy zachycovaná látka na povrchu adsorbentu polymerizuje nebo se rozkládá za vzniku nedesorbující látky. Tím dochází k blokování adsorpčního povrchu a snižování adsorpční kapacity. Adsorpce je exotermní, tzn. že se při ní uvolňuje teplo. Tato skutečnost a to, že aktivní uhlí může na svém povrchu katalyticky podporovat oxidaci některých látek, může vést až k tomu, že dojde k zahoření a případně i vyhoření lože aktivního uhlí. K látkám na aktivním uhlí snadno oxidovatelným, které jsou nositeli tohoto ohrožení, patří zejména ketony a terpentýn (U.S. EPA, 1999). Pokud je

Adsorpční zařízení

Adsorpční zařízení

Adsorpční zařízení pro separaci složek z plynné fáze jsou členěna do dvou jednoznačně vymezených oblastí a přechodové fáze podle obsahu separovaných složek. Je-li jejich obsah větší než 10 % hm., jedná se o velkoobjemovou separaci, při obsahu pod 3 % hm. se jedná o čištění plynu. Dále zmíněné procesy velkoobjemové separace budou ze zřejmých důvodů zmíněny pouze stručně, zatímco druhé kategorii bude věnována pozornost podstatně větší.

Pro svoji jednoduchost a robustnost jsou v průmyslu velmi rozšířeny adsorbéry s pevnou vrstvou adsorbentu. Zachycené látky jsou zde zpravidla desorbovány zvýšením teploty nebo snížením tlaku.

Pro velké objemové průtoky čištěného plynu s relativně nízkým obsahem odstraňované složky jsou používány rotační adsorbéry s horizontálně nebo vertikálně situovaným rotorem a s duálním prouděním čištěného plynu. Rotační adsorbéry jsou používány téměř výhradně k zakoncentrovávání odstraňovaných složek před jejich kondenzací nebo spálením. Jsou proto stavěny jako integrální součást zařízení konečného zpracování zachycovaných látek.

Adsorpční zařízení

Adsorbéry s pohyblivou vrstvou adsorbentu jsou např. adsorbéry se sesuvnou vrstvou s křížovým nebo protiproudým tokem plynu, adsorbéry s fluidizující vrstvou nebo adsorbéry s vrstvou v únosu. Příkladem použití adsorbérů s vrstvou v únosu je odstraňování dioxinů a furanů ze spalín ve spalovnách odpadů. Ostatní typy adsorbérů jsou používány spíše pro velkoobjemové separace. Existují i výjimky pro čištění plynů, jako jsou např. technologie firmy Kureha (*Bathen, 2004*), které využívají pohyblivou vrstvou adsorbentu, ve které je však použito speciální kuličkové aktivní uhlí téže firmy (*Bathen, 2004*). Toto aktivní uhlí je charakteristické velkou odolností vůči otěru.

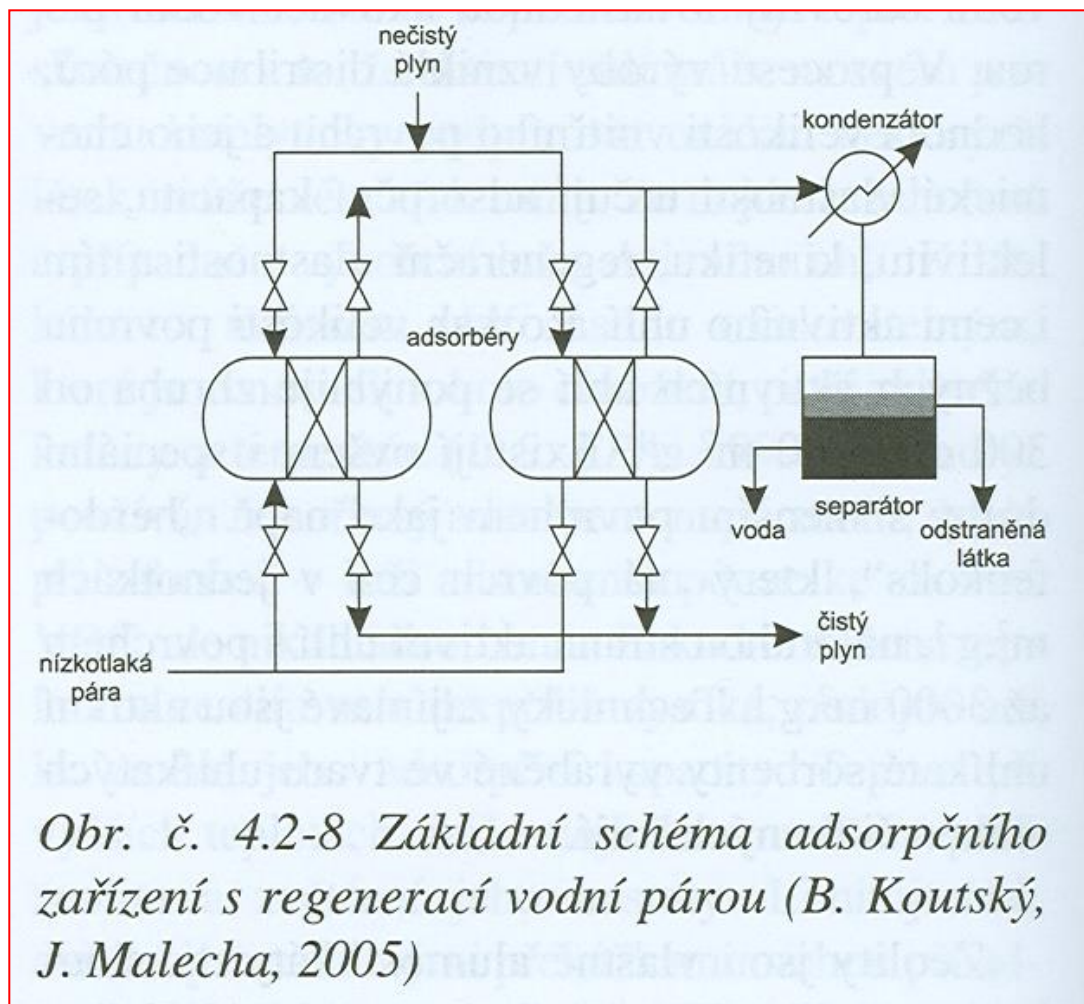
Důležitou součástí adsorpčních technologií je zpracování nasyceného adsorbentu. Obecně jsou rozlišovány tři: regenerace, reaktivace a likvidace. Pod likvidací se ještě skrývají depozice a pro aktivní uhlí navíc spálení. První dva pojmy jsou někdy zaměňovány, ale korektní výklad je

následující. Regenerace je odstranění zachyceného adsorbátu bez jeho destrukce, reaktivace je odstranění zachyceného adsorbátu z povrchu adsorbentu, při kterém za vysokých teplot dochází k destrukci adsorbátu a k reaktivaci aktivního uhlí. Která z uvedených tří možností se použije, je převážně otázka ekonomická, ale často i technicko-ekologická. Nelze např. reaktivovat nebo spalovat aktivní uhlí, na němž byly zachyceny radioaktivní látky. Jiným příkladem je obtížnost nebo praktická neproveditelnost regenerace aktivního uhlí, na němž jsou zachyceny polymerující látky, jako např. styren apod. Naproti tomu, je-li desorbát cennou látkou a nebrání tomu jiné okolnosti, provádí se regenerace adsorbentu.

Adsorpční zařízení

K regeneraci nasyceného adsorbentu, tj. k desorpci adsorbátu, jsou využívány tři základní principy. Při prvním se využívá zvýšení teploty v systému. Je označován zkratkou TSA podle anglického „temperature swing adsorption“. Druhý využívá k témuž účelu poklesu systémového tlaku. Zkratka PSA odpovídá sousloví „pressure swing adsorption“. Třetí vychází z poklesu koncentrace a je označován CSA (composition swing adsorption). V adsorpčních jednotkách může být využita kombinace více principů. Pro systémy s plynnou fází jsou téměř výhradně systémy s TSA a PSA, přičemž pro účely čištění plynů jde zpravidla o TSA. Naproti tomu při adsorpci z vodních roztoků se používá CSA.

Adsorpční zařízení



Obr. č. 4.2-8 Základní schéma adsorpčního zařízení s regenerací vodní párou (B. Koutský, J. Malecha, 2005)

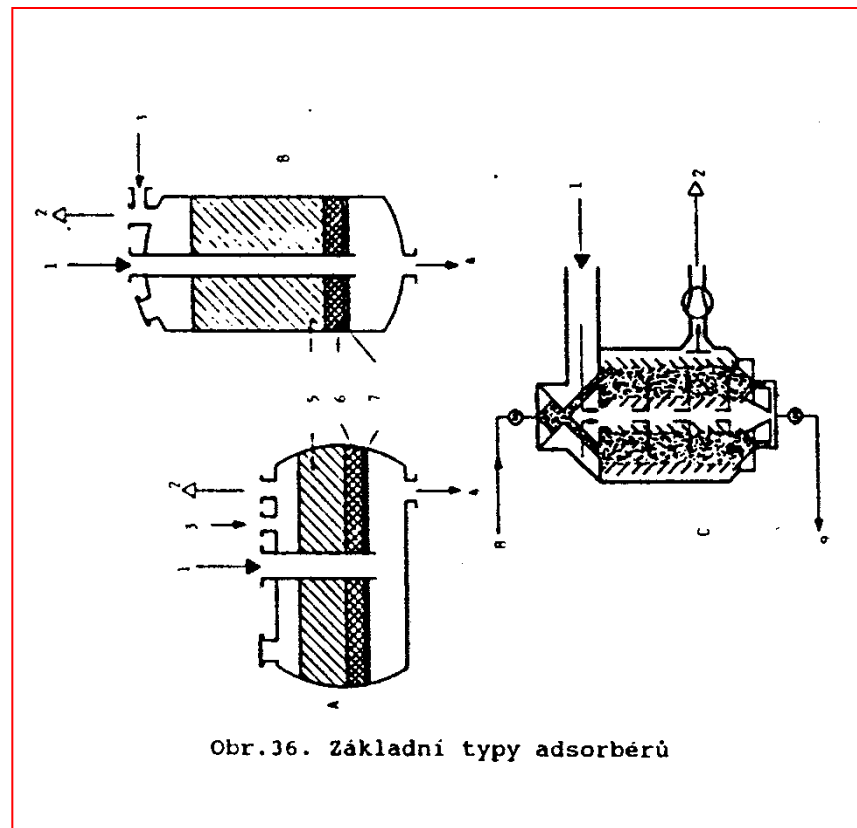
Adsorpce

Regenerace teplem (inertní plyn)

Technické provedení adsorpce –
zrnité adsorbenty v pevném
loži horizontálním či
vertikálním

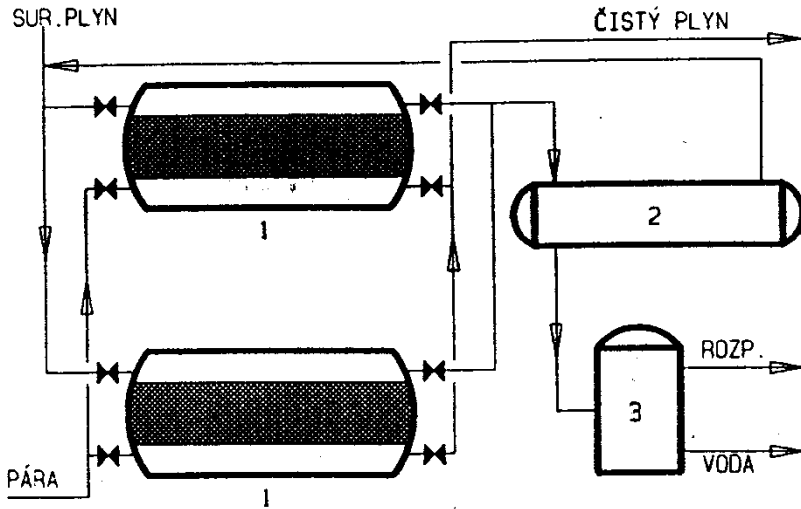
Sorbent – přímo uložen - vrstva
granulátu (rozdělení plynu
do vrstvy sorbentu)

Pro plyny s tuhými příměsemi -
kontinuální adsorpce
v pohyblivém loži - cirkulace
zbavuje plyn prachu a otěru

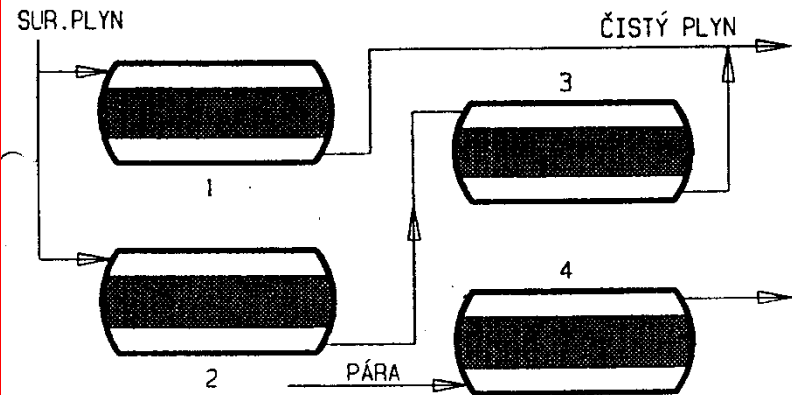


Obr.36. Základní typy adsorbérů

Adsorpce



Obr. 37. Jednoduché adsorpční zařízení pro čištění odplynů z lakoven
1 - adsorbér 2 - kondenzátor 3 - dělicí nádrž



Obr. 38. Schema zapojení čtyř adsorbérů.

- 1 - adsorbér čerstvě regenerovaný
- 2 - adsorbér částečně nasycený
- 3 - adsorbér chlazený po regeneraci
- 4 - adsorbér regenerovaný

Cyklický charakter – adsorpce –
desorpce proto musí být
minimálně dva (ne u pohyblivého
lože)

Adsorpce

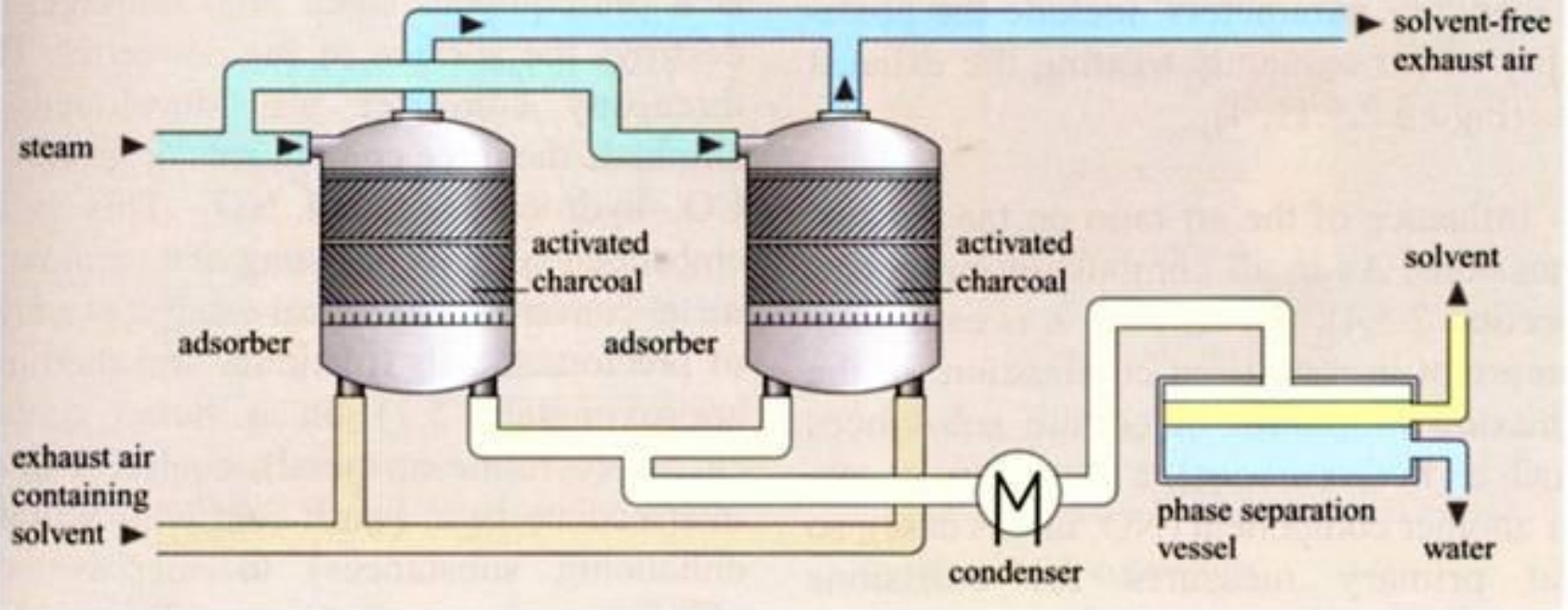


Figure 2.5.9 Adsorption plant for solvent recovery

Membránová separace

4.2.3 Membránové separace

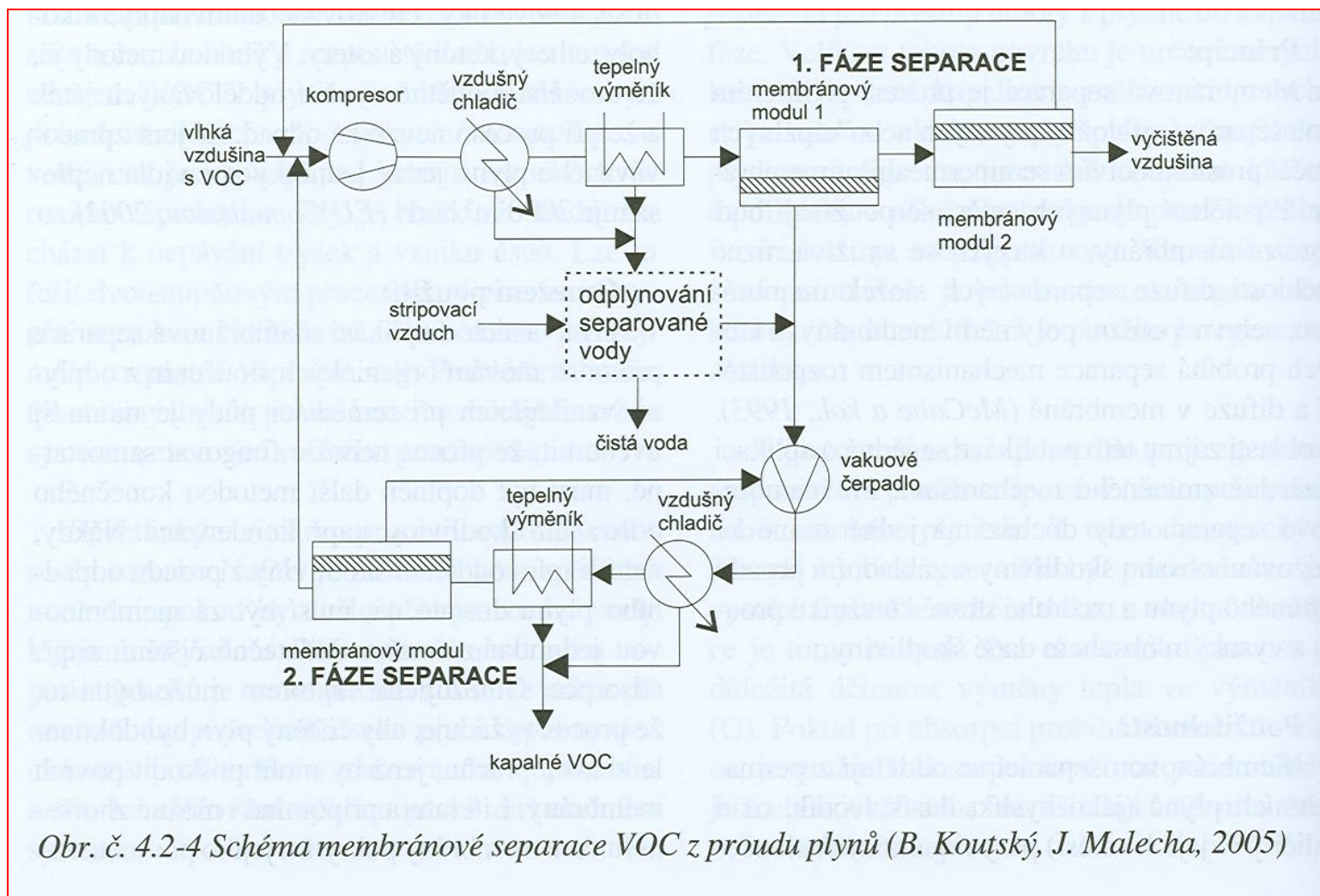
Princip:

Membránová separace je proces, při kterém jsou separovány složky plynných nebo kapalných směsí prostřednictvím semipermeabilní membrány. Při dělení plynných směsí se používají buď porézní membrány, u kterých se využívá různé rychlosti difuze separovaných složek membránou, nebo neporézní polymerní membrány, u kterých probíhá separace mechanismem rozpouštění a difuze v membráně (*McCabe a kol., 1993*). V oblasti zájmu této publikace se jedná o aplikaci posledně zmíněného mechanismu. Při membránové separaci tedy dochází na jedné straně ke snižování obsahu škodliviny v základním proudu čištěného plynu a na druhé straně ke vzniku proudu s vysokým obsahem dané škodliviny.

Použitelnost:

Membránovou separací se oddělují z permanentních plynů (jako kyslík, dusík, vodík, oxid uhličitý či jejich směsi) páry organických sloučenin. Separovat lze hlavně alkany, olefiny, aromatické uhlovodíky, chlorované uhlovodíky, alkoholy, ethery, ketony a estery. Výhodou metody je, že umožňuje opětné využití oddělovaných látek a že při procesu nevzniká odpad. Objem zpracovávaného plynu jedné jednotky zpravidla nepřesahuje $3000 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ (*EU Commission, 2003*).

Membránová separace



Obr. č. 4.2-4 Schéma membránové separace VOC z proudu plynů (B. Koutský, J. Malecha, 2005)

Využitelnost membránové separace

acetaldehyd	chlor	methyliso- butylketon
aceton	chloroform	methylen- chlorid
acetonitril	dichlor- ethen	perfluoro- uhlovodíky
benzen	ethylenoxid	propylenoxid
butan	HCFC-123	styren
tetrachlor- methan	hexan	toluen
CFC-11	methanol	trichlorethen
CFC-12	methyl- bromid	vinylchlorid
CFC-113	methyl- chlorid	xyleny

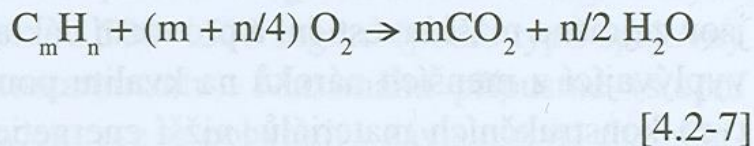
Tab. č. 4.2-3 Polutanty, které mohou být sepa-
rovány z odplynů prostřednictvím membránové
separace (Simmons a kol., 1994)

Spalování

4.2.7 Spalování

Princip technologie a definice:

Pro čištění půdního vzduchu a kontaminovaných vzdušin vznikajících při aplikaci řady sanačních postupů lze často s výhodou využít technologii spalování, jejíž princip spočívá v exotermní oxidaci přítomných organických škodlivin vzdušným kyslíkem. Nejběžnější je spalování těkavých nehalogenovaných uhlovodíků, které probíhá obecně podle následující rovnice:



V praxi se uplatňují dvě základní metody spalování kontaminovaných vzdušin: termická oxidace (konvenční spalování); katalytické spalování.

Termická oxidace je proces založený na přímém spalování kontaminovaných vzdušin v plameni vzniklém hořením fosilních a ušlechtilých paliv (zemní plyn, nafta, topný olej apod.). Spalovací proces obvykle probíhá při teplotách 650 až 850 °C. V případě obsahu persistentních škodlivin v čištěných vzdušinách (např. dioxiny, polychlorované bifenoly apod.) může oxidační teplota dosahovat až 1200 °C.

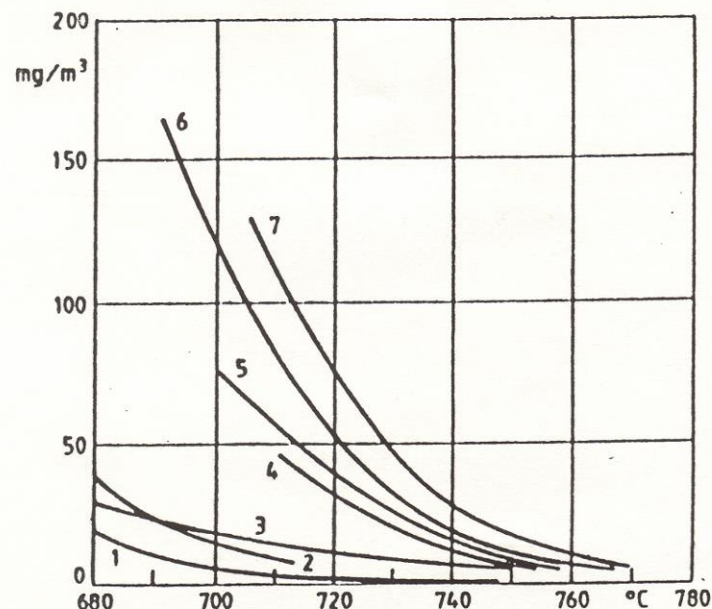
Katalytické spalování je proces, který využívá skutečnosti, že při kontaktu plynů s katalyzátorem dochází k oxidaci přítomných organických škodlivin rychleji a při nižší teplotě než v případě termické oxidace (obvykle 300 až 650 °C). Množství uvolněného tepla a produkty katalytického spalování jsou přitom stejné jako v případě konvenčního spalování (*Metry, 1982*).

Spalování a katalytická oxidace

Pokud není zachycená látka
využitelná – spalování (600 –
1 000 °C)

Účinnost = funkce (T, doby
zdržení, obsahu kyslíku)

Prakticky – přidávání odpadního
plynu do spalovacího
vzduchu

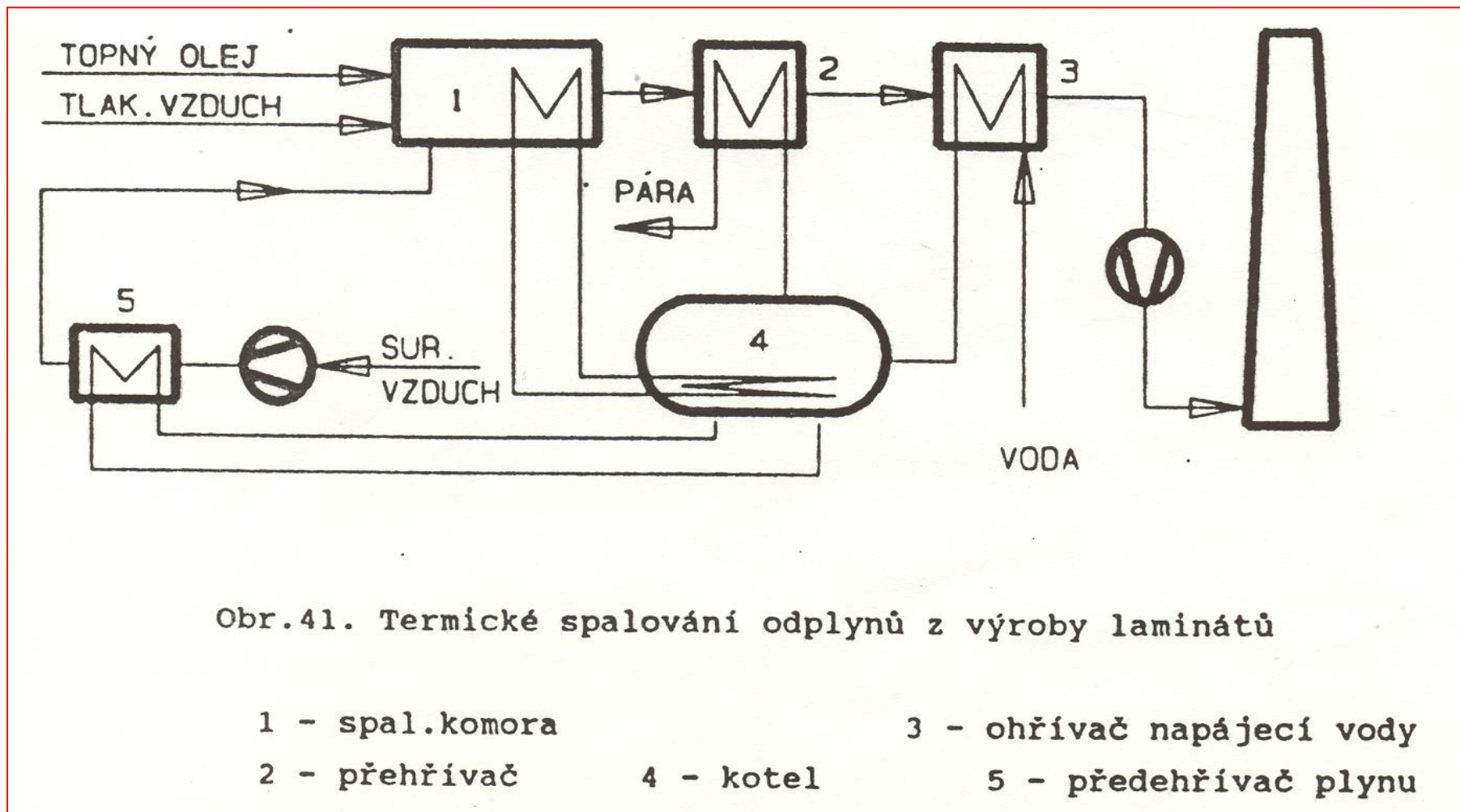


Obr.40. Účinnost spálení některých látek v závislosti na teplotě
(doba zdržení 0.7 s)

Koncentrace v surovém plynu (g/m³):

1 CO	1.25	5 etylacetát	17
2 dioktylfthalát	1.30	6 n-heptan	4.9
3 dimethylformamid	8	7 metylisobutylketon	5
4 metylacetát	9.2		

Spalování a katalytická oxidace



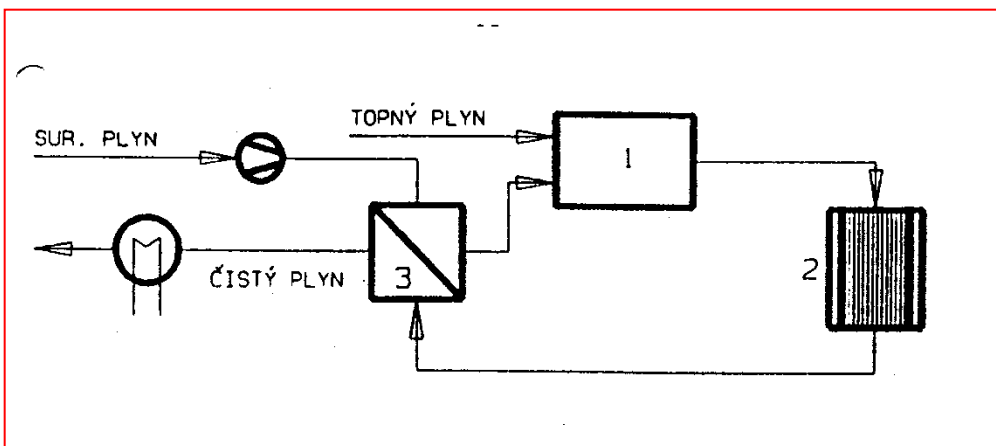
Spalování a katalytická oxidace

Použití katalyzátoru – snížení reakční teploty až o polovinu za současného zvýšení reakční rychlosti – katalyzátory na bázi drahých kovů – účinnější vysoká cena, náchylnost k otravě

Katalyzátory na nosiči (kovy, keramické)

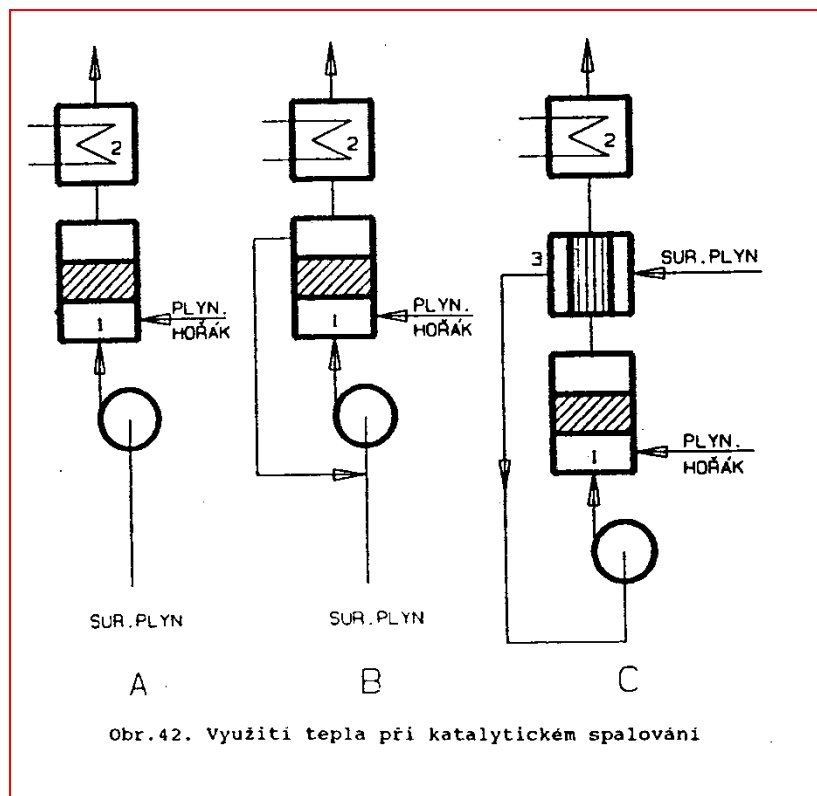
Kat – Pt, Rh, Pd – jejich směsi

T = 200 – 400 °C, jiné kovy – 500 – 900 °C



Obr.43. Typické schéma jednotky katalytického spalování

1 - spal.komora 2 - kat.reaktor 3 - výměník



Obr.42. Využití tepla při katalytickém spalování

Oxidace

Oxidace je nejdůležitějším destrukčním procesem v oblasti čistění plynů.

Pokročilé technologie:

- ↪ **Technologie fotolytické oxidace**
- ↪ **Technologie fotokatalytické oxidace**

Vysokoenergetická destrukce

4.2.5 Vysokoenergetická destrukce

Princip:

Vysokoenergetická destrukce (VED) je destrukční proces probíhající v netermální plazmě, která je někdy též nazývána nerovnovážnou nebo „studenou“ plazmou. Plazma může být vytvářena řadou různých způsobů (Chang, 2001). Pro účely této publikace je nejdůležitější aplikace plazmy vznikající výbojem v reaktoru s dielektrickou bariérou.

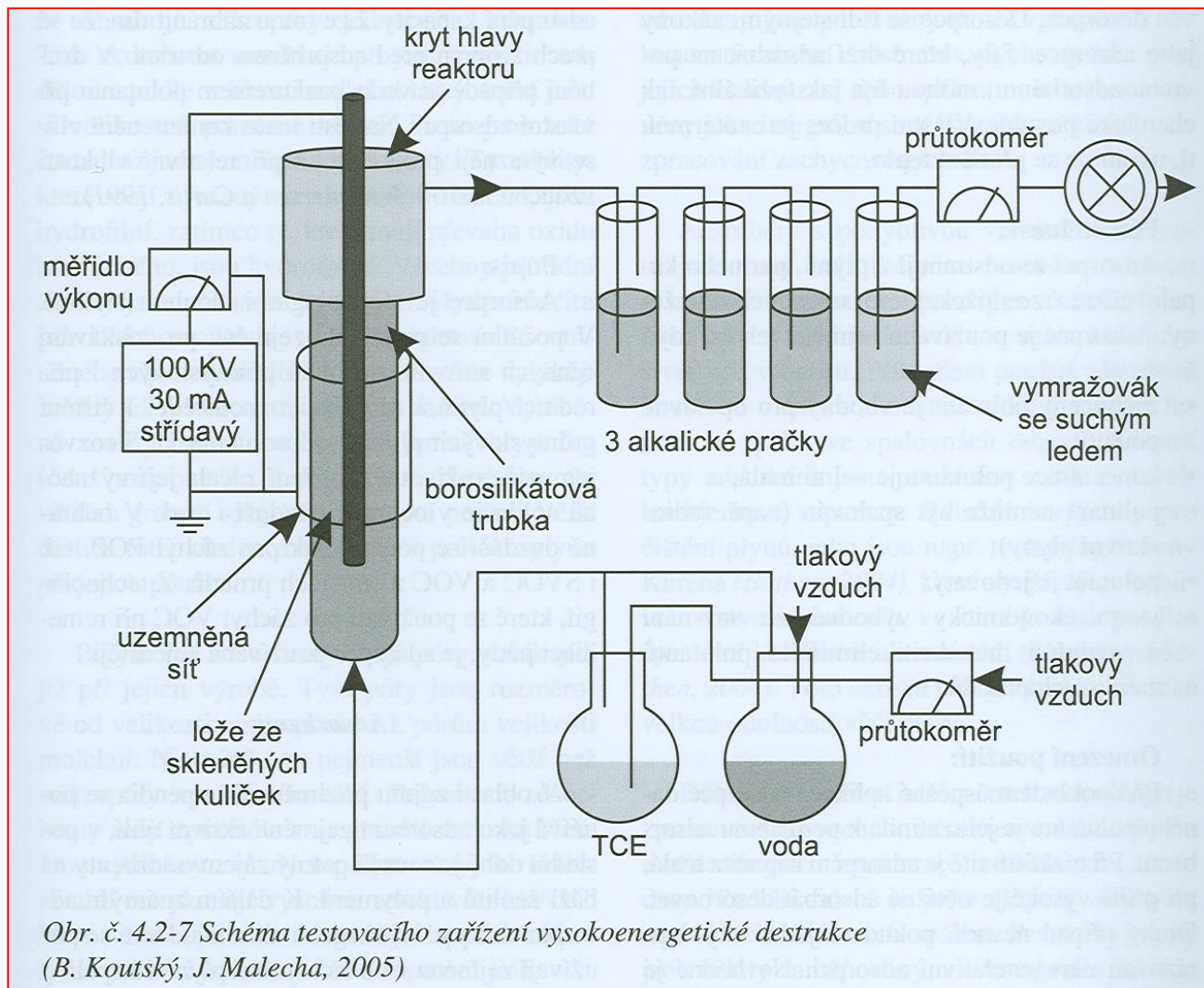
Plazma je vytvářena přiváděním střídavého elektrického proudu nebo pulzujícího stejnosměrného proudu na dvě elektrody, mezi které je vložena zmíněná dielektrická bariéra, která zabrání vzniku termální plazmy. Je-li mezi elektrody přiveden plyn obsahující kyslík nebo vodu, dochází ke vzniku ozonu a velmi reaktivních radikálů (O_3 , O^{\bullet} , OH a O_2H^{\bullet}), které destrukují přítomné organické sloučeniny. Mohou vznikat různé meziprodukty, avšak proces je veden tak, aby konečným produktem byl oxid uhličitý nebo voda. Protože některé produkty destrukce není možné vypouštět do atmosféry (např. HCl), je za plazmovou jednotku zpravidla zařazeno vypírací zařízení.

Použitelnost:

Škodliviny, které mohou být zneškodňovány prostřednictvím technologie VED, jsou reprezentovány zejména VOC a SVOC. Je možné ji aplikovat i na anorganické polutanty, jako jsou oxidy dusíku nebo síry.

Technologie je užitečná zejména pro destrukci organických látek a chlorovaných uhlovodíků, např. TCE, PCE, tetrachlormethanu, TCA, motorové nafty, benzínu (FRTR, 2004), 1,1,1-trichlorethanu (Agnihotri a kol., 2004), benzenu (Cal a Schluep, 2001) apod. Účinnost odstranění může být velmi vysoká, tak např. pro TCE se uvádí destrukční účinnost až 99,9 % a pro PCE mezi 90 až 95 % (CPEO, 2002).

Vysokoenergetická destrukce

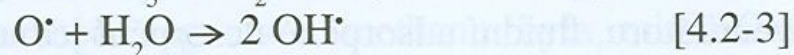
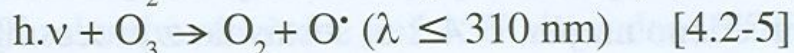
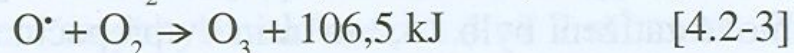
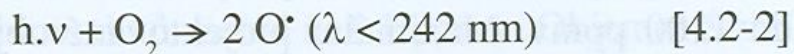


Fotolytická oxidace

Fotolytická oxidace

Princip:

Fotolytická oxidace organických látek je iniciována v reaktoru ozářením energeticky bohatým UV-zářením. Vzájemným působením UV-záření a odplynu vznikají reaktivní složky. Na jedné straně vznikají z molekul kyslíku a vody látky jako ozon a hydroxyradikály dle následujících rovnic.



Vzniklé oxidační prostředky ozon, peroxid vodíku, O^\bullet a OH^\bullet radikály mají vysoký oxidační potenciál a dokážou přítomné škodliviny rychle oxidovat. Děj probíhá radikálovým mechanismem. Na druhé straně probíhá absorpce UV-záření molekulami škodlivin a jejich rozkladnými produkty. Většina organických látek absorbuje UV-záření od 260 nm ve stoupající míře ke kratším vlnovým délkám. Absorpcí záření se molekuly organických látek dostanou na vyšší energetickou hladinu. Při dostatečně vysokém přívodu energie dochází k jejich rozpadu a vzniku reaktivních radikálů. V konečné fázi vedou homogenně probíhající reakce ke tvorbě oxidu uhličitého, vody a příp. dalších složek, jako např. halogenvodíky.

Použitelnost:

FLO, která je někdy též nazývána fotolytická destrukce, je určena zejména pro ropné a pro halogenované uhlovodíky (*NFESC, 1998*). Existuje např. technologie pro zneškodňování 1,2-DCE, TCE, PCE a toluenu (*U.S. EPA, 1998a*).

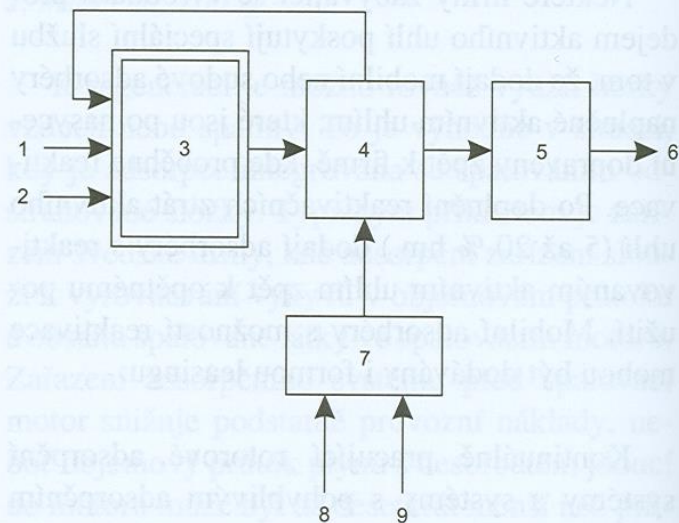
Termická oxidace/spalování

Popis:

Termická oxidace

Typické zařízení určené k termické oxidaci kontaminovaných vzdušin je znázorněno na obr. č. 4.2-9. Sestává z ventilátoru zajišťujícího proudění vzdušin technologickým systémem, spalovací komory se žáruvzdornou vyzdívkou a jedním nebo více hořáky, ventilátoru pro dodávání vzduchu do hořáku, výměníku tepla a komínu pro vypouštění spalin. Vzhledem k tomu, že provoz systému vyžaduje spalování přídavného paliva, je třeba vybudovat také potřebné přípojky a zázemí (zásobníky kapalných paliv, redukční stanice plynu apod.).

Kontaminované vzdušiny vstupující do systému jsou nejdříve naředěny přídavným vzduchem tak, aby koncentrace organických škodlivin byla pod úroveň odpovídající 25 % jejich dolní meze výbušnosti, poté přehřátý ve výměníku tepla a vháněny do spalovací komory, kde dochází k termické destrukci kontaminantů. V případě spalování halogenovaných sloučenin musí být do systému zařazen také stupeň čištění spalin (mokrý/alkalická vypírka, sorpce apod.). Při čištění kontaminovaných vzdušin metodou termické oxidace je běžně dosahováno účinnosti vyšší než 99,9 % (Metry, 1982).



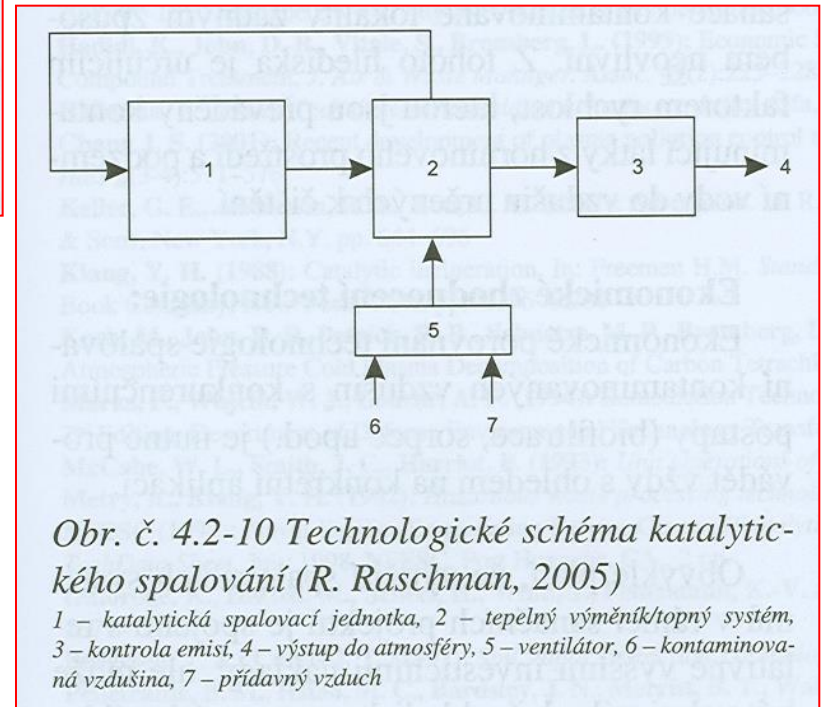
Obr. č. 4.2-9 Technologické schéma termické oxidace (R. Raschman, 2005)

1 – vzduch, 2 – palivo, 3 – spalovací komora s hořákem, 4 – tepelný výměník, 5 – čištění emisí, 6 – výstup do atmosféry, 7 – ventilátor, 8 – kontaminovaná vzdušina, 9 – přídavný vzduch

Termická oxidace/katalytické spalování

Katalytické spalování

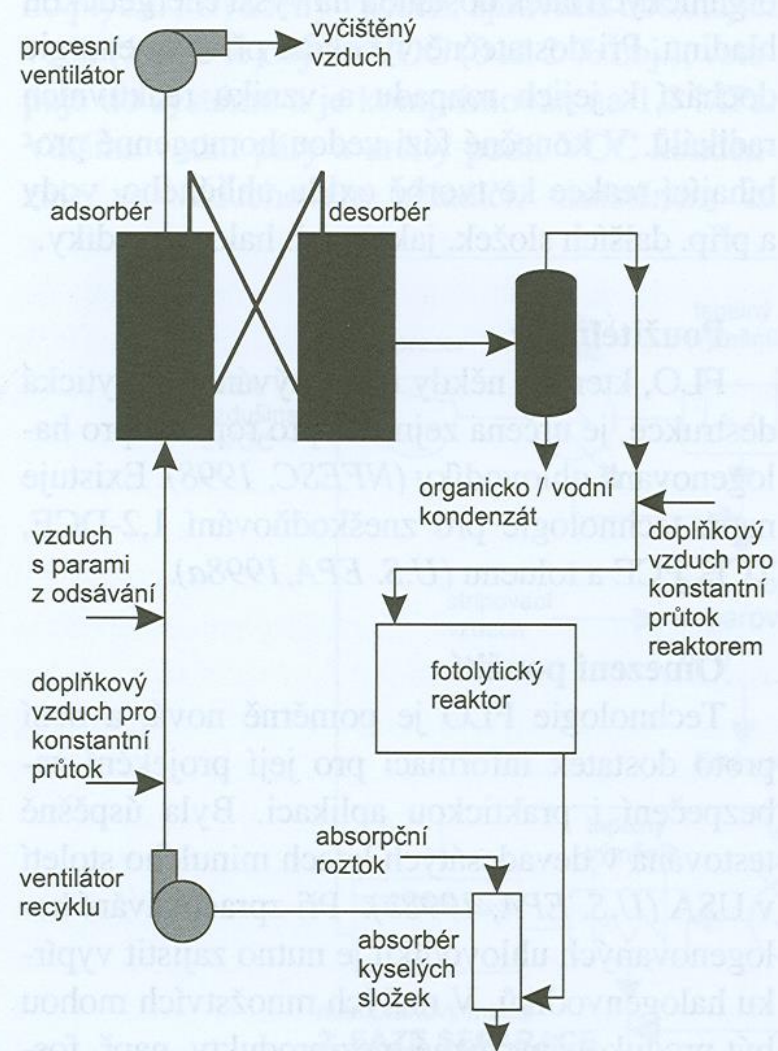
V případě katalytického spalování je rychlost oxidační reakce zvýšena adsorpcí molekul plynů vstupujících do reakce na aktivním povrchu katalyzátoru. Většina katalytických oxidačních reakcí je velmi rychlá a obvykle probíhá na vnějším povrchu katalyzátoru. Velmi velký vnitřní povrch katalyzátoru proto významně nezlepšuje parametry spalovacího procesu.



Obr. č. 4.2-10 Technologické schéma katalytického spalování (R. Raschman, 2005)

1 – katalytická spalovací jednotka, 2 – tepelný výměník/topný systém, 3 – kontrola emisí, 4 – výstup do atmosféry, 5 – ventilátor, 6 – kontaminovaná vzdušina, 7 – přídavný vzduch

Fotolytická oxidace



Obr. č. 4.2-5 Schéma fotolytické oxidace par VOC odsávaných z půdy (B. Koutský, J. Malecha, 2005)

Fotokatalytická oxidace

Princip:

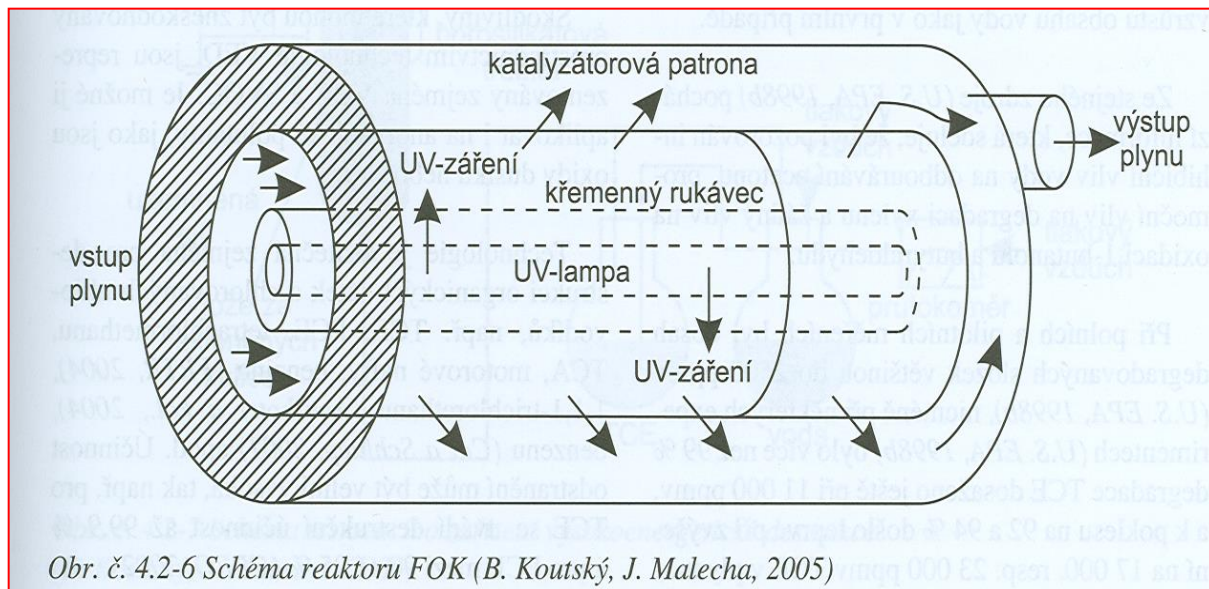
FKO je proces, který využívá UV-zářeni a polovodičového katalyzátoru k tvorbě vysoce reaktivních radikálů, jako jsou hydroxylový radikál (OH^{\bullet}), peroxy (HO_2^{\bullet}) nebo superoxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Z nich je nejreaktivnější hydroxylový radikál OH^{\bullet} , který reaguje prakticky s jakoukoli organickou látkou, a to o několik řádů rychleji než běžné oxidanty typu ozonu nebo peroxidu vodíku. Proces probíhá podobným mechanismem, jak bylo popsáno výše u FLO, je však díky působení katalyzátorů podstatně intenzivnější.

Použitelnost:

FKO je použitelná nejen pro ropné a pro halogenované uhlovodíky, ale i pro další látky, jako jsou alkoholy, ketony, pachové látky (Völker, 2003), nitroglycerin (U.S. ACE, 1999) apod.

Omezení použití:

I když je FKO používána podstatně více než FLO, není stále dostatek spolehlivých podkladů pro projektování. Při zpracovávání halogenovaných uhlovodíků je nutno zajistit vypírku halogenvodíků. V případě přidávání chemických oxidantů pro zvýšení výkonu mohou tyto v případě nadměrného množství působit jako likvidátory radikálů.



Základní charakteristiky tradičních metod čištění odpadních plynů

Technologie	Vstupní koncentrace [ppmv]	Účinnost [%]	Výhody	Nevýhody
absorpce	250	90	zvláště vhodná pro anorganické kyselé plyny	omezená použitelnost
	1000	95		
	50 000	98		
adsorpce	200	50	nízké kapitálové nároky; vhodná pro rekuperaci rozpouštědel	omezení z důvodů vlhkosti plynu a teploty
	1000	90–95		
	5000	98		
termická oxidace	20	95	vysoká účinnost odstranění; rozsáhlá aplikovatelnost; zpětné získávání energie možné	nelze rekuperovat organické látky; nákladově náročná
	100	99		
katalytická oxidace	50	90	vysoká účinnost odstranění; může být méně nákladná než termická oxidace	nelze rekuperovat organické látky; nebezpečí otravy katalyzátorů
	100	>95		
spalování na fléře		>98	vysoká účinnost odstranění	nelze rekuperovat organické látky; pro velké emise

Tab. č. 4.2-1 Základní charakteristika tradičních metod čištění odpadních plynů
(Schnelle a Brown, 2002)

Biologické postupy

- ↪ **Likvidace škodlivin** ve vodné fázi působením mikroorganismů
- ↪ Škodliviny musí být převoditelné do roztoku
- ↪ Biologicky nezávadné produkty, nízké investiční a provozní náklady
- ↪ **Biologické filtry**
- ↪ **Biologické pračky**

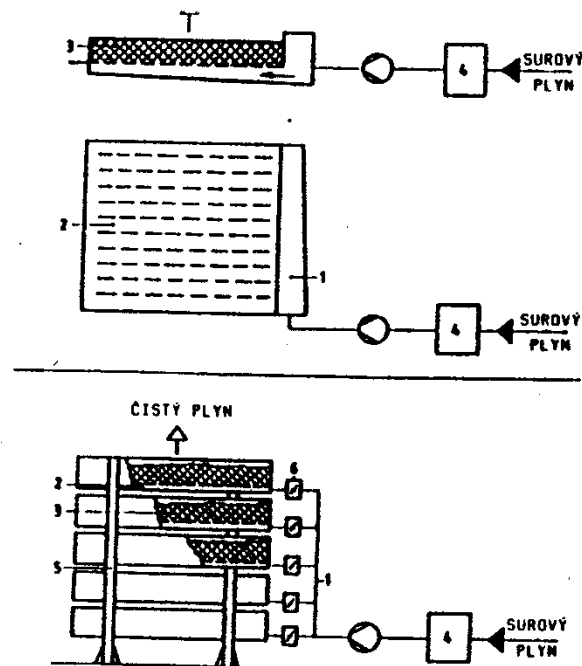
Biologické postupy

Biologické filtry - nosičem mikroorganismů

Pevná fáze – kompost, rašelina, stromová kůra

Adsorpce spojená s biologickým odbouráním zachycených škodlivin mikroorganismy

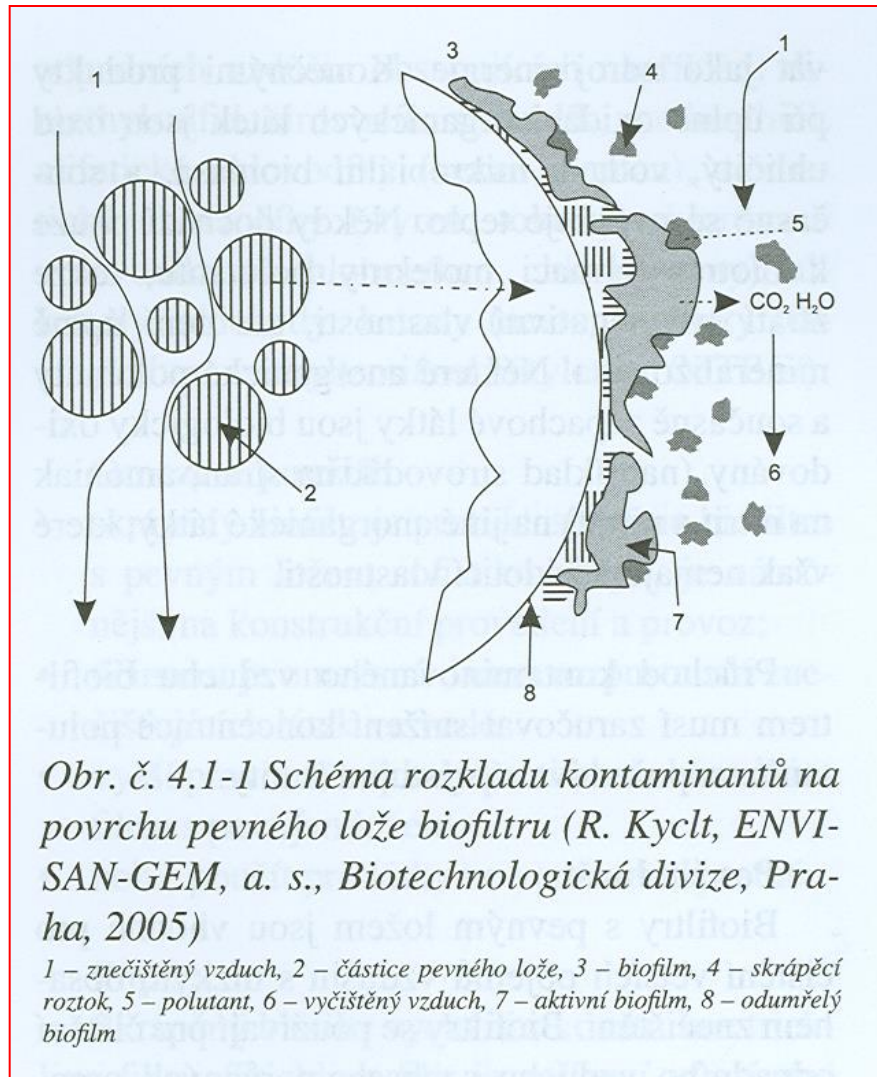
Pro likvidaci organických zápachů účinnost 90 - 90° C



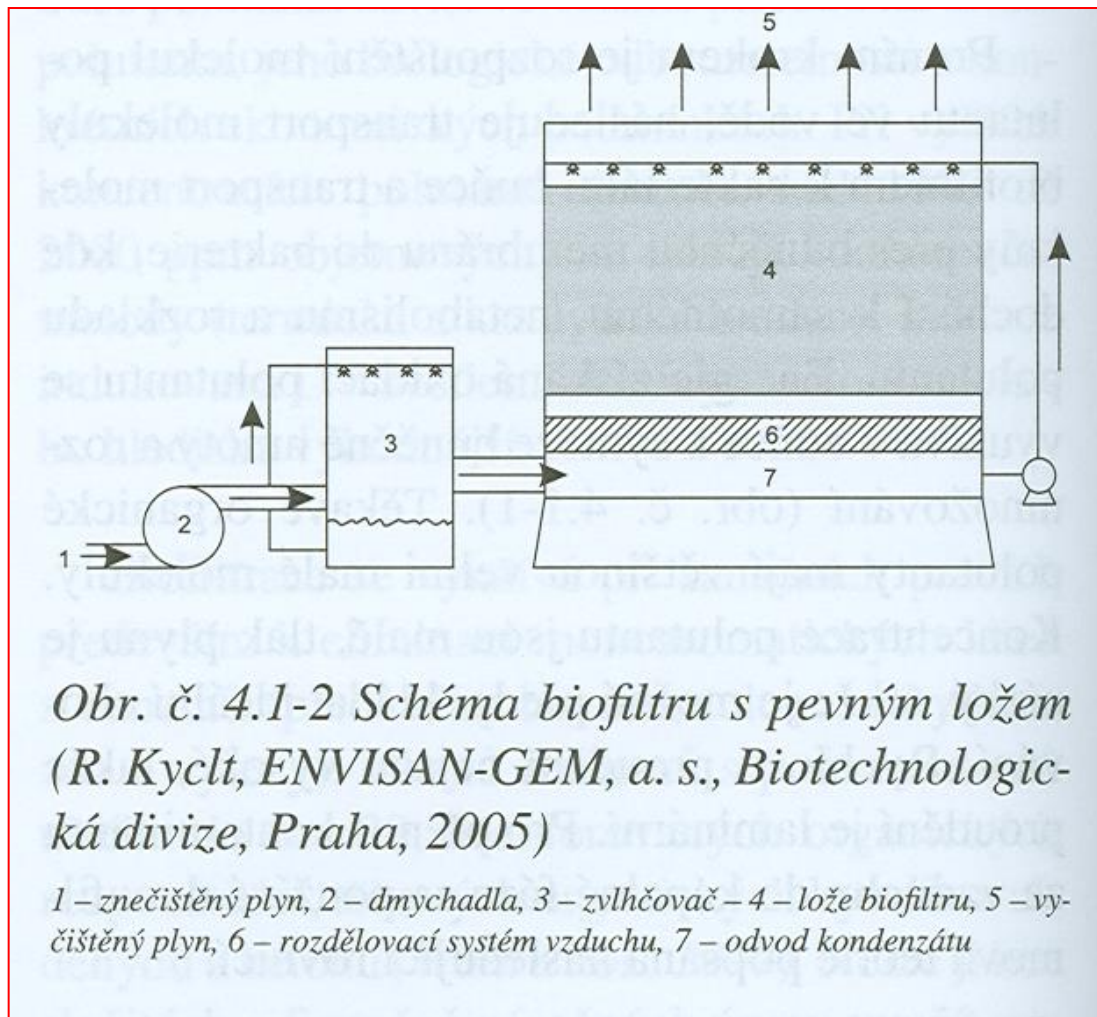
Obr.44. Plošné a etážové provedení biofiltru

- | | |
|-----------------------|----------------------|
| 1 - rozdělovací kanál | 4 - vlhčení plynu |
| 2 - rošt | 5 - nosná konstrukce |
| 3 - filtr. vrstva | 6 - regulační klapky |

Biologické postupy



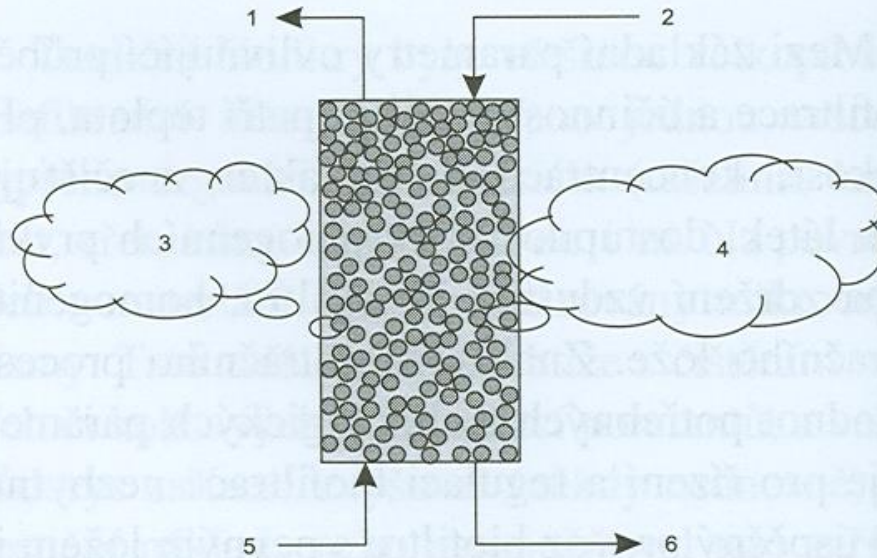
Biologické postupy



*Obr. č. 4.1-2 Schéma biofiltru s pevným ložem
(R. Kycłt, ENVISAN-GEM, a. s., Biotechnologická divize, Praha, 2005)*

1 – znečištěný plyn, 2 – dmychadla, 3 – zvlhčovač – 4 – lože biofiltru, 5 – vyčištěný plyn, 6 – rozdělovací systém vzduchu, 7 – odvod kondenzátu

Biologické postupy



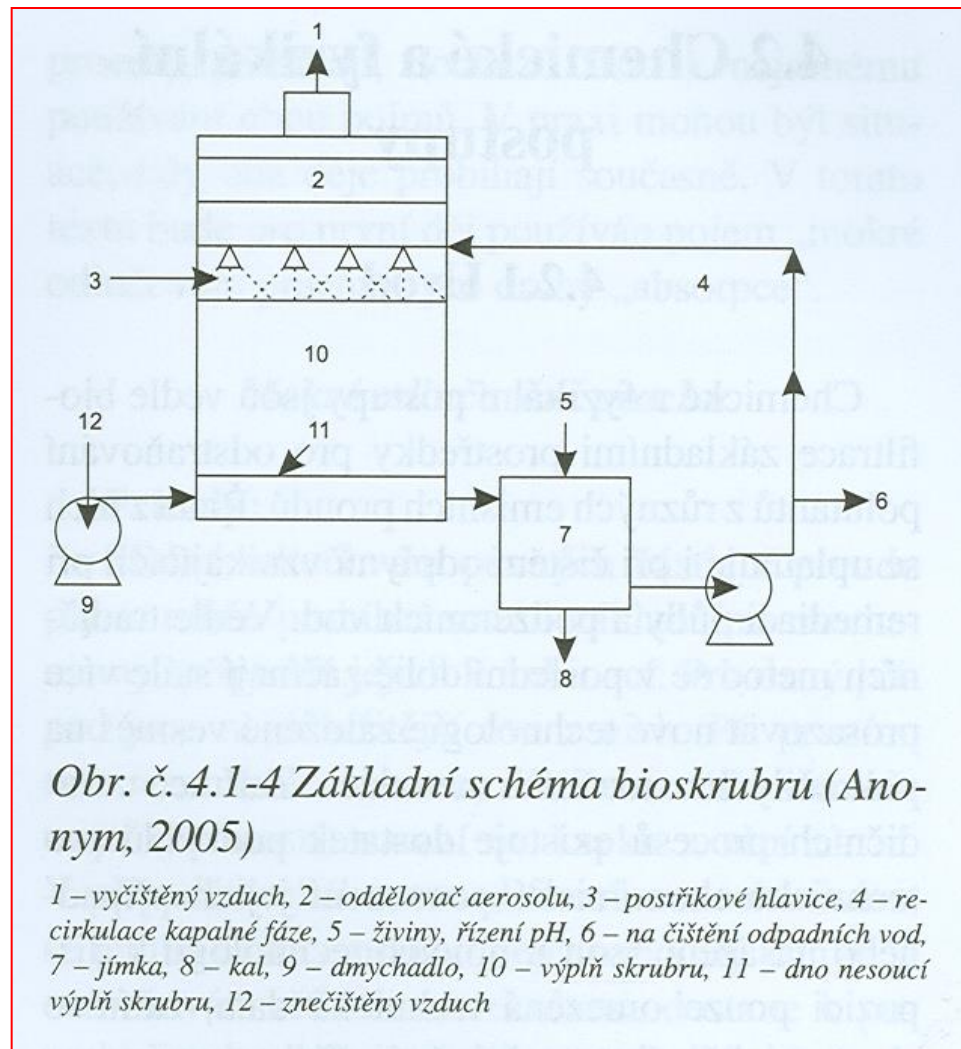
Obr. č. 4.1-3 Schéma skrápěného biofiltru
(R. Kyclyt, ENVISAN-GEM, a. s., Biotechnologická divize, Praha, 2005)

1 – čistý vzduch, 2 – voda a makrobiotické prvky, 3 – biologické reakce,
4 – náplň biofiltru, na které se vytváří biofilm, 5 – vzduch s polutanty,
6 – voda a oxidační produkty

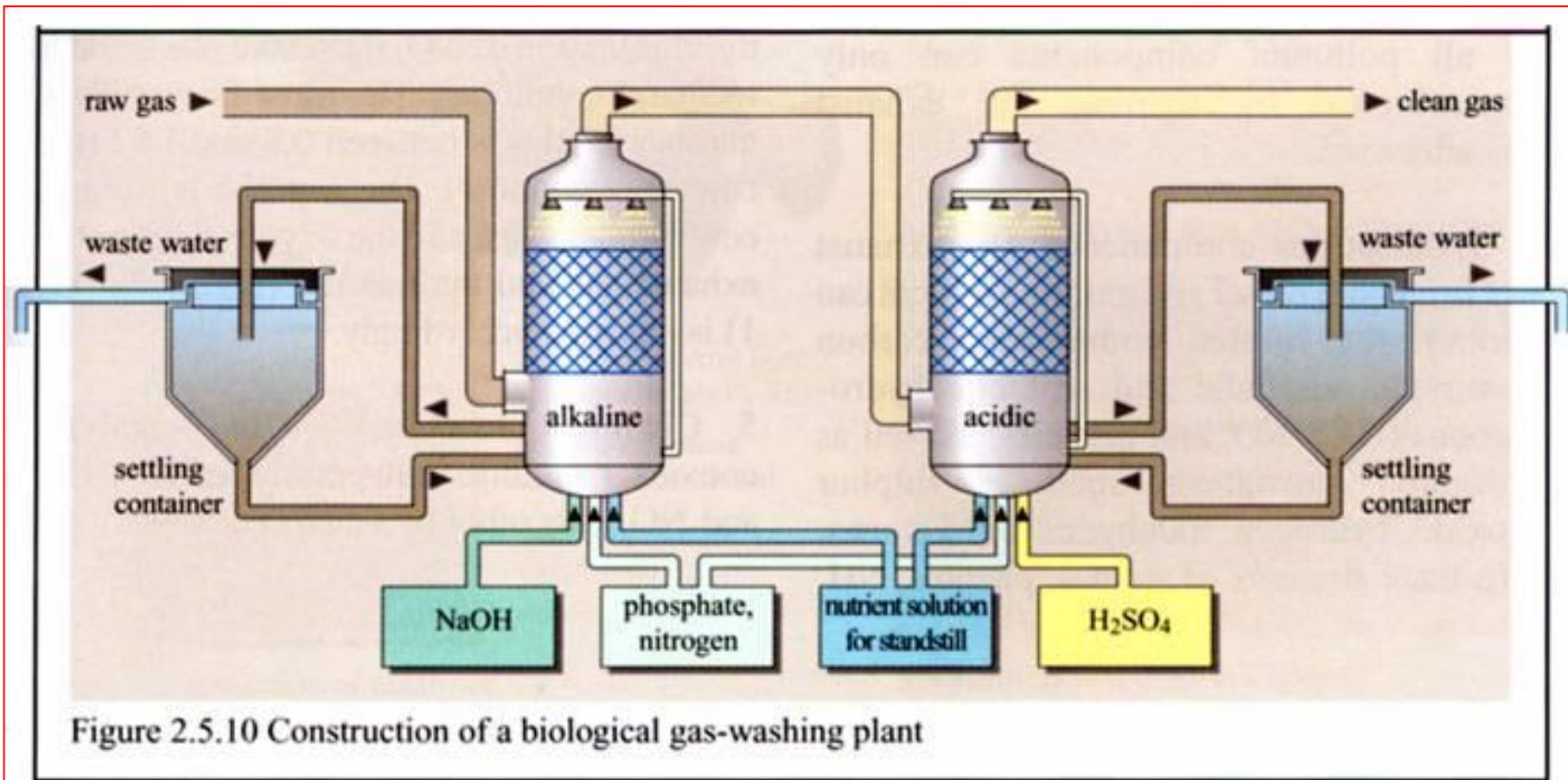
Biologické postupy

Biologické pračky – škodliviny jsou převáděny do roztoku ve sprchových nebo výplňových pračkách a současně jsou odbourávány mikroorganismy přežívajícími v roztoku

Absorbéry – výplňové, bublinové, pátrové, sprchové



Biologické postupy





Č	Název přednášky	Obsah přednášky
III.	Technologie sloužící pro zajištění čistoty ovzduší	III.2.6 Snižování emisí z dopravy

Exhalace v dopravě

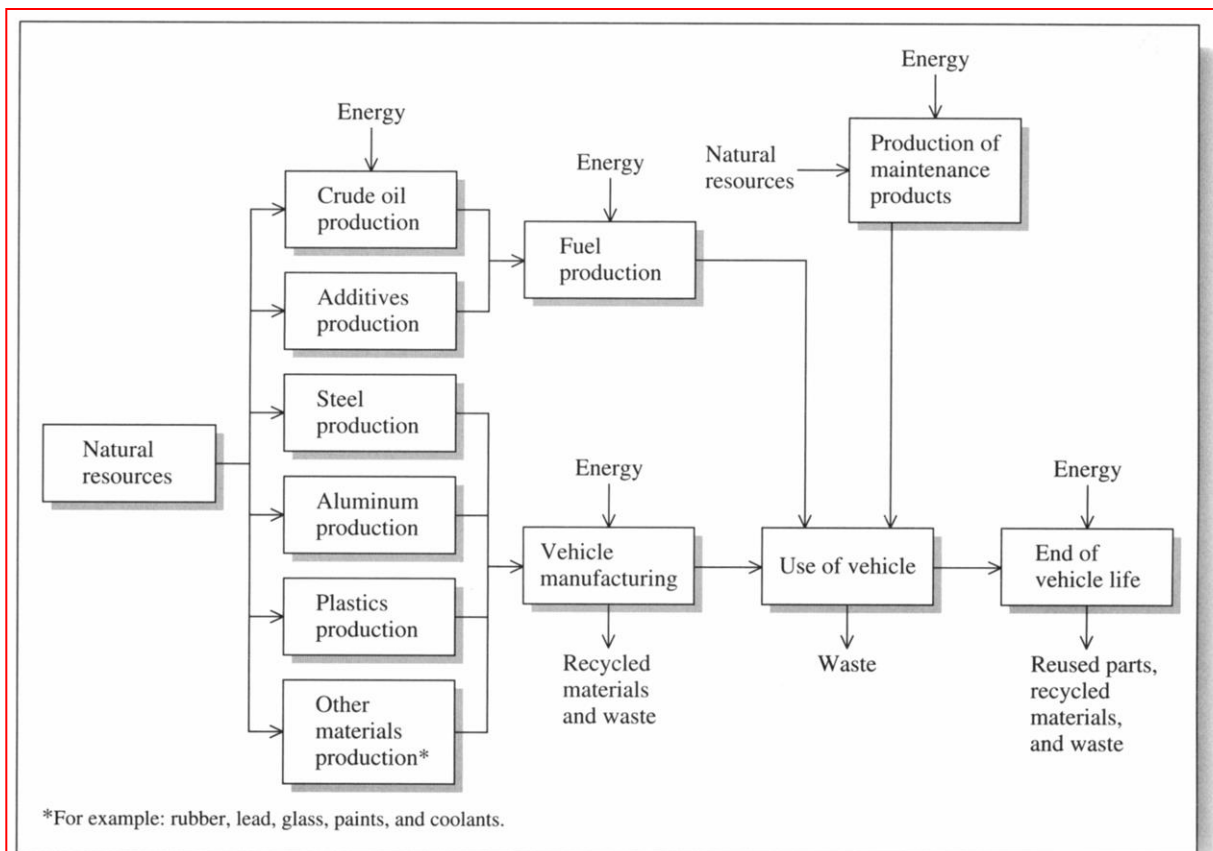


Figure 10-12

Important input and output components in life cycle assessments of motor vehicles. (Source: M. Freemantle. Total life-cycle analysis harnessed to generate "greener" automobiles. *Chemical & Engineering News* November 27, 1995: 25.)

Exhalace v dopravě

Automobilová doprava – dominantní 70 %

Největší znečišťovatel ~ 3 mld automobilů

1 vozidlo ~ 12 t škodlivin ročně

~ 700 kg CO

100 kg HCs

35 kg NO_x

PAHs, Pb, RCHO

Exhalace v dopravě

Zážehové motory – směs paliva a vzduchu je nejprve ve válci stlačena a pak zapálena elektrickou jiskrou:

- ↪ **karburační** – směs se připravuje při plnění válce
- ↪ **vstřikovací** – palivo se vstřikuje do komprimovaného vzduchu ve válci na začátku komprese

14,5 – 15 kg na 1 kg paliva

Nedokonalé spalování \Rightarrow RH, CO

Oxidace \Rightarrow RCHO, NO_x

Vysoká T, p \Rightarrow PAHs

Exhalace v dopravě

Vznětové motory - nemají karburátor ani elektrickou iniciaci – zapálení paliva – vstřikování do stlačeného vzduchu, jehož teplota kompresí dosáhla meze zápalnosti.

Nutný vysoký přebytek vzduchu:

~ 20% - tvorba sazí

~ 60% - dokonalejší spalování – více NO_x

Exhalace v dopravě

Vliv konstrukce motoru na obsah škodlivin ve výfukových plynech

Zážehové motory:

- ↪ úprava motoru
- ↪ snížení obsahu škodlivin ve výfukových plynech - lze kombinovat
- ↪ opatření týkající se změn ve složení paliva

Úprava motoru:

1. úpravy vedoucí ke zlepšení přípravy palivové směsi
2. zdokonalení zapalování
3. recirkulace výfukových plynů
4. snížení tolerancí ve spalovací části motoru
5. přechod na chudé směsi

Exhalace v dopravě

1. **Úpravy karburátoru nebo zavedení vstřikování paliva** ⇒ zlepšení přípravy palivové směsi ⇒ snížení emise RH, CO o 20-50%
2. **Optimalizace zapalování** ⇒ snížení emisí NO_x o 20% (při zvýšení spotřeby max. o 3%)
3. **Zpětné zavedení spalin do sání** ⇒ snížení CO₂ ve směsi ⇒ snížení T ⇒ snížení tvorby NO_x ⇒ recyklace 10 – 15% ⇒ NO_x o 30 – 50% ⇒ recyklace > 15% ⇒ zvýšení spotřeby emise RH a zhoršení jízdních vlastností

Exhalace v dopravě

4. **Snížení tolerancí ve spalovací části motoru** ⇒ snížení emise RH, CO
5. **Přechod na chudé směsi** ⇒ přebytek vzduchu ⇒ poměr skutečného vzduchu ke stechiometrii = 1,4 – 1,6 ⇒ podstatné snížení NO_x ⇒ zvýšení emise RH ⇒ zhoršení jízdních vlastností

Exhalace v dopravě

Vznětové motory

Emise škodlivin = funkce (konstrukce spalovací komory)

- ↪ osobní - motory s tlakovou předkomůrkou
- ↪ nákladní – přímý vstřík paliva do válce ⇒ nižší spotřeba, vyšší emise, hlučnost

Turbomotory – přeplňovaný vznětový motor

Spalovací vzduch je vháněn pod tlakem pomocí turbodmýchadla hnaného energií výfukových plynů

Příznivější spotřeba snížení emisí

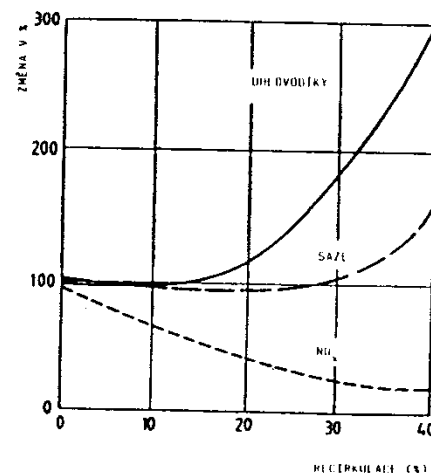
Exhalace v dopravě

Další snížení ⇒ změny konstrukce motoru

Motory s předkomůrkou ⇒ snížení NO_x ⇒ recirkulace části spalin

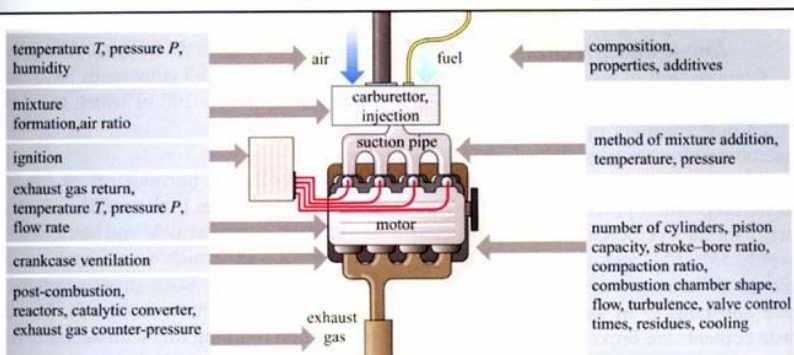
Omezení ⇒ nárůst emisí HCs, sazí

Katalytická oxidace NO_x u
vznětových motorů – nelze -
vysoký obsah O_2 ve výfukových
plynech - vysoký obsah tuhých
úletů

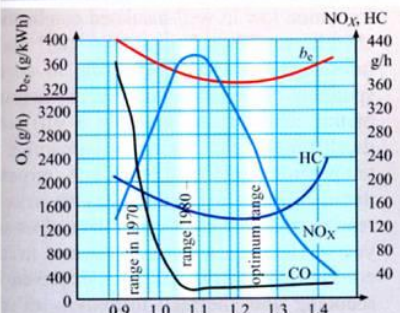


Obr.29. Vliv recirkulace výfukových plynů na jejich složení

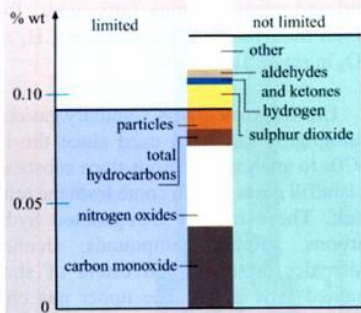
Exhalace v dopravě



1. Parameters influencing exhaust gas composition

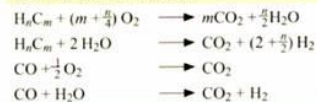


2. Air ratio and exhaust gas emissions with combustion engines

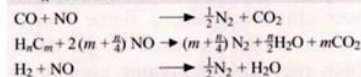


3. Exhaust gas components

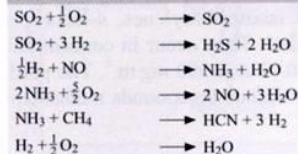
HC and CO conversion



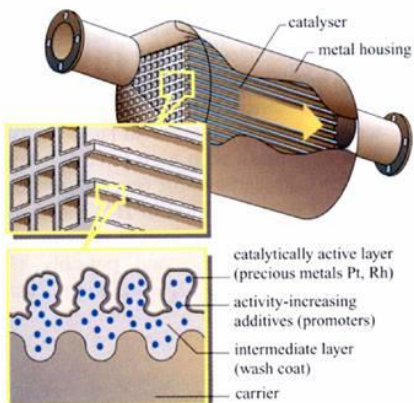
NO_x conversion



other reactions



5. Chemical reactions in catalyser



4. Construction of catalyser

Figure 2.5.11 Automobile exhaust and its cleaning

Exhalace v dopravě

Opatření na straně výfukových plynů

Zážehové motory

Termická následná oxidace – prodloužení prodlevy plynů ve výfukovém systému při co nejvyšší T přítomnosti přebytku $O_2 \Rightarrow$ snížení CO, HCs \Rightarrow obtížné zachování dostatečně vysoké T \Rightarrow nízká účinnost – 30 – 50%

Již se nepoužívá

Exhalace v dopravě

Katalytická likvidace škodlivin

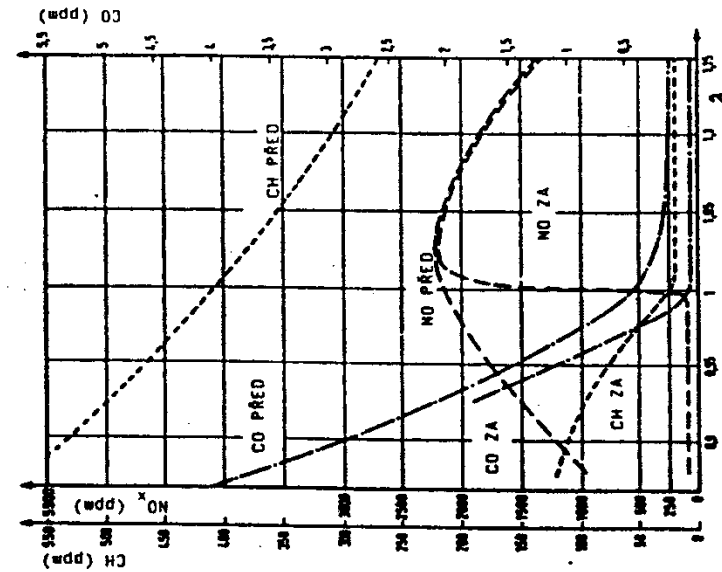
Dopálení CO, RH, NO_x
Redukce NO_x pomocí RH, CO
+ oxidace zbytku kyslíkem
Může být spojeno v jeden
Třícestný katalyzátor

$\lambda = \text{poměr palivo/vzduch}$
regulace pomocí 1 -
sondy - čidlo citlivé na
obsah O₂ ve výfukových
plynech

Signál ovládá minimálním zpožděním přípravu palivové směsi

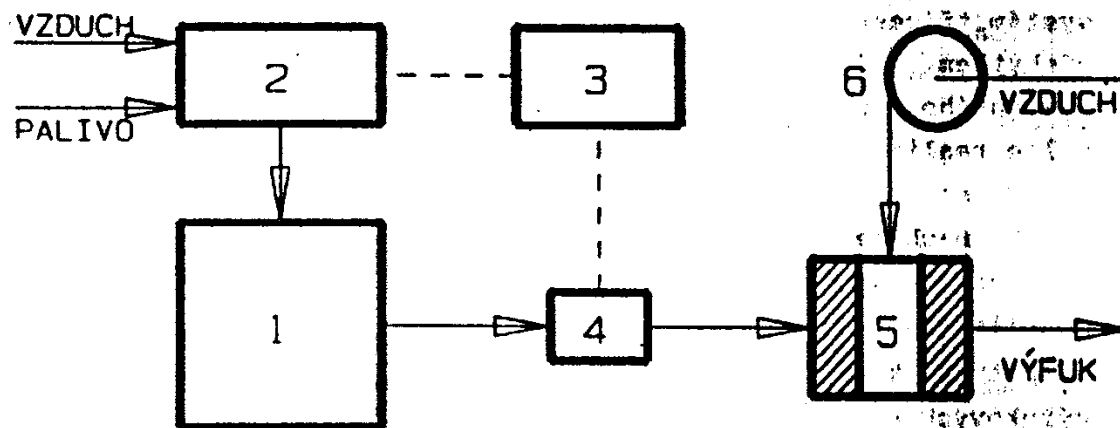
Katalyzátor – keramika voštinového typu, potažená aluminou, impregnovanou vlastním katalyzátorem – směs Pt + Rh

Bezolovnatý benzín - účinnost 80 000km



Obr.30. Účinnost třícestného katalyzátoru v závislosti na lambda

Exhalace v dopravě



Obr.31. Princip funkce třicest.katalyzátoru s dvojítým ložem

- 1 - motor
- 2 - elektromechanický karburátor
- 3 - elektronický řídicí modul
- 4 - λ -sonda
- 5 - třicestný katalyzátor s dvojítým ložem
- 6 - vzduchové dmychadlo