

Petr Otčenášek

Odstranění polutantů z plynných a kapalných médií radiačními technologiemi

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 41 (1996), No. 1, 44--51

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139720>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1996

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

známá galerie umění Bürlet v Curychu — Rembrandt a Frans Hals, El Greco a Goya, Canaletto a Tiepolo, Greuze a Ingres, Corot a Courbet, Cézanne, van Gogh, Matisse, Pissarro, Picasso.

Po skončení únavného kongresu jsem strávil den v domě mého starého přítele A. Haefligerova poblíž Ženevy. Vyšplhali jsme se z 1500 m do 3000 m do hor poblíž údolí Rhôny, na půli cesty mezi Jungfrau a Matterhornem, a vykoupali jsme se v glaciálním jezeře. Cestou zpět jsem sbíral houby, borůvky, lesní jahody a svým hostitelům jsem z těchto darů přírody připravil večeři (a překonal jejich pochybnosti co do jedlosti těchto plodů). Následujícího dne jsem se vrátil do Moskvy.

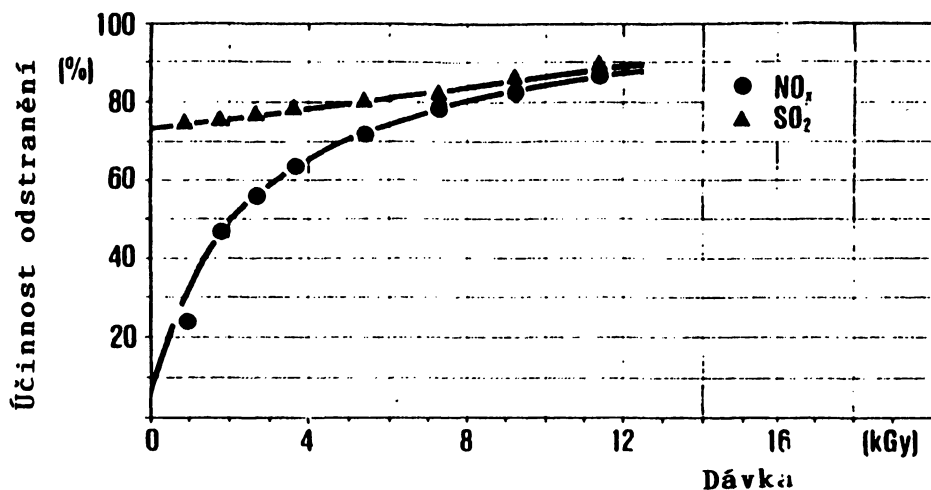
Odstranění polutantů z plynných a kapalných médií radiačními technologiemi

Petr Otčenášek, Praha

Ozáření elektronovým svazkem je jednou z nejefektivnějších metod odstranění SO_2 a NO_x z průmyslových plynných spalin. Tato ekologicky orientovaná radiační technologie je hodnocena jako součást druhé nastupující generace čištění plynů a kapalin [1]. Proces zpracování plynných spalin vyžaduje odstranění co největšího podílu popílku ze spalin, zvlhčení a následné přidání malého množství amoniaku do plynných výpustí. Ozáření plynu elektronovým svazkem vyvolá reakce konvertující SO_2 a NO_x na amonium sulfát $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a amonium sulfát-nitrát $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3]$. Tyto soli mohou být separovány konvenčními kolektory. Proces má mnoho výhod v porovnání se současnými způsoby čištění plynů:

- 1) odstraňuje současně SO_2 a NO_x s vysokou účinností (obr. 1),
- 2) je suchý, snadno regulovatelný a ovladatelný z hlediska vstupů i vyvedení produktů vzniklých přeměnou SO_2 a NO_x ,
- 3) není nutné přehřívání plynných výpustí,
- 4) polutanty konvertují na tržně využitelné hnojivo,
- 5) má nízké investiční a provozní náklady.

Doc. Ing. PETR OTČENÁŠEK, CSc. (1937), katedra jaderné fyziky MFF UK, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha 8.



Obr. 1. Účinnost odstranění SO₂ a NO_x z plyných spalin je závislá na dávce.

Vývoj této ekologicky orientované radiační technologie již prošel etapou fyzikálního výzkumu, prověřením na demonstračních zařízeních a je ve stadiu přípravy průmyslových prototypů. Současný stav lze charakterizovat jako zvládnutí fyzikálně a chemicky orientovaných poznatků a vytvoření odpovídající znalostní a datové báze, výrobu technologických komponent (průmyslově využitelné urychlovače elektronů, dozimetrické systémy a systémy instrumentace a řízení), vyhodnocení provozních zkušeností získaných na demonstračních zařízeních, projektování prototypů pro bloky o výkonech do 50 MW_e a přípravu projektů pro elektrárny 50–500 MW_e. První kroky při zavádění této technologie v České republice jsou prováděny ve spolupráci mezi katedrou jaderné fyziky MFF UK a ZVVZ a. s. Milevsko [7].

1. Význam odstranění polutantů z plyných spalin pro životní prostředí

Teoretické studie i reálná měření ukázaly, že znečištění vzduchu a kontaminace vod se po roce 1960 staly významným problémem zejména v Evropě, Severní Americe a Japonsku. Proto rostou nároky na účinné odstraňování kontaminantů ze spalin, plynů a odpadních vod průmyslových zařízení a také na čištění surové pitné vody. Pro efektivní průmyslově využitelné splnění těchto požadavků bylo vyvinuto a testováno velké množství metod čištění plynů a kapalin. Některé z těchto metod dosáhly zralosti osvědčených technologií a jsou široce aplikovány. V současné době se ve velkém rozsahu využívá několik průmyslových technologií redukcí obsah polutantů ve výpustích do atmosféry. Významný podíl elektráren využívá zejména mokrou desulfurizaci (flue gas desulfurisation — FGD) a selektivní katalytickou redukci (selective catalytic reduction — SCR). FGD a SCR jsou procesy vyžadující dvě rozdílné technologie integrované v systému výpustí spalin.

Tato první generace ekologicky orientovaných technologií je zatížena řadou nedostatků, například:

- produkce sloučenin obsahujících původní polutanty, pro které není a nebude využití,
- užití aktivního uhlí pro adsorpci toxických sloučenin z plynů a vody vytváří nový proud toxických odpadů,
- současné technologie neumožňují vyvedení nízko koncentrovaných polutantů z vody nebo ze vzduchu.

Soudobé konvenční technologie zatěžují životní prostředí jak nároky na kvalitní vápenec, tak produkcí sádry, pro kterou nebude odbyt v měřítku srovnatelném s objemem produkce odpovídajícím výkonu uhelných elektráren. Desulfurizace mokrou metodou produkuje velká množství odpadních vod, které je nutné zpracovávat, a tím se zvyšují náklady na proces i následné fáze, na investiční náklady odsiřovacích zařízení tohoto druhu a roste ohrožení životního prostředí. Využívané průmyslové procesy odsíření a vyvedení dusíku FDG a SCR byly vyvinuty do stavu, který neumožňuje podstatnou redukci nákladů v blízké budoucnosti, zejména pro elektrárny o malém a středním výkonu, tj. 50–300 MW_e [1].

Ztvrzení ekologicky orientovaných norem je proces, který bude mít stále závažnější následky pro znečišťovatele životního prostředí.

Příkladem ekonomických vazeb ke znečišťování ovzduší je Japonsko, kde i při dodržení povolených limitů výпустí platí znečišťovatelé životního prostředí daň z emisí, která se v průběhu času zvyšuje [6].

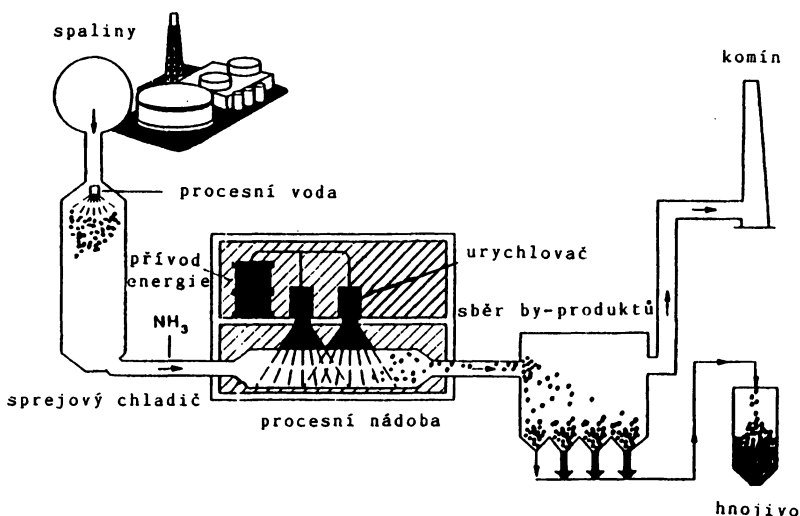
Tab. 1. Japonské penále za emise SO₂ (Yen/m³)

Oblast	1974	1977	1981	1983	1985	1986
Osaka	16	536	1564	2553	3318	4141
Tokyo, Kawasaki	16	381	923	1548	2008	2507

Dlouhodobá měření prokázala, že SO₂ a NO_x se šíří na velké vzdálenosti. Při jejich přenosu dochází v atmosféře k fotochemickým procesům, kterými jsou tyto molekuly konvertovány na vícevalenční oxidy, které se transformují až na kyselinu sírovou a kyselinu dusičnou a tvoří škodlivé součásti kyselých dešťů ohrožujících životní prostředí. Emise NO_x mají stejně závažný vliv na tvorbu kyselých dešťů jako SO₂ přesto, že jejich absolutní množství je nižší, a to proto, že jejich rizikový faktor je 2,9krát vyšší.

Získané výsledky a dlouhodobé testy orientované na zpracování plyných spalin ze spalování uhlí a olejů jsou základem pro dosažení optimálních podmínek využití procesu čištění spalin elektronovými svazky v následujících krocích:

- 1) spaliny vyčištěné od pevných částic (popílku) se ochladí na 70–90 °C v tepelném výměníku nebo ve sprchovém chladiči,
- 2) dodá se přibližně stechiometrický poměr amoniaku k SO₂ a NO_x do spalin před jejich zavedením do ozařovacího prostoru,
- 3) plyn se ozáří svazkem elektronů s energií 0,3–1,0 MeV tak, aby absorbovaná dávka byla nejvýše 20 kGy v závislosti na koncentraci polutantů,
- 4) konečný produkt se odstraní elektrickou precipitací a filtrem [3].



Obr. 2. Schéma dvouzónového ozařování plyných spalín.

Schéma procesu čištění plyných spalín je na obr. 2.

Zpracování plynů pomocí svazku elektronů se ukázalo také metodou pro odstranění anorganických stopových prvků a organických sloučenin obsahujících kromě SO_2 , NO_x a HCl ještě další sloučeniny, jako jsou chlorované aromatické uhlovodíky, fenoly, benzeny, dioxiny a furany. Například pro dioxin bylo dosaženo účinnosti vyvedení 99 %. Úspěšné bylo čištění pro trichlorethylen (TCE), kde již dávka 7 kGy tvoří CO_2 , HCl a Cl_2 . Aerosolové částice, které jsou produktem zpracování, lze sbírat, koncentrovat a likvidovat buď spálením, nebo biologickou degradací. Tato aplikace je ekonomicky slibná pro odstranění uhlovodíků z velkých objemů plynu s počáteční koncentrací 50–100 mg uhlíku na m^3 . Radiačními technologiemi lze vyvést z plynů dioxin, merkaptany a další rizikové látky. Významné jsou ekologicky orientované aplikace radiačních technologií při čištění vody, vodních výпустů a kalů a při jejich dezinfekci.

2. Fyzikální základy metody vyvedení polutantů z plynů a kapalin elektronovými svazky

Vysokoenergetické záření může reagovat s hmotou a modifikovat ji změnami ve složení jader, v rozmístění jader a v rozmístění elektronů. V radiačních technologiích zaměřených na změny rozmístění elektronů lze použít zdroje emitující záření gama a X, rychlé elektrony a rychlé nabitě částice. Tyto skupiny se liší schopností pronikat hmotou intenzitou a prostorovým rozdělením, a tím i působením na chemické změny.

Elektronový svazek může produkovat ionizované a excitované částice a tvořit radikály a ionty i volné nebo zachycené elektrony, iniciovat chemické reakce v enormním rozsahu intenzit a časových měřítek. Toto působení se může odehrávat za libovolné

hustoty v pevné látce, v kapalině a v plynu, a to za podmínek srovnatelně lepších v porovnání s běžnými chemickými iniciacemi [4].

V plynných spalínách ionty jako N_2^+ , O_2^+ , H_2O^+ , CO_2^+ a excitované molekuly N_2' , O_2' , H_2O' , CO_2' , CO' reagují s vodní párou a tvoří volné radikály OH' , O_2H' , N' , O' , H' , které dále reagují s molekulami SO_2 a NO_x přítomnými ve spalínách. Ty tvoří pevné produkty ve formě aerosolů vysoce reaktivních částic (volné radikály, elektrony, ionty, excitované atomy a molekuly, atd.), které jsou schopné uskutečnit různé radiolytické transformace nečistot (reakce redox, rozklad organických sloučenin, odbarvení barev, tvoření molekul, precipitace atd.). Analogicky probíhá řada procesů v plynech a ve vodě obsahující polutanty. Dále je známé, že ionizující záření má sterilizující účinky.

Zdroji ionizujícího záření pro tyto aplikace jsou převážně urychlovače elektronů.

Urychlovače elektronů byly původně vyvíjeny pro vědecké účely, kde vysoká preciznost a flexibilita byly významnější než nízká cena a vysoký výstup záření. Komerční využití urychlených částic staví vývoj konstrukcí i cenu urychlovačů do jiné polohy, neboť převažující nároky na kvalitu svazku pro vědecké využití ztrácejí svou naléhavost v průmyslovém využití, kde je cílem získat urychlené částice bez dalších nároků na kvalitu svazku.

Urychlovač elektronů je velmi účinné zařízení, pokud jde o přeměnu elektrického příkonu do energie svazku. Systémy pro tvorbu elektronových svazků přinášejí 80 % a více vložené energie v užitečné formě urychlených elektronů. Virtuálně veškerá energie elektronů zavedených do prostoru čištění může být využita k iniciování reakcí.

Velmi vysoká energie primárně urychleného elektronu (obecně nabitě částice) se snižuje při průchodu záření hmotou v mnoha postupných srážkách ionizací a excitací atomů. Celkový počet ionizovaných nebo excitovaných částic lze odhadnout z veličiny nazvané střední excitační potenciál atomů prostředí. Tato veličina zahrnuje vliv vazbové energie elektronů v atomech prostředí na velikost energetické ztráty a vyjadřuje geometrický střed všech excitačních a ionizačních energií. Elektron s energií 1 MeV vytvoří na své dráze statisíce ionizovaných a excitovaných částic, z nichž každá může vyvolat chemickou reakci žádoucí pro odstranění SO_2 či NO_x z plynných spalin.

Účinky vyvolané působením ionizujícího záření na látku jsou závislé na absorbované energii. Pro průmyslové využití se typické hodnoty dávek pohybují řádově ve velikostech 1 až 10 kGy. Ekonomicky je žádoucí snižovat dávku nutnou pro vyčištění. V tomto směru probíhá další intenzivní výzkum. Jedním ze způsobů snížení dávky může být kombinace ozářování elektrony s ostatními metodami čištění.

Cestou ke zvýšení účinnosti čištění elektronovým svazkem je použití katalyzátorů jako přísad do plynných spalin.

3. Využití radiačních technologií pro čištění médií

Významný rozvoj radiačních technologií se soustředil na aplikace pro životní prostředí spojené s čištěním médií. První studie o radiačním zpracování odpadů (hlavně pro jejich dezinfekci) byly prováděny již v 50. letech. V 60. letech byly rozšířeny na studie čištění vody. Teprve po nich upoutala pozornost metoda zpracování plynných

spalin. V současné době je výzkum a vývoj zaměřený na životní prostředí prováděn v následujících čtyřech hlavních směrech:

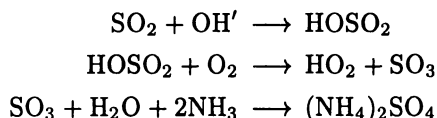
- 1) radiační zpracování přírodní a znečištěné pitné vody,
- 2) radiační čištění průmyslových kapalných odpadů,
- 3) radiační čištění odpadních kalů,
- 4) radiační čištění plyných spalin.

V současné době je intenzivně rozvíjena oblast aplikací pro radiační zpracování spalin vyvedením SO_2 a NO_x . Spaliny z topných olejů, plynu a uhlí, ze sintrovacích pecí na výrobu železa, ze sléváren cínu, atd., obsahují velká množství těchto polutantů. Četné výzkumy potvrdily, že ozáření spalin elektronovými svazky je účinnou metodou pro vyčištění plyných spalin.

Plynné spaliny obsahující SO_2 a NO_x se po ozáření rychlými elektrony za přítomnosti vody přeměňují na kyselinu sírovou a dusičnou, které jsou neutralizovány čpavkem, a tak se tvoří submikronové aerosoly amonium sulfátu a nitrátu. Chemická kinetika procesu je však podstatně složitější.

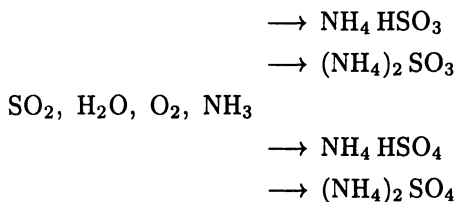
Vyvedení SO_2 se dosahuje dvěma hlavními mechanismy [1], [2]:

a) Působením radikálových reakcí, které nastávají za přítomnosti amoniaku při přenosu energie do plynu, když se SO_2 transformuje na amoniumsulfát následujícími reakcemi:



Takto se odstraní ze spalin asi 30 % SO_2 .

b) Spontánní reakcí, která se rozvíjí i za absence přenosu energie v plynech a která vede ke tvorbě neutrálních a kyselých sulfitů a sulfátů.



Účinnost procesu se silně mění pro nižší a povlovněji pro vyšší dávky. Tím je zdůvodněno to, že opakované ozařování je účinnější než spojitě ozařování. Například již dvoustupňový ozařovací proces umožňuje dosáhnout 33 % úspory. Účinnost procesu je závislá na teplotě. Odstranění SO_2 a NO_x však má odlišné charakteristiky. Odstranění SO_2 je účinnější při nízké teplotě, naopak NO_x při teplotě vyšší. Řešením je dvouzónové ozařování, kterým je možné dosáhnout vysokou účinnost pro NO_x i při nižší teplotě. Tento efekt je signifikantní a přímo ovlivňuje ekonomiku procesu využívajícího elektronové svazky.

Nároky na vyšší účinnost a jejich dosažení opakovaným ozařováním vyvolávají požadavky na odstranění pevných produktů procesu mezi dvěma následujícími ozařováními. Proto je součástí výzkumu zkoušení vhodných metod separace pevné složky z ozařovaného plynu.

4. Ekonomické hodnocení čištění plyných spalin elektronovými svazky

Ekonomická hodnocení dokládají, že investiční i provozní náklady budou u radiační technologie čištění emisí nižší v porovnání s dnes využívanými procesy první generace a že výsledek bude navíc pozitivně ovlivněn využitelností amonium sulfátu a amonium sulfátu-nitrátu [5].

Dosavadní nevýhodou metody elektronového svazku pro čištění plyných spalin je vysoká spotřeba energie v podílu 1,7–3 % elektrického výkonu elektrárny. Optimalizovaný proces čištění spalin elektronovými svazky spotřebuje asi 3 % výkonu elektrárny, z toho asi polovinu tvoří příkon urychlovače. Proto je úkolem rozvoje snižovat náklady na produkci rychlých elektronů a na zvyšování účinnosti při odstraňování nežádoucích produktů obsažených v čištěném mediu a také snižování dávky elektronů nutné pro vyčištění media na stupeň požadovaný standardem.

Provozní náklady pro elektrárnu pracující s ročním využitím 4000 až 8000 hodin jsou mezi 2 až 3 Pfg/kWh.

5. Využití produktů radiačních technologií v zemědělství

Významnou částí produktu čištění spalin je amonium sulfát, využitelný jako hnojivo. Tato skutečnost je významná vzhledem k rostoucímu deficitu síry v půdě, který narůstá trvale od roku 1960. Tento nedostatek síry je způsoben intenzivnějším využíváním vysocekoncentrovaných bezsírých (NPK) hnojiv a také rostoucím odstraňováním síry z půdy jako výsledek zvyšujícího se vysokého výtěžku sklizní. Přitom síra, typicky ve formě sulfátů, je podstatným nutričním prvkem pro růst rostlin. Tato síra je potřebná právě tak jako fosfor pro rostliny ke tvorbě proteinů a k dalším funkcím. Přes tyto skutečnosti většina z rostoucí spotřeby umělých hnojiv byla právě bezsírná. Před patnácti lety byl tento deficit poznán a hlášen 36 zeměmi, v roce 1990 již 72 zeměmi. To signalizuje růst světového trhu s amonium sulfátem.

Složení výsledného produktu závisí na několika faktorech. Je významně ovlivněno spalovacím procesem a účinností odstranění pevných částic ze spalin elektrostatickou precipitací (ESP), neboť ta určuje, kolik prachových částic popílku se dostane do výsledného produktu. Dalším významným faktorem je složení paliva (zejména obsah síry), který určuje koncentraci amoniumsulfátu ve výsledném produktu. Dále je velmi významná filtrační metoda pro aerosoly. Z toho lze usoudit, že výsledný amonium sulfát a nitrát bude mít různé složení v různých zemích a pro různé elektrárny, dokonce se může lišit pro jedno palivo a dvě různé elektrárny. Očekává se jeho využití jako hnojiva, pokud bude vhodně upraven již v elektrárně.

Jednou z významných obav se zretelem na využití jako hnojiva může být potenciální obsah těžkých kovů a dalších toxických substancí. Až dosud byly provedeny početné rozbory produktů procesu čištění v řadě demonstračních zařízení. Všechny tyto analýzy ukázaly, že produkt neobsahuje významná množství otravných těžkých kovů, neboť ty se zachytí v popílku.

L i t e r a t u r a

- [1] FRANK N. W.: *Status and Perspectives for the Electron Beam Technology for Flue Gases Treatment*. Radiat. Phys. Chem. Vol. 40. No. 4. pp. 267–272, 1992.
- [2] PAUR H. R.: *State of the Electron Beam Processing of Industrial Off-Gases*. ICARID, Bombay 1994.
- [3] CHMIELEWSKI A. G., TYMINSKI B., LICKI J., ILLER E., ZIMEK Z., DOBROWOLSKI A.: *Pilot Plant for Flue Gas Treatment with Electron Beam — Start-up and Two Stage Irradiation Test*. Radiat. Phys. Chem. Vol. 42, No. 4–6, 663–668, 1993.
- [4] MAETZING H.: *Kinetics of SO₂ Removal from Flue Gas by Electron Beam Technique*. Radiat. Phys. Chem. Vol. 42, No. 4–6, pp. 673–677, 1993.
- [5] FRANK N. W., HIRANO S.: *The Production and Utilization of By-product Agricultural Fertiliser from Flue Gases*. EC-Vol. 2. Integrating Environmental Controls and Energy Production, Book No. 100308, 1991.
- [6] ELLISON W.: *Regulation of Coal-based SO₂/NO_x Emissions and Management of Resulting Gas Cleaning Wastes*. Radiat. Phys. Chem. Vol. 40, No 4, pp. 279–285, 1992.
- [7] OTČENÁŠEK P.: *Odstranění SO₂ a NO_x z plynných spalin ozářením elektronovými svazky, studie I a II*. Interní zpráva KJF MFF UK, 1995.

jubilea zprávy



K ŽIVOTNÉMU JUBILEU PROFESÓRA ANTONA HUŤU

Dňa 3. 7. 1995 oslávil svoje 80. narodeniny zakladateľ a nestor numerickej a aplikovanej matematiky a matematickej štatistiky na Slovensku prof. RNDr. Anton Huťa, DrSc. Zhodou okolností sme si v tom istom roku pripomenuli aj 100. výročie publikovania prvého článku z problematiky numerického riešenia obyčajných diferenciálnych rovníc (ODR) 1. rádu Rungeho–Kuttovými (RK) metódami. Bol to článok *Runge C.: Über*

die numerische Auflösung von Differentialgleichungen, Math. Ann., 46, 167–178 (1895). Citovaný článok inicializoval štúdium a praktické použitie RK metód, v oblasti ktorých pán profesor pracoval vyše 40 rokov.

Narodil sa 3. 7. 1915 v Kluži (dnešné Rumunsko). Do školy chodil v Bratislave, kde aj maturoval na vtedajšom Masarykovom reálnom gymnáziu (Gymnázium na Grösslingovej ulici) v roku 1934. Jeho otec bol učiteľom. Prostredie, v ktorom vyrastal, značne ovplyvnilo jeho záujem o matematiku. Už na gymnáziu ho očarili Valouchove logaritmické tabuľky a prejavil záujem aj o niektoré partie vysokoškolskej matematiky. V r. 1934–1936 študoval na ČVUT v Prahe poistnú matematiku a v r. 1936–1938 matematiku a fyziku na UK v Prahe. Tam zložil aj prvú štátnu skúšku. Prednášali mu profesori Lenz, Dusl, Petr, Bydžovský, Jarník, Kořínek, Hlavatý, Trkal, Závíška, Dolejšek a Žáček. Mocne na neho zapôsobil hlavne prof. Lenz, ktorý si ho veľmi