

Ústav jaderných informací

ING. ALOIS MOTL, CSc.

ING. LIBOR JUHA

**RADIAČNĚ CHEMICKÁ
DESULFURIZACE A DENITRIFIKACE
SPALIN (RDSN)**

1990

RADIČNĚ CHEMICKÁ DESULFURIZACE A DENITRIFIKACE SPALIN (RDSN)

Ing. Alois MOTL, CSc.; Ing. Libor JUHA

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE FJFI ČVUT

1. ÚVOD	5
2. FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ A RADIČNĚ CHEMICKÉ ZÁKLADY RDSN	7
2.1. Radiačně chemické reakce - základní pojmy a veličiny	7
2.2. Radiolýza hlavních složek kouřových plynů	13
2.3. Reakce SO ₂ a NO _x v ozářených spalinách	18
2.4. Tvorba tuhých produktů	23
3. CHARAKTERISTIKY A TECHNICKÁ REALIZACE METOD RDSN	26
3.1. Vliv reakčních podmínek na účinnost procesu	26
3.2. Technická řešení experimentálních zařízení	29
3.3. Charakteristika vstupů a výstupů procesů RDSN	34
3.4. Ekonomické hodnocení metod RDSN	36
4. PŘEHLED REALIZOVANÝCH VÝZKUMNÝCH, DEMONSTRAČNÍCH A POLOPROVOZNÍCH JEDNOTEK RDSN	39
5. NERADIČNÍ METODY SOUČASNÉHO (KOMBINOVANÉHO) ODSTRAŇOVÁNÍ SO ₂ a NO _x ZE SPALIN A JEJICH SROVNÁNÍ S METODAMI RDSN	41
6. ZÁVĚR	47
7. LITERATURA	48
PŘÍLOHA (obr. 1 - 7)	53

Radiačně chemická desulfurizace a denitrifikace spalin (RDSN) patří mezi nejperspektivnější metody, umožňující současné odstranění SO_2 a NO_x z plynů vznikajících při spalování uhlí, topných olejů, při tepelných úpravách rud atp..

V hrubém obrysu lze její princip formulovat takto:

Do spalin, zbavených tuhých částic (popílků), je injektována vhodná báze a voda. Plynná směs (resp. aerosol) pak vstupuje do reaktoru, v němž je ozařována urychlenými elektrony. Ty se postupně termalizují a předávají svoji energii okolním molekulám, čímž se v systému iniciuje celá řada radiačně chemických procesů (tzv. radiolýza). Primárními produkty radiolýzy jsou kladně nabití ionty (v základním i excitovaném stavu), sekundární elektrony, excitované stavy molekul a volné radikály. Různými reakcemi termalizovaných elektronů se rovněž tvoří menší množství iontů nabitých záporně. Všechny uvedené částice se vyznačují vysokou reaktivitou a vstupují s molekulami prostředí do mnoha rychlých reakcí, jejichž úhrnným výsledkem je oxidace SO_2 a NO_x následovaná vznikem odpovídajících kyselin (H_2SO_4 , HNO_3). Ty pak reagují s přítomnou bází za tvorby příslušných solí, které jsou konečným produktem. Jsou-li reakční podmínky vhodně zvoleny, tvoří se konečné produkty přímo v pevném skupenství a mohou být ze spalin separovány obvyklými metodami (filtry, elektrostatické odlučovače atp.).

Laboratorní výzkum metody byl zahájen z iniciativy japonské firmy Ebara Corp. na počátku 70. let. V současné době je v provozu okolo 10 experimentálních zařízení, lišících se svojí kapacitou v rozmezí tří řádů. Největší z nich (Indianapolis, USA a Karlsruhe, SRN) mohou zpracovávat spaliny v množstvích

až 24000 m³/hod (za normálních podmínek), což odpovídá například množství spalin produkovaných tepelnou elektrárnou o výkonu cca 7 MW_e. Do stadia uvedených demonstračních jednotek byly dovedeny dvě varianty RDSN, lišící se druhem báze přidávané ke spalinám.

V první z nich, původně navržené firmou Ebara, je touto bází amoniak (dále RDSNA metoda) a konečný produkt tvoří směs (NH₄)₂SO₄ a NH₄NO₃.

V druhé variantě (dále RDSNC metoda), vypracované Helfritchem a Feldmanem v laboratořích firmy Cottrell Environmental Sciences, USA, se užívá suspenze Ca(OH)₂. Výsledným produktem je pak směs Ca(SO₃)₂, Ca(SO₄)₂ a Ca(NO₃)₂.

Lze říci, že v současnosti je hlavní zájem soustředěn především na metodu RDSNA, neboť vznikající produkt může být aplikován jako umělé hnojivo a poskytuje tak naději na komerční uplatnění. Pro produkt RDSNC procesu však podobná možnost neexistuje a tak musí být deponován na vhodném úložišti. Nicméně se předpokládá, že by použití metody RDSNC mohlo být ekonomicky výhodnější v lokalitách, kde jsou k dispozici vhodné zdroje CaCO₃.

Hlavními výhodami obou postupů jsou:

- a) Vysoká účinnost současného odstraňování SO₂ a NO_x (75% - 95% pro SO₂ a 80% - 90% pro NO_x).
- b) Značná versatilita technologických zařízení, která mohou být s přiměřenými náklady modifikována na jednotky různé velikosti a výkonu.
- c) Snadná a rychlá optimalizace reakčních podmínek při změnách složení a množství zpracovávaných plynů.

Kromě toho lze říci, že i přes značné investiční náklady a vysoké nároky na spotřebu elektrické energie urychlovači elektronů patří tyto metody (i z ekonomického hlediska) mezi nejperspektivnější procesy současného (kombinovaného) odstraňování SO₂ a NO_x. Je třeba rovněž zdůraznit, že v procesech RDSN nevznikají žádné radioaktivní látky. Jediným radiačním rizikem je expozice pracovníků brzdným zářením, které se tvoří v důsledku provozu urychlovače elektronů, jíž je možno snadno zamezit stíněním urychlovače a reaktoru.

2.1. Radiálně chemické reakce - základní pojmy a veličiny

V časovém rozvoji radiálně chemických reakcí (radiolýzy) lze rozlišit několik etap charakterizovaných specifickými procesy redistribuce absorbované energie záření a vznikem produktů radiolýzy, které jsou pro danou etapu typické. Položíme-li počátek osy lokálního času do okamžiku kdy přenos energie ionizujícího záření na absorpční prostředí právě začíná ($t = 0$), vymezuje doba $t \sim 10^{-16} - 10^{-15}$ s horní hranici nejranějšího tzv. fyzikálního stadia radiolýzy. Bez újmy na obecnosti můžeme nyní popis dějů omezit na případ kdy absorpčním prostředím (ozařovanou látkou) postupuje rychlý elektron, neboť přenos toho podílu energie libovolného druhu záření, která nebyla primárně deponována ve vzbuzených stavech, je zprostředkován rychlými sekundárními elektrony (tj. elektrony uvolňovanými v primárních ionizačních aktech).

Ve fyzikálním stadiu ztrácí rychlý elektron svoji energii po kvantech 20-40 eV, delokalizovaných v oblastech o průměru cca 10 nm. Dále dochází k lokalizaci této energie na jeden či několik elektronů prostředí a následují rychlé relaxační procesy vyústující ve vznik prvních přechodných produktů radiolýzy, jejichž charakter a zastoupení závisí na druhu molekul (atomů) prostředí, stupni jeho kondenzace a v tuhé fázi též na uspořádání molekul (krystalická mřížka, tuhý roztok). Ve zředěných plynech to budou především izolované excitace, ionizace a volné (kvazivolné) elektrony, dále superexcitované (SES) a vysoké Rydbergovy stavy (RS) molekul a vzbuzené kladné ionty. V hustých plynech, kapalinách a sklech vznikají navíc kolektivní excitované formy jako plazmony a excitony, v krystalických strukturách excitony a polarony. Doba života

plazmonů je řádově 10^{-16} s, takže na konci fyzikálního stadia bude většina z nich konvertována na "obyčejné" jednočásticové excitace. Energie elektronů v této době leží již v subionizační a u polárních kapalin v subexcitační oblasti. V kapalinách a hustých plynech je prostorová distribuce excitací a ionizací silně heterogenní, neboť jsou soustředěny ve spurech (útvary odpovídající absorpci méně než 100 eV energie, obsahující 1-6 iontových párů a 2 až 3x vyšší počet excitací), které vytvářejí stopu primárního elektronu. Ke stopě přiléhají dále tzv. bloby produkované sekundárními elektrony o energiích 100-500 eV, zasahující přiměřeně větší objem a obsahující úměrně vyšší počet primárních aktivací. Kromě toho se od stopy primárního elektronu odvětvují kratší stopy vytvářené sekundárními elektrony o energiích větších než 500 eV.

Fyzikálně chemické stadium je vymezeno lokálním časem $\sim 10^{-16} - 10^{-11}$ s. Další odezvy systému na primární elektronický rozruch se mohou projevit až v souvislosti s následujícími nejrychlejšími pohyby hmoty, kterými jsou oscilace atomů kolem rovnovážných poloh v molekulách s frekvencí $\sim 10^{-13}$ s. Proto se až v této době začínají rozvíjet disociační a predisociační děje, v nichž vznikají jednak první stabilní produkty radiolýzy, dále pak nejvýznamnější reaktivní produkty tohoto stadia - volné radikály. Současně probíhají nejružnější procesy degradace excitační energie elektronových stavů a preionizace stavů superexcitovaných. Rydbergovy stavy však disociačním a preionizačním dějům v této fázi nepodléhají. K času $\sim 10^{-11}$ s dále končí termalizace elektronů, solvatace elektronů a kladných iontů, záchytem elektronů elektroneutralními částicemi pak vznikají ionty záporně nabitě. V době $t \sim 10^{-12}$ s též probíhají první rychlé iontomolekulární reakce typu $M^+ + M$, v kapalinách a hustých plynech jsou plně zformovány stopy nabitých částic, začíná translace těžkých částic (mezimolekulární srážky), dochází k difúzi a vše je připraveno k zahájení chemického stadia.

V chemickém stadiu ($10^{-11} - 10^{-4}$ s) probíhá řada reakcí přechodných produktů radiolýzy, které vedou k ustavení nové chemické rovnováhy. Částečně tyto reakce probíhají již ve stopách nabitých částic, neboť v dobách $10^{-10} - 10^{-8}$ s není jejich stav difúzí příliš ovlivněn. Doba zániku stopy závisí

na fyzikálním stavu prostředí a lze ji nejpravděpodobněji vymežit intervalem $10^{-8} - 10^{-6}$ s. Existence stop a z toho plynoucí heterogenita soustavy značně komplikuje tvorbu kinetického modelu radiolýzy, neboť nelze použít zákonitostí homogenní chemické kinetiky. Vliv stop na kinetiku radiolýzy analyzovali jako první Samuel a Magee, jejichž představy byly postupně rozpracovány do tzv. difúzní kinetického modelu radiolýzy. S tím, jak stopa zaniká, difundují do objemu soustavy primární produkty radiolýzy, systém se tak homogenizuje a na následující reakce iontů, radikálů, excitovaných stavů a solvatovaných elektronů s molekulami prostředí již mohou být aplikovány zákonitosti kinetiky homogenní. Kromě reakcí těchto částic dochází během chemického stadia k zániku Rydbergových stavů a deexcitaci vzbuzených molekul fluorescencí ($\sim 10^{-11}$ s), případně fosforescencí ($\sim 10^{-5}$ až 10 s). Jak je vidět, průběh fosforescence může přesahovat přes horní časový limit chemického stadia až do tzv. stadia poradiačních efektů (postefektů). Chemické reakce končí v lokálních časech $\sim 10^{-4}$ až 10^{-3} s, pouze vyjimečně se v radiačně chemických systémech setkáváme s reakcemi pomalejšími.

O postefektech hovoříme tehdy, jsou-li některé děje natolik pomalé, že můžeme jejich průběh sledovat obvyklými fyzikálně chemickými metodami i po ukončení ozařování.

Velikost radiačně chemické změny vyvolané absorpcí určitého množství energie charakterizuje radiačně chemický výtěžek G . Radiačně chemický výtěžek konečného (stabilního) produktu X značíme $G(X)$, je definován vztahem $G(X) = n_x/E$ a jeho hodnota udává, kolik molů produktu (n_x) vzniklo účinkem 1 J střední sdělené energie (E) předané látce ionizujícím zářením. $G(-A)$ pak označuje výtěžek zániku látky A a v případě jednoduché reakce $A \rightsquigarrow X$ zřejmě platí $G(X) = G(-A)$. Jednotkou G je mol/J. Starší, leč dosud převážně používaný, způsob vyjadřování výtěžků G udává počet přeměněných částic na 100 eV absorbované energie a platí $G(\text{mol/J}) = G(10^{-2} \text{eV}^{-1}) \cdot 1,036 \cdot 10^{-7}$. Zdůrazněme, že hodnota $G(X)$ odpovídá stavu, kdy jsou v soustavě ukončeny všechny chemické reakce. Tedy - pro libovolný přechodný primární produkt radiolýzy R platí $G(R) = 0$. Rozsah vzniku R proto charakterizujeme tzv. primárním radiačně

chemickým výtěžkem (symbol $g(R)$ či C_R), který má shodný fyzikální smysl s výtěžkem G s tím, že se vztahuje k některému signifikantnímu stavu soustavy, který předchází ustavení chemické rovnováhy. Za tento stav se zpravidla považuje okamžik ukončení všech reakcí uvnitř spurů, neboť je známo, že finální radiálně chemické změny jsou v rozhodující míře určeny mimospurovými reakcemi přechodných produktů radiolýzy s látkami v soustavě přítomnými. Jinak řečeno - pokud bychom dokázali zastavit všechny reakce, v nichž R v objemu soustavy (tj. mimo spury) zaniká či vzniká, platilo by, že $G(R) = g(R)$. Primární výtěžek tak odpovídá množství částic R , které nepodlehly reakcím ve spurech a unikly do objemu soustavy. Ve spurech může ovšem vznikat i část některého stabilního produktu radiolýzy X . Ve stejném smyslu pak definujeme primární výtěžek stabilního produktu radiolýzy X $g(X)$. Na povaze mimospurových reakcí pak závisí, zda bude platit $g(X) = G(X)$, $g(X) > G(X)$ či $g(X) < G(X)$. Dále je třeba říci, že výtěžky G jsou zpravidla konstantní pouze do určité maximální hodnoty E (resp. dávky D) a s dalším růstem E (D) obvykle klesají. Není-li hodnota G doplněna údajem o oblasti E (D) kde G na těchto veličinách nezávisí, automaticky se předpokládá, že je G konstantní v celém rozsahu E (D), který je středem zájmu. Totéž platí o závislosti hodnot G na příkonu energie záření resp. na dávkovém příkonu \dot{D} , které mohou mít často dosti složitý charakter. Výtěžek G může dále do jisté míry záviset i na druhu aplikovaného záření, zejména na hodnotě lineárního přenosu energie LET. Není-li druh záření specifikován, automaticky se má za to, že uvedená hodnota G odpovídá ozařování rychlými elektrony, zářením beta, nebo zářením gama ^{60}Co , neboť hodnoty G jsou pro tyto případy zpravidla stejné.

Protože střední sdělená energie E je extenzivní veličinou, bylo by příjemné spojit látkové množství n_x produktu X se stupněm absorpce zářivé energie vyjádřeným pomocí intenzivní veličiny, jakou je dávka D . V homogenní soustavě pro dávku D platí $D = E/m$ (Gy), kde m je hmotnost soustavy v kilogramech. Nebyl-li na počátku ozařování produkt X v soustavě přítomen, můžeme, s přihlédnutím k definici výtěžku $G(X)$, psát pro látkové množství produktu X rovnici (1),

$$n_x = G(X) \cdot D \cdot m = G(X) \cdot D \cdot \rho \cdot V \quad (\text{mol}) \quad (1)$$

kde ρ je hustota soustavy (kg/m^3) a V její objem (m^3). Molarita vzniklého produktu c_x pak bude dána vztahem (2).

$$c_x = 10^{-3} G(X) \cdot D \cdot m/V = 10^{-3} \cdot \rho \cdot \dot{D} \cdot G(X) \quad (\text{mol/l}) \quad (2)$$

Derivováním rovnice (2) podle času t dostáváme rovnici (3),

$$dc_x/dt = 10^{-3} \cdot \rho \cdot \dot{D} \cdot G(X) = k_d \cdot G(X) \quad (\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (3)$$

kde dc_x/dt je rychlost vzniku produktu X vyjádřená v obvyklých jednotkách reakční rychlosti, \dot{D} dávkový příkon (Gy/s), který budiž v čase konstantní (stacionární ozařování), $k_d = 10^{-3} \cdot \rho \cdot \dot{D}$ je pro uzavřený homogenní izochorický systém rovněž konstantou, neboť v takovém systému bude ρ konstantní, ať v něm probíhá jakákoliv chemická reakce. V praxi se příkon zářivé energie do systému velmi často charakterizuje veličinou I , vyjadřující absorbovanou energii v eV v jednotce objemu soustavy za jednotku času - tedy - $(I) = \text{eV} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Potom v rovnici (3) platí pro dávkový příkon $\dot{D} = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot I/\rho$ (Gy/s) a pro konstantu k_d dostáváme vztah $k_d = 1,6 \cdot 10^{-22} \cdot I$ ($\text{J.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Rovnice (3) tak charakterizuje kinetiku chemického účinku ionizujícího záření, a může být v této formě kombinována s "klasickými" rovnicemi chemické kinetiky.

Závěrem této kapitoly uvedme ještě tři poznámky ke zvláštnostem kinetiky radiačně chemických reakcí, z nichž prvá je obecnějšího charakteru, další pak specifické pro reakce v plynné fázi, jež jsou základem RDSN metod.

1) Po zahájení ozařování s konstantním dávkovým příkonem \dot{D} dochází v soustavě velmi rychle k ustavení tzv. stacionárního stavu, který je charakterizován časově neproměnnými koncentracemi primárních přechodných produktů radiolýzy PPR (ionty, sekundární elektrony, radikály atd.). Rychlost vzniku PPR je tedy rovna rychlosti jejich zániku v reakcích, v nichž se měří na stabilní či další přechodné produkty. Stacionární látková množství PPR jsou i při nejvyšších dosahovaných \dot{D} velmi nízká a odpovídají koncentracím max. $\sim 10^{-8}$ mol/l. Zaniká-li PPR v bimolekulární reakci s některou jinou látkou (například i s tou, z níž původně vznikl), která je v soustavě přítomna zpravidla v mnohem větším množství, probíhá tato reakce v pseudomonomolekulárním režimu s konstantní rychlostí, určenou

rychlostní konstantou bimolekulární reakce a koncentrací makrosložky. Rychlosti zániku PPR v monomolekulárních přeměnách či ve vzájemných bimolekulárních reakcích jsou za těchto okolností pochopitelné v průběhu ozařování rovněž stále. Rozhodující množství stabilních produktů tak vzniká v podmínkách stacionárního stavu, zatímco jejich podíly vzniklé do ustavení tohoto stavu či v době od ukončení ozařování do obnovení chemické rovnováhy jsou zanedbatelné. Aplikace Bodensteinovy podmínky stacionárního stavu (rychlost vzniku PPR = rychlost zániku PPR) pak umožňuje poměrně snadno nalézt hodnoty stacionárních koncentrací PPR a korelovat experimentální výsledky s integrovanými kinetickými rovnicemi předpokládaného reakčního schématu. Je-li reakční schéma známé, lze naopak ze stanovených výtěžků stabilních produktů určit primární výtěžky produktů přechodných.

2) Rekombinace přechodných produktů radiolýzy (ať již elektricky neutrálních radikálů, či opačně nabitých částic) jsou provázeny uvolněním značné reakční energie. Produkt rekombinace tak vzniká ve vysoce vzbuzeném stavu, a může podlehnout redisociaci (na původní i jiné částice) eventuálně spojenou i s novou separací nábojů. K redisociaci však nedochází, může-li vzbuzená molekula produktu předat efektivně reakční energii jiné částici, jež se obvykle označuje symbolem M. Nejčastěji se jedná o molekuly schopné přebrat příslušné kvantum energie, roli M však může hrát například i vnitřní povrch reaktoru atd.. Rekombinace PPR (např. radikálů R_1 a R_2) tak často probíhá de facto trimolekulárním mechanismem ve smyslu rovnice $R_1 + R_2 + M \rightarrow R_1 - R_2 + M^*$, kde symbol M^* značí vzbuzený stav částice M. V plynné fázi za nízkých tlaků (malý počet M) bude kinetika vzniku $R_1 - R_2$ odpovídat třetímu řádu, s rostoucím tlakem však počet částic M rovněž poroste, až od určité hodnoty již nebude růst koncentrace M vykazovat na rychlost reakce žádný vliv. Tedy rekombinace $R_1 + R_2$ bude probíhat v pseudobimolekulárním režimu. Změna tlaku se tak projeví i ve změnách hodnot výtěžků jednotlivých produktů. V kondenzovaných fázích (vysoký nadbytek částic M) podobné efekty samozřejmě nepřicházejí v úvahu.

3) Cole¹ ukázal, že při ozařování směsi plynů se energie elektronů o $E < 30$ keV dělí mezi jednotlivé složky v poměru jejich molárních zlomků. Ačkoliv jsou v procesech RDSN užívány

radiolýzy mikrosložky o jakémkoliv energetickém až ~ 90 keV. Lze říci, že i za těchto podmínek se nejedná o celkovou energii polárního křemítku - prostřednictvím sekundárních elektronů až ~ 90 keV. Je-li tedy ozařována směs plynů obsahující jako jednu ze složek látku A, jejíž molární zlomek je x_A , potom je třeba pro produkt X, vznikající radiolýzou A, psát rovnici (1) ve tvaru (4).

$$n_X = x_A \cdot G(X) \cdot D \cdot p \cdot V \quad (4)$$

V tomtož smyslu pak musí být modifikovány i rovnice (2) a (3). Rovnice (3) (resp. její modifikované formy) pak lze samozřejmě použít i k vyjádření rychlosti vzniku přechodných produktů radiolýzy. Z uvedeného dále plyne, že podíl energie absorbované eventuálními mikrosložkami soustavy (ve spalínách jsou těmito mikrosložkami právě oxidy síry a dusíku) je velmi nízký a ve srovnání s celkovým množstvím absorbované energie prakticky zanedbatelný. Nabízí se proto otázka, zda při úvahách o mechanismu radiačně chemických procesů nelze zanedbat přímý účinek záření na mikrosložku a na její konečnou změnu pohlízet jako na výsledek reakcí mikrosložky s přechodnými produkty radiolýzy makrosložek. Tato metoda je např. zcela relevantní při úvahách o radiolýze zředěných roztoků, kde je nepochybně prokázáno, že za chemické změny rozpuštěných látek odpovídají především jejich reakce s produkty radiolýzy rozpouštědla. Kinetické modely radiačně chemických reakcí probíhajících za podmínek metod RDSN² ukazují, že i v tomto případě je předpoklad o tzv. "nepřímém účinku záření" oprávněný.

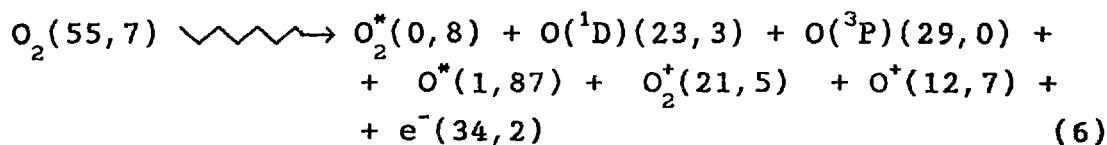
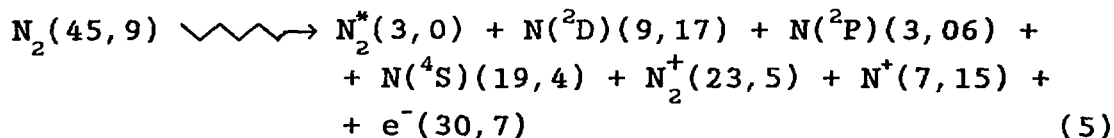
2.2. Radiolýza hlavních složek kouřových plynů

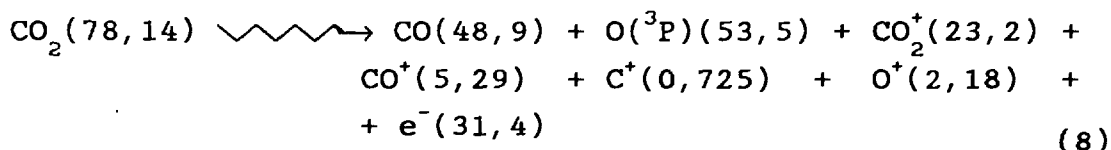
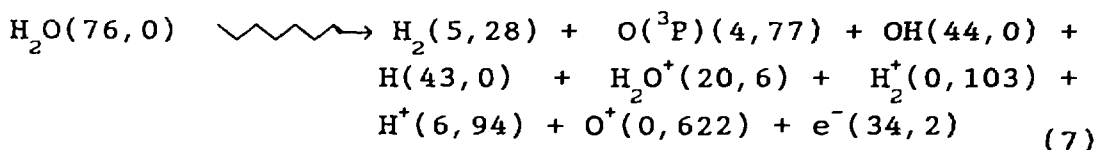
Hlavními složkami kouřových plynů jsou dusík, kyslík, voda a oxid uhličitý. Reakce produktů jejich radiolýzy a mikrosložkami (SO_2 , NO_x) pak v rozhodující míře určují rozsah desulfurizace a denitrifikace spalin. Typické podmínky, za nichž jsou ve stávajících zařízeních postupy RDSN vedeny, lze vymezit následovně: teplota ozařovaných plynů $T \sim 343$ K, tlak $p \sim 0,1$ MPa, dávkový příkon $\dot{D} \sim 10$ kGy/s, interval

absorbovaných dávek D 12 až 20 kGy, energie elektronů 30 - 90 keV (na účinnost procesu nemá podstatný vliv), obsah vody je 10-15 obj.%. Obsahy SO₂ se pohybují ve stovkách až tisících ppm (v závislosti na druhu paliva), obsah NO_x činí stovky ppm. Oxidy dusíku tvoří prakticky výlučně NO a NO₂, přičemž obsah NO₂ zpravidla nepřesahuje 10 % celkového množství NO_x. Je třeba říci, že za uvedených podmínek dochází ke vzniku tuhého produktu a fixaci značné části SO₂ i bez ozařování plynné směsi: Paur a kol.³ uvádějí až 70 % desulfurizace v procesu RDSNA při nulové absorbované dávce a počátečním obsahu SO₂ 350 ppm, v procesu RDSNC⁴ bylo za týchž podmínek dosaženo ~ 60 % desulfurizace a 20 % denitrifikace (při počátečním obsahu NO_x 300 ppm). V důsledku radiačně chemických reakcí je tedy odstraňováno 20 až 30 % původně přítomného SO₂ a převážná část NO_x. "Neradiační" fixace NO_x v tuhém produktu nebyla u metody RDSNA pozorována.

Z výsledků celé řady prací věnovaných radiační oxidaci SO₂ a NO_x vyplývá, že za oxidaci SO₂ a NO₂ jsou zodpovědné především hydroxylové radikály OH, NO je částečně oxidován rovněž hydroxylovými radikály, hlavně však radikály hydroperoxylovými HO₂ a ozónem², na oxidaci NO_x se rovněž významně podílejí reakce přenosu náboje mezi molekulami NO_x a kladně nabitými ionty⁵⁻⁷.

S využitím hodnot radiačně chemických výtěžků publikovaných Willisem a Boydem⁸ lze radiolýzu hlavních komponent kouřových plynů vyjádřit rovnicemi (5) až (8), v závorkách u jednotlivých látek jsou uvedeny primární výtěžky g v jednotkách 10⁻⁸ mol/J, u výchozích látek jde samozřejmě o primární výtěžky jejich zániku.





V těchto rovnicích je poněkud zjednodušena notace vzbuzených stavů, místo rychle disociujících stavů jsou uvedeny již produkty jejich disociace (radikály) a symboly N_2^* , O_2^* označují součet všech druhů dlouho žijících excitací. O^* pak představuje součet všech vysoce excitovaných atomů O nad úrovní $\text{O}({}^1\text{S})$. Symbolem e^- jsou označeny elektrony uvolňované v ionizačních aktech.

Elektronicky vzbuzené stavy vznikají pouze radiolýzou N_2 a O_2 . Jejich deexcitace probíhá buď monomolekulárně (zářivé přechody), nebo bimolekulárně, ve srážkách s jinou molekulou M (např. $\text{O}^* + \text{M} \longrightarrow \text{O} + \text{M}^*$), deexcitační procesy jsou však zhruba padesátkrát pomalejší² než reakce vzbuzených stavů s majoritními složkami. Produkty těchto reakcí jsou atomy H, N, O a pouze v malé míře radikály OH. Atomy H a O se podílejí částečně na oxidaci NO via vznik radikálů HO_2 a ozónu O_3 (viz dále), atomární dusík pak vstupuje do dalších reakcí s NO_x , jejichž vliv na účinnost denitrifikace spalin je protichůdný a vede k nelineární závislosti na absorbované dávce (viz další odstavce). V každém případě však reakce vzbuzených stavů nejsou schopny produkovat hydroxylové radikály v množství dostatečném ke konverzi SO_2 resp. NO_2 na H_2SO_4 resp. HNO_3 a proto je jejich význam v procesech RDSN podružný.

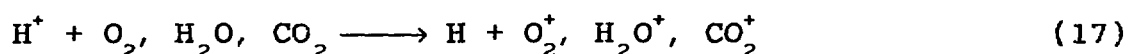
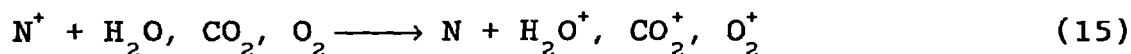
Úloha primárních elektricky neutrálních částic (tj. radikálů, produkovaných v reakcích (5) - (8)), jakož i záporně nabitých iontů, vznikajících záchytem termalizovaných elektronů elektroneutralními částicemi, je podrobně diskutována v již citované studii Mätzinga². Výpočty, provedené pro "modelový" plyn o složení $\text{N}_2(0,75)$, $\text{O}_2(0,05)$, $\text{H}_2\text{O}(0,1)$ a $\text{CO}_2(0,1)$ - v závorkách jsou uvedeny molární zlomky složek - ukázaly, že podíl reakcí těchto částic na odstranění SO_2 a NO_x z kouřo-

vých plynů je zcela zanedbatelný.

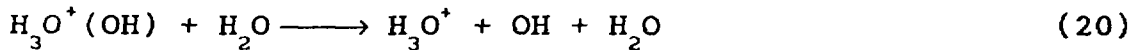
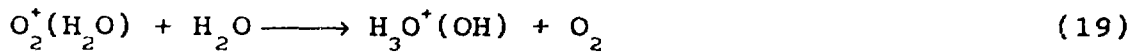
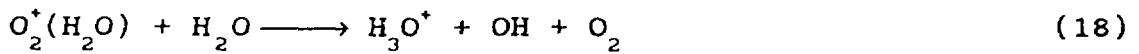
Klíčová role v rozvoji radiačně chemické oxidace SO_2/NO_x a vzniku odpovídajících kyselin tedy musí náležet primárním kladným iontům. Za typických podmínek procesů RDSN přicházejí v úvahu dva hlavní typy reakcí: rekombinace iontů s opačně nabitými částicemi a iontomolekulární reakce, spojené s přenosem náboje. Při dávkových příkonech $\sim 10 \text{ kGy/s}$ jsou iontomolekulární reakce asi tisíckrát pravděpodobnější a efektivně probíhá nejvýznamnější sekvence procesů (9)-(14).



Zde jsou molekulární ionty konvertovány na stabilnější ionty H_2O^+ a O_2^+ (reakce (9)-(13)), v konečném výsledku (díky reakci (14)) pak pouze na ionty O_2^+ . Atomární ionty N^+ , H^+ a O^+ se v mnoha různých reakcích mění rovněž na ionty molekulární, které jsou obecně stabilnější. Nejvýznamnější procesy tohoto typu shrnují alternativní zápisy (15) - (17).



Vznikající molekulární ionty jsou pak v sekvenci reakcí (9)-(14) opět konvertovány na ionty O_2^+ . Ionty O_2^+ vytvářejí iontomolekulární komplexy (clustery) $\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O})$, které zanikají v konkurenčních reakcích (18) a (19), přičemž na druhou z nich navazuje reakce (20).



Výpočet ukazuje², že při uvedených podmínkách a dávkovém příkonu 10 kGy/s, je tento systém reakcí schopen produkovat hydroxylové radikály OH s rychlostí ~ 100 ppm/s, což postačuje k efektivní oxidaci SO₂/NO_x na odpovídající kyseliny. Dále je vidět, že rychlost vzniku OH a tedy i účinnost procesu RDSN by měly být pozitivně ovlivněny vyšším obsahem vody v ozařovaném plynu. Publikované experimentální zkušenosti tento závěr plně podporují. Povšimněme si ještě, že v reakcích (16) a (17) vznikají atomy H a O. Atomy H a méně efektivně též O reagují s O₂ ve smyslu rovnic (21) a (22).



Tyto reakce jsou zdrojem ozónu a hydroperoxylových radikálů, které zajišťují v rozhodující míře oxidaci NO na NO₂. K výtěžkům uvedených reakcí samozřejmě přispívají i atomy H a O vznikající v primárních aktivacích (6) - (8) a v sekundárních reakcích vzbuzených stavů, jak bylo uvedeno výše. Obě reakce jsou vlastně trimolekulárními rekombinacemi (s účastí třetí částice M) typu radikál - biradikál (22) resp. biradikál - biradikál (21), probíhající s podstatně vyšší pravděpodobností, než vzájemné rekombinace radikálů produkovaných radiačně. Důvod je zřejmý: obsah O₂ v kouřových plynech se pohybuje v jednotkách procent, zatímco stacionární koncentrace radiačně produkovaných radikálů jsou řádu ppb.

2.3. Reakce SO_2 a NO_x v ozářených spalinách

Oxid siřičitý je konvertován na H_2SO_4 téměř výlučně v reakcích nenabitých částic. Ačkoliv se v ozařované soustavě ustaví určitá velmi nízká stacionární koncentrace iontů SO_2^+ produkovaných zčásti přímou ionizací, zejména však iontomolekulárními reakcemi (23) a (24),



zanikají tyto ionty především v rekombinacích s termalizovanými elektrony a reakcích přenosu náboje (25) a (26).



Příspěvek případných iontových mechanismů oxidace SO_2 je proto za uvedených podmínek zanedbatelný. Prakticky jedinou cestou oxidace SO_2 jsou následné reakce (27) a (28),



které okamžitě iniciují tvorbu H_2SO_4 a její nukleaci. V reakci s přidanou bází pak za podmínek procesu RDSN vzniká přímo výsledný tuhý produkt. Uvedený mechanismus oxidace SO_2 není, ani v oblasti vyšších absorbovaných dávek, výrazně omezován žádnými konkurenčními reakcemi. O tom svědčí též publikované experimentální údaje, které vesměs konstatují monotonní až lineární vzrůst konverze SO_2 s rostoucí dávkou.

Radiační konverze NO_x na tuhé dusičnany a v menší míře též na jiné, ekologicky neškodné, plynné produkty probíhá podstatně složitějším mechanismem, než je tomu v případě SO_2 .

Oxid dusičitý, který je sám o sobě radikálem, rekombinuje

převážně s radikály OH za vzniku HNO_3 .



Stejnou reakcí je na HNO_3 konvertována podstatná část hlavní složky NO_x - oxidu dusnatého NO po předcházející oxidaci na NO_2 (reakce (30) a (31)), přičemž reakce (30) dominuje.



Hlavním zdrojem HO_2 a O_3 pak jsou již zmíněné reakce (21) a (22). Reakci (29) však současně konkuruje reakce (32), vedoucí ke vzniku kyseliny dusité HNO_2 , která je v plynné fázi značně stabilní⁹, za podmínek RDSN procesu neposkytuje odpovídající tuhou amonnou sůl¹⁰ a zčásti zaniká oxidací hydroxylovými radikály (33).



Nepříznivý vliv posledních dvou reakcí na průběh denitrifikace je zřejmý, je však do značné míry kompenzován reakcí (27), která reakci (32), konkuruje a potlačuje tvorbu HNO_2 . Navíc, v následující reakci (28) vznikají hydroperoxylové radikály HO_2 , což podporuje průběh žádané reakční sekvence (30)-(29). Lze tedy očekávat, že s rostoucím obsahem SO_2 ve výchozím plynu poroste i účinnost denitrifikace, což bylo více autory experimentálně prokázáno jak pro proces RDSNC⁴, tak pro proces RDSNA¹¹. Při velmi vysokých obsazích SO_2 pak může nastat situace, kdy je vznik NO_2 sice silně promotován (reakce (28) a (30)), ale reakce (29) je potlačena konkurenční reakcí (27), což se projeví snížením účinnosti denitrifikace. Tento efekt však nebyl dosud pozorován, neboť je s největší pravděpodobností kompenzován reakcemi NO_x s atomárním dusíkem a příspěvkem iontového mechanismu oxidace NO_x , jak bude ukázáno dále. Asi 10 % NO je v procesech RDSN odstraňováno redukcí^{12,13} atomárním dusíkem podle rovnice (34).

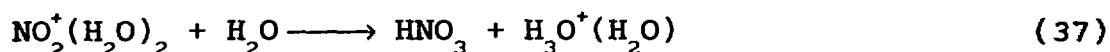
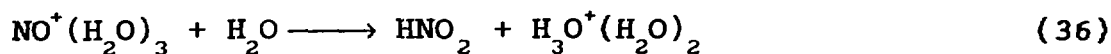


Jedinou nevýhodou reakce je vznik atomárního kyslíku, který efektivně redukuje NO_2 ve smyslu rovnice (35).



Díky této reakci obsah NO_2 ve vyčištěných spalinách, který je v neozářeném plynu nižší než ~ 10 ppm a s rostoucí dávkou vzrůstá¹⁴, dosahuje v okolí $D \sim 12$ kGy maxima (~ 100 ppm), dále opět klesá a v oblasti $D \sim 30-40$ kGy se blíží k původní hodnotě. To je zároveň jedna z příčin nelinearity závislosti účinnosti denitrifikace na dávce, jak ukázal Mätzing¹⁵. Vznik maxima je tedy zjevně výsledkem složité konkurence mnoha reakcí o reakční partnery NO_2 v reakcích (29) a (35) resp. o jejich prekurzory, závislé na složení systému, který je funkcí dávky. Redukce NO_2 atomárním dusíkem probíhá prakticky výlučně do prvního stupně ($\text{NO}_2 + \text{N} \longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}$) a do dávek cca 10 kGy produkuje jednotky ppm N_2O^2 . Z hlediska účinnosti denitrifikace jde o reakci příznivou, pokud považujeme N_2O za ekologicky neškodný produkt. Lze však očekávat, že se tento přístup brzy změní s ohledem na schopnost N_2O podílet se na indukci skleníkového efektu. Redukce NO_x vodíkem vede jednak ke vzniku NO ($\text{NO}_2 + \text{H} \longrightarrow \text{NO} + \text{OH}$), dále ke vzniku HNO ($\text{NO} + \text{H} + \text{M} \longrightarrow \text{HNO} + \text{M}^*$). První reakce podporuje vznik HNO_2 (podle reakce (32)), druhá vznik HNO_3 via konkurenční procesy $\text{HNO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}$ ($\text{OH} + \text{NO}_2$) s následující reakční sekvencí (30)-(29), resp. reakcí (29) (druhá alternativa). Podíl atomů H na redukci NO_x je však mnohem nižší², neboť reagují přednostně s kyslíkem za vzniku peroxylových radikálů HO_2 .

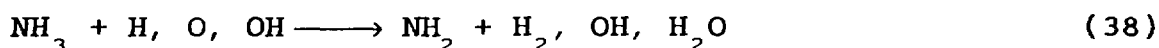
Podobně jako SO_2 v reakcích (23) a (24), poskytují i molekuly NO_x v celé řadě analogických procesů ionty NO^+ a NO_2^+ , které se - na rozdíl od iontů SO_2^+ - stabilizují tvorbou clusterů⁵⁻⁷ $\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ a $\text{NO}_2^+(\text{H}_2\text{O})_2$, reagujících dále s H_2O za vzniku HNO_2 resp. HNO_3 (reakce (36) a (37)).



Reakce (36) je z hlediska denitrifikace plynu procesem nežádoucím (viz komentář k reakcím (32) a (33)), na rozdíl od

reakce (37), která zvláště při $D > 10$ kGy, kdy je poměr NO_2/NO proti původní hodnotě (při $D = 0$) již značně vyšší, může účinně přispívat k poklesu obsahu NO_2 s rostoucí dávkou (viz výše).

Na rozdíl od procesů RDSNC, kde dosud nebyly získány žádné důkazy o účasti báze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v radiačně chemických reakcích, je podíl amoniaku v procesu RDSNA na těchto reakcích nepochybný. Přídavky amoniaku se zpravidla volí v blízkém okolí stechiometrického množství potřebného k neutralizaci vznikajících kyselin. Jeho koncentrace na počátku ozařování je tedy cca dvakrát vyšší než koncentrace SO_2 a proto může efektivně reagovat s přechodnými produkty radiolýzy majoritních složek. Radikálová chemie amoniaku je značně složitá a v posledních letech se stala předmětem intenzivního studia, jehož výsledky shrnul a ve vztahu k RDSNA metodě analyzoval Mätzing². Z tohoto hlediska mají největší význam radikály azanylové (NH_2), vznikající reakcemi, které vyjadřuje alternativní zápis (38), přičemž třetí alternativa je dominantní reakční cestou.



Azanylové radikály vystupují jako silné reduktans vzhledem k NO_x ve smyslu rovnic (39) až (41), dále redukují atomární kyslík (rovnice (42) a (43)).



Reakce (41) je hlavním zdrojem N_2O a zodpovídá za experimentálně prokázaný lineární růst¹⁴ jeho obsahu s absorbovanou dávkou. Osud radikálů N_2H (rovnice (40)) končí v reakcích (44) a (45), HNO vznikající v reakci (42) zaniká reakcemi (46) a (47).





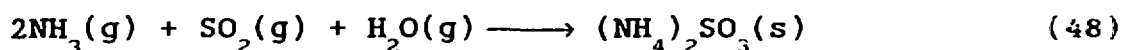
S SO_2 a dalšími látkami v soustavě přítomnými azanylové radikály významněji nereagují. Blahodárný vliv uvedených reakcí na stupeň denitrifikace (či konverze $\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2$) je zjevný: reakce (41)-(43) a (45) a částečně též druhá varianta reakce (38) potlačují nežádoucí reakci (35). Produkce radikálů OH v některých z těchto reakcí kompenzuje jejich ztrátu v dominující třetí alternativě reakce (38) a podporuje tak žádoucí reakce (27) a (29). Reakce (46) a (42) (poslední via reakce (22)) podporují příznivou reakci (30) a tím nepřímo též reakci (29). Konečně, reakce (29), je též podporována reakcí (47) a reakce (39) přispívá k žádoucí konverzi $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2$.

Z kinetických modelů plyne², že s rostoucím množstvím NH_3 v ozařovaném plynu by měla být tvorba tuhého síranu mírně potlačována, neboť reakce (27) a třetí varianta reakce (38) probíhají za podmínek RDSN procesu srovnatelnými rychlostmi. Experimentální výsledky však vesměs hovoří o pravém opaku. Příčinu rozporu spatřuje Jordan a další¹⁶ v tom, že se na vzniku tuhých síranů podílí celá řada "obyčejných" reakcí (heterogenních i homogenních), které jsou iniciovány termicky a probíhají jak před, tak po ozáření plynu. Experimentálně však lze tyto procesy od procesů iniciovaných radiačně stěží odlišit. Proto, jakkoliv je jejich existence nepochybná, jsou publikované údaje v této oblasti velmi kusé a často protichůdné. Systém radiačně chemických reakcí v procesech RDSN je dnes naproti tomu prostudován nasrovnatelně důkladněji a kinetické modely z něj vycházející vykazují - až na zmíněnou výjimku - dobrou shodu s experimenty. Z dosavadních poznatků dále plyne, že výsledný efekt procesů RDSN především určuje složení reakční směsi, reakční teplota a hodnota absorbované dávky, zatímco vliv dávkového příkonu lze očekávat až při hodnotách cca 10^3 kGy/s, tedy, za hranicemi možností kontinuálně pracujících urychlovačů elektronů. Podotkneme ještě, že soubor reakcí předložený v kapitolách 2.2. a 2.3. je

velmi zjednodušený. Pravděpodobně nejúplnější souhrn těchto procesů představuje v současné době tzv. "AGATE-CODE", vypracovaný a průběžně doplňovaný v Laboratoři pro výzkum aerosolů a filtrační techniku při Centru jaderného výzkumu, Karlsruhe, SRN (Laboratorium für Aerosolphysik und Filtertechnik, Kernforschungszentrum Karlsruhe). Lze jej nalézt např. v citované práci Mätzinga² a na jaře 1988 zahrnoval celkem 763 radiačně iniciovaných reakcí (včetně primárních procesů).

2.4. Tvorba tuhých produktů

Již z prvních experimentálních výsledků, získaných na polo-provozních zařízeních^{17,18} je známo, že vznikající produkt procesu RDSNA je tvořen prakticky výlučně směsí siranu a dusičnanu amonného, přičemž byly identifikovány fáze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$. K tvorbě tuhého produktu však dochází i bez ozařování. V závislosti na poměru NH_3/SO_2 tak může být z původního plynu odstraněno až 70 % SO_2 a více, zatímco NO_x za těchto podmínek s amoniakem nereagují^{11,14}. Údaje o složení tohoto produktu termicky iniciovaných $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}_2-\text{NH}_3$ reakcí však vesměs nejsou uváděny a lze na ně usuzovat nepřímě, z výsledků prací, v nichž byl sledován vznik tuhé fáze ze směsi uvedených plynů^{19,20} při teplotách 293 - 323 K. Produkt byl tvořen směsí amonných solí - především siřičitanu, siranu, disiřičitanu aj. proměnného složení, které záviselo na počátečním složení a teplotě soustavy. Siřičitan vzniká heterogenní reakcí (48),

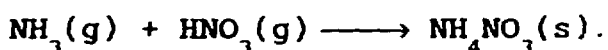


konverze $\text{SO}_2 \longrightarrow$ síran probíhá, byť pomalu, i za běžných atmosférických podmínek a je rovněž poměrně dobře prostudována²¹. Poznatky o mechanismu těchto dějů za podmínek RDSNA jsou však dosud velmi sporadické. Nicméně z publikovaných experimentálních výsledků jednoznačně plyne, že účinnost "termické" desulfurizace vzrůstá s rostoucí koncentrací NH_3 a H_2O a klesá s rostoucí teplotou¹⁴. Tak například zvýšení

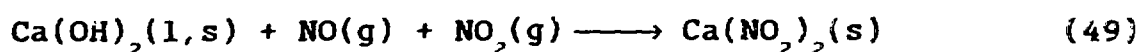
teploty z 338 na 361 K na za následek snížení účinnosti "termické" desulfurizace z 60 % na cca 10 % při počátečním obsahu SO_2 250 ppm a stechiometrickem přidavku amoniaku¹⁴. Protože je amoniak přidávan ke kouřovým plynům ještě před ozařováním, bude se "termická" desulfurizace do jisté míry uplatňovat i za "normálního" RDSNA režimu, kdy je plyn ozařován. Z toho, co bylo uvedeno výše, vyplývá, že z hlediska tvorby produktu je význam radiálně chemických reakcí dvojit:

a) V reakcích s přechodnými produkty radiolýzy se uskutečňuje konverze "termických" tuhých produktů (jiných než síran) na síran amonný.

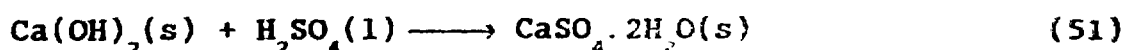
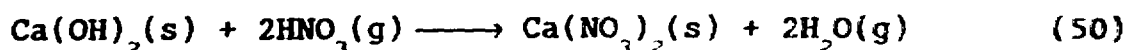
b) Zajišťují konverzi NO_x a zbytku SO_2 na H_2SO_4 a HNO_3 poskytující reakcemi s NH_3 finální produkty. Kyselina sírová, která má i při teplotách ~ 353 K velmi nízkou tenzi par, okamžitě po svém vzniku nukleuje a následující reakce s amoniakem probíhá jako heterogenní proces² $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \longrightarrow$ produkt(s). Naproti tomu, tenze par HNO_3 je podstatně vyšší a produkt vzniká přechodem plyn \longrightarrow tuhá fáze²:



Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.2., v procesu RDSNC dochází kromě "termické" desulfurizace v menší míře též k denitrifikaci (Gleason a další⁴ uvádějí až 20 % při počáteční koncentraci 300 ppm NO_x). Tyto reakce probíhají především ve sprchovém sušiči, kde jsou plyny před ozářením dotovány suspenzí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a odkud se též odebírají první podíly tuhého produktu - siřičitanu vápenatého - vznikajícího reakcí $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$ ²². Za "termickou" denitrifikaci pravděpodobně zodpovídá reakce (49).



Tato reakce probíhá též v ozařovací zóně, kde je koncentrace NO_2 díky radiolytickým procesům vyšší, než v původním plynu. Do neutralizačních reakcí (50) a (51) vstupuje již tuhý hydroxid vápenatý, který je ve formě malých částic odnášen proudem plynu ze sprchového sušiče.



Vzhledem k tomu, že v procesu RDSNC zůstává část Ca(OH)_2 nevyužita tvoří výsledný produkt směs sířičitanu, síranu, dusitanu a hydroxidu vápenateho. Termické reakce vzniku tuhého produktu probíhají v určitém rozsahu i po ozáření aerosolu, jak o tom svědčí výsledky získané na experimentální RDSNA jednotce v Indianapolis²¹, a to zčásti před vstupem ozářeného plynu do zařízení sloužících k separaci tuhé fáze, zčásti i přímo v těchto zařízeních. Na zmíněné jednotce bylo k dělení produktu využito elektrostatického odlučovače (ESP) s následujícím dočištěním plynu na kapsových filtrech (F). Reakce probíhající v ESP a F nemají významný vliv na účinnost denitrifikace, výrazně se však podílejí na desulfurizaci, přičemž tento efekt závisí především na teplotě aerosolu a poněkud méně na přídavku NH_3 . Tak např.²³ při počátečních koncentracích SO_2 800-1500 ppm, dávce 18 kGy a přídavku amoniaku odpovídajícímu 85-100 % stechiometrického množství činí celkový výtěžek desulfurizace 98 % (při teplotě $T = 347 \text{ K}$) a 93 % (při $T = 355 \text{ K}$). Relativní příspěvek reakcí v ESP a F k tomuto výtěžku však díky zvýšené teplotě klesne o 10 %. Samozřejmě, že tyto reakce se liší od termických reakcí probíhajících před ozářením resp. při nulovém dávkovém příkonu, neboť se jich účastní rovněž stabilní produkty radiolýzy.

3. CHARAKTERISTIKY A TECHNICKÁ REALIZACE METOD RDSN

3.1. Vliv reakčních podmínek na účinnost procesu

Jedním z nejvýznamnějších faktorů ovlivňujících účinnost procesu RDSN je hodnota absorbované dávky. Na obr. 1 je uvedena závislost účinnosti f na dávce. Tyto výsledky byly získány na experimentální jednotce RDSNA, vybudované firmou Ebara v Japonsku (Wakamatsu Plant).

K ozařování bylo užito elektronů o energii $\sim 0,75$ MeV, ozařován byl plyn vnikající při tepelném zpracování železné rudy o počátečním obsahu $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 200 \text{ ppm}/180 \text{ ppm}$ při průtoku $9000 \text{ m}_N^3/\text{hod}$. Reakční teplota činila 348 K , amoniak byl přidáván ve stechiometrickém množství $R(\text{NH}_3) = 1$.

Poznámka: $R(\text{NH}_3) = x(\text{NH}_3)/[2x(\text{SO}_4) + x(\text{NO}_x)]$, kde x značí molární zlomky složek ve směsi připravené k ozáření.

Na obr. 2 jsou uvedeny závislosti $f = f(D)$ získané na experimentální jednotce AGATE (Karlsruhe) zpracovávající plyny ze spalování topných olejů (maximální průtok $1000 \text{ m}_N^3/\text{hod}$) a užívající k ozařování elektrony o energii $\sim 0,3$ MeV. Z tohoto obrázku je zřejmá linearita závislosti $f(\text{SO}_2)$ na D v oblasti $D < 12 \text{ kGy}$. Charakter závislosti $f(\text{NO}_x)$ na D je dán konkurencí denitrifikačních reakcí s reakcemi vzniku NO_2 a N_2O , jejíž výsledek závisí do značné míry na absorbované dávce (viz kapitolu 2.3.). Názorně tuto skutečnost ilustruje obr. 3., shrnující výsledky získané na experimentální jednotce Badenwerk - Karlsruhe (maximální průtok $20000 \text{ m}_N^3/\text{hod}$), kde jsou uvedeny závislosti koncentrací jednotlivých složek NO_x v ozářeném plynu na dávce D . V tomto případě byl plyn, vznikající spalováním

uhlí, před ozáření zcela desulfurizován a přidáno stechiometrické množství amoniaku, $R(\text{NH}_3) = 1$. Z obrázku je zřejmý nemonotonní průběh závislosti koncentrace NO_x a lineární závislost koncentrace N_2O na dávce (viz kapitola 2.3.). Na experimentální stanici Badenwerk stejně jako na stanici AGATE bylo používáno k ozařování elektronů o energii 0,3 MeV.

Z dosud publikovaných prací vyplývá, že za vhodné volených podmínek (vlhkost, $R(\text{NH}_3)$, reakční teplota) může být dosaženo prakticky úplné desulfurizace již při dávkách ~ 10 kGy. K denitrifikaci s účinností $f(\text{NO}_x) = 80\%$ a vyšší je však třeba, v závislosti na dalších podmínkách, počítat s dávkami až 20 kGy. Účinnost procesu je nezávislá na dávkovém příkonu a energii elektronů.

Vliv složení reakční směsi na hodnoty $f(\text{SO}_2)$ a $f(\text{NO}_x)$ lze charakterizovat následovně:

a) S rostoucí koncentrací amoniaku vzrůstají hodnoty $f(\text{SO}_2)$ a $f(\text{NO}_x)$. Pro $R(\text{NH}_3) > 1$ $f(\text{SO}_2)$ dále vzrůstá (byť pomaleji) a $f(\text{NO}_x)$ se nemění, nebo mírně klesá²⁴⁻²⁶ a část nezreagovaného amoniaku prochází s vyčištěným plynem.

b) Údaje o vlivu počáteční koncentrace SO_2 na $f(\text{SO}_2)$ se často značně rozcházejí. Byl pozorován mírný pokles²⁷, ale i nezávislost²³ hodnot $f(\text{SO}_2)$ na rostoucí počáteční koncentraci SO_2 . Podle Kawamury²⁵ $f(\text{SO}_2)$ na tomto faktoru nezávisí do ~ 400 ppm počátečního obsahu SO_2 , dále mírně klesá. Jednotliví autoři se však shodují v tom, že $f(\text{SO}_2)$ nezávisí na počáteční koncentraci NO_x . Frank a Hirano²³ považují další systematický výzkum v této oblasti za nezbytný. Účinnost $f(\text{NO}_x)$ klesá^{11,14} s rostoucí počáteční koncentrací NO_x a výrazně roste s rostoucím obsahem SO_2 (viz kapitola 2.3.). Promotující účinek SO_2 na denitrifikační proces je tak silný, že při vysokých obsazích SO_2 (~ 100 ppm) vymizí závislost $f(\text{NO}_x)$ na $R(\text{NH}_3)$ ²⁷. K dosažení $f(\text{NO}_x) \sim 75\%$ v plynu bez SO_2 je zapotřebí dávky cca 4 kGy na 100 ppm původního obsahu NO_x ¹⁴. Vliv SO_2 je patrný z obr. 4. Uvedené výsledky byly získány na jednotce Badenwerk¹¹, průtok plynu činil $4000 \text{ m}^3/\text{hod}$, $T = 343 \text{ K}$, $R(\text{NH}_3) = 1$ a počáteční obsah NO_x byl 310 ppm.

c) Rostoucí obsah H_2O v plynu zvyšuje účinnost $f(\text{SO}_2)$, neboť podporuje radiačně chemické reakce vzniku radikálů OH (viz

kapitola 2.1.) a zvyšuje účinnost "termické" desulfurizace (viz kapitola 2.4.). Typické hodnoty molárního zlomku H_2O se pohybují v mezích 0,1 až 0,15 (Paur a další³). Účinnost $f(NO_x)$ na obsahu vody nezávisí.

Reakční teplota má zásadní vliv na účinnost $f(SO_2)$, zatímco účinnost $f(NO_x)$ na ní prakticky nezávisí. Rychlý vzrůst $f(SO_2)$ s klesající teplotou konstatují všechny publikované práce. Důvodem je skutečnost, že s klesající teplotou roste relativní vlhkost a současně účinnost "termické" desulfurizace (při nulovém dávkovém příkonu), jak je vidět z obr. 5, který byl kompilován z výsledků získaných na třech experimentálních stanicích³. Z obr. 5 je vidět, že při konstantním poměru $R(NH_3)$ jsou hodnoty $f_t(SO_2)$ přímo úměrné relativní vlhkosti r , dále je zřejmý již zmíněný příznivý vliv rostoucí koncentrace NH_3 na $f_t(SO_2)$. Z přímky pro $R(NH_3) = 1$ plyne, že například pokles r ze 70 % na 30 %, což při molárním zlomku vody 0,15 odpovídá zvýšení teploty z 333 K na 353 K, vyvolá pokles $f_t(SO_2)$ ze 77 % na 20 %. Kromě toho podporuje vysoká relativní vlhkost tvorbu a nukleaci H_2SO_4 , která následuje po reakci (28). Na druhé straně však s klesající teplotou vzrůstá depozice tuhého produktu na stěnách reaktoru, plynovodů atd., což přináší provozní obtíže. Proto se obvykle reakční teploty udržují v rozmezí 343 K až 353 K.

V některých pracích byl dále sledován vliv obsahu tuhých částic (popílku) ve spalinách. Kawamura²⁴ zjistil, že celková účinnost procesu na tomto parametru nezávisí. Naproti tomu byl pozorován příznivý účinek přídavku křemeliny²⁷, který zároveň zlepšuje vlastnosti produktu z hlediska možného využití v zemědělství.

Pokud jde o vliv reakčních podmínek na účinnost procesu RDSNC jsou publikované údaje^{4,22,28} v kvalitativní shodě s tím, co bylo řečeno o procesu RDSNA. Hlubší hodnocení nelze provést, neboť množství publikovaných experimentálních dat je, ve srovnání s metodou RDSNA, velmi malé.

3.2. Technická řešení experimentálních zařízení

Blokové schéma procesu RDSNA je znázorněno na obr. 6. Na obr. 7 je uvedeno zjednodušené schéma experimentální jednotky Wakamatsu²³ s kapacitou $10000 \text{ m}_N^3/\text{hod}$ spalin, která byla postavena firmou Ebara v Japonsku.

Experimentální jednotky RDSNA, které dosud byly či jsou v provozu, pokrývají svými kapacitami rozsah $10^3 - 24 \cdot 10^3 \text{ m}_N^3/\text{hod}$. Všechna zařízení odpovídají uvedenému blokovému schématu (obr. 6), nejvíce se liší technická řešení uspořádání modulu S, kde jsou používány různé metody separace produktu včetně jejich kombinací; vzhledem ke specifickým vlastnostem vznikajícího produktu je separačnímu kroku věnována zvláštní pozornost^{23,29,30}. Podstatné rozdíly mezi jednotlivými zařízeními však spočívají v jejich vybavenosti různými experimentálními smyčkami a v instrumentaci.

Na technická řešení prvních dvou modulů (OP a SCH) nejsou kladeny žádné mimořádné požadavky a proto zde plně vyhovují zařízení běžně užívaná v průmyslové praxi. Mezi OP a SCH bývá paralelně s hlavním proudem zařazen výměník tepla; změnou poměru průtoku plynu v obou větvích tak lze snižovat aktuální teplotu spalin na potřebnou hodnotu. Ke konečné redukci teploty spalin na teplotu reakční dochází ve sprchovém chladiči, kde je zároveň do spalin dodáno potřebné množství vody. V případě potřeby se vlhkost plynu definitivně upraví nástríkem vody před vstupem do reaktoru. V tomto místě je rovněž do hlavního proudu přiváděna směs amoniaku a vzduchu. Teplotu směsi je třeba volit nižší, než je požadovaná reakční teplota; při průchodu plynu reaktorem totiž jeho teplota vzrůstá až o 20 K, neboť probíhající reakce jsou ve svém úhrnu exotermní a do jisté míry se na vývinu tepla podílí rovněž absorpce energie urychlených elektronů. Experimentálně byla prověřována též závislost účinnosti procesu na způsobu dávkování NH_3 . Bylo zjištěno²⁷, že nástrík amoniaku před reaktorem či do reaktoru vede ke stejnému výsledku, zatímco nástrík NH_3 na výstupu reaktoru snižuje účinnost odstranění SO_2 i NO_x .

Reaktor R je ocelová nádoba válcového tvaru, v jejíž

stěnách jsou instalována výstupní okénka ozařovacích hlavic urychlovače elektronů (viz obr. 7). Průměr reaktoru je určen především maximálním dosahem použitých elektronů v daném prostředí a musí být s touto hodnotou srovnatelný, má-li být dosaženo vysoké účinnosti absorpce energie a tedy i nejefektivnějšího využití elektrické energie vynaložené na urychlení elektronů. To je zároveň nejdůležitější předpoklad celkové ekonomické efektivity procesu. Při volbě průměru reaktoru je dále třeba vzít v úvahu i průtok ozařovaných spalin (o tom viz níže). Délku reaktoru pak určuje zejména typ ozařovacích hlavic (hlavice), jejich uspořádání (proti sobě - viz obr. 7 - či vedle sebe) a geometrické charakteristiky pole záření. Ať je již uspořádání zářičů jakékoliv, bude vždy rozdělení hustoty zářivého toku v objemu reaktoru více či méně heterogenní, což by při laminárním proudění aerosolu vedlo k heterogenní distribuci absorbované dávky a snížení efektivity procesu v důsledku přeexpozice (resp. podexpozice) různých podílů aerosolu vzhledem k optimální dávce. Experimenty s různými technickými prostředky zajišťujícími dostatečnou turbulenci (vrtulová míchadla v reaktorech stanic Wakamatsu a Indianapolis, různá stacionární zařízení upravující proudění ve vstupní části reaktorů stanice Indianapolis) však ukázaly²⁷, že je jejich vliv na účinnost procesu bezvýznamný. To znamená, že proudění směsi je za daných podmínek dostatečně turbulentní samo o sobě, díky vysoké průtokové rychlosti. Helfritch²⁸ uvádí, že je tohoto stavu dosaženo, je-li pro Reynoldsovo číslo Re splněna podmínka $Re > 10^5$.

Přijmeme-li pro hustotu a dynamickou viskozitu spalin hodnoty $1,3 \text{ kg/m}_N^3$ a $200 \mu\text{P} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, potom bude $Re > 10^5$ tehdy, bude-li platit $Q_f/r > 1,74 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{hod}^{-1}$, kde Q_f je průtok spalin v m_N^3/hod a r poloměr reaktoru v metrech. Odtud plyne výše zmíněná souvislost mezi průměrem reaktoru a průtokem spalin. Optimálního využití energie elektronového svazku pak bude dosaženo tehdy, bude-li splněna výše uvedená podmínka a průměr reaktoru bude současně srovnatelný s maximálním dosahem urychlených elektronů. Těmto požadavkům například dobře vyhovuje již zmíněná jednotka v Indianapolis²³ s maximální kapacitou $24000 \text{ m}_N^3/\text{hod}$, reaktor o průměru 2,9 m (výška reaktoru 12 m) a energií elektronů 800 keV, neboť dosah těchto elektronů

ve spalínách činí cca 3 m a poměr $Q_f/r = 1,65 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ hod}^{-1}$.

Urychlovače elektronů pracující na větších experimentálních zařízeních a přicházející v úvahu k nasazení v průmyslovém měřítku lze rozdělit na dvě skupiny.

Jsou to především kontinuálně pracující urychlovače s rozmítaným elektronovým svazkem nebo lineární katodou (tzv. urychlovače typu "electrocourtain"). Urychlovače první skupiny mohou produkovat elektrony o energiích až $\sim 4 \text{ MeV}$, typická oblast energií používaných v procesech RDSNA leží do $0,8 \text{ MeV}$. Svazek urychlených elektronů je rozmítán střídavým elektrickým polem v příčném i podélném směru do tvaru vějíře, jehož maximální průřez na výstupu z vakuové části je pak přibližně shodný s plochou výstupního okénka (fólie). Šířka výstupních okének se obvykle pohybuje kolem 10 cm, jejich délka může činit až 3 m. Typické hodnoty vrcholového úhlu vějíře (úhlu rozmítání) se pohybují kolem 60° . Odtud, z počtu nasazených ozařovačů a jejich konfigurace pak vyplývá požadavek na konstrukční délku reaktoru. Tyto urychlovače jsou vyráběny v mnoha modifikacích, umožňujících například připojení většího počtu zářičů k jednomu zdroji vysokého napětí, ohyb dráhy svazku o 90° před jeho rozmítáním atd..

Druhá skupina urychlovačů je schopna produkovat pouze méně energetické elektrony (typicky 300 keV). Lineární katoda (případně více katod, uspořádaných paralelně) může být dlouhá až 2 m, v provozu jsou však již, byť ojediněle, i urychlovače s katodami dlouhými³¹ 2,5 m. Zářivé pole má pak tvar "opony" (v případě více³² katod "stěny") tvořené paralelně postupujícími elektrony, jejíž šířka je určena délkou katody (odtud "electrocourtain"). Délka radiálního reaktoru R pak může být prakticky stejná jako šířka svazku (opony) a jeho průměr cca 1 m, neboť maximální dosah elektronů o energii 300 keV činí ve spalínách cca 95 cm.

Hlavní výhodou urychlovačů první skupiny je skutečnost, že jsou schopny zajistit konverzi dodávané elektrické energie na energii elektronového svazku s mnohem vyšší účinností, neboť ztráta energie v důsledku průchodu svazku výstupním okénkem je při vyšších energiích elektronů ($\sim 700 - 800 \text{ keV}$) výrazně nižší, než u elektronů o energii $\sim 300 \text{ keV}$, což je z tech-

nických důvodů v současnosti zhruba horní hranice energií elektronů produkovaných urychlovači s lineárními katodami.

Tak například celkové ztráty energie svazku v důsledku průchodu dvěma výstupními okénky z Ti fólie o tloušťkách $30\ \mu\text{m}$ a $17\ \mu\text{m}$, která jsou oddělena 50 mm silnou vrstvou vzduchu, činí pro elektrony s původní energií 300 keV až 44 %, zatímco pro elektrony s energií 750 keV pouze³³ 12 %. Důsledky této skutečnosti pro ekonomické parametry procesu jsou zřejmé.

Na druhé straně však katody těchto urychlovačů nemohou v současné době dlouhodobě a spolehlivě pracovat s proudem vyšším než cca $200\ \text{mA}$ ³⁴, což při energii elektronů 800 keV odpovídá 160 kW výkonu ve svazku. V průmyslovém měřítku je proto třeba současně nasadit větší počet urychlovačů, čímž podstatně vzrůstají investiční náklady. Kromě toho, aplikace elektronů o vyšších energiích vede ke vzniku značně energetického brzděného záření a reaktor R se zářiči musí být účinně odstíněn. Zpravidla bývá celé zařízení umístěno ve zvláštní budově s dostatečně silnými betonovými stěnami. Na druhé straně, v současné době již jsou v průmyslu využívány urychlovače s lineární katodou o výkonu 1 MW při energii elektronů 300 keV³², vyžadující pouze lokální stínění vlastní urychlovací trubice, neboť energie brzděného záření je podstatně nižší (oblast měkkého rentgenového záření).

Ačkoliv jsou dosud urychlovače s lineární katodou využívány pouze na dvou experimentálních stanicích (AGATE a Badenwerk Karlsruhe), zdá se, že výsledky intenzivního výzkumu předních výrobců urychlovačů otvírají z hlediska praktické realizace metod RDSN zcela nové perspektivy. Ke kterému druhu urychlovačů se technická praxe budoucnosti přikloní lze dnes odhadnout stěží; obě alternativy mají četné zastánce a definitivní odpověď může zřejmě poskytnout jen další vývoj v oblasti urychlovačů o vysokých výkonech.

Zvláštní problém představuje konstrukce a instalace výstupních okének (Lennardova okénka), oddělujících vakuovou část urychlovače od okolní atmosféry, která jsou tvořena fólií tloušťky 15-50 μm vyrobené z Ti, Al, slitiny Al + Mg, či z nerezové oceli. Protože jsou větší fólie značně mechanicky namáhány (rozdíl tlaků), musí být vybaveny opěrnou mřížkou.

Odvod tepla, vznikajícího absorpcí části energie svazku elektronů, je zajišťován ofukováním fólie vzduchem, kontaktním vodním chlazením (voda proudící rámem fólie aj.) či kombinací obou přístupů. Mechanické a tepelné namáhání fólie včetně abrazivního účinku tuhých částic v proudícím plynu snižují její životnost. Prasknutí fólie má za následek ztrátu vakua v urychlovači se současným nebezpečím jeho poškození. Proto je třeba tuto tzv. primární fólii chránit, což se provádí buď instalací další, tzv. sekundární, fólie (Wakamatsu, Indianapolis), která se profylakticky vyměňuje, nebo intenzivním ofukováním fólie vzduchem (Badenwerk Karlsruhe) tak, aby proud vzduchu zamezil styku fólie se spalinami.

Prvý - jednodušší a účinnější způsob - je samozřejmě použitelný pouze u urychlovačů poskytujících elektrony o vyšších energiích, kdy jsou energetické ztráty způsobené druhou fólií ještě přijatelné. Životnost sekundárních titanových fólií na stanici Wakamatsu činila stovky až tisíce provozních hodin²⁶, na stanici Badenwerk ("electrocourtain", 300 keV) však docházelo k porušení slabší titanové primární fólie již po několika desítkách hodin³⁵. Proto se, kromě optimalizace provozních podmínek fólií, zkoumají též možnosti jejich profylaktické výměny za plného provozu zařízení.

K separaci tuhého produktu (obr. 6, modul S) byly testovány elektrostatické odlučovače (ESP)²³, kapsové filtry (bag filters, baghouse BH)^{23,29,30}, pískové filtry s pohyblivým ložem (moving gravel bed filters GB)²⁹ nebo kombinace ESP - - BH²³. Separace produktu na ESP je vhodná, neboť specifický odpor produktu²³ se pohybuje v mezích $10^3 - 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Bylo však zjištěno²³, že k dosažení separační účinnosti 99,5 % je zapotřebí, aby doba mezi výstupem aerosolu z R a jeho vstupem do S (retenční čas) činila alespoň 13 s. Proto je na stanici Indianapolis mezi R a S zařazen volný objem (retenční komora), v níž dobíhají termické reakce tvorby produktu, který "dozrává" a získává optimální vlastnosti pro separaci na ESP. Separace na filtrech se ukazuje jako velmi účinná^{23,29}. Díky značné vlhkosti produktu se však na filtračním materiálu tvoří obtížně odstranitelný povlak, roste tlakový spád a BH musí být odstaven. Obtíže lze výrazně potlačit přidávkou inertních aditiv do aerosolu (lávový prach, rozsivková zemina resp. křemelina,

popílek) a předběžnou preparací filtračního materiálu těmito látkami, Jejich přítomnost v produktu (kromě popílku) je zároveň výhodná z hlediska využití produktu v zemědělství.

Vysokou účinnost separace (99,9 %) vykazují též GB³⁰, v nichž byl jako filtrační materiál použit lávový písek o velikosti zrn 0,8 - 5 mm. Ojedinelé jsou experimenty provedené na stanici AGATE, kde byla testována možnost separace produktu tzv. "suchým praním" (dry scrubbing) aerosolu vodným roztokem amoniaku¹¹. Ačkoliv byla separačnímu kroku věnována velká pozornost a vyzkoušena řada postupů a filtračních materiálů, nelze tuto otázku považovat za uzavřenou a další výzkum je nezbytný²³. Velmi žádoucí je pak zejména snížení potřebného množství inertních aditiv při zachování dobré účinnosti BH, které jsou pro použití ve velkém měřítku pravděpodobně nejperspektivnější²³.

Pokud jde o technologická zařízení pro proces RDSNC, z dostupných údajů^{4,22,28} vyplývají následující změny ve schématu na obr. 6. Místo sprchového chladiče je zařazena rozprašovací sušička, do níž se přidává suspenze Ca(OH)₂. Produkt je odebírán jak ze sprchové sušičky, tak z reaktoru a samozřejmě ze separačního modulu. Ke konečné separaci produktu byly dosud používány výlučně kapsové filtry.

Hlavní větev i případné experimentální smyčky systému musí být osazeny ventilátory zajišťujícími pohyb aerosolu, neboť tlak spalin je poněkud nižší než tlak atmosferický.

3.3. Charakteristika vstupů a výstupů procesu RSDN

Ekonomickou efektivitu procesu RSDN ovlivňuje rozhodujícím způsobem spotřeba elektrické energie, kterou je nutno vynaložit na ozáření plynu optimální dávkou. Bude-li celkový tok hmoty radiačním reaktorem Q_m (kg/s), platí pro dávku D (Gy) rovnice (52), kde W je příkon střední sdělené energie (energie plynem skutečně absorbované) pro ozařovaný plyn ($J/s = W$), Q_f (m_N^3/hod) je průtok ozařovaného plynu a ρ (kg/m_N^3) jeho měrná hmotnost.

$$D = W/Q_m = 3600.W/(Q_f.\rho) \quad (52)$$

Výkon elektronového svazku ve vakuové části urychlovače (do průchodu Lennardovým okénkem resp. okénky) je roven součinu urychlovacího napětí U (V) a katodového proudu I (A). Hodnota W v rovnici (52) je potom dána vztahem (53), kde g_0 je relativní část výkonu $U \cdot I$, která nebyla ztracena při průchodu svazku okénkem (tzv. účinnost či "průzračnost" okénka) a g_1 relativní část výkonu $g_0 \cdot U \cdot I$ plynem skutečně absorbovaná (tzv. účinnost absorpce energie).

$$W = U \cdot I \cdot g_0 \cdot g_1 \quad (53)$$

Účinnost g_0 je určena druhem a počtem výstupních okének, šířkou vzduchové mezery mezi nimi a energií urychlených elektronů. Hodnota g_0 klesá s rostoucí plošnou hustotou okének, rostoucí šířkou mezery mezi nimi a s klesajícím urychlovacím napětím U (viz předchozí kapitolu). Účinnost g_1 je dána především geometrickými rozměry reaktoru (ozářovací zóny) a uspořádáním zářičů (zářiče), dále závisí i na energii elektronů. Při současných technických možnostech lze dosáhnout hodnoty faktoru účinnosti $g_0 \cdot g_1 \sim 0,8$, což odpovídá 80 % konverzi příkonu $U \cdot I$ na příkon W absorbovaný plynem. Kromě základního příkonu $U \cdot I$ je však třeba další energie k zajištění provozu pomocných zařízení urychlovače (systém rozmítání svazku, vakuový systém, chlazení atd.), jejíž množství závisí na typu urychlovače, aktuálních provozních podmínkách atp.. Pro ekonomické rozvahy je proto důležitá tzv. celková účinnost urychlovacího zařízení $g_t = W/W_t$, kde W je absorbovaný příkon daný rovnicí (53) a W_t celkový příkon pro urychlovač včetně pomocných zařízení. Při zajištění podmínky $g_0 \cdot g_1 \sim 0,8$ je pro g_t v současné době přijímána jako reálná hodnota^{3,36} $g_t \sim 0,7$. Tepelná elektrárna spalující uhlí produkuje na 1 MW elektrického výkonu cca 3700 m_N³ spalin za hodinu²³. Měrná hmotnost spalin činí $\sim 1,3$ kg/m_N³ a potřebná dávka budiž 15 kGy. Potom z hodnoty $g_t \sim 0,7$ a rovnice (52) plyne $W_t \sim 29$ kW. To znamená, že by na ozáření spalin bylo třeba vynakládat cca 2,9 % vyrobené elektrické energie.

Spotřeba amoniaku A (kg/hod) je při stechiometrickém dávkování dána rovnicí (54),

$$A = 0,759 \cdot Q_f \cdot (x_N + 2x_S) \quad (54)$$

kde Q_f (m_N³/hod) je průtok spalin a x_N (x_S) molární zlomky

NO_x (SO_2) ve spalinách.

Pro dávkování vody do spalin B (kg/hod) platí rovnice (55),

$$B = 0,804 \cdot Q_f \cdot (x'_H - x_H) / (1 - x'_H) \quad (55)$$

kde x_H je molární zlomek vody v původních spalinách a x'_H hodnota molárního zlomku vody ve spalinách připravených k ozařování.

Rychlost vzniku produktu P (kg/hod), za předpokladu, že produkt obsahuje pouze NH_4NO_3 a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a amoniak je dávkován v plné stéchiometrii, je dána rovnicí (56),

$$P = Q_f \cdot (3,573 \cdot f_N \cdot x_x + 5,9 \cdot f_S \cdot x_s) \quad (56)$$

kde f_N (f_S) jsou účinnosti s nimiž jsou z původních spalin odstraněny NO_x (SO_2) a x_N (x_S) jsou molární zlomky těchto složek v původních spalinách.

Vezměme nyní pro složení spalin a parametry procesu RDSNA tyto typické hodnoty: $x_N = 4 \cdot 10^{-4}$, $x_S = 10^{-3}$, $x_H = 0,1$, $x'_H = 0,15$, $f_N = 0,8$ a $f_S = 0,9$. Pro $Q_f = 37000 \text{ m}^3/\text{hod}$, což odpovídá 1 MW elektrického výkonu produkovaného tepelnou elektrárnou, pak z rovnic (54) až (56) dostáváme $A = 6,73 \text{ kg/hod}$, $B = 175 \text{ kg/hod}$ a $P = 24 \text{ kg/hod}$, přičemž jsme uvažovali přídavek amoniaku v plné stéchiometrii.

V bilanci není zahrnuta spotřeba inertní tuhé fáze, přidávané pro zlepšení funkce filtrů (viz předchozí kapitolu), která podstatně zvyšuje tok hmoty zařízením. Tak například na stanici Badenwerk, kde bylo jako inertního aditiva použito lávového prachu²⁹, činil obsah solí ve výsledném produktu cca 25 hm.%.

3.4. Ekonomické hodnocení metod RDSN

Ekonomické analýzy metod RDSN jsou předmětem mnoha studií. Jejich výsledky se zpravidla vyjadřují v investičních nákladech, které je třeba vynaložit na vybudování technologie, vztažených na elektrický výkon produkovaný tepelnou elektrárnou, jejíž spaliny mají být danou technologií upraveny

(jednotkové investiční náklady JIN). Provozní náklady pak charakterizují celkové provozní náklady na úpravu určitého množství spalin, vztažené na množství vyrobené elektrické energie, které odpovídá množství ošetřených spalin (jednotkové provozní náklady JPN). JIN a JPN jsou tedy intenzivní ukazatele ekonomické efektivity metody, nicméně, jejich velikost poněkud závisí na celkové kapacitě budovaného (provozovaného) zařízení a s rostoucí kapacitou zpravidla klesá. To je zároveň jedna z příčin rozdílných hodnot publikovaných různými autory, neboť bývají odvozeny na základě údajů pocházejících z různých projektovaných (resp. provozovaných) kapacit. Dále se zde uplatňují jiné faktory, jako specifické podmínky a požadavky lokality kde je technologie zaváděna, místní rozdíly v cenách surovin a energií, rozdílné náklady na dopravu, použitý druh paliva, obsah síry v palivu a s tím související různé požadavky na účinnost technologie, rozdíly v navrhovaných technologiích aj.. Jako "konvenční" technologie, s níž jsou parametry metod RDSN srovnávány, je obecně přijímána technologie Nitro-Noell (N-N), kde je SO_2 ze spalin odstraňován suchým praním suspenzí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NO_x katalytickou redukcí amoniakem na N_2 (tzv. SCR metoda).

Z publikovaného souhrnu výsledků ekonomických analýz² provedených nezávisle v Kernforschungszenter Karlsruhe, americkým Department of Energy a firmou Ebara, plyne, že pro metodu RDSNA se JIN pohybují v rozmezí 209 až 334 US \$/kW a JPN v mezích $12,3 \cdot 10^{-3}$ až $17,6 \cdot 10^{-3}$ US \$/kWh. Analogické hodnoty pro N-N technologii činí³⁷ JIN = 301 US \$/kW a JPN = $13,1 \cdot 10^{-3}$ US \$/kWh.

Schikarski a kol.³⁷ provedli podrobné ekonomické analýzy metod RDSN a N-N pro dvě různé kapacity ($Q_r = 30000 \text{ m}_N^3/\text{hod}$ a $120000 \text{ m}_N^3/\text{hod}$), což odpovídá elektrárnám s výkonem $\sim 8 \text{ MW}_e$ (varianta 1) a $32,4 \text{ MW}_e$ (varianta 2). Přitom byly pro obě varianty přijaty následující předpoklady:

$x_S = 5,8 \cdot 10^{-4}$ (580 ppm), $x_N = 4,5 \cdot 10^{-4}$ (450 ppm), $f_S = 0,89$,
 $f_N = 0,67$, absorbovaná potřebná dávka $D = 12 \text{ kGy}$ (význam symbolů viz v předešlé kapitole). Dále byl vysloven předpoklad, že celková roční výroba elektrické energie za rok odpovídá jejímu provozu po dobu 4000 hodin na maximálním výkonu. Výsledky analýz shrnuje tab. 1, přičemž symbolem JPN* jsou označeny JPN

zahrnující 10 % odpisů z investičních nákladů ročně, při výše uvedeném využití zařízení. Odtud je zřejmá již zmíněná

Tab. 1 Srovnání ekonomických parametrů RDSNA a N-N³⁷

	RDSNA-1	N-N-1	RDSNA-2	N-N-2
JIN (DM/kW)	837	937	642	667
JPN (DM/kWh)	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$
JPN* (DM/kWh)	$3,55 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	$3,13 \cdot 10^{-2}$

závislost JIN (silná) a JPN (méně výrazná) na celkové kapacitě zařízení. Dále je z uvedených údajů vidět, že již dnes jsou ekonomické parametry metody RDSNA plně srovnatelné s metodou N-N, která je dosud prakticky jedinou alternativní technologií zajišťující kombinovanou desulfurizaci a denitrifikaci spalin uplatňovanou v širším měřítku. K podobným závěrům vede i ekonomická analýza RDSNA technologie pro výkon 100 MW²³ a technologie RDSNC^{4,22,28} pro výkon 500 MW.

V žádném z publikovaných odhadů není uvažován přínos z případného prodeje produktu pro zemědělské účely.

Zásadní význam pro zvýšení ekonomické efektivity metod RDSN bude mít vývoj v oblasti techniky urychlovačů elektronů, neboť v současné době může cena urychlovače činit až 50 % celkových investičních nákladů³⁸. Jestliže dnešní cena urychlovačů činí cca 5 US \$ na 1 W jejich výkonu, lze v blízké budoucnosti očekávat její pokles o 50 %, bude-li na vývoj zařízení speciálně určených pro RDSN technologie navazovat jejich masová výroba³⁹.

4. PŘEHLED REALIZOVANÝCH VÝZKUMNÝCH, DEMONSTRAČNÍCH A POLO-
PROVOZNÍCH JEDNOTEK RDSN

V tab. 2 uvádíme přehled dosud realizovaných jednotek RDSN, jak jej prezentovali ve své zprávě Frank a Hirano²³.

Tab. 2 Přehled realizovaných výzkumných, demonstračních a polo-provozních jednotek RDSN²³

Instituce	Ebara	JAERI	Ebara	Ebara
Rok	1970-71	1972-74	1974-77	1977-78
Objem (dm ³)	20	-	-	-
Urychlovač	1,2 kW 2-12 MeV lineární	15 kW Cokroft- Walton	30 kW 300-700 kV 50 mA	2x(10-45kW) 600-750 kV 17-60 mA
SO ₂ (ppm)	1000	900	200	200 (180)
NO _x (ppm)	-	80	240	1900 (620)
NH ₃ (ppm)	-	-	700	1-1,2
Teplota (K)	373	363-393	-	343-363
Průtok (m ³ /hod)	-	60	1000	3000-1000

pokračování na následující straně

Instituce	Univ. Tokyo	Univ. Tokyo	JAERI
Rok	1981	1981	1981
Objem (dm ³)	-	-	1
Urychlovač	90-120 W 1 MV 90-120 μA	1,1 MV 100 μA Dynamitron	1,5 MeV 20 mA
SO ₂ (ppm)	900	-	1000
NO _x (ppm)	-	1000	5000
NH ₃ (ppm)	-	-	-
Teplota (K)	343-393	388	353-423
Průtok (m ³ _N /hod)	36-84	0,120	-

Instituce	Research Cottrell	Ebara Indianapolis	Univers. Karlsruhe
Rok	1985	1984	1984
Objem (dm ³)	-	-	-
Urychlovač	80 kW 2x800 kV	160 kW 2x800 kV	22 kW 190-220 kV
SO ₂ (ppm)	400-2500	1000	0-1000
NO _x (ppm)	300	400	60-400
NH ₃ (ppm)	Ca(OH) ₂ stech.	stech.	stech.
Teplota (K)	333-423	338-422	348-443
Průtok (m ³ _N /hod)	5300	8000-2400	100-1000

Instituce	KfK Karlsruhe (Agate)	Badenwerk Karlsruhe
Rok	1984	1985
Objem (dm ³)	-	-
Urychlovač	3,6 kW 150-300 kV	180 kW 260-300 kV
SO ₂ (ppm)	400-1000	50-500
NO _x (ppm)	300-1000	300-500
NH ₃ (ppm)	stech.	stech.
Teplota (K)	333-393	343-373
Průtok (m ³ _N /hod)	60-1000	10000-20000

Pozn. JAERI je Japan Atomic Energy Research Institute a KfK je Kernforschungszentrum Karlsruhe

5. NERADIAČNÍ METODY SOUČASNÉHO (KOMBINOVANÉHO) ODSTRAŇOVÁNÍ SO_2 A NO_x ZE SPALIN A JEJICH SROVNÁNÍ S METODAMI RDSN

Stávající technologie sloužící k současnému (kombinovanému) odstraňování oxidů síry a dusíku ze spalin můžeme rozdělit do dvou skupin.

První skupina je reprezentována technologiemi, ve kterých je nejdříve v jednom aparátu, nebo soustavě aparátů, odstraněn první technologií jeden škodlivý plyn a pak částečně očištěné spaliny přecházejí do druhého aparátu, nebo soustavy aparátů, kde je druhou technologií odstraněn druhý škodlivý plyn. Příkladem může být postup SNOX (jinak Haldor Topsoe WSA-SNOX Process)⁴⁰, kde jsou nejdříve ze spalin odstraněny NO a NO_2 katalytickou redukcí amoniakem na elementární dusík a až v dalším stupni je SO_2 katalyticky oxidován na SO_3 , který je pak z plynu odstraněn jako H_2SO_4 . Jako další příklad tohoto přístupu zde uvedeme technologii DeSOxDeNOx Mitsui-BF System Flue Gas Cleaning (jinak Mitsui/BF Activated Coke Process)⁴¹, kde je nejdříve v jednom adsorbéru sorbován SO_2 na aktivovaném koksu. Spaliny jsou pak po injektáži NH_3 vedeny do reaktoru, kde jsou NO_x redukovány na elementární dusík s využitím aktivovaného koksu jako katalyzátoru.

Druhou skupinu tvoří technologie, v nichž jsou jak SO_2 tak NO_x odstraňovány současně v jednom aparátu a v řadě případů i reakcemi se stejným reagentem, nebo s využitím procesů stejného druhu. Zde můžeme zvolit jako příklad konvenční FGD (Flue Gas Desulfurization) mokrou vápencovou metodu modifikovanou přítomností žlutého fosforu P_4 v reakční směsi (tou je zde vlastně vodná emulze P_4 obsahující CaCO_3), který

umožňuje převést ve vodě těžko rozpustný NO do vodné fáze jako NO_2^- a NO_3^- s vysokou účinností^{42,43}.

Metod současného (kombinovaného) odstraňování SO_2 a NO_x bylo vyvinuto a do různého stupně realizace dovedeno již několik desítek. Analýzu a vytipování nejnadějnějších z nich provedli experti firem Sargent & Lundy a Radiant Corporation a EPRI (Electric Power Research Institute) jako projekt EPRI⁴⁴. Z téměř 70 metod bylo vybráno 23 procesů (viz. tab. 3), které byly podrobeny hlubšímu rozboru, na jehož základě by se

Tab. 3 Perspektivní metody současného odstraňování SO_2 a NO_x ze spalin a jiných odpadních plynů⁴⁴

označení skupiny procesů	název procesu
<p>ADSORPCE NA PEVNÝCH SORBENTECH/ /REGENERACE</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ UOP/PETC Fluidized-Bed Copper Oxide Process ■ Rockwell Moving-Bed Copper Oxide Process ■ NOXSO Process ■ Mitsui/BF Activated Coke Process ■ Sumitomo/EPDC Activated Char Process ■ Sanitech Nelsorbent SO_x/NO_x Control Process
<p>OZAŘOVÁNÍ SPALIN</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ Ebara E-Beam Process ■ Karlsruhe Electron Streaming Treatment ■ ENEL Pulse-Energetization Process*
<p>MOKRÉ PRANÍ</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ Argonne/Dravo ARGONNOX Process ■ Dow Electrochemical Regeneration Process ■ Dow Polychelant/Ultrafiltration Process ■ PETC Electrodialysis Process ■ California (Berkeley) Ferrous Cysteine Process
<p>HETEROGENNÍ KATALÝZA</p>	<ul style="list-style-type: none"> ■ Haldor Topsoe WSA-SNOX Process ■ Degussa DESONOX Process ■ B&W SNRB Process ■ Parsons Flue Gas Cleanup Process ■ Lehigh University Low-Temperature SCR Process

ELEKTROCHEMICKÉ REAKCE	<ul style="list-style-type: none"> ■ IGR/Helipump Solid-State Electrochemical Cell
MÍSENÍ S ALKALICKÝMI REAGENTY	<ul style="list-style-type: none"> ■ Argonne High-Temperature Spray Drying Studies ■ PETC Mixed Alkali Spray Dryer Studies ■ Batelle ZnO Spray Drayer Process

Poznámka: *V tomto případě nejde o RDSN proces, jedná se o metodu využívající pulsní koronový výboj a k ozařování spalin dochází jeho ultrafialovým zářením, podrobnosti viz.⁴⁵.

jich mělo vybrat 8 až 10, které pak budou předmětem ještě detailnější analýzy. Jejím cílem je vyčlenit metody, jejichž provozní realizace by byly ekonomicky výhodnější než využití kombinace konvenční FGD metody pro odstraňování SO₂ a SCR (Selective Catalytic Reduction) metody pro odstraňování NO_x, a určit výzkumné a vývojové postupy, které umožní dovést je do stavu ekonomické životaschopnosti. Nyní je celý projekt ve stavu, kdy bylo vytipováno zatím 5 metod ze zmíněných 8 až 10:

- NOXSO Process
- B&W SNRB Process
- RDSN Process (ve zprávě⁴⁴ není uvedeno která modifikace)
- WSA-SNOX Process
- Dow Wet-Based Iron-Chelate Process.

Zmíněnou studii si vyžádal EPRI s cílem využít této analýzy k zaměření své účasti na vývoji nejperspektivních metod současného odstraňování SO₂ a NO_x ze spalin. Zatím je EPRI angažován, nebo má v úmyslu se angažovat, ve vývoji procesů NOXSO, B&W SNRB a Dow Wet-Based Iron-Chelate.

Nyní se zaměříme na principy několika nejperspektivnějších metod a na stupeň technologické realizace dosažené v jednotlivých případech. Již jsme se ve stručnosti zmínili o principech metod WSA-SNOX⁴⁰, DeSOxDeNOx Mitsui-BF⁴¹ a mokré vápencové FGD modifikované pro zvýšení účinnosti odstraňování NO vyžitím vodné emulze žlutého fosforu^{42,43}. Ještě několik

poznámek k těmto metodám. WSA-SNOX⁴⁰ byl odzkoušen na demonstrační jednotce ve Skaerbaekvaerketu (produkce spalin zde byla asi 10000 m³/hod) a byla oznámena jeho instalace na 300 MW_e jednotce NEFO (North Jutland). Kapacita zařízení zde bude asi stokrát větší než na demonstrační jednotce a investiční náklady jsou uváděny ve výši 670 milionů DKK (to odpovídá asi 96 milionům US \$), což je srovnatelné s náklady na zařízení využívající kombinace konvenčních FGD a SCR metod. Výhody WSA-SNOX metody jsou spatřovány především v nízké náročnosti materiálových vstupů a v komerčně zhodnotitelném produktu desulfurizace (koncentrovaná H₂SO₄), v absenci pevných i kapalných odpadů z procesu a ve vysoké účinnosti odstraňování NO_x (kolem 95%). Nevýhodou je neúčinnost procesu pro odstraňování škodlivých plynů jako HCl a HF a oxidace neodstraněných NO_x na NO₂ (ten dává spalinám hnědou barvu, což ponese určité problémy z hledisek psychologických a estetických)⁴⁰. Co se týče procesu DeSOxDeNOx Mitsui-BF, ten je již využíván na komerční bázi. Od dubna 1987 je v provozu jednotka upravující 200000 m³/hod odpadních plynů z rafinérie firmy Idemitsu Kosan Co. (Chita, Japonsko). V uhelných elektrárnách našel tento proces již také uplatnění: v Japonsku na elektrárně v Omutě (30000 m³/hod) a v SRN byla v Arzbergu instalována tato technologie firmou Uhde GmbH a uvedena do provozu v červenci 1987 v tamější uhelné elektrárně EVO (1110000 m³/hod). Další instalace v NSR byla provedena toutéž firmou a uvedena do provozu v srpnu 1989 (325000 m³/hod)⁴⁶. Účinnost odstranění SO₂ je údajně vyšší než 98% a NO_x než 80%⁴¹. O mokré vápencové FGD metodě modifikované využitím žlutého fosforu lze zatím říci pouze to, že je jednou z nejnovějších metod a v rámci analýzy DePriestovy skupiny⁴⁴ nebyla dosud zpracována. V práci⁴² je úvaha o případné ekonomické životaschopnosti procesu omezena na odhad nákladů na P₄, který lze pokládat za celkovou ekonomickou náročnost určující vstup, s přihlédnutím k ziskům za CaHPO₄·2H₂O (který se využívá jako komponenta krmných směsí nebo jako hnojivo), který je zde jedním z finálních produktů. Svou úvahu uzavírají autoři⁴² tím, že proces bude ekonomicky výhodný ve srovnání s SCR. V příspěvku⁴³ je již podrobnější analýza ekonomických aspektů tohoto procesu. Z ní vyplývá, že celkové náklady by mohly být nižší nebo srovnatelné s SCR a močovinovou metodou. Další zpřesnění odhadů ekonomické

náročnosti mohou přinést až poloprovozní testy, které jsou zamýšleny.

NOXSO^{44, 47} proces je založen na adsorpci SO₂ a NO_x na pevném sorbentu ve fluidním reaktoru. Sorbent je pak v několika krocích regenerován. V prvním kroku jsou ze sorbentu desorbovány (patričnou změnou teploty) NO_x, které jsou vedeny zpět do spalovacího prostoru k potlačení produkce NO_x při spalování (vznik NO_x při spalování je řízen termodynamickou rovnováhou). Ve druhém regeneračním kroku je k sorbentu přidán redukční plyn (například CH₄ nebo CO). Vzniklá směs plynných produktů (SO_x, H₂S, elementární síra) je odvedena ke zpracování na komerčně zhodnotitelné látky (například elementární síru). Sorbent je pak upraven vodní parou, ochlazen a navrácen zpět do reaktoru k adsorpci SO₂ a NO_x^{44, 47}. Ve stadiu přípravy je poloprovozní test, který by měl být zahájen v lednu 1991 v Ohio Edison's Toronto Station s objemem spalin odpovídající výkonu 5 MW_e (což odpovídá asi dvacetině výkonu komerčního elektrárenského modulu)⁴⁷.

Koncepce procesu Babcock & Wilcox SOX-NOX-ROX Box (SNRB) spočívá v odstranění tuhých částic, SO_x a NO_x v jednom zařízení⁴⁴. Spaliny jsou smíseny s příslušnými reagenty (vápnem, případně jinými alkalickými reagenty k odstanění SO_x, a amoniakem). Pevné částice vznikající reakcí alkalického reaktantu s SO_x jsou zachycovány filtrem obsahujícím zároveň SCR katalyzátor, na němž dochází k redukci NO_x amoniakem na elementární dusík. Příprava poloprovozního testu (jednotka odpovídající elektrárenskému výkonu 5 MW_e) probíhá na elektrárně Ohio Edison's R. E. Berger Station. Jeho spuštění je plánováno na rok 1991⁴⁴.

Procesy využívající přidavku komplexních sloučenin Fe^{II} s EDTA do náplně klasických mokrých FGD zařízení jsou založeny na přechodu NO do vodné fáze za vzniku nitrosylových komplexů (jedná se tedy o komplexy Fe^{II} se smíšenými ligandy, jimiž jsou NO, EDTA a v menší míře i H₂O, rychlost vniku [Fe(EDTA)(NO)]²⁺ je při 298 K asi 85-krát větší než [Fe(H₂O)(NO)]²⁺)^{44, 48, 49}. Tyto komplexy pak mohou reagovat se siřičitany či jinými redučními činidly za vzniku sloučenin obsahujících síru a dusík (například je to hydroxylamindisulfonová kyselina)⁴⁹. Zásadní problém zde představuje oxidace Fe^{II} na Fe^{III} (Fe^{III} není

v procesu aktivní) elementárním kyslíkem ze spalin a reaktivními intermediáty vznikajícími v reakční soustavě. Část zakomplexovaného Fe^{III} je ovšem zpětně redukována ionty HSO_3^- . K optimalizaci redukce Fe^{III} na Fe^{II} byl vyvinut elektrochemický postup (Dow Electrochemical Regeneration Process)⁴⁴. Umožňuje podstatně snížit pracovní koncentrace komplexů Fe^{II} s EDTA, což má příznivý vliv na ekonomické parametry procesu. Zdá se, že na tento proces je zatím soustředěna spíše výzkumná než realizační aktivita. Studují se možnosti použití Fe^{II} zakotveného na chelátových ionexech jako je Chelex 100, dále využití jiných iontů než Fe^{II} , které vykazují obdobnou aktivitu - jsou to například ionty kobaltu, mědi, molybdenu, manganu, niklu, osmia, rhenia, rhodia, ruthenia a vanadu; sledují se i možnosti využití jiných ligandů než EDTA.

Závěrem můžeme konstatovat, že metody RDSN jsou v současné době dovedeny do vyššího stupně realizace než většina neradiačních metod současného (kombinovaného) odstraňování SO_2 a NO_x ze spalin. Metody RDSN jsou v analýzách ekonomické životaschopnosti uváděny mezi 5 až 10 nejnadějnějšími metodami v této oblasti. Vzhledem k tomu, že řada z těchto vytipovaných metod nemá ještě za sebou poloprovozní zkoušky, jsou odhady jejich ekonomické náročnosti zatíženy značnou chybou a porovnání jednotlivých metod a jednoznačné určení vývojových priorit je z těchto důvodů prakticky vyloučeno. Jde o velmi rychle se rozvíjející oblast, a to jak ve sféře základního a aplikovaného výzkumu, tak ve sféře realizační a obchodní. Předpokládá se, že řada zmíněných metod nalezne uplatnění (pokud ho nalezne) až v příštím tisíciletí. Metody RDSN jsou na prahu komerčního využití již nyní.

6. ZÁVĚR

Z předcházejícího textu je zřejmé, že metody RDSN představují jeden z nejperpektivnějších směrů současného (kombinovaného) odstraňování SO_2 a NO_x ze spalin (případně jiných odpadních plynů). Již dnes bylo dosaženo stavu, kdy investiční i provozní náklady RDSN procesů jsou srovnatelné s kombinací konvenčních FGD a SCR zařízení. V současné době dosahuje podobných parametrů pouze několik neradiačních metod současného (kombinovaného) odstraňování SO_2 a NO_x ze spalin (např. WSA-SNOX a DeSOxDeNOx Mitsui-BF).

Domníváme se, že metody RDSN jsou zajímavé i z hlediska československého programu kontroly exhalací (především elektrárenských) v příštím období, a to z několika důvodů:

a) Jde o metody odstraňující současně SO_2 a NO_x s vysokou účinností, což je v našich podmínkách, kdy jsou stávající ekosystémy již značně poškozeny a další výrazná poškození mohou iniciovat i menší množství škodlivých plynů (totéž platí i o zdravotním stavu obyvatelstva), více než žádoucí.

b) Další podstatnou skutečností je i to, že na rozdíl od vyspělých průmyslových zemí, v našich podmínkách neřešíme úlohu modifikace již fungujících desulfurizačních kapacit tak, aby mohly sloužit i k denitrifikaci spalin, neboť u nás nejsou prakticky žádné instalovány. Při volbě vhodné metody tak pro nás budou určující pouze jejich technologická a ekonomická kritéria.

c) Výroba technologických zařízení pro metody RDSN by mohla zároveň představovat zajímavé pole působnosti československého strojírenského průmyslu. V této souvislosti snad bude vhodné připomenout, že v letech 1985 - 1986 byla ve spolupráci KJCH FJFI ČVUT Praha - ČKD Dukla Praha vypracována koncepce poloprovozního RDSNA zařízení.

7. LITERATURA

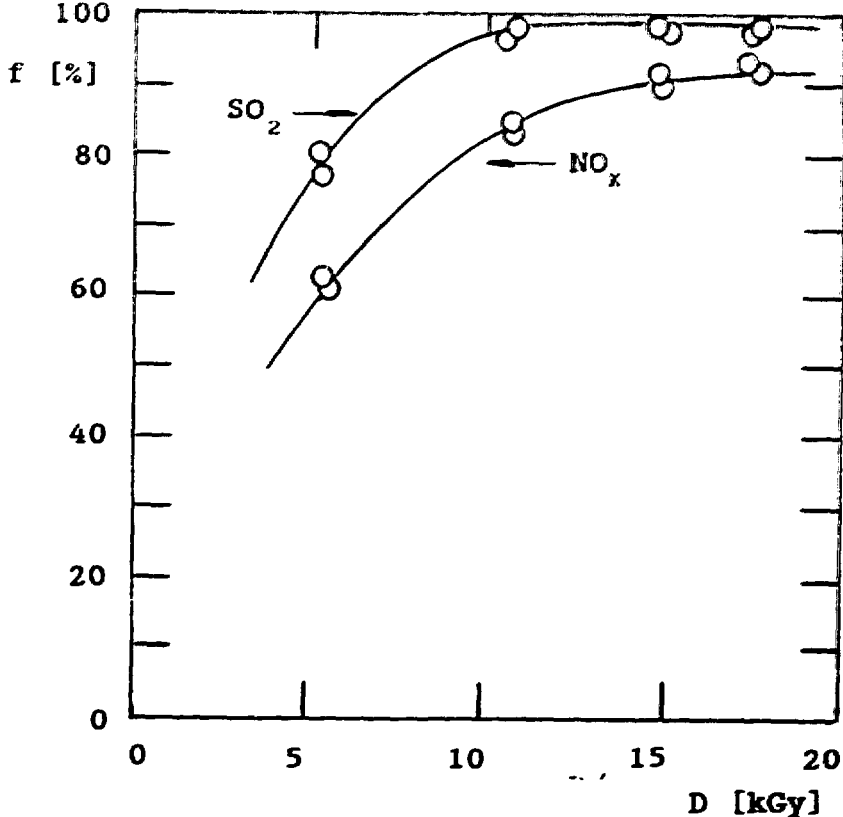
1. Cole A.: Radiat.Res. 38,7(1969)
2. Mätzing H.: **Chemical Kinetics of Flue Gas Cleaning by Electron Beam**. Rep. KFK 4494, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1989
3. Paur H. R., Jordan S., Baumann W., Mätzing H.: **Flue Gas Treatment by Electron Beam Irradiation**. In: Radtech Europe 89 Florence, Oct. 9 - 11, 1989
4. Gleason R J., Helfritch D.J.: Chem.Eng.Prog. 81(9), 33(1985)
5. Fehsenfeld F. C., Mosesman M., Ferguson E. E.: J.Chem.Phys. 55, 2120(1971)
6. Sutherland C. D., Zinn J.: **Chemistry Computations for Irradited Hot Air**. Los Alamos Scientific Laboratory Informal Report LA - 6055 - MS, Los Alamos 1975
7. Fehsenfeld F. C., Howard C. J., Schmeltekopf A. L.: J.Chem. Phys. 63,2835(1975)
8. Willis C., Boyd A. W.: Radiat.Phys.Chem. 8,71(1976)
9. Levine J. S.: **The Photochemistry of Atmospheres**. Academic Press, New York 1985
10. Kaiser E. W., Jaspar S. M.: J.Phys.Chem. 82,2753(1978)
11. Angele H., Gottstein J., Zellner K.: **Flue Gas Cleaning by the Electron Beam Process at the RDK Pilot Plant**. In: 4th Symposium on Integrated Environmental Control, Washington D. C., March 2 - 4, 1988
12. Baumann W., Jordan S., Mätzing H., Paur H. R., Schikarski W., Wiens H.: **Simultane Rauchgasreinigung durch Elektronen-Elektronenstrahl**. KfK-PEF 17, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1987

13. Namba H., Aoki Y., Takunaga O., Suzuki R., Aoki S.: Chem. Lett. 1465(1988)
14. Hässler G., May H., Schikarski W., Voos H., Wittig S.: VGB Kraftwerkstechnik 68,386(1988)
15. Mätzing H.: Radiat.Phys.Chem. 33,81(1989)
16. Jordan S.: Radiat.Phys.Chem. 31,21(1988)
17. Kawamura K., Hirasava A., Aoki S., Kimura H., Fuji T., Mizutami S., Higo T., Ishikawa R., Adachi K.: Radiat.Phys.Chem. 13,5(1979)
18. Kawamura K., Katayama T.: Radiat.Phys.Chem. 18,389(1981)
19. Hartley E. M., Matteson M. J.: Ind.Eng.Chem.Fundam. 14, 67, (1975)
20. Landreth R., de Pena R. G., Heicklen J.: J.Phys.Chem. 79,1975(1975)
21. Seinfeld J. H.: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. J. Wiley & Sons, New York 1986
22. Helfritch D. J., Feldman P. L.: Electron Beam Removal of SO₂ and NO_x from Flue Gas. In: Proc. of the Third Symposium on Integrated Environmental Controls for Fossil - Fuel Plants, Feb. 1986, str. 106
23. Frank N. W., Hirano S.: Combined SO₂/NO_x Removal by Electron - Beam Processing. In: 4th Symposium on Integrated Environmental Control, Washington D. C., March 2 - 4, 1988
24. Kawamura K., Shui V. H.: Radiat.Phys.Chem. 24,117(1984)
25. Kawamura K., Hirasawa A., Aoki S., Kimura H., Fuji T., Mizutami S., Higo T., Ishikawa R., Adachi K.: Radiat.Phys.Chem. 13,5(1979)
26. Kawamura K., Katayama T.: Radiat.Phys.Chem. 18,389(1981)
27. Frank N. W., Kawamura K., Miller G. K.: Design Notes on Testing Conducted During Demonstration Unit at Indianapolis In: Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases, IAEA-TECDOC-428, Viena, 1987, str. 97
28. Helfritch D. J., Feldman P. L.: Radiat.Phys.Chem. 24,129 (1984)

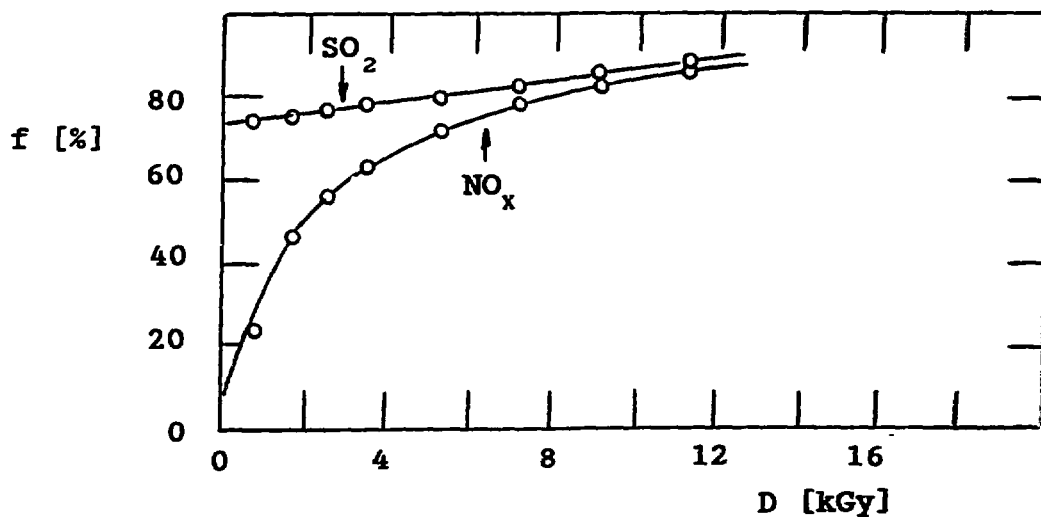
29. Jordan S., Baumann W., Lindner W., Paur H. R.: **Separation of Submicron Ammonium Salt Particles from Flue Gases.** PARTEC, Nürnberg (FRG), Apr. 19 - 21, 1989
30. Paur H. R., Jordan S., Baumann W.: **J. Aerosol Sci.** 19, 1397, (1988)
31. Hiley J., Frutiger W. A., Nablo S. W.: **High Power Self-Shielded Electron Processors and Their Application to Stack Gas Treatment.** In: **Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases, IAEA-TECDOC-428, Viena, 1987, str. 153**
32. Klein A. F.: **The Development of Large, High Power Electron Beam Sources for Use in the Processing of Combustion Flue Gases.** In: **Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases, IAEA-TECDOC-428, Viena, 1987, str. 167**
33. Sakamoto I., Mizusawa K., Kashiwagi M.: **Some Considerations of Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases.** In: **Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases, IAEA-TECDOC-428, Viena, 1987, str. 201**
34. Williams K. E., Nablo S. V., Fletcher P. M.: **Considerations of Source Scaling for the Stack Gas Application.** In: **Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases, IAEA-TECDOC-428, Viena, 1987, str. 211**
35. Platzer K. H., Willibald U., Gottstein J., Tremmel A., Angele H. J., Zellner K.: **Flue Gas Cleaning by the Electron - Beam -Processes (II): Recent Activities at the RDK-7 Pilot Plant.** Karlsruhe. Zpráva ke kontraktu No. 03E-6354-A, Badenwerk AG, Karlsruhe 1, FRG
36. Lopez E. J.: **Electron Beam Specifications for Flue Gas Treatment.** In: **Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases, IAEA-TECDOC-428, Viena, 1987, str. 179**
37. Schikarski W., Jordan S., Körner H.: **VDI - Berichte (667), 85(1988)**
38. Wittig S., Spiegel G., Platzer K. H., Willibald U.: **KFK-PEF 45, Kernforschungszentrum Karlsruhe 1988**
39. Sakamoto I., Mizusawa K.: **Development of High Power Electron Beam System for Processing of Flue Gases.** In: **International Workshop on Electron Beam Treatment of Combustion Flue Gases, Tokyo, March 29 - 31, 1989**

40. Jelsbak K., Sander B., Agerholm B.: **Development of a Combined SO₂/NO_x Removal System and Its Test Results.** In: 1990 SO₂ Control Symposium, New Orleans, Louisiana, May 8-11, 1990
41. **DeSOxDeNOx Mitsui-BF System Flue Gas Cleaning.** Mitsui Mining Co., Ltd., firemní materiály
42. Chang S. G., Liu D. K.: Nature 343,151(1990)
43. Lee G. C., Shen D. X., Littlejohn D., Chang S. G.: **The Use of Wet Limestone Systems for Combined Removal of SO₂ and NO_x from Flue Gas.** In: 1990 SO₂ Control Symposium, New Orleans, Louisiana, May 8-11, 1990
44. DePriest W., Jarvis J. B., Cichanowicz J. E., Dene C. E.: **Engineering Evaluation of Combined NO_x/SO₂ Removal Processes: Second Interim Report.** In: 1990 SO₂ Control Symposium, New Orleans, Louisiana, May 8-11, 1990
45. Civitano L., Dinelli G., Busi F., D'Angelantonio M., Gallimberti I., Rea M.: **Flue Gas Simultaneous DeNO_x/DeSO₂ by Impulse Corona Energization.** In: Electron Beam Processing of Combustion Flue Gases, IAEA-TECDOC-428, IAEA, Vienna, 1987, str. 55
46. Ito Y., Nitta H.: **Commercial Application of Mitsui-BF Simultaneous SO_x and NO_x Removal System.** In: 1990 SO₂ Control Symposium, New Orleans, Louisiana, May 8-11, 1990
47. Haslbeck J. L., Woods M. C., Bolli R. E., Gilbert R. L., Brundrett C. P.: **Proof-of-Concept Test of the NOXSO Flue Gas Treatment System.** In: 1990 SO₂ Control Symposium, New Orleans, Louisiana, May 8-11, 1990
48. Chang S. G., Littlejohn D., Lynn S.: Environ.Sci.Technol. 17,649(1983)
49. Chang S. G.: **Technical Analyses of a Wet Process for Flue Gas Simultaneous Desulfurization and Denitrification.** In: Fossil Fuels Utilization: Environmental Concerns (Eds. Markuszewski R., Blaustein B. D.). ACS Symposium Series No. 319, American Chemical Society, 1986, str. 159

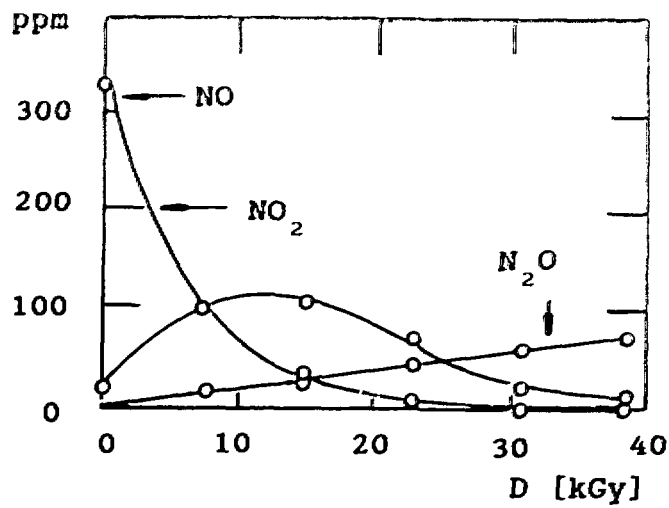
PŘÍLOHA



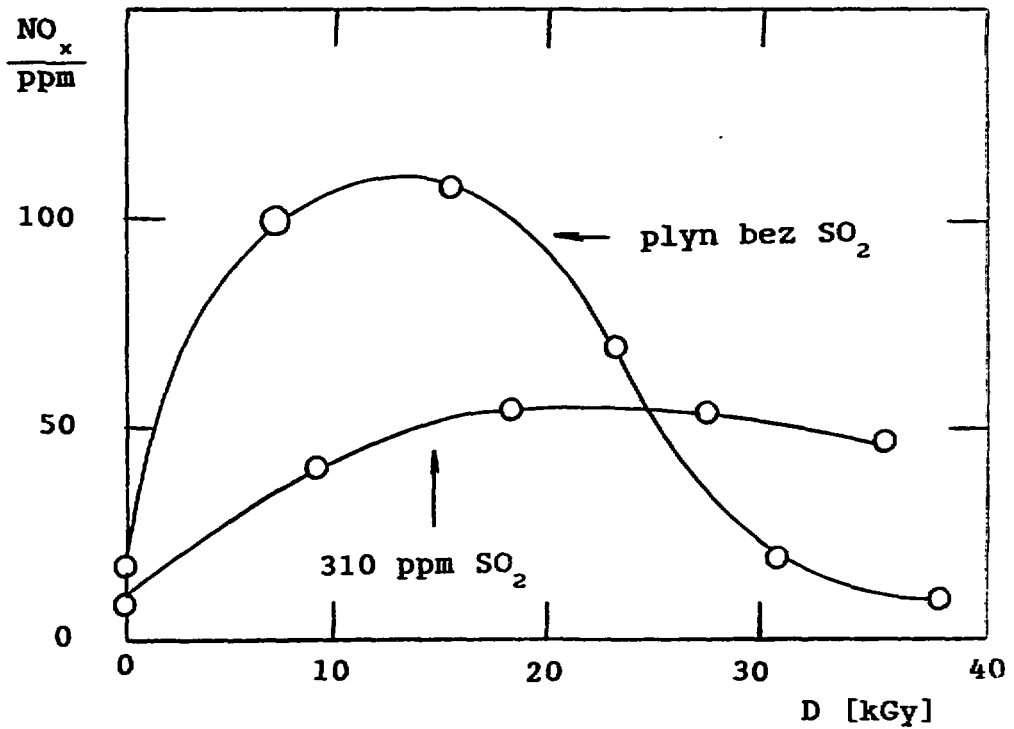
Obr. 1 Závislost stupně denitrifikace a desulfurizace f [%] na dávce D [kGy]. Převzato z literatury^{2,3}, podmínky experimentu viz odst. 3.1.



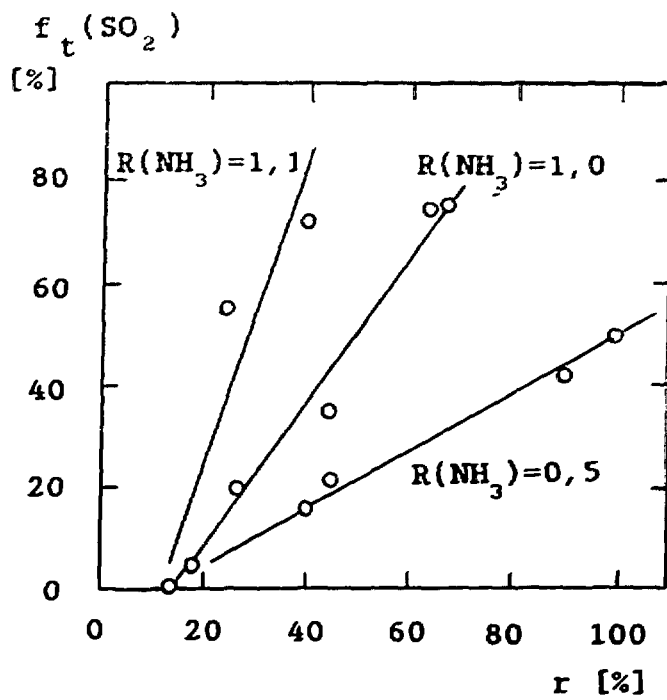
Obr. 2 Závislost stupně denitrifikace a desulfurizace f [%] na dávce D [kGy]. Převzato z literatury³. Počáteční obsah $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 350 \text{ ppm}/205 \text{ ppm}$, relativní vlhkost plynu 60%, $R(\text{NH}_3) = 0,98$.



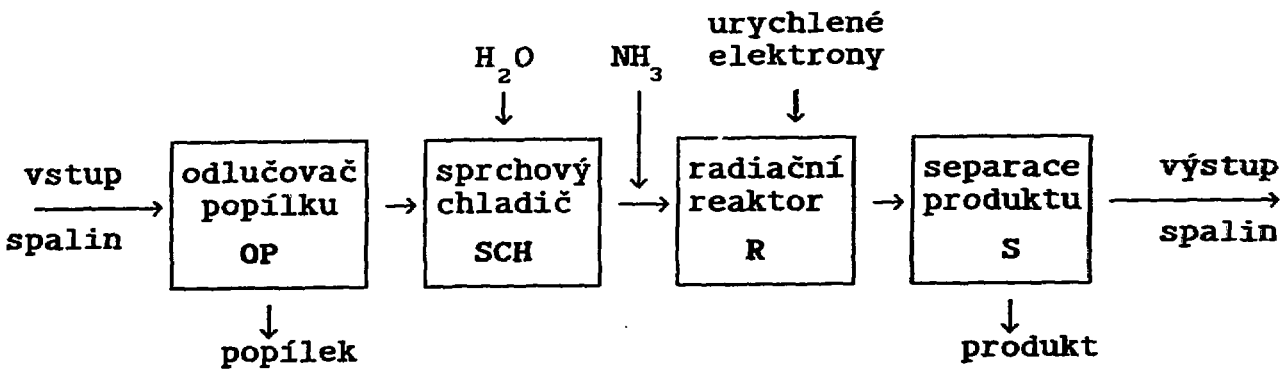
Obr. 3 Dávková závislost koncentrací složek NO_x v ozářených spalinách. Převzato z literatury¹⁴.



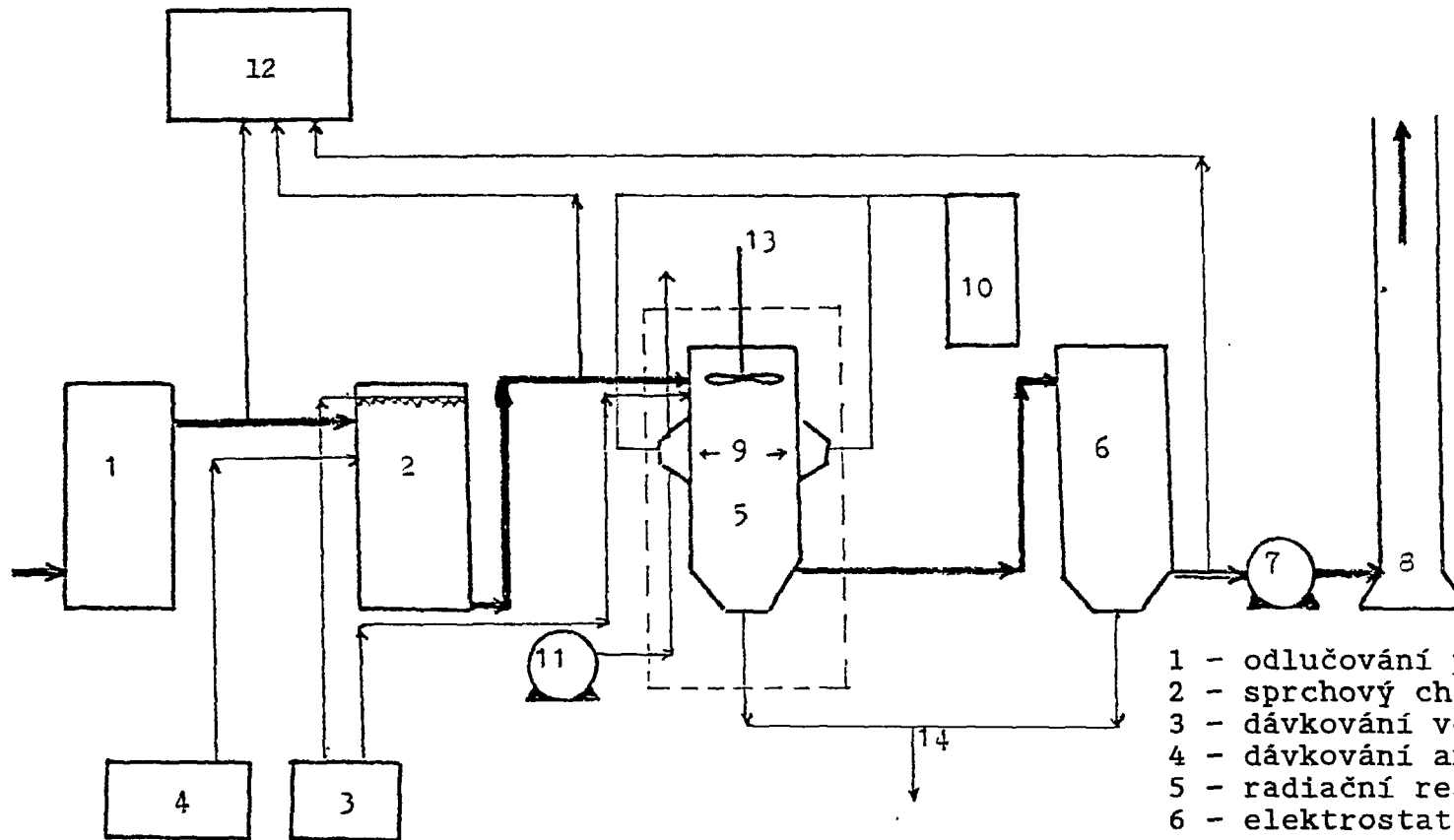
Obr. 4 Závislost koncentrace NO_x v ozářeném plynu (bez a s přidavkem SO₂) na dávce. Převzato z literatury¹¹.



Obr. 5 Závislost účinnosti termické desulfurizace $f_t(\text{SO}_2)$ na relativní vlhkosti r pro různá $R(\text{NH}_3)$. Převzato z literatury³.



Obr. 6 Blokový diagram procesu RDSNA.



- 1 - odlučování popílku
- 2 - sprchový chladič
- 3 - dávkování vody
- 4 - dávkování amoniaku
- 5 - radiální reaktor
- 6 - elektrostat. odlučovač produkt
- 7 - výstupní ventilátor
- 8 - komín
- 9 - zářiče
- 10 - ovládání urychlovače, dodávka elektřiny a chladicích médií
- 11 - ventilátor k ventilaci stíněného prostoru
- 12 - analytická sekce
- 13 - míchadlo reaktoru
- 14 - výstup tuhých produktů
- - - - betonové stínění
- > hlavní tok spalin
- > pomocné linky

Obr. 7 Zjednodušené schéma experimentální jednotky Wakamatsu.
Převzato z literatury²³.

© Ing. Alois MOTL, CSc.; Ing. Libor JUHA

RADIAČNĚ CHEMICKÁ DESULFURIZACE
A DENITRIFIKACE SPALIN(RDSN)

původní studie vypracovaná
na katedře jaderné chemie FJFI ČVUT Praha

© Ústav jaderných informací
Neklanova 2, 370 01 České Budějovice
redakční zpracování Luboš Denk
počet výtisků : 100

1990