

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06.01.2006**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **10.10.2007**
(Věstník č. 41/2007)

(21) Číslo dokumentu:

2006-11

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

B01D 53/34 (2006.01)

G01N 33/38 (2006.01)

G01N 31/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:

Vysoká škola chemicko - technologická v Praze, Praha 6,
CZ

(72) Původce:

Machač Pavel Ing. CSc., Praha, CZ
Buryan Petr Prof. Ing. DrSc., Praha, CZ
Chalupa Petr Ing., Kladno, CZ

(74) Zástupce:

Ing. Iveta Pospíšilová, Technická 3, Praha 6, 16628

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob stanovení reaktivity vápencových
suspenzí a aditivovaných vápencových
suspenzí pro mokré odsiřování spalin**

(57) Anotace:

Způsob stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin, který spočívá v tom, že reaktivita suroviny určené pro odsiřování spalin je stanovena na základě měření časového průběhu CO_2 uvolněného rozkladem skupiny CO_3^{2-} v důsledku kontaktu suspenze s plynným proudem obsahujícím SO_2 , přičemž tato časová závislost je plně ekvivalentní časové závislosti nárůstu koncentrace rozpustné formy Ca^{2+} . A právě rychlost rozpouštění vápence, tzn. rychlost uvolňování Ca^{2+} iontů do roztoku je řídicím mechanismem mokré vápencové technologie odsiřování spalin. Nový způsob stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin dále umožňuje pracovat přímo s reálnou suspenzí vápence, neprovádí se žádný výběr granulometrické frakce.

CZ 2006 - 11 A3

12.03.07

~~NÁZEV VYNÁLEZU~~

- 1 -

~~2006-11~~
TJK

Způsob stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí používaných pro absorpci SO_2 z plynných směsí, například spalin, nebo průmyslových odpadních plynů.

Dosavadní stav techniky

Doposud nejsou známy způsoby a laboratorní zařízení, které by umožňovaly rychlé a přesné stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin.

Veškeré dosavadní postupy jsou založeny na napodobení podmínek průběhu odsiřování v reálném odsiřovacím procesu, ale využívají uměle připravených roztoků oproti reálnému procesu odlišných chemických látek, které jsou přidávány do vodné vápencové suspenze. Je snímána časová závislost hodnoty pH, nebo časová závislost objemových přídavek přidávaných roztoků do vodné vápencové suspenze při udržování zvolené hodnoty pH. Dále při stanovení relativní - srovnávací reaktivity vápencových aditiv používaném při suchém, polosuchém i mokřém odsiřování spalin jako metody pro testování jednotlivých druhů sorbentů je měřeno množství tepla které se uvolní při reakci odsiřovacího činidla s látkou kyselé povahy např. KHSO_4 v daném rozmezí pH a pro danou počáteční teplotu. Reaktivita je úměrná množství vyvinutého tepla.

Při těchto laboratorních postupech jsou však používány jiné chemikálie, než v reálném procesu odsiřování, jsou aplikovány látky při jiných koncentracích, než v reálném procesu a také jsou pouze zvoleny parametry ovlivňující výsledky měření, například umístění pH metru v nádobě s míchanou suspenzí a místo vstupu pro přidávaných kyselých složek do nádoby.

V odborné literatuře jsou uváděny metody pro odhad aktivního povrchu pevných částic v suspenzi a pro zjišťování stupně vyluhovatelnosti látek z pevných částic do vodného

roztoku. Například tzv. CITRÁTOVÝ ZPŮSOB využívá působení zředěné kyseliny citronové na vzorek testovaného materiálu, (např. kalcináty na bázi MgO, CaO, nebo i na mletý vápenec pro mokré odsiřování spalin) při daných podmínkách – teplotě, intenzitě míchání atd., přičemž je zaznamenáván časový nárůst hodnoty pH.

Metoda RESEARCH COTTRELL slouží k odhadu reaktivity mletého vápence pro mokré odsiřování spalin. Jako testovaný vzorek slouží vybraná frakce částic vápence. Na tuto frakci se působí kyselinou siřičitou H_2SO_3 , která se do míchaného systému přidává takovou rychlostí, aby se udržovala hodnota pH kolem 5,0. Zaznamenává se časový průběh přidávaného objemového množství kyseliny siřičité, nebo časový průběh stupně či (%) proreagování vzorku.

MODIFIKOVANÉ METODY jsou založeny na obdobném výše uvedeném principu s tím, že namísto kyseliny citronové či siřičité je použita jiná kyselina, např. kyselina sírová. Dále velmi často je aplikován princip pH-státu, to znamená, že se vzorek postupně dotitrovává kyselinou ke stanovené hodnotě pH.

Společnou nevýhodou popsaných metod z hlediska stanovení reaktivity vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin je to, že se pracuje oproti reálnému odsiřovacímu systému s odlišnými látkami, nebo se aplikuje dávkování předem vyrobené látky, například kyseliny siřičité v případě metody Research Cottrell. Dále nepostihují vliv změny složení spalin na reaktivitu suspenzí s SO_2 . Tento vliv je významný hlavně pro koncentraci kyslíku ve spalinách, která v mezních případech vede k siřičitanovému mechanismu odsiřování – nulová koncentrace kyslíku, nebo k síranovému mechanismu – vysoký přebytek kyslíku ve spalinách. Negativně se projevuje drift elektrod při měření pH. Při stanovení reaktivity aditivovaných suspenzí by se negativně projevoval i pufrovací účinek vznikajících produktů – soli silné zásady a slabé organické kyseliny, čímž by toto stanovení bylo zkresleno. Testované vzorky jsou upravovány drcením a mletím, přičemž pro vlastní stanovení reaktivity jsou používány pouze určité vybrané granulometrické frakce pevného vzorku.

Podstata vynálezu

Uvedené nevýhody odstraňuje vynalezený nový způsob stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin, který spočívá

v tom, že reaktivita suroviny určené pro odsiřování spalin je stanovena na základě měření časového průběhu CO_2 uvolněného rozkladem skupiny CO_3^{2-} , přičemž tato časová závislost je plně ekvivalentní časové závislosti nárůstu koncentrace rozpustné formy Ca^{2+} . A právě rychlost rozpouštění vápence, tzn. rychlost uvolňování Ca^{2+} iontů do roztoku je řídicím mechanismem mokré vápencové technologie odsiřování spalin.

Nový způsobu stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin dále umožňuje pracovat přímo s reálnou suspenzí vápence, neprovádí se žádný výběr granulometrické frakce. Z hlediska chemického je reakční soustava totožná s provozními médii aplikovanými při mokřém odsiřování spalin. Bere v úvahu i použití aditiv, např. kyseliny glutarové. Kvantifikuje vliv změn koncentrací plyných složek spalin, např. SO_2 , O_2 . Reaktivita vápencových suspenzí může být stanovena pro aditivovaný i neaditivovaný systém. Rovněž působení samotného aditiva bez přítomnosti SO_2 na vápencovou suspenzi je možné vyhodnotit na základě časového průběhu koncentrace vytěsněného CO_2 . Tímto způsobem je možno posuzovat účinek konkrétních aditiv, například odpadních organických kyselin pro daný typ vápencové suspenze.

Aktivita organických kyselin i reaktivita vápencových suspenzí se kvantitativně posoudí podle výšky a plochy píku CO_2 na grafu časové závislosti koncentrace oxidu uhličitého, tedy obdobně jako jsou vyhodnocovány – integrovány píky například v oboru plynové chromatografie.

Popis obrázku 1

Obrázek znázorňuje časovou závislost koncentrace CO_2 , získanou experimentálně při konstantním průtoku plyné směsi o složení $\chi\%$ O_2 , 0,3 % SO_2 a zbytek N_2 , která reprezentuje spaliny bez oxidu uhličitého. Tato směs prochází skrz laboratorní temperovaný absorbér s vodnou suspenzí vápence dané koncentrace a koncentrace CO_2 je stanovena analyzátozem CO_2 na výstupu z absorbéru v určitých časových intervalech. Množství vyvinutého CO_2 odpovídá množství zreagovaného karbonátu, kterým je vápenec a zjistí se výpočtem plochy daného píku. Na obrázku je znázorněn průběh měření reaktivity vápencových suspenzí, které jsou aditivovány různými aditivy.

Příklady provedení

Příklad 1

Účinek přidavku organické kyseliny do vodné vápencové suspenze (kyselina glutarová):

Stanovení bylo provedeno v aparatuře skládající se ze skleněného reaktoru s obsahem vodné vápencové suspenze. Granulometrie částic vápence odpovídala hodnotě 90 % hm. pod 40 μm . Do reaktoru byl konstantní rychlostí přiváděn dusík, který zároveň probublával přes vrstvu suspenze, míchal ji a vystupoval výstupním hrdlem. Výstupní proud z reaktoru vstupoval do analyzátoru CO_2 HORIBA PG250, ve kterém se průběžně vyhodnocovala koncentrace CO_2 . Ve stanovený časový okamžik byl přes silikonovou zátku injekční stříkačkou do reaktoru jednorázově vpraven známý objem vodného roztoku kyseliny glutarové o koncentraci 1 mmol/l. Působení dávky kyseliny glutarové se projeví vývinem CO_2 . Kinetika rozpouštění zrn vápence potom byla kvantifikována koncentrační vlnou CO_2 , kterou zachytí analyzátor. Z naměřených hodnot byl vytvořen graf aktuální koncentrace CO_2 na čase. Charakteristická vlna příslušející kyselině glutarové je uvedena na obrázku 1.

Příklad 2

Účinek přidavku organické kyseliny do vodné vápencové suspenze (kyselina jantarová):

Stanovení bylo provedeno obdobně, jako podle příkladu 1. Byla však použita kyselina jantarová. Charakteristická vlna příslušející kyselině jantarové je také uvedena na obrázku 1.

Příklad 3

Účinek působení SO_2 na vodnou vápencovou suspenzi:

Stanovení bylo provedeno stejným postupem jako u prvního příkladu s tím, že namísto čistého dusíku byla použita směs dusíku s 0,3 % obj. SO_2 . Nebyla také aplikována žádná organická kyselina jako aditivum. Charakteristická vlna CO_2 pro tento případ se vyznačuje nižší výškou a horizontální prodlevou.

Průmyslová využitelnost

Vynález je využitelný všude tam, kde je potřeba rychlé a přesné stanovení reaktivity vápencových a aditivovaných vápencových suspenzí. Jedná se o provozovatele mokré vápencové technologie odsiřování spalin, například v České republice o elektrárny ETU, EPRU, EMĚ, ECHVA, EPOČ, EDĚ.

LITERATURA:

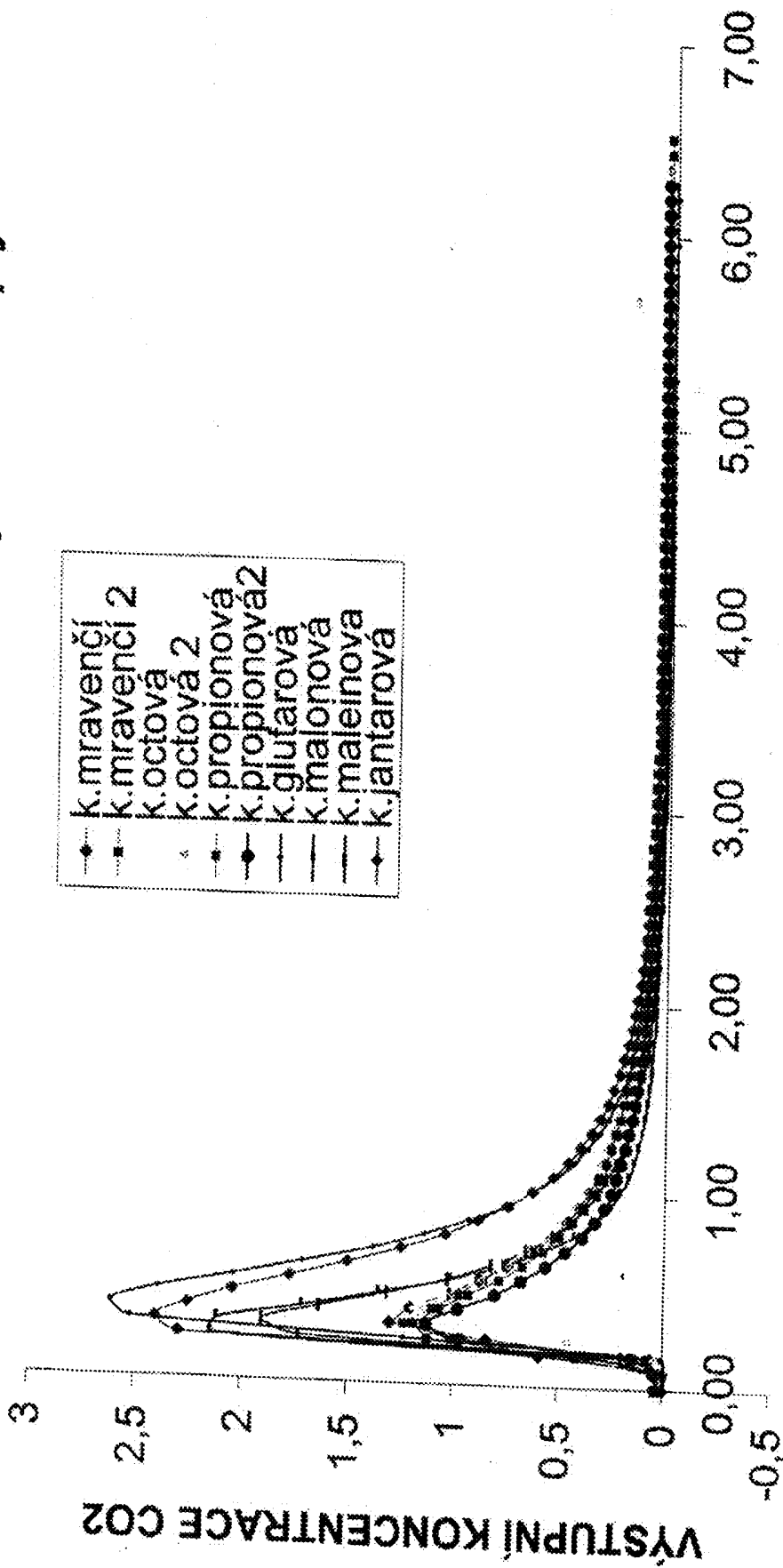
1. CZ 286 023 B6
2. R.E. Moser, D.R. Owens: Overview on the use of additives in wet FGD systems.
(Electric Power Research Institute 3412 Hillview Avenue Palo Alto, CA 94303)

Patentové nároky

1. Způsob stanovení reaktivity vápencových suspenzí a aditivovaných vápencových suspenzí pro mokré odsiřování spalin s plynným proudem obsahujícím pro danou koncentraci SO_2 , **vyznačující se tím**, že reaktivita suspenze se stanoví na základě měření časového průběhu koncentrace CO_2 uvolněného rozkladem skupiny CO_3^{2-} při uvedení vápencové suspenze do kontaktu s plynným proudem konstantního průtoku, který reprezentuje spaliny, přičemž množství vyvinutého CO_2 je úměrné množství zreagované suroviny pro odsiřování, např. vápence, a reaktivita vápencové suspenze se kvantitativně posoudí podle výšky a plochy píku CO_2 na grafu časové závislosti koncentrace oxidu uhličitého.
2. Způsob podle nároku 1 pro stanovení reaktivity aditivované vápencové suspenze.
3. Způsob podle nároků 1 a 2, **vyznačující se tím**, že pro stanovení reaktivity vápencové suspenze jsou použity pouze ty látky a média, ze kterých se skládá chemický systém průmyslových variant mokrého vápencového odsiřování, včetně stejné granulometrické charakteristiky suspenze.

2006-11
T/198

Závislost výstupní koncentrace na proteklém plynu



PROTEKLÉ MNOŽSTVÍ PLYNU (l)