

## TVORBA PĚNY V ABSORBÉRU PŘI MOKRÉM ZPŮSOBU ODSÍŘENÍ SPALIN

PETR BURYAN

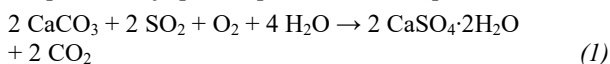
Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6  
buryanp@vscht.cz

Došlo 8.6.20, přijato 23.10.20.

Klíčová slova: odsíření spalin, absorbér, pěna, uhlí, vápenc

### Charakteristika problému

Mokrý vápencový metoda odsíření spalin je založena na vypírání SO<sub>2</sub> vodní suspenzí vápence nebo vápna. Proces probíhá nejlépe za teplot okolo 60 °C podle reakce:



Hmotnostní poměr CaCO<sub>3</sub> : SO<sub>2</sub> se v technologické praxi udržuje obvykle v rozmezí 1,02–1,07 (cit.<sup>1</sup>). Řídicím mechanismem procesu je rychlost rozpouštění vápence. Proces lze urychlit<sup>2</sup>:

- zvýšením stechiometrického poměru CaCO<sub>3</sub>·SO<sub>2</sub>,
- zmenšením velikosti částic vápence a zvýšením jejich povrchu (typické zrnění je 90 % < 0,09 mm),
- zvýšením skrápěcího poměru, objemu suspenze k objemu spalin za standardních podmínek,

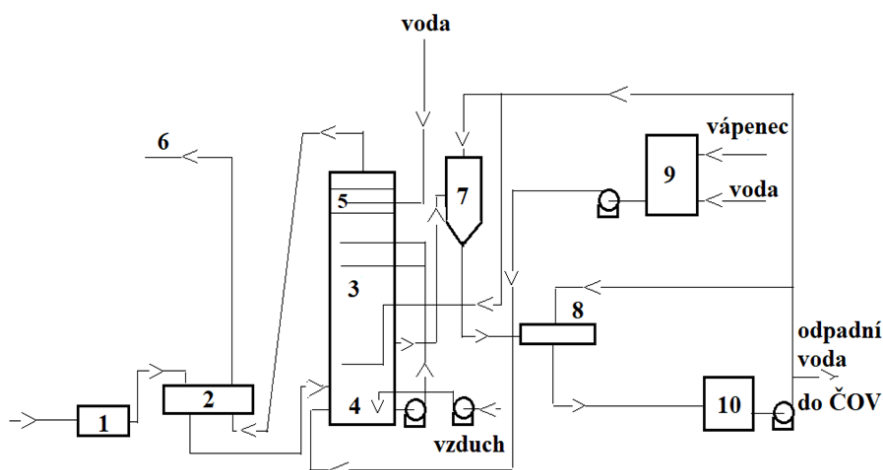
- zvýšením objemu suspenze v jímce absorbéru,
  - udržování pH suspenze v kyslejší oblasti (při pH < 5 dochází k vyluhování Al<sup>3+</sup> z neodděleného zbytkového popílku zachyceného v absorbéru a tím k tvorbě komplexního iontu AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>, jenž způsobuje vznik úsad a nánosů v odsiřovacích aparátech),
  - přidávkem anorganických resp. organických aditiv.
- Aparaturní uspořádání mokré vápencové technologie s produkcí CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O je znázorněno na obr. 1.

Spaliny z kotle o teplotě 1150–1180 °C po průchodu elektrostatickým odlučovačem vstupují do výměníku tepla. Zde se po předání tepelné energie ochlazují na teploty pod 50 °C. Poté vstupují do absorbéru, ve kterém jsou skrápěny odsiřovací suspenzí. Odsiřené spaliny jsou vedeny přes lapač kapek dále přes výměník, ve kterém se ohřejí na požadovanou teplotu pro jejich rozptýlení do komína.

Absorbéry v současnosti jsou převážně protiproudé. Tvoří jej jímka a absorpční část, do které se z jímky okružními čerpadly nastříkuje absorpční substance. V jímce absorbéru, která je promíchávaná oběhovými suspenzními čerpadly, resp. míchadly a oxidačním vzduchem, probíhá oxidace sulfitových a hydrogen sulfitových iontů na síranové. Oxidaci zde napomáhá i kyslík obsažený v odsiřovacích spalinách.

Do jímky se přivádí taktéž čerstvá suspenze jemně rozemletého vápence ze zásobníku, která nahrazuje již zreagovaný vápenc. Protože odsiřené spaliny obsahující únos z absorbéru návazně procházejí odlučovači kapek, jsou tyto ostříkovány procesní vodou (kontinuálně resp. diskontinuálně).

Zreagovaná vodní suspenze se odtahuje do hydrocyklonu, kde se zahušťuje na cca obsah 50 % pevné substance. Oddělený procesní matečný roztok, který obsahuje 1 až 2 % tuhé substance se vrací zpět do absorbéru. Oddělený sádrovec se návazně dopravuje k odvodnění na pásový nebo bubnový filtr. Zde se zbaví postupně procesní vody a promývá nejprve procesní a potom čistou vodou. Takto



Obr. 1. Schéma mokré vápencové technologie; 1 – elektrofiltr, 2 – výměník tepla, 3 – absorbér, 4 – jímka, 5 – lapač kapek, 6 – odvod do komína, 7 – hydrocyklon, 8 – pásový nebo bubnový filtr, 9 – zásobník čerstvé vodní suspenze, 10 – zásobník vody

odvodněný  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  obsahující 12–20 % vlhkosti, se podle potřeby následného zpracování dále zbavuje vlhkosti na 6–8 %. Odvodněný sádrovec se transportuje do zásobníku na vlhkou sádro a následně do navazujícího zpracování nebo na deponii. Voda z promývání se buď vrací do technologie, nebo se odvádí do čistírny odpadní vody<sup>2</sup>.

V hodnoceném případě se pěna vytváří vstupem plyných spalin pod hladinu absorpční suspenze v absorberu. Nezbytnou podmínkou jejího vzniku je přítomnost povrchově aktivních komponent – tenzidů ve vodné suspenzi, které vytváří povrchový film na fázovém rozhraní kapalina – plyn. Pěna vzniká, jakmile se spaliny dostanou do vodné fáze obsahující povrchově aktivní látky, kde se vrstvy zformují na mezifázovém rozhraní plyn – kapalina<sup>3–13</sup>.

Unášená pěna spalinami obsahující nezanedbatelné množství pevné substance poté vytváří celou řadu technologických provozních problémů omezujících proces odsíření. Obecně závisí pěnivost tenzidů na jejich struktuře, přičemž při jejich koncentracích ve vodě větší než  $3 \text{ mg l}^{-1}$  dochází k pěníni vždy, při koncentracích pod  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$  jen u některých z nich<sup>2</sup>.

S ohledem na strukturu a texturu spalované substance a termodynamický charakter primárních a sekundárních reakcí celého procesu se zde budou uplatňovat zejména anionaktivní tenzidy.

## Experimentální část

K identifikaci organických látek ve sledovaných vzorcích mokrého odsíření spalin byla použita metoda sériového zapojení plynového chromatografu a hmotnostního spektrometru (GC-MS) – k separaci byla použita kapilární kolona Vocol (Supelco, USA) o délce 60 m, vnitřním průměru 0,32 mm a síle filmu 3 mm. Teplota chromatografické píčky byla programována od 40 °C do výsledné teploty 250 °C. Pro identifikace byl použit GC-MS tandem MD 800 (Fisons), hmotnostní spektra byla snímána v rozmezí  $m/z$  10 až 450 v intervalu 0,5 s. Velikost částic odloučeného sádrovce byla posuzována prostřednictvím mikroskopické fotografie. Při termogravimetrické analýze byl použit přístroj TG 750 – Stanton-Redcroft, rychlost ohřevu  $10 \text{ °C min}^{-1}$ , vzduch  $10 \text{ ml min}^{-1}$ ).

IR spektrometrická analýza byla provedena na spektrometru Nicolet 6700 (Thermo Nicolet, USA) ve spojení s mikroskopem Continuum, detektor MCT, dělič paprsku KBr, parametry měření: spektrální rozsah  $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ , reflektanční spektra, rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$ , počet akumulací spekter 64, apodizace Happ-Genzel.

Spektra byla zpracována programem Omnic 8.1 (Nicolet Instruments Co., USA) a identifikována s použitím knihovny spekter.

### Odebrané vzorky

V rámci výzkumu byly odebrány vzorky pěny z absorberu elektrárny a vzorek provozní suspenze. Protože byla očekávána přítomnost hydrofilních povrchově aktivních látek s různou chemickou strukturou, nedisociovatelnými funkčními skupinami resp. hydrofilními skupinami<sup>2</sup>,

kteřé jsou schopné disociace pro usnadnění jejich identifikace, bylo před jejich extrakcí u odebraného vzorku suspenze cíleně upravováno jeho pH. Tím byly cíleně uvolněny pro extrakci kyselá resp. bazické organické komponenty.

Analyzovány byly následující vzorky:

Vzorek č. 1 (vzorek provozní suspenze). Po filtračním oddělení pevné části suspenze od vodní části byla pevná substance vysušena při 105 °C a následně podrobena extrakci acetonem v Soxhletově přístroji po dobu 10 h. Látky v acetonovém extraktu byly identifikované metodou sériového zapojení plynového chromatografu a hmotnostního spektrometru (GC-MS).

Vzorek č. 2 (vzorek pěny). Po sedimentačním oddělení vody z odebrané pěny byla její část po úpravě pH na hodnotu  $< 3$  prostřednictvím 10%  $\text{HNO}_3$  podrobena extrakci etherem. K analýze upraveného vzorku byla použita metoda GC-MS.

Vzorek č. 3 (vzorek pěny). Druhá část oddělené vody byla po úpravě pH na hodnotu  $> 12$  prostřednictvím 6%  $\text{NaOH}$  podrobena extrakci etherem. K analýze upraveného vzorku byla použita metoda GC-MS.

## Výsledky a diskuse

### Vzorek č. 1

Výsledky získané při separaci acetonového extraktu z pevné substance (tab. I) prokázaly přítomnost řady adsorbovaných organických látek. Jejich koncentrace se převážně pohybovaly v oblasti desítek až stovek  $\mu\text{g g}^{-1}$  vzorku. Z identifikovaných látek lze uvést mj. parafíny, ketony, ftaláty, organické kyseliny, alkylaromáty, siloxany, jod a jod obsahující komponenty. Nejvyšší koncentrace byla prokázána u ftalátů.

### Vzorek č. 2

V éterickém extraktu vodního podílu absorpčního roztoku po jeho úpravě na  $\text{pH} < 3$  byla prokázána přítomnost alkanů, aromatických látek, organických kyselin, benzensulfonamidu, furanů a ketonů (tab. II). Jejich koncentrace se pohybovaly v desítkách až stovkách  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Nejvyšší koncentrace u identifikovaných organických látek byla zjištěna pro kyselinu ftalovou, benzensulfonamid, toluen a dibutyl-ftalát. Nejvyšší koncentrace byla, tak jako v případě extraktu z energosádrovce, prokázána u jodu.

### Vzorek č. 3

V éterickém extraktu vodního podílu absorpčního roztoku po jeho úpravě na  $\text{pH} > 12$  byla prokázána z organických látek přítomnost alkanů, aromatických látek, organických kyselin, benzensulfonamidu, furanů a ketonů (tab. III). Koncentrace identifikovaných látek se pohybovaly převážně v desítkách  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Největší koncentrace

Tabulka I

Látka s nejvyšší koncentrací identifikované v extraktu vzorku pevné části suspenze z absorberu (extrakce acetonem)

Identifikovaná látka	Koncentrace [ $\mu\text{g g}^{-1}$ vz.] <sup>a</sup>
3-Jodpropen	169,2
Butanon	58,0
4-Methylpent-3-en-2-on	197,8
1-Jod-2-methylpropan + hexylmethyltrisiloxan	62,4
Jod	8783,1
Neidentifikováno $m/z = 184, 43, 127,$ 141	3748,6
1-Jod-2-methylpropan-2-ol	36,1
Neidentifikováno $m/z = 253, 331, 346$	50,8
Dibutyl-ftalát	602,2
Siloxan	13,5
2-Propenyl-oktadekanát	57,0
Isoalkan	44,6
Siloxan	13,5
Alkan C <sub>22</sub>	35,5
Alkan C <sub>23</sub>	88,2
Kyselina 1-fenantrenkarboxylová	78,1
Alkan C <sub>24</sub>	44,9
Alkan C <sub>25</sub>	30,4
Alkan	38,6
bis(2-Ethylhexyl)ftalát	389,6
Alkan	265,4
Neidentifikováno $m/z = 257, 383$	55,0
Alkan C <sub>28</sub>	95,1
2,6,10,14,18-Pentamethyl-eikosa-	37,1
Neidentifikováno $m/z = 257, 383$	100,2
2,6,10,15-Tetramethylheptadekan	232,5
Cholestadien	133,0
Neidentifikováno $m/z = 143, 394$	93,6
Alkylnaftalen	116,4
Neidentifikováno $m/z = 155,142,207,$ 251, 378	93,0
Neidentifikováno $m/z = 211, 158, 394$	221,7

<sup>a</sup> vz – vzorek

u identifikovaných organických látek byla zjištěna pro benzensulfonamid, dibutyl-ftalát a fenantren.

Analýza pevného substrátu suspenze

#### Obrazová analýza

Jak dokladuje obr. 2, analyzovaná pevná substance byla tvořena amorfní látkou krupičkovité povahy. Velikost

Tabulka II

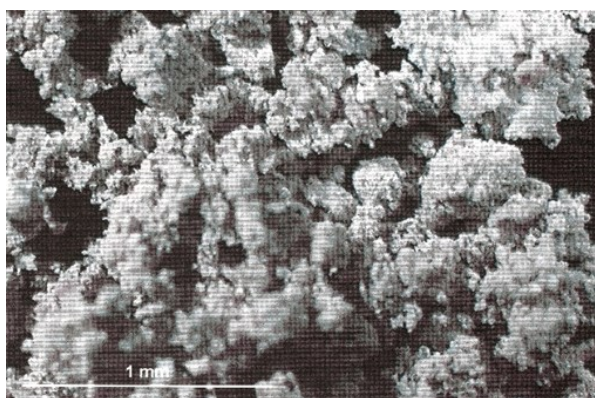
Látky s nejvyšší koncentrací identifikované v etherickém extraktu vzorku vody z absorberu po úpravě pH < 3

Identifikovaná látka	Koncentrace [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]
Benzen	180,0
3-Methylhexan	38,6
Toluen	289,8
Jod	3598,2
Ethylbenzen	109,2
Benzaldehyd	14,6
Dekan	44,8
Neidentifikováno $m/z = 72, 171, 44$	776,4
Nitrofenol	10,2
Kyselina benzoová	168,1
Dekanal	21,7
1-Methylnaftalen	254,7
Kyselina ftalová	618,6
Kyselina 3-methylftalová	53,2
Kyselina 4-methylftalová	29,9
4,7-Dimethyl-isobenzofuran-1,3-dion	14,3
Benzensulfonamid	482,7
Diethyl-ftalát + fluoren	61,8
Alkan + methylbenzofuran	88,2
Alkan + methylbenzofuran	8,1
Směs $m/z = 199, 177$	22,5
Heptadekan	54,6
Neidentifikováno $m/z = 105, 199, 193,$ 77	32,5
9H-Fluoren-9-on	48,2
Fenantren	182,5
Siloxan	13,7
bis(Methylpropyl)-ftalát	9,8
Methylfenantren	18,3
Hexadekanová kyselina	92,4
Dibutyl-ftalát	203,9
Antracen-9,10-dion	15,5
Isopropyl-oktadekanát	11,9
bis(2-Ethylhexyl)-ftalát	95,6

kulovitých útvarů dosahovala cca 0,2 mm, přičemž tyto byly vzájemně slepeny do útvarů o středním průměru od 0,1 do 0,5 mm.

#### IR spektrometrická analýza

Ze získaného infračerveného spektra lze usuzovat, že pevná substance je tvořena z hlavní čísta síranem vápena-

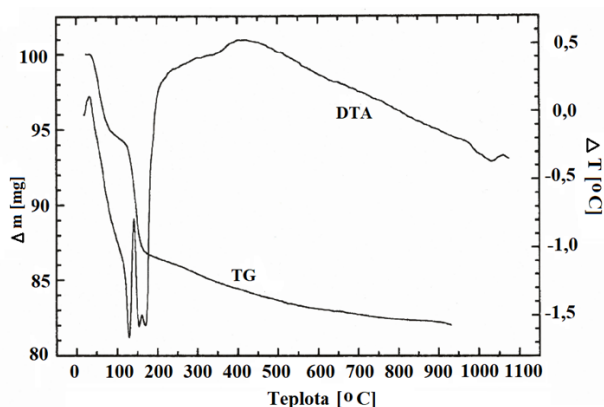


Obr. 2. Pevná část suspenze z absorbéru

tým v různých hydratovaných formách – absorpční pásy 1157, 1114, 671 a 590  $\text{cm}^{-1}$ . Různé formy hydratace byly prezentovány sádrou a anhydritem. V analyzované substancii byl přítomen i křemen v krystalické formě – přítomnost absorpčních pásů 1087, 800 a 776  $\text{cm}^{-1}$ . Její tmavé zbarvení je pravděpodobně způsobeno oxidem železa – hematitem – absorpční pásy 555 a 549  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Termogravimetrická analýza

Záhřevem vzorku v oblasti teplot 20–1000  $^{\circ}\text{C}$  (obr. 3) bylo prokázáno, že u zahřívání substance dochází ke dvěma významným úbytkům hmotnosti – v obou případech zde teploty odpovídají tvorbě hemihydrátu z dihydrátu síranu vápenatého a ztrátě vody hemihydrátu síranu vápenatého – křivka termogravimetrického záznamu (TG). Termická diferenciální analýza (DTA křivka) tento jev potvrdila svými endotermickými maximy. Exotermní maximum v oblasti teplot 380–420  $^{\circ}\text{C}$  spíše odpovídá hoření organických látek adsorbovaných na zahřívání anorganické substance. Přítomnost jílů prokázána nebyla (má významná endotermní maxima v oblasti teplot 400–500  $^{\circ}\text{C}$ ).



Obr. 3. Termická analýza tuhého podílu suspenze

Tabulka III

Látky s nejvyšší koncentrací identifikované v etherickém extraktu vzorku vody z absorbéru po úpravě pH > 12

Identifikovaná látka	Koncentrace
Toluen	14,1
Indan	6,7
Dekanal	3,8
Trijodmethan	25,7
Hexamethylbenzen + neidentifikovaná látka	13,9
2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-cyklohexa-2,5-dien-1,4-dion + butylhydroxyanisol	12,2
Neidentifikováno	4,1
2,6-di(terc-Butyl)-4-methylfenol	23,4
Benzensulfonamid	570,2
Alkan C <sub>16</sub>	65,2
Diethyl-ftalát + fluoren	37,3
Isoalkan C <sub>17</sub>	9,0
Rozvětvený alkan C <sub>17</sub>	5,8
Rozvětvený alkan C <sub>17</sub>	7,0
Siloxan	8,4
Isoalkan C <sub>17</sub>	5,4
Methylbensulfonamid	14,0
Alkan C <sub>17</sub>	48,5
Alkan	18,8
2-(1-Fenylethyl)fenol	14,4
Neidentifikovaná látka m/z = 270, 115, 143	28,1
Fenantren	90,5
Antracen + siloxan	9,1
Isopropyldimethylnaftalen	22,2
Karbazol	6,0
bis(Methylpropyl)-ftalát	6,6
nC <sub>19</sub>	4,8
Methylfenantren + (methylpropyl)butyl-ftalát	10,1
Methylfenantren + neidentifikovaná látka m/z = 174, 286	11,6
4H-Cyklopentafenantren + methylfenantren	8,0
Methylfenantren	4,9
Siloxan	9,3
Dibutyl-ftalát	156,1
2-Fenylnaftalen + 2 neidentifikované látky	9,2
Antracen-9,10-dion	16,3
Trimethylfenantren	7,7
Alkan C <sub>21</sub>	10,2
Fluoranten	32,2
Neidentifikovaná látka m/z = 174, 314	14,8

Tabulka III  
Pokračování

Identifikovaná látka	Koncentrace [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]
Pyren + benzo( <i>b</i> )nafto(1,2- <i>cd</i> )furan	21,8
Alkan C <sub>22</sub>	4,8
Alkan C <sub>24</sub>	3,8
Alkan C <sub>25</sub>	5,6
2,4-bis(1-Fenylethyl)fenol	15,1
bis(2-Ethylhexyl)-ftalát	59,3
Alkan	11,8
Alkan C <sub>27</sub>	9,8
2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetrakosa- -2,6,10,14,18,22-hexaen	66,9
Alkan C <sub>29</sub>	21,4
Alkan C <sub>30</sub>	14,3
Alkan C <sub>31</sub>	20,3
Alkan C <sub>33</sub>	8,8
Alkan C <sub>34</sub>	10,9

*Modelové probublávání vápencové suspenze*

Čtrnáctidenní nepřetržitě modelové probublávání surové vápencové suspenze odebrané v provozu odsíření vzduchem prokázalo, že tento technologický proud není příčinou tvorby pěny v absorberu.

Laboratorní modelové pokusy taktéž prokázaly, že samotný přídatek ftalátů, které byly identifikovány ve sledovaných vzorcích, k suspenzi vápence nezpůsobuje nežádoucí pěnění.

**Závěr**

Jak vyplývá z předloženého souboru laboratorních analýz, ve sledovaných vzorcích odebraných v absorberu odsířovací jednotky byla prokázána přítomnost řady pěnotvorných komponent. Z identifikovaných látek se jednalo zejména o:

- dlouhé mastné kyseliny, které jsou schopny tvořit mýdla,
- monoestery kyseliny ftalové s dlouhými mastnými alkoholy, které vykazují vlastnosti mýdel,
- látky na bázi arylsulfonových kyselin,
- živичné kyseliny (kyseliny odvozené od alkylhomologů fenantrenu, tzv. kolofonia, kopálu, atd.)
- dlouhé mastné alkoholy – tvoří estery vykazující povrchově aktivní vlastnosti,
- vyšší fenoly – oxoalkylací tvoří látky vykazující povrchově aktivní vlastnosti.

Uvedené příklady lze např. spojit s výrobou tenzidů s obchodním označením Abeson NA, Abeson K, Dubaral, Dubaryl V, Dubaryl P, které jsou realizovány působením plynného SO<sub>3</sub> na alkylaromáty. Sulfoxidačními katalytickými reakcemi působením SO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub> na různé organické látky se vyrábějí např. prací a čisticí prostředky, atd.

Vznik sulfonovaných látek v provozu mokrého odsíření spalin uhelné elektrárny lze přisoudit řadě možností. Např. účinkům oxidů síry obsažených ve spalinách na organickou matici v kouřovodech, v lapačích tuhých znečišťujících látek předcházejících odsíření, v samotném absorberu atd. Katalyticky se zde může uplatňovat i řada komponent nacházejících se v popelovinách, popelu, atd.

Z obecného pohledu se v hodnoceném případě jedná spíše o flotaci sádrovce, než o pouhé pěnění absorpční substance. Pěnění absorpčního roztoku účinkem „biokontaminace“ bylo s velkou pravděpodobností vyloučeno.

Při posuzování různých možností vzniku pěny je třeba i zohlednit působení různých solí organických kyselin, které mohou vznikat v procesu odsíření spalin uhelné elektrárny.

Za nečekané lze označit identifikaci jodu a organických substancí obsahujících jod ve sledovaných komponentách z mokrého odsíření spalin uhlí.

## LITERATURA

1. Buryan P.: Paliva 12, 18 (2020).
2. Vejvoda J., Machač P., Buryan P.: *Technologie ochrany ovzduší*. VŠCHT Praha, Praha 2003.
3. Blažej A., Hodul P., Markušovská E., Novák L., Paulovič M., Vyskočil I.: *Tenzidy*. Alfa a SNTL, Praha 1977.
4. Kizlink J.: *Technologie chemických látek*. VUT Brno, Brno 2001.
5. Šmidrkal J.: Chem. Listy 93, 421 (1999).
6. Meyers D.: *Surfactants science and technology*. J. Wiley & Sons, Hoboken 2006.
7. Garcia M. T., Campos E., Marsal A., Ribosa I.: Water Res. 43, 295 (2008).
8. Skála Z.: *Ekologie v energetice*. PC-DIR, Brno 1994.
9. Noskvič P.: *Spalování uhlí*. VŠB-TU Ostrava, Ostrava 1993.
10. Berkman S., Egloff G.: *Emulsion and Foams*. Reinhold, New York 1941.
11. Bareš M., Zajíc J.: *Chemie a technologie tenzidů*. VŠCHT Praha, Praha 1988.
12. Tschakert H. E.: Seifen, Öle, Fette, Wachse 88, 588 (1980).
13. Wang X., Liu X., Huo Y., Niu J.: Tenzide Surfactants Detergents 57, 259 (2020).

**P. Buryan** (*Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Foam Formation in the Absorber during the Wet Flue Desulphurization Process**

The work summarizes the findings associated with the formation of foam in the wet limestone method of flue gas desulphurization from the combustion of hard coal in a boiler with an installed capacity of 200 MW. It was the formation of foam at the level of the absorber, which

caused operational problems in the absorber and in the subsequent droplet separator and heat exchanger. The rotation of the flue gas flow above the level of the absorber suspension by  $180^\circ$  was also significantly applied here. There is a constriction at the turning point, in which the gradual velocity of the flue gases accelerates, which is also influenced by their inertia and the actual shape of the absorber. Of the foam-forming substances present in the absorption media, long fatty acids, monoesters of phthalic acid, arylsulfonic acids, bitumen acids, and long fatty alcohols were identified.

Keywords: desulphurization, foam, coal, absorber, limestone