

ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ
PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY
OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

Tematický blok 2

Zdroje znečištění ovzduší

Chemický průmysl

Ing. Miroslav Richter, Ph.D., EUR ING
miroslav.richter@ujep.cz



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Chemický průmysl

Osnova bloku – základní odvětví výroby:

1. Minerální kyseliny – suroviny, vývoj technologií výroby
2. Průmyslová hnojiva – základní členění a technologie výroby
3. Soda a potaš – suroviny a vývoj výrobních technologií
4. Chlór a hydroxidy alkalických kovů – výrobní technologie
5. Anorganické pigmenty na bázi Ba, Zn, Ti a Fe
6. Sklo a keramika – suroviny, výrobní postupy, základní výrobky
7. Těžba ropy a zemního plynu, motorová paliva a maziva
8. Polymery a polykondenzáty
9. Přírodní a syntetická vlákna
10. Jedlé oleje a tuky, bionafta



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Výrobní technologie uplatňované ve světě a ČR

- Surovinová základna
- Nároky na spotřebu energií
- Vývoj výrobních postupů
- Rizika pro pracovní a životní prostředí – emise do vod a atmosféry
- Tuhé odpady



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Aspekty trvale udržitelného kvalitativního rozvoje:

- **environmentální** - ochrana složek životního prostředí
- **ekonomické** - efektivní nakládání se zdroji společnosti ve prospěch ekologie a životní úrovně
- **sociální** - důraz na kvalitu života jednotlivce a společnosti



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Mezinárodní deklarace k čistší produkci

(Soul, 28/9 1998)

- **hlavním směrem rozvoje budou čistší průmyslové výroby,**
- **bude prosazována výroba produktů šetrnějších k ŽP v celém cyklu jejich existence,**
- **s každým materiálem převzatým ke zpracování bude nakládáno šetrně a účelně.**



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

ČISTŠÍ PRODUKCE – TREND PRŮMYSLU

DŮVODY PRO CP (CLEANER PRODUCTION):

- ⇒ vyčerpávání neobnovitelných přírodních zdrojů surovin a energií, změny jejich kvality a růst cen,
- ⇒ zvyšování nároků na užitnou hodnotu výrobku, pracovního a životního prostředí,
- ⇒ potřeba technicko-technologického rozvoje každého průmyslového výrobního postupu.
- ⇒ rozvoj průmyslových výrobních technologií,
- ⇒ zpřísnování ekologické legislativy v zahraničí i v České republice si vyžaduje změnu v přístupech k řešení problematiky odpadů všech skupenství, které vznikají ve výrobní sféře.

Zvýšením výtěžku procesu se nejen sníží množství odpadů, který je ukládán na skládku, ale současně stoupne objem výrobku a výrazně poklesnou náklady na shromažďování, další zpracování, transport a další nakládání s odpady.



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Cestou k uplatnění CP jsou analyticko-syntetické metody řízení a kontroly:

- posuzování vlivů staveb a činností na ŽP (EIA),
- posuzování životního cyklu výrobků (LCA),
- posuzování rizik (RA),
- uplatnění principu preventivní opatrnosti,
- zajištění jakosti výrobků dle norem ISO 9000
- uplatnění metod environmentálního řízení dle ISO 14000 (EMS)
- uplatnění systémů integrované preventivní ochrany a kontroly (IPPC)

Všem uvedeným metodám, nástrojům a zásadám s právními normami preventivní ochrany zdraví, pracovního a životního prostředí musí být přizpůsobeny:

- výrobní postupy,
- systémy měření a regulace, automatizace a řízení procesů,
- nezávislá kontrola,
- odborné příprava a doškolení pracovníků na všech úrovních výrobního podniku,
- odborné příprava a doškolení pracovníků státní správy.

Výroba minerálních kyselin

Průmyslově vyráběné minerální kyseliny:

- **Kyselina sírová a oleum**
- **Kyselina dusičná**
- **Kyselina fosforečná**
- **Kyselina chlorovodíková**

Z důvodů technických, technologických a ekonomických se zpravidla jedná o výroby s:

- **kontinuálním provozem,**
- **kapacitou několika set i více než tisíce tun výrobku za den,**
- **automatizovaným řízením počítači.**

Splnění výše uvedených nároků u klasických energetických a chemických výrob nebo při produkci stavebních hmot a v hutnictví je velmi významné ve srovnání s jinými výrobními technologiemi.

Problémy pracovního a životního prostředí při výrobě minerálních kyselin

- **Doprava a manipulace s velkými objemy materiálů všech skupenství**
- **Práce s velmi agresivními a horkými roztoky**
- **Práce s toxickým plynným a kapalným čpavkem nebo chlórem**
- **Práce s hořlavými a ve směsi se vzduchem výbušnými materiály**
- **Vznik kyselých emisí plynných a kapalných – rizika ohrožení atmosféry a vod**
- **Velké spotřeby energií všech druhů**
- **Silné korozivní účinky zpracovávaných materiálů způsobující extrémní nároky na materiálové provedení technologického zařízení a všech konstrukcí**
- **Velký počet vyhrazených technických zařízení plynových, elektrických, zdvihacích a tlakových**

Výroba kyseliny sírové

Použití kyseliny sírové:

- výroba průmyslových hnojiv fosforečných na bázi extrakční kyseliny fosforečné a výroba kombinovaných hnojiv,
- moření ocelí spojené s odstraňováním okují s povrchu válcovaného materiálu,
- příprava oceli k zinkování,
- úprava uranových rud,
- výroba titanové běloby síranovou technologií,
- výroba viskozového hedvábí textilního nebo kordového a viskozové stříže,
- výroba kyselin fluorovodíkové, chlorovodíkové, mravenčí, octové aj.,
- organické syntézy - sulfonace s použitím olea a nitrace,
- výroba solí:

CuSO_4 - pesticidní přípravky, úprava vody,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - úprava pitné vody a čištění odpadních vod,

$\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - klížení papíru, činění kůží, moření bavlny a vlny,

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ - příprava sklářského kmene, výroba pracích prášků,

BaSO_4 - pigmentů blanc fix a litoponu (se ZnS).



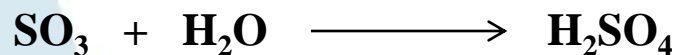
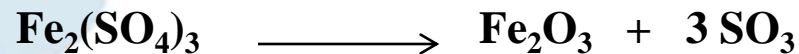
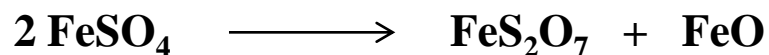
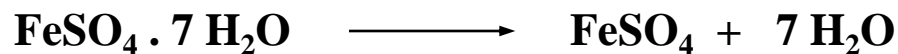
evropský
sociální
fond v ČR

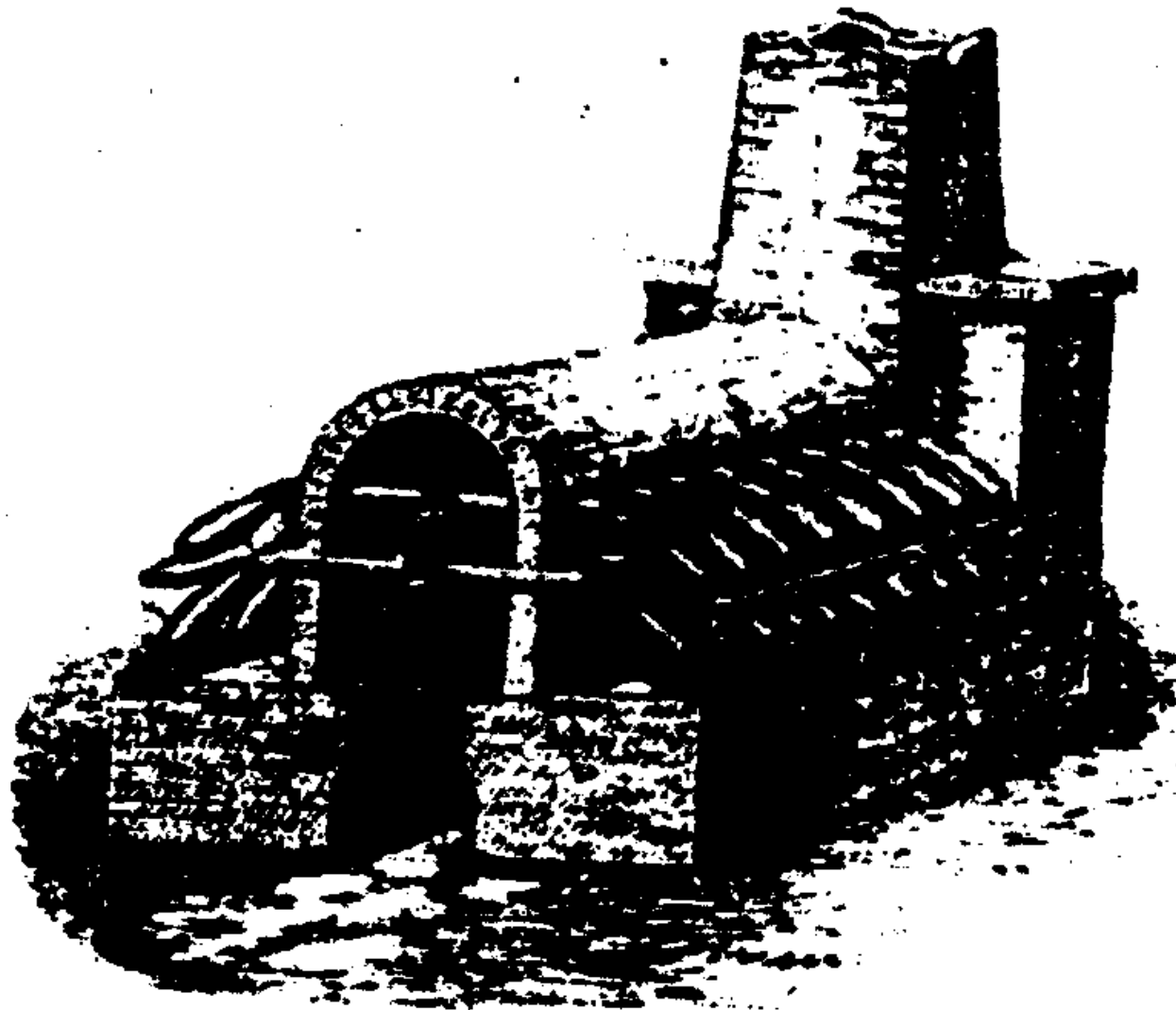


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Výroba kyseliny sírové kalcinací břidlic





evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Hromnické jezírko - pozůstatek těžby břidlice pro výrobu olea na severním Plzeňsku



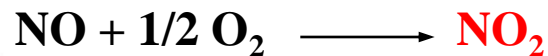
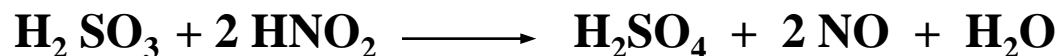
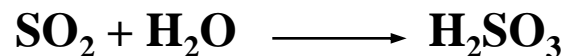
evropský
sociální
fondy ČR

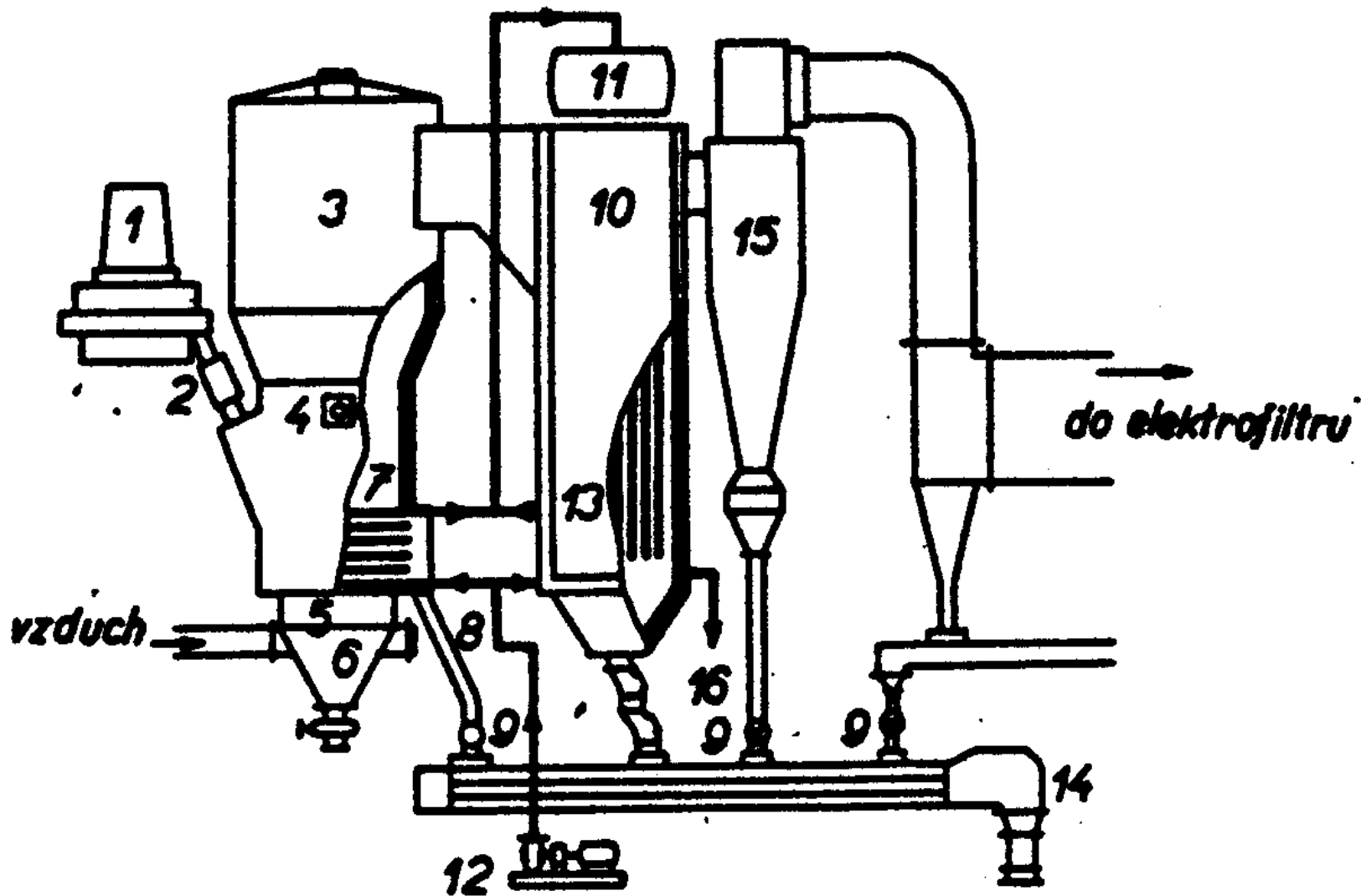


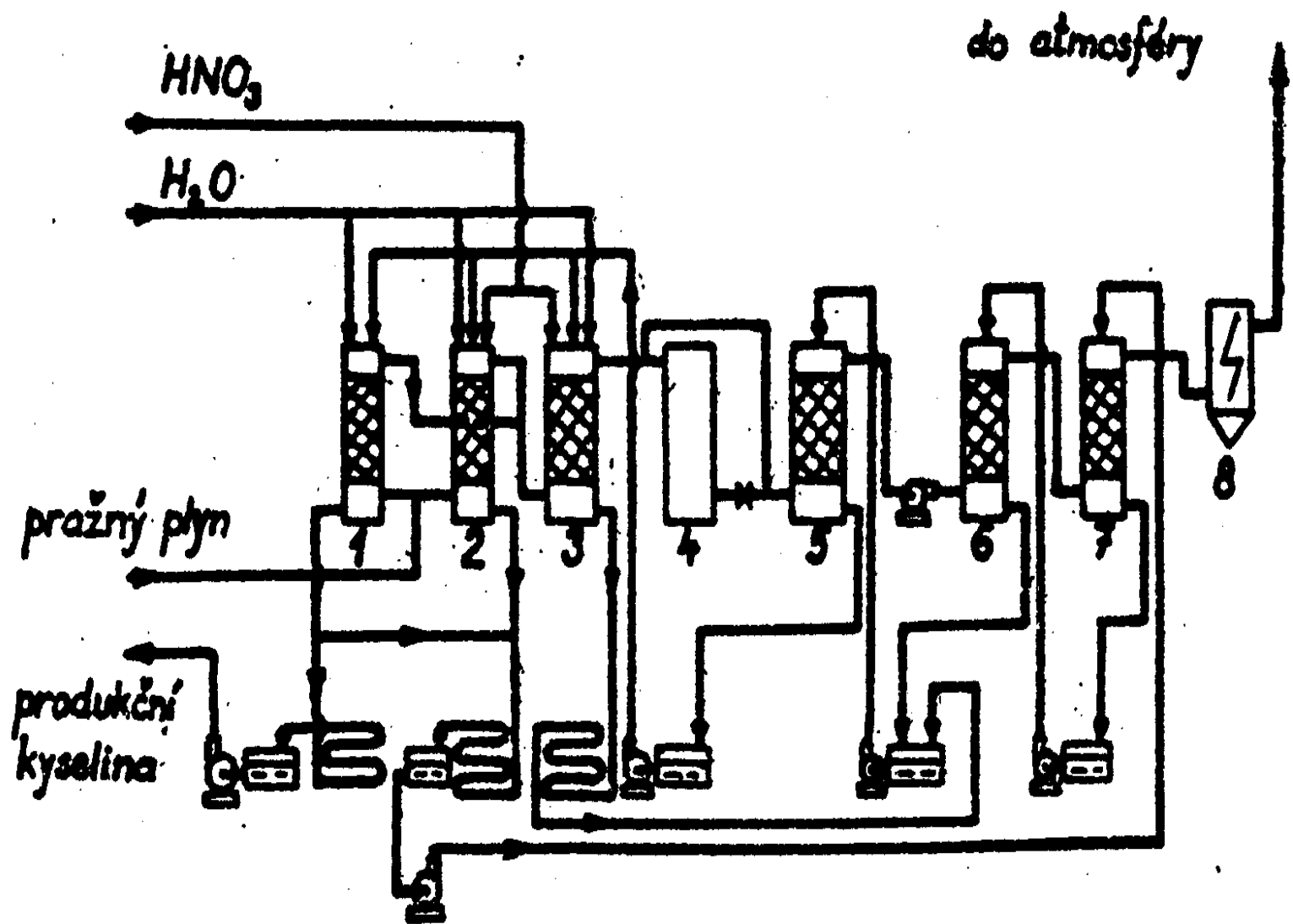
OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

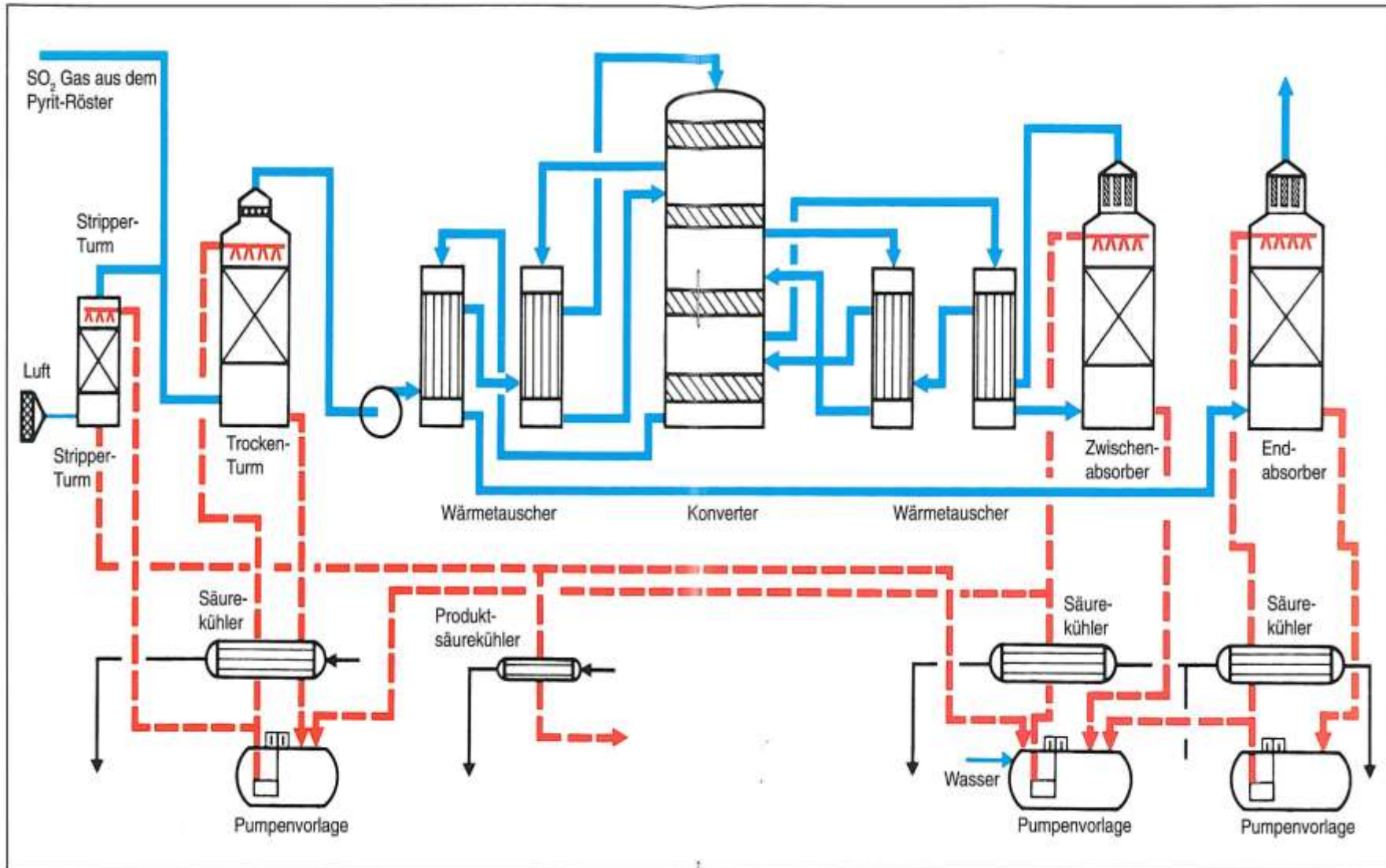
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Výroba kyseliny sírové nitrozním postupem

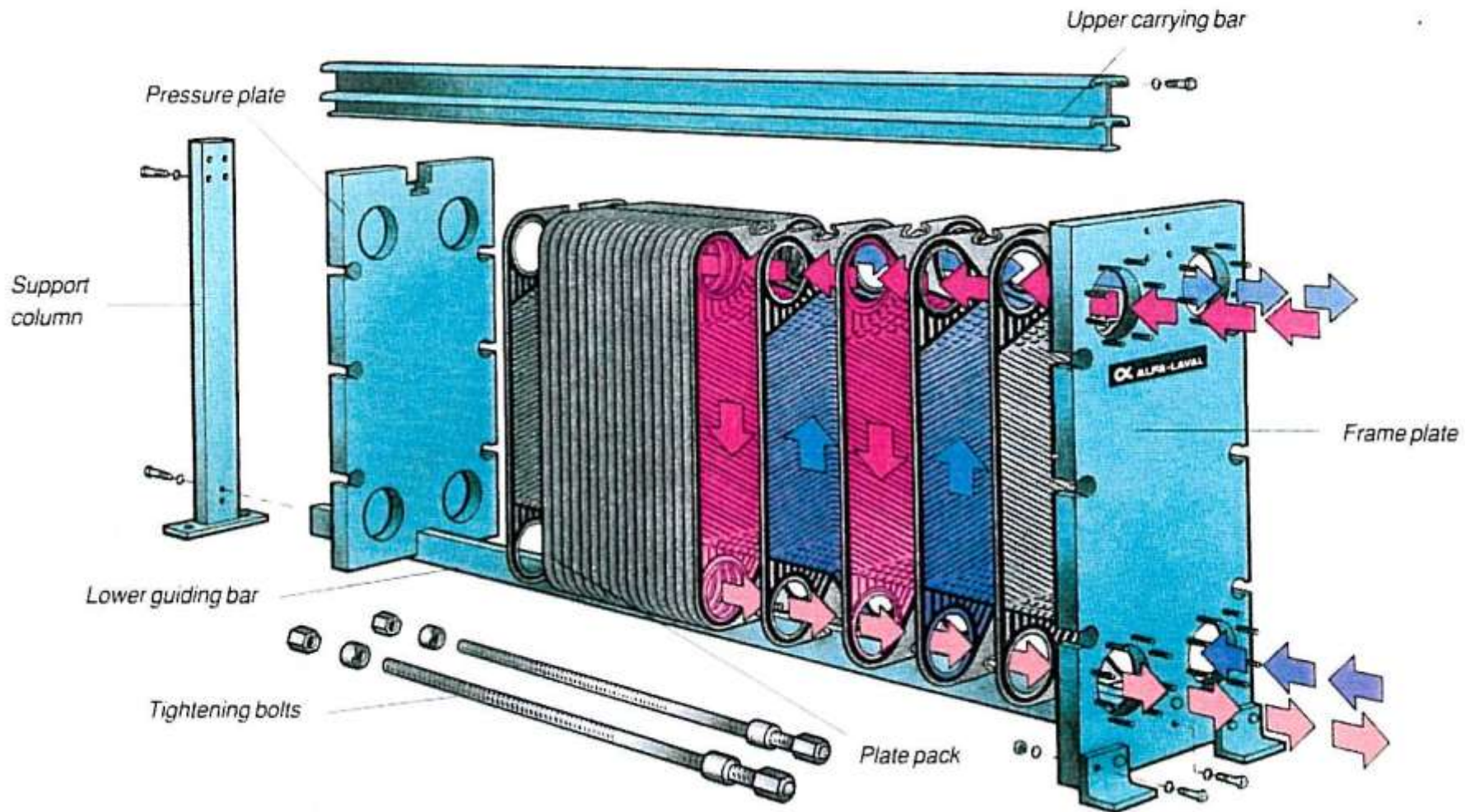








The plate heat exchanger



I. Серная кислота, олеум



evropský
sociální
fondy ČR



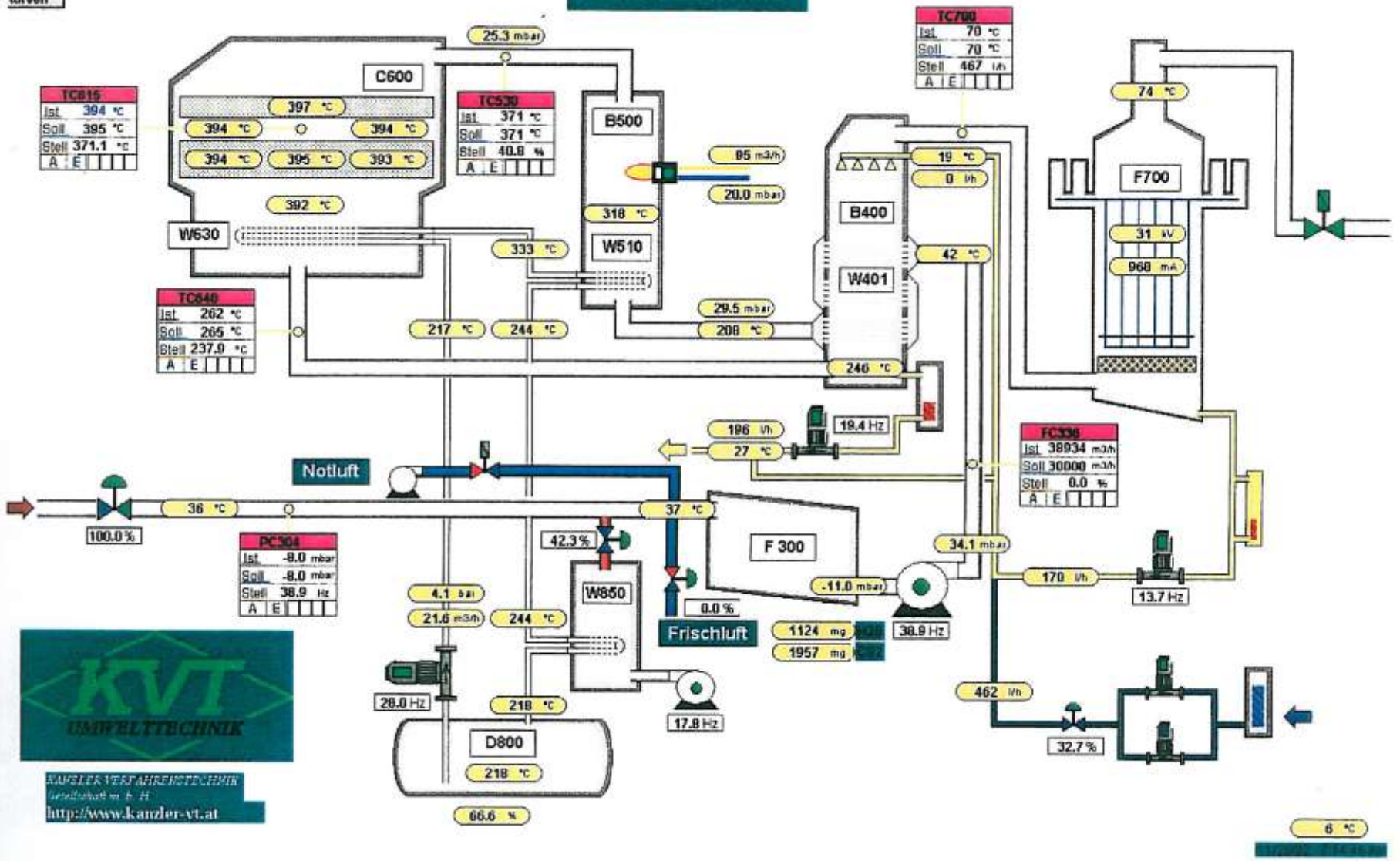
EVROPSKÁ UNIE



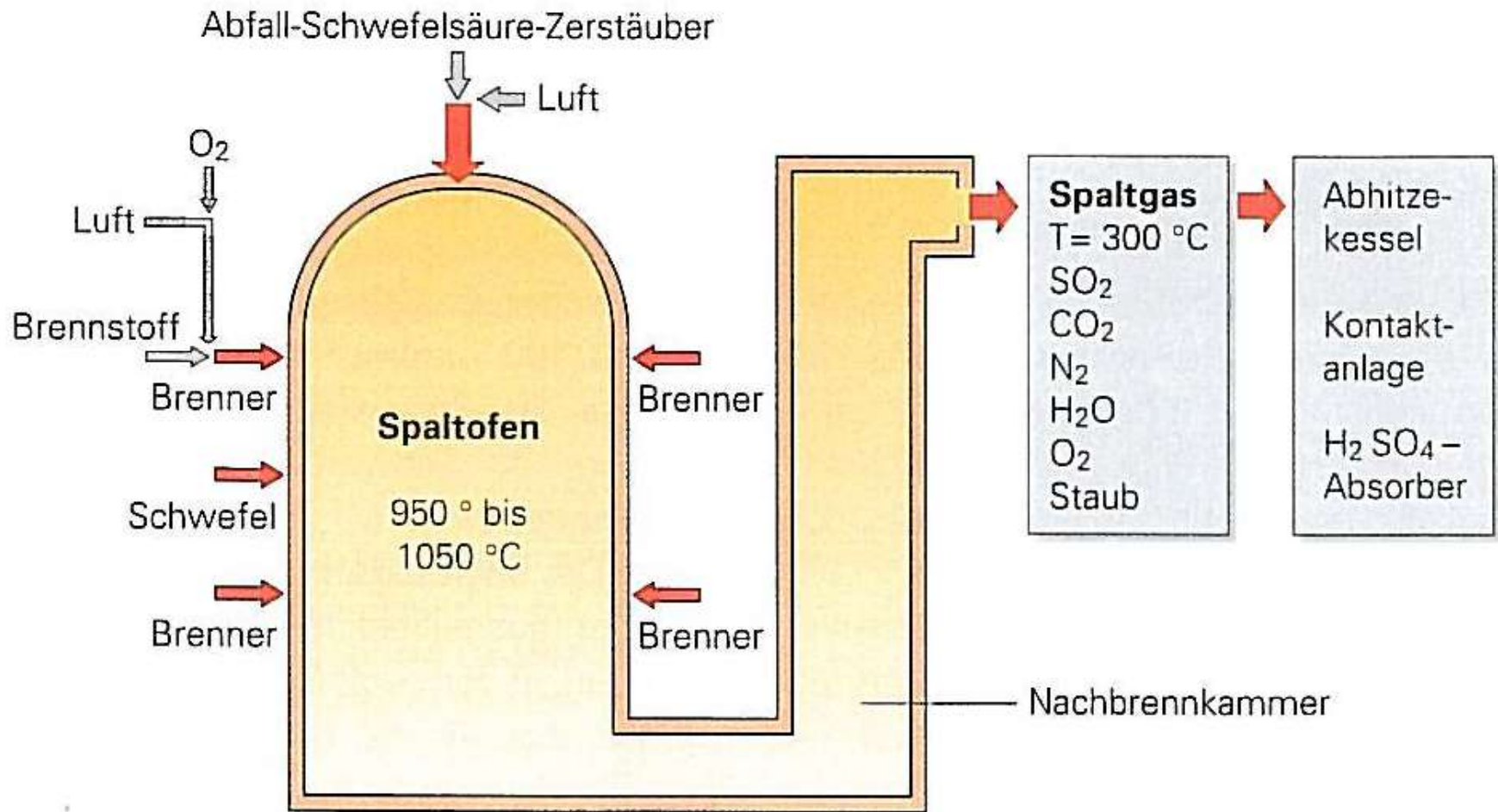
OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Sulfox Bohemia



KANZLER VERFAHRENTECHNIK
Gesellschaft m. b. H.
<http://www.kanzler-vt.at>



Emise do atmosféry, vod a odpady

Emise:

- Oxid siřičitý
- Oxid sírový
- Mlha H₂SO₄
- NO_x z věžové výroby
- Oteplené vody
- Chem. znečištěné vody

Odpady:

- Z filtrace síry a vzduchu
- Kyzové výpalky
- Kyselinovzdorné vyzdívky a dlažby
- Žáruvzdorné vyzdívky
- Ocel, litina, olovo
- Grafit a grafodur
- Stavební materiály
- Oleje a maziva
- Katalyzátory



evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Vybrané technicko hospodářské normy výroby kyseliny sírové

parametr na t 100%	komorová t.	věžová t.	kontaktní technologie	
			pyrit	síra
S kg/t	345 - 350	345 – 355	360 - 375	333 - 345
Využití S	94,65%	94,65%	90,70%	98,05%
HNO ₃ kg/t	8 - 15	10 – 20	---	---
el.kWh/t	35 - 50	18 – 24	60 - 90	25 - 45
voda m ³ /t	12 - 20	10 – 35	27 - 54	10 - 30
inves.Kč/t	2000,-	800,-	1400,-	350,-
nákl.Kč/t	410,-	375,-	375,-	280,-
SO ₂ obj.%			0,2 - 0,6	0,2 - 0,4
SO ₃ obj.%			do 0,1	do 0,06

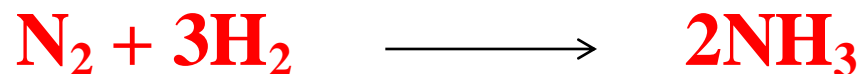
Zdroje amoniaku před vynalezením přímé syntézy z dusíku a vodíku:

- **prací vody z výroby svítiplynu** – surový svítiplyn vyráběný z uhlí obsahoval vedle H_2 , CH_4 , CO i CO_2 , N_2 , H_2S , dehtů, směsi alifatických a aromatických uhlovodíků, fenolu aj. sloučenin také amoniak. Amoniak byl získáván desorpcí z absorpčních roztoků při čištění svítiplynu.
- **hydrolýza kyanamidu vápenatého** - výroba vycházela z karbidu vápenatého vyráběného v odporově-obloukové peci z koksu a páleného vápna při cca 2000 °C a dále vyrobeného kyanamidu vápenatého (tzv. dusíkatého vápna) vyráběného v elektrické odporově vyhřívané komoře z jemně rozemletého karbidu vápenatého sycením dusíkem za teploty cca 850 °C (Franck – Caarův proces). Následující hydrolýzou kyanamidu vápenatého za zvýšené teploty čpavek desorboval z vodné suspenze do plynné fáze:



Pokusy o syntézu NH₃ z prvků

Na přelomu 19. a 20. století zkoumal F. Harber rovnováhu při tepelném rozkladu amoniaku:



Rovnovážná směs při 1020°C obsahovala 0.012 obj.% NH₃ a při extrapolaci k nižším teplotám se rovnováha posouvala výrazně ve prospěch amoniaku, zejména při vysokých tlacích.

To znamená, že syntéza amoniaku z prvků by byla možná **při nízkých teplotách a vysokých tlacích.**



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Příprava syntézního plynu

Syntézní plyn je směsí vodíku a dusíku.

Připravuje se částečnou oxidací výchozích surovin - látek obsahujících uhlík:

- zemní plyn nebo lehké uhlovodíky s b.v. do 200 °C,
- ropné frakce s b.v. nad 200 °C, těžký topný olej (TTO) - mazut (TMO),
- uhlí.

VÝROBA AMONIAKU

Technologii výroby amoniaku lze rozdělit do následujících kroků:

- příprava syntézního plynu,
- komprese syntézního plynu
(někdy je komprese předřazena přípravě syntézního plynu),
- vlastní syntéza amoniaku,
- izolace amoniaku a vodíku z odplynů.



evropský
sociální
fondy ČR

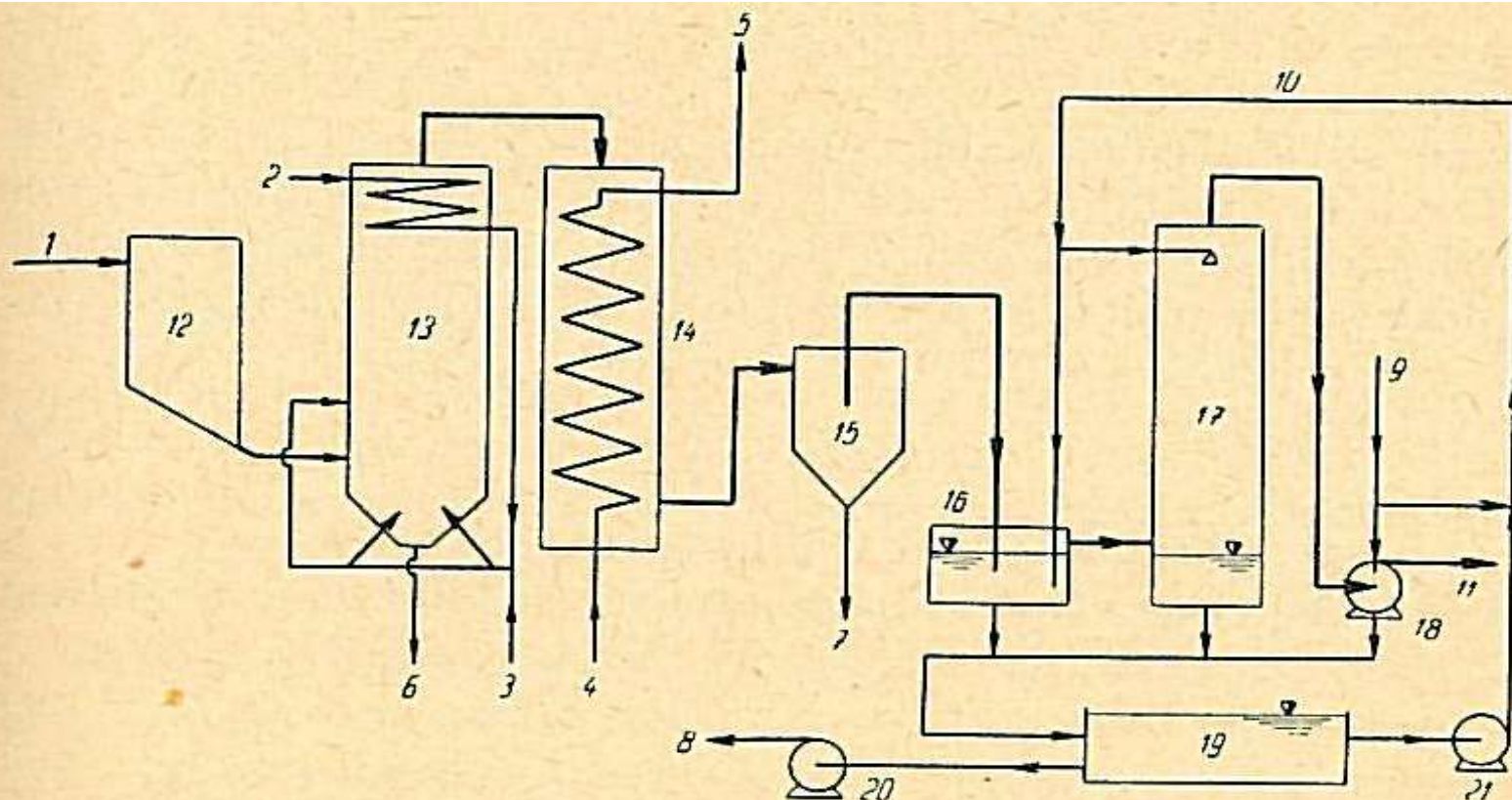


EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚŠTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz



Obr. 9. Zplyňování ve Winklerově generátoru

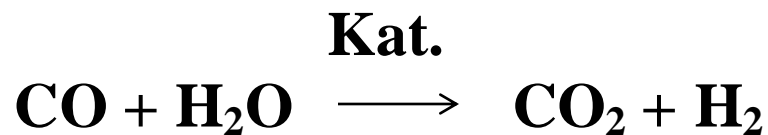
1 - palivo, 2 - nízkotlaká pára, 3 - kyslík, 4 - napájecí voda, 5 - tlaková pára, 6 - popel, 7 - odloučený úlet, 8 - zahuštěná suspenze úletu v kalové vodě (na skládku), 9 - voda, 10 - cirkulační voda, 11 - surový plyn k dalšímu zpracování, 12 - zásobník paliva, 13 - Winklerův generátor, 14 - kotel na odpadní teplo, 15 - cyklo-
nový odlučovač, 16 - vodní předloha, 17 - sprchové chladiče, 18 - Theissenův
dezintegrátor, 19 - sedimentační nádrž, 20 - čerpadlo kalové vody, 21 - čerpadlo
vyčiřené vody

Parní reforming

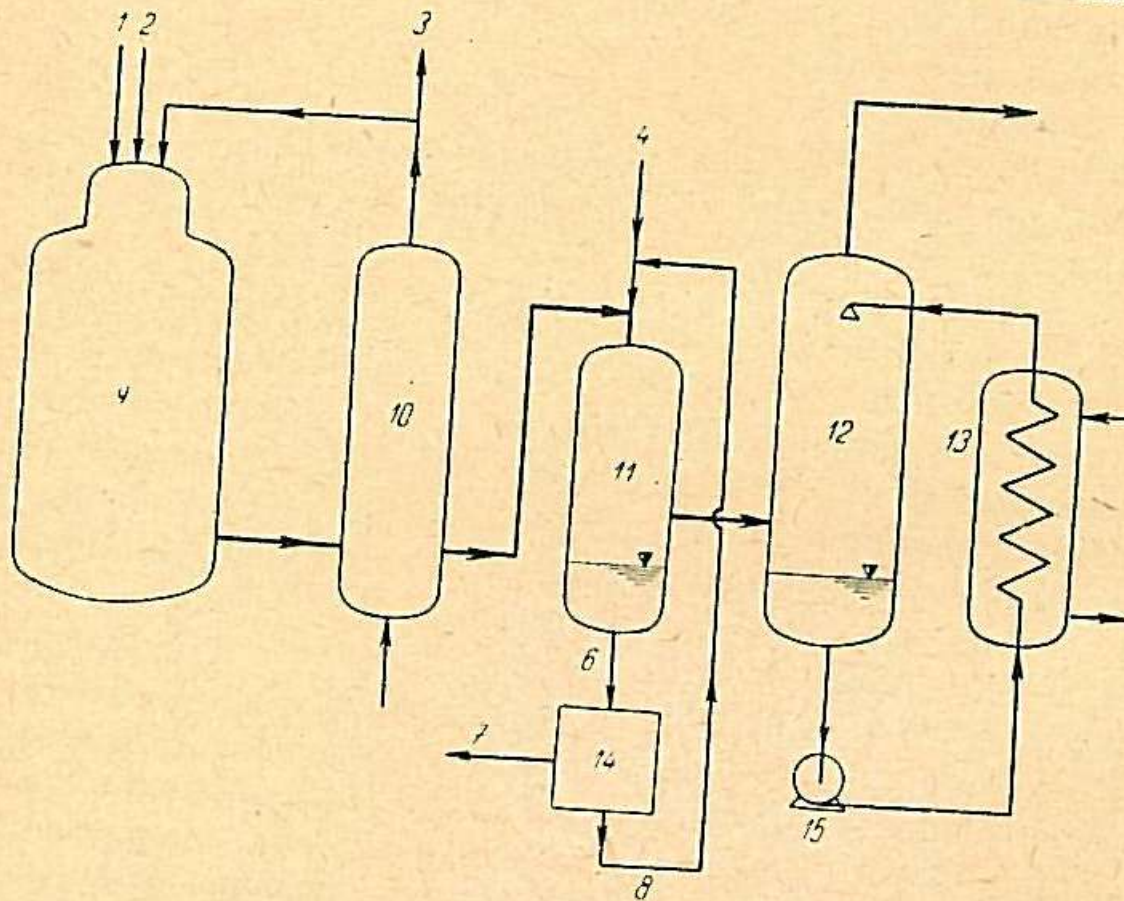
Je vhodný zejména v případě, kdy vstupní surovinou je:

- zemní plyn, tj. metan,
- benzínové frakce,
- petrolej
- nafta.

Proces je založen na reakcích:



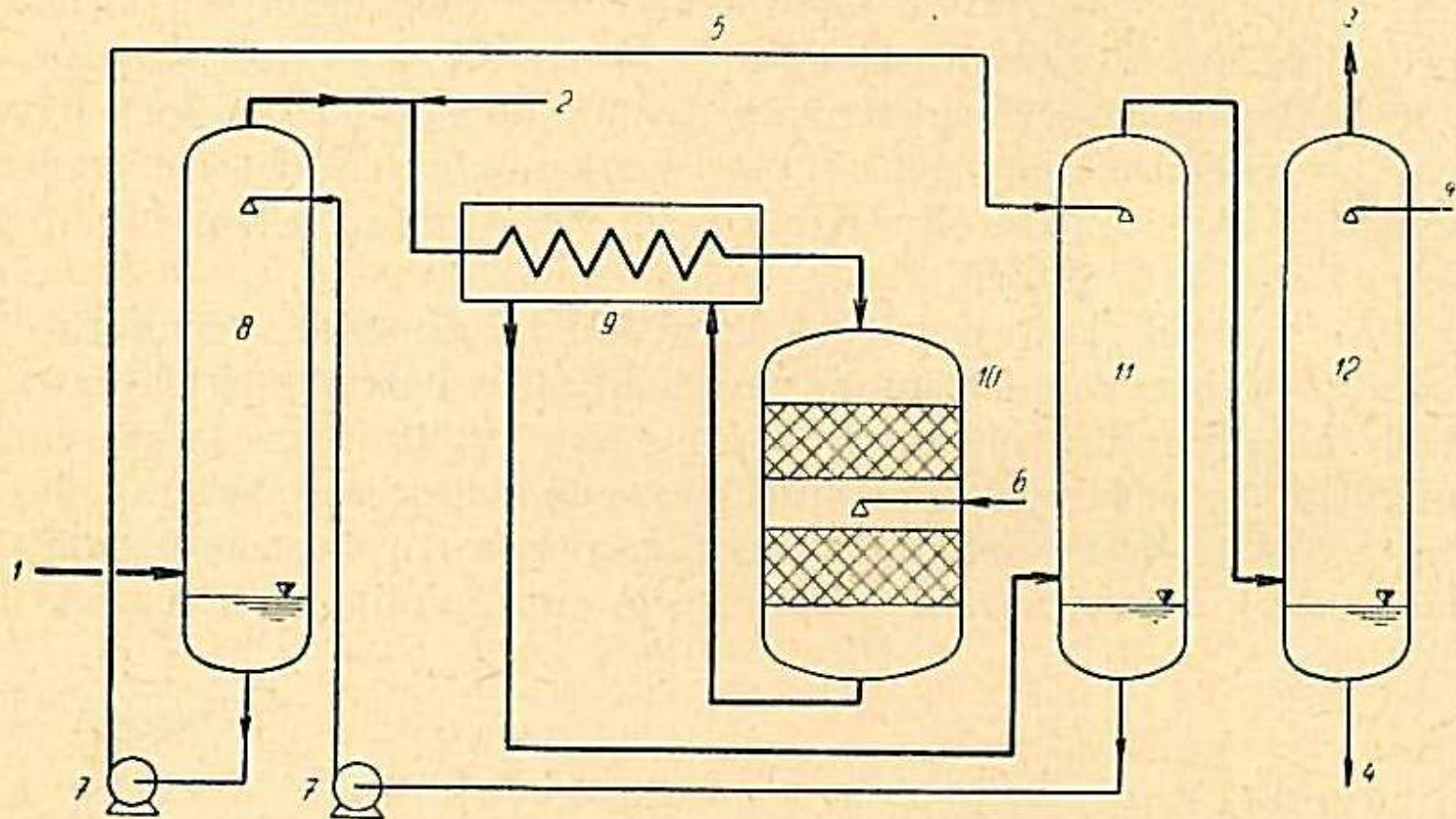
Výsledkem je směs plynů H_2 , CO , CO_2 , H_2O a CH_4 .



Obr. 12. Parciální oxidace uhlovodíků způsobem Shell

1 - předehřátá surovina, 2 - předehřátý kyslík, 3 - pára, 4 - voda, 5 - chladič
 voda, 6 - suspenze sazí ve vodě, 7 - saze, 8 - vyčištěná cirkulační voda, 9 - reaktor,
 10 - kotol na odpadní teplo, 11 - čištění plynu od sazí, 12 - sprehový chladič, 13 -
 chladič cirkulační vody, 14 - odlučovač sazí, 15 - čerpadlo

58



Obr. 17. Konverze vodního plynu

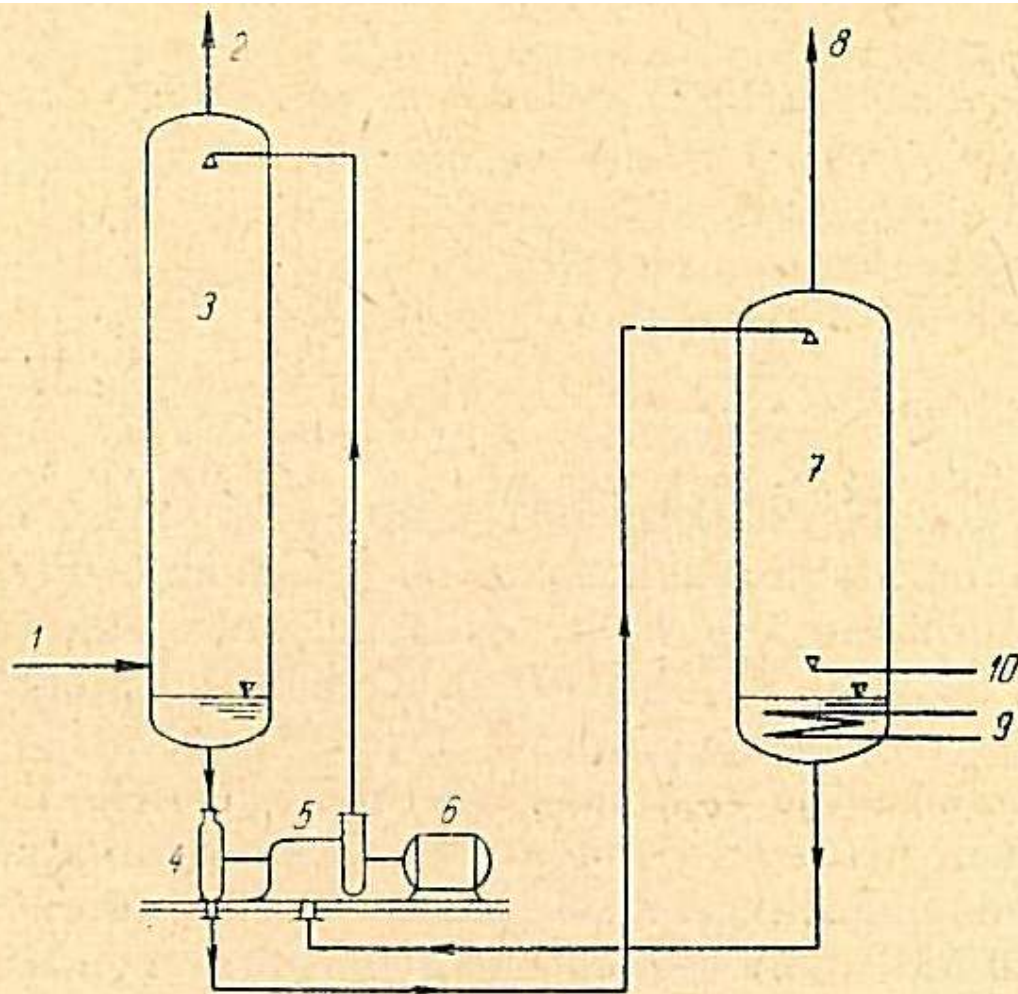
1 - surový plyn, 2 - pára, 3 - zkonvertovaný plyn, 4 - chladicí voda, 5 - cirkulační voda, 6 - kondenzát, 7 - čerpadla, 8 - sytič, 9 - výměník, 10 - konvertor, 11 - chladič, 12 - koncový chladič

Absorpce CO₂

CO₂ je ze směsi plynů za tlaku absorbován roztoku:

- K₂CO₃
- trietanolaminu.
- Rozpouštědlo je mimo kolonu regenerováno snížením tlaku a zvýšením teploty a použito znovu jako nástřík na absorpční kolonu:





Obr. 20. Odstraňování CO₂ z plynu horkým roztokem potaše
 1 - surový plyn, 2 - čistý plyn, 3 - absorbér, 4 - turbína, 5 - čerpadlo, 6 - elektromotor, 7 - regenerační věž, 8 - směs desorbovaného CO₂ a vzduchu, 9 - pára, 10 - vzduch

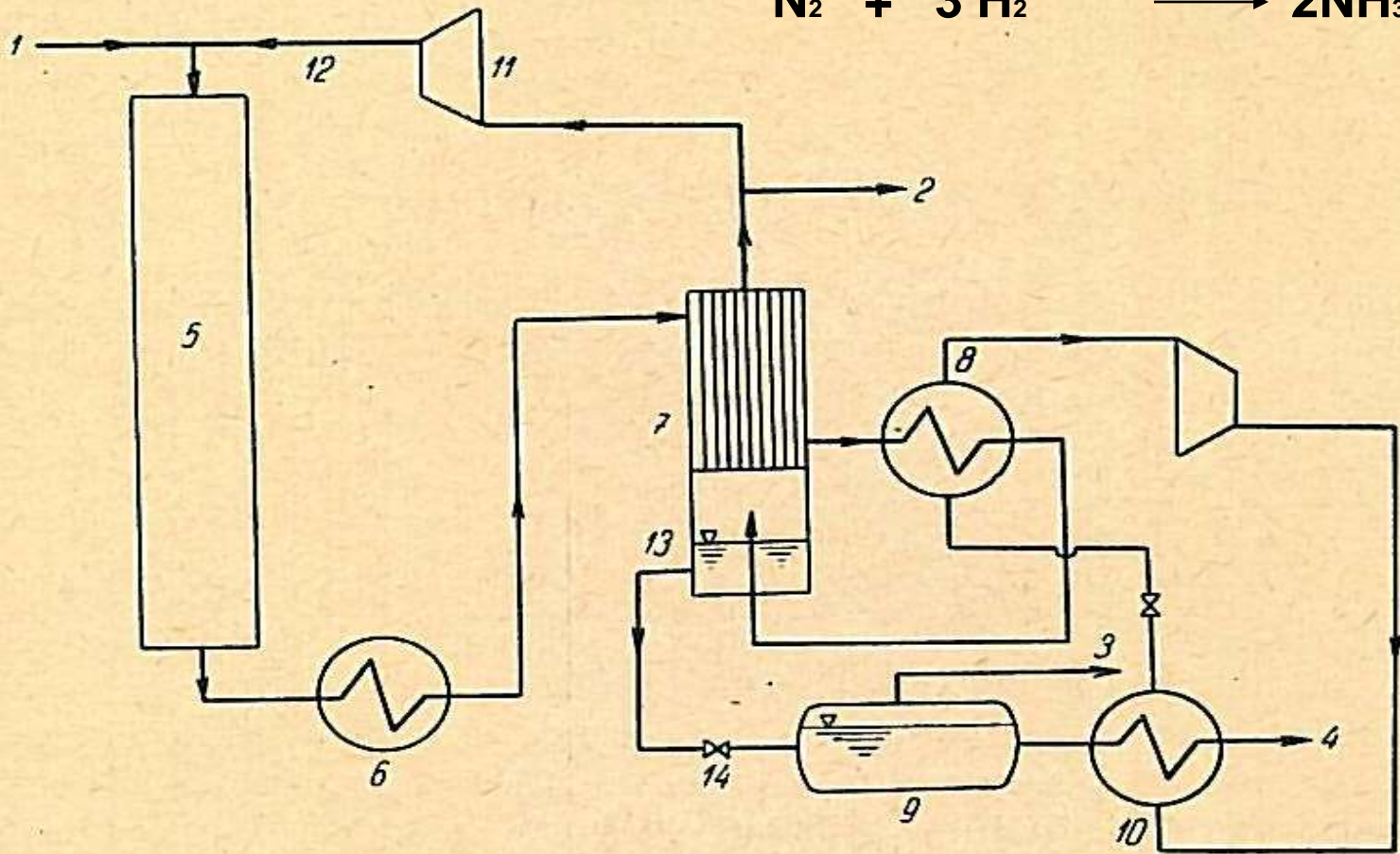
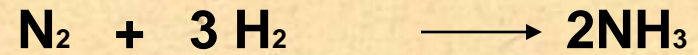
Kompresie syntézního plynu

Syntézní plyn je připravován vždy při nižším tlaku než při jakém je vedena syntéza. Syntézy amoniaku jsou podle tlaku užitého při syntéze na postupy:

- **nízkotlaké** (10 - 30 MPa),
- **středotlaké** (30 - 50 MPa)
- **vysokotlaké** (100 MPa).

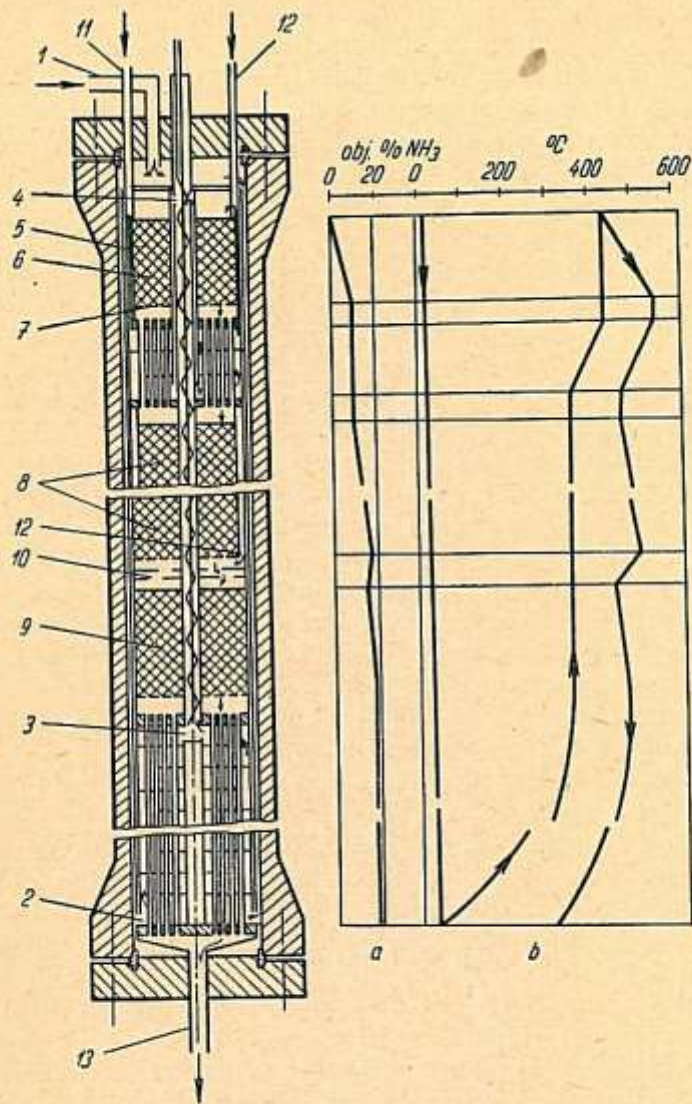
Nově budované jednotky jsou vesměs nízkotlaké. Ke kompresi jsou používány u nízkotlaké syntézy vícestupňové turbokompresory, a u středo- a vysokotlaké syntézy vícestupňové pístové kompresory.

Pro představu o komprimovaných množstvích plynu - na výrobu 1000 t NH₃/den je třeba stlačit kolem 120.000 Nm³ syntézního plynu/hod.!



Obr. 23. Zjednodušené schéma okruhu syntézy čpavku

1 - čerstvá syntézní směs, 2 - uvolněný plyn z cirkulačního okruhu, 3 - desorbované plyny z kapalného čpavku, 4 - kapalný čpavek, 5 - reaktor, 6 - vodní chladič, 7 - výměník-odlučovač, 8 - výparník čpavkového chladičského okruhu, 9 - mezi-uvolňovací nádrž kapalného čpavku, 10 - výměník-ohříváč, 11 - cirkulační kompresor



Obr. 29. Reaktor s vloženým výměníkem (CHEZA — Záluží)

1 - hlavní přívod plynu, 2 - vstup do hlavního výměníku, 3 - vstup do centrální trubky hořáku, 4 - převáděcí meziprostor do horního vloženého výměníku, 5 - převáděcí prostor z horního výměníku do první vrstvy, 6 - první vrstva katalyzátoru, 7 - rošt, 8, 9 - další vrstvy, 10 - směšovací prostor, 11, 12 - přívody chladících plynů, 13 - výstup zreagované směsi z reaktoru
 a - průběh obsahu épavku, b - průběh teplot

VÝROBA KYSELINY DUSIČNÉ

Kyselina dusičná (KD) má vedle čpavku klíčové postavení v chemii dusíku. Její spotřeba postupně stoupala s rozvojem zpracovatelských odvětví. Současná světová produkce KD přesahuje 40 mil. tun/rok v přepočtu na 100 %-ní kyselinu. Rozdělení spotřeby kyseliny dusičné ve světě:

- 75 % dusičnan amonný (z toho 85 % průmyslová hnojiva, 15 % výbušniny),
- 10 % výroba vláken a plastů na bázi kyseliny adipové,
- 10 % nitrované organické sloučeniny (trhaviny, výroba barviv a laků),
- 5 % povrchové úpravy kovů, hlavně vysoce legovaných ocelí.

Podobná struktura spotřeby KD je i v ČR, kde je vyráběna pouze v závodech Lovochemie, a.s. Lovosice, Synthezia, a.s. Parbubice a Moravských chemických závodech, a.s. Ostrava.



evropský
sociální
fondy ČR

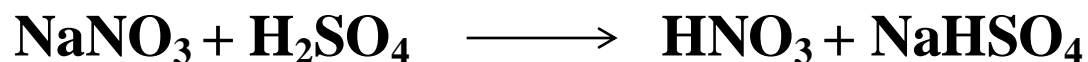


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Rozklad chilského ledku

Rozklad chilského ledku kyselinou sírovou je nejstarším výrobním postupem zavedeným do průmyslové praxe ve druhé polovině 19. stol.:



- Rozklad byl prováděn kyselinou sírovou s koncentrací 92 - 95 % při teplotách 150 - 200⁰C.
- dusičnan sodný a kyselina sírová musely být v uvedeném molárním poměru 1 : 1, aby nevznikal síran sodný - přebytek kyseliny sírové způsobuje vysoké zahřívání reakční směsi až na teploty kolem 400 °C a rozklad kyseliny dusičné.

Obloukový způsob

V roce 1905 byl u firmy Norsk Hydro zaveden tzv. obloukový postup výroby kyseliny dusičné. Klíčovou technologickou operací výroby KD je příprava oxidu dusnatého:



- Syntéza byla realizována přímým slučováním vzdušného kyslíku a dusíku v elektrickém oblouku střídavého proudu v magnetickém poli za teploty až 3000 °C.
- Výtěžnost oxidu dusnatého byla velmi nízká, jeho koncentrace za obloukovou pecí se pohybovala mezi 1,5 - 2,0 obj.% NO.
- Důležitou podmínkou dosažení této koncentrace bylo prudké ochlazení směsi plynů na teploty pod 1000 °C, aby nedošlo ke zpětnému rozkladu NO na výchozí složky.



Sam Eyde.



Kristian Birkeland.



esf

evropský
sociální
fondy ČR



EVROPSKÁ UNIE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz



The unharmed Rjukan Falls.



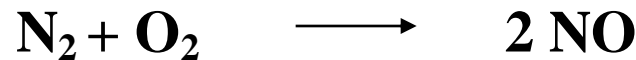
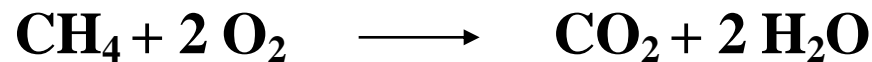
Interior of the Sâheim power station in 1926.



Exterior view of the Sâheim power station, popularly called the Rjukan -Opera house- because of its grandiose style.

Termický způsob

Analogií obloukového způsobu byl termický způsob výroby oxidu dusnatého založený na spalování zemního plynu v přebytku vzduchu:



Uvedené reakce probíhají při teplotách 2100°C. Koncentrace NO za spalovací pecí se pohybovala od 1,5 - 2,0 % obj. Účinnost přeměny dusíku na oxid dusnatý se tedy ani u termického postupu díky termodynamickým podmínkám nezměnila. Vznikající NO byl po ochlazení adsorbován na silikagelu a oxidován vzdušným kyslíkem na NO₂. Desorpcí po snížení tlaku byly získány nitrosní plyny o cca 4x vyšší koncentraci, než byla za spalovací pecí.

Výrobní kyseliny dusičné v současnosti:

- **Kombinované** – atmosférické spalování čpavku, tlakový oxidačně-absorpční systém
- **Rovnotlaké** – shodný tlak ve spalování čpavku a oxidačně-absorpčním systému
- **Dvoutlaké** – nižší tlak ve spalování čpavku, vyšší tlak v oxidačně-absorpčním systému

Oxidačně-absorpční systém: - **dříve vícevěžový**
- **nyní jednověžový**



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Katalytická výroba NO ze čpavku:



Vedlejšími reakcemi může vznikat:

- N_2 ,
- N_2O .

Jako katalyzátor se používá platina se 7,5 - 10 % rhodia. Katalyzátor je vyráběn ve formě jemné síťoviny s průměrem drátků 0,05 - 0,09 mm a s 1024 - 3600 ok/cm².



evropský
sociální
fondy ČR

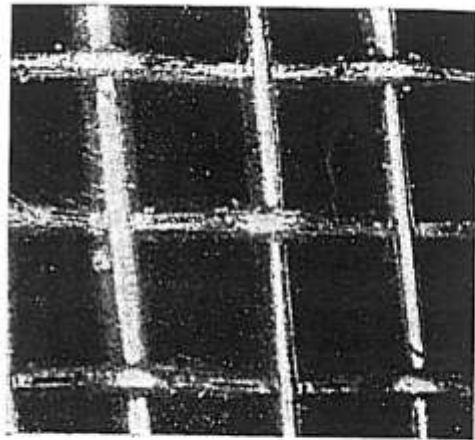


EVROPSKÁ UNIE

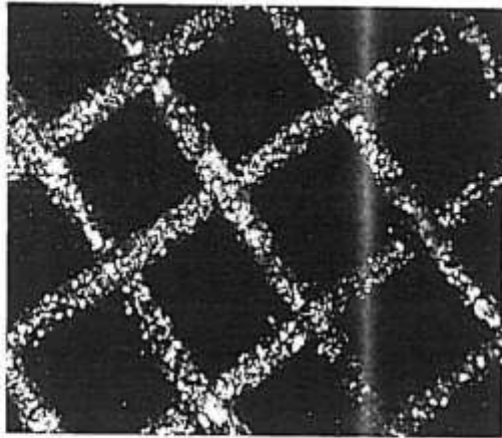


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

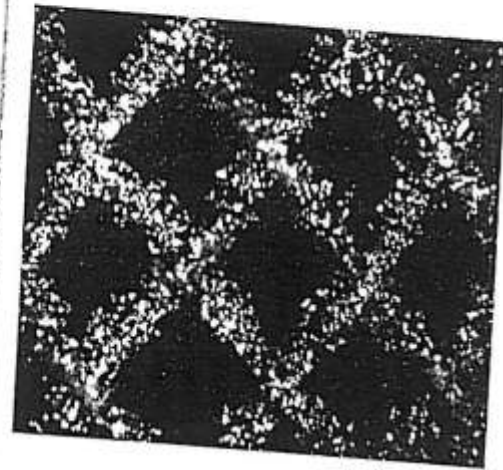
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz



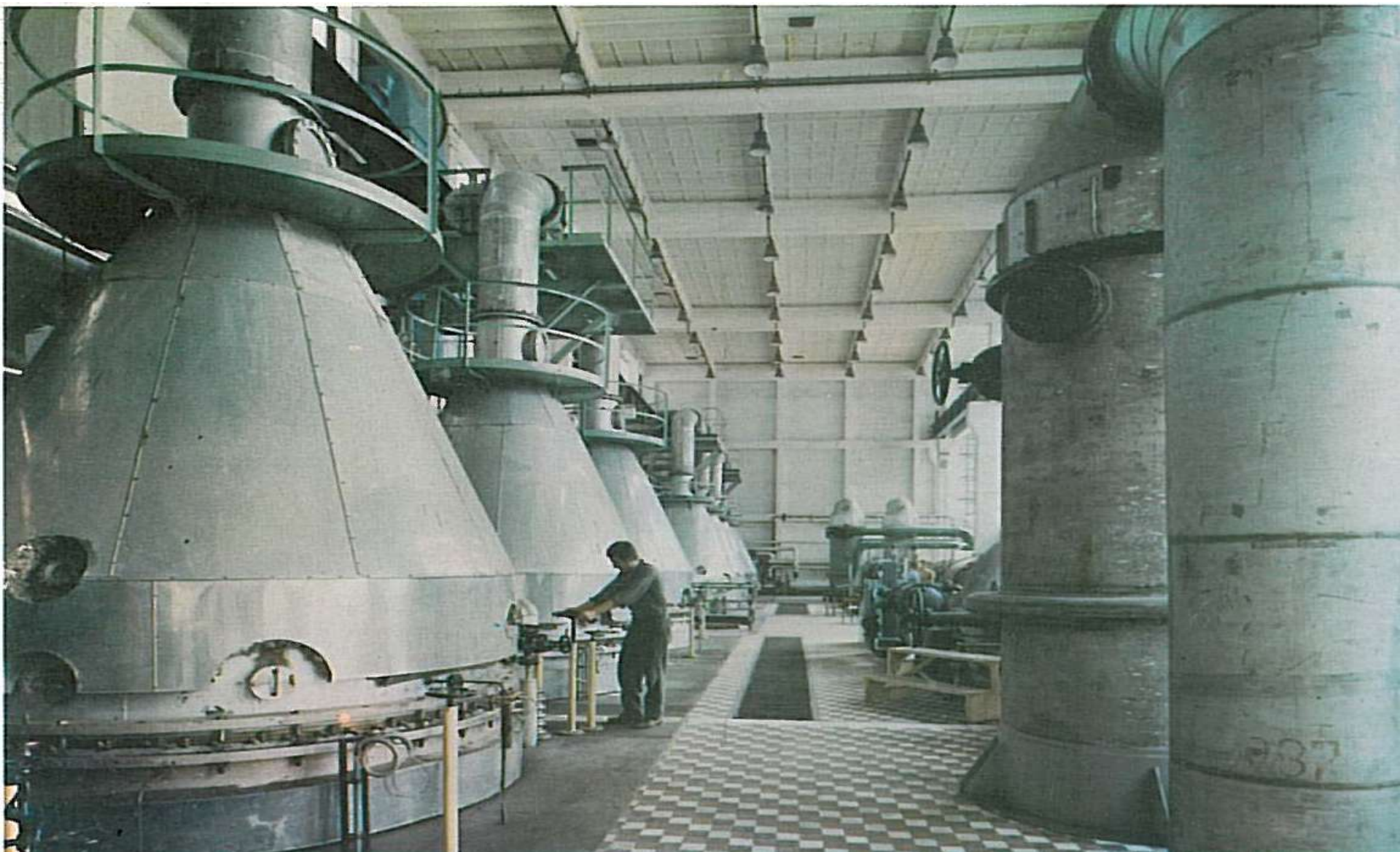
Obr. 1
Platinorhodiiové síto
nové



Obr. 2
Platinorhodiiové síto
aktivované



Obr. 3
Platinorhodiiové síto
po delším provozu
(při vyřazení)



evropský
sociální
fondy ČR



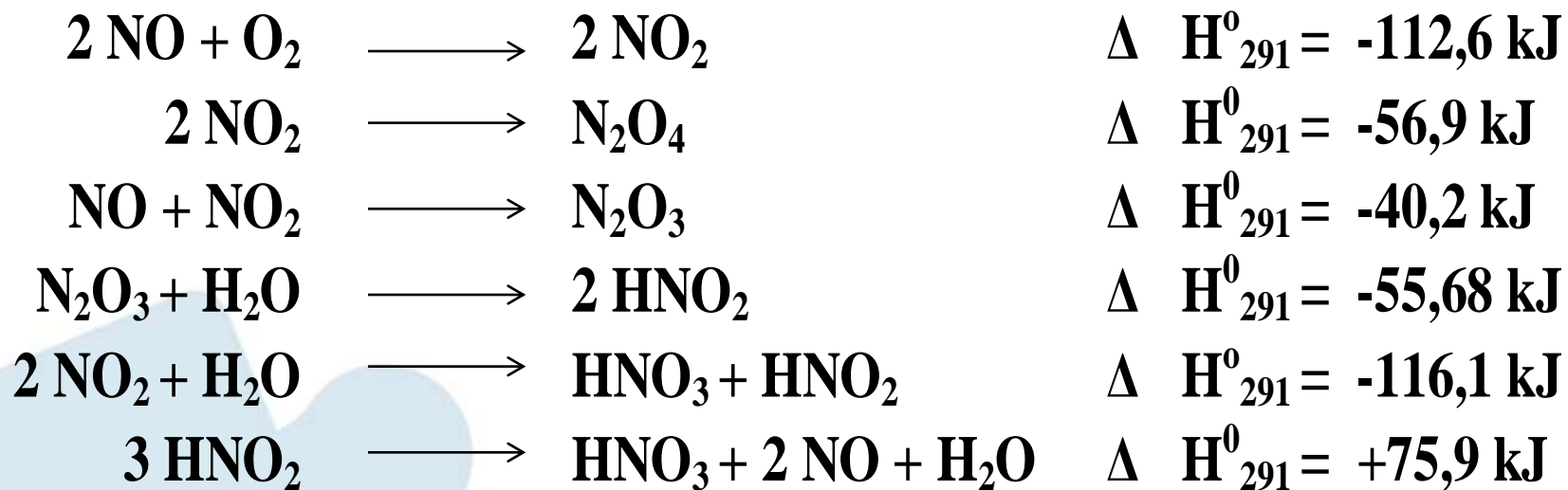
EVROPSKÁ UNIE

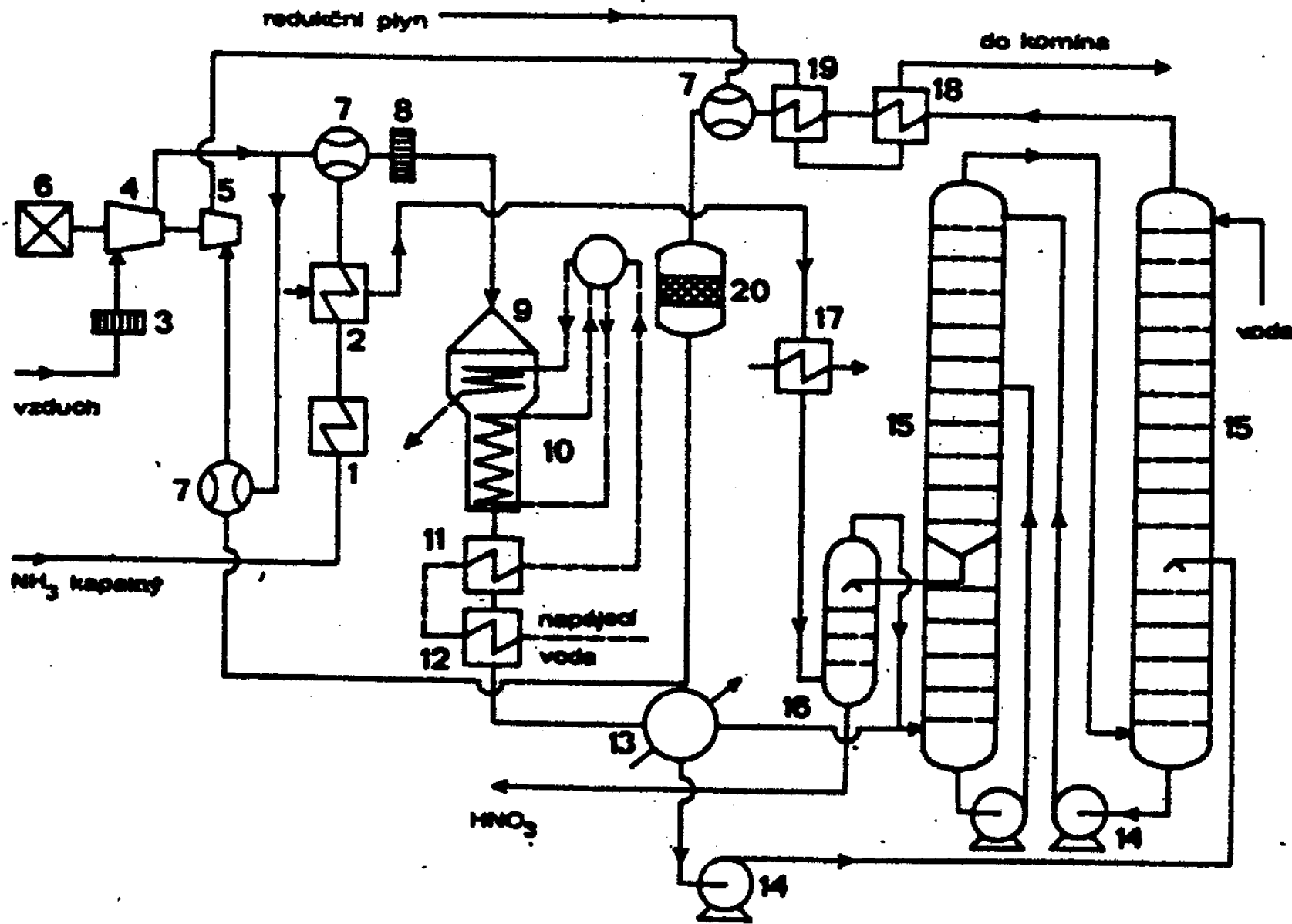


OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Oxidace NO a absorpce





Vícevěžová absorpce NOx



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚTNANOST

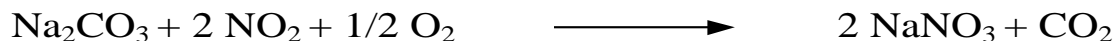
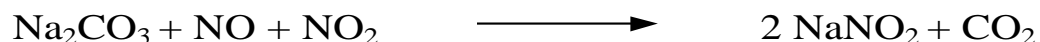
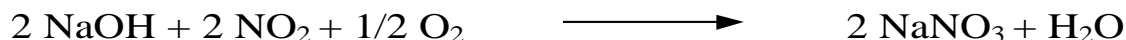
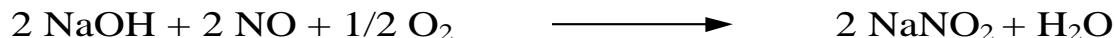
PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

KD 5 a KD 6

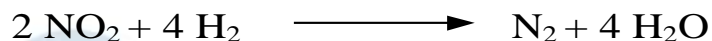


Čištění koncových plynů od oxidů dusíku

- a) alkalická vypírka v NaOH nebo Na₂CO₃, kdy vznikala směs prakticky nevyužitelných dusičnanů a dusitanů sodných:

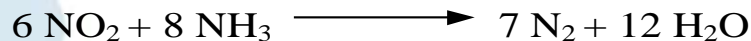
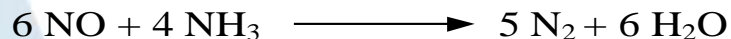


- b) totální redukce oxidů dusíku pomocí přebytku vodíku, metanu nebo oxidu uhelnatého (svítiplynu) na paladiu naneseném na alumině jako katalyzátoru při 450 - 800 °C:



Nevýhodou totální redukce je vyšší spotřeba redukčního činidla způsobená kyslíkem přítomným v koncových nitrosních plynech.

- c) selektivní redukcí oxidů dusíku čpavkem na vanadiovém nebo paladiovém katalyzátoru při teplotách 200 - 250 °C:



Totální redukce a selektivní katalytická redukce umožňují snížení koncentrace NO_x na výstupu z výroben kyseliny dusičné hluboko pod 100 ppm. Tím je zajištěno plnění zákonných emisních limitů.

Emise do atmosféry, vod a odpady

- Čpavek
- Oxidy dusíku
- Páry HNO₃
- Oteplená voda
- Chem. znečištěná voda alkalická a kyselá
- Olejové emulze
- Konstrukční a nerezavějící oceli
- Platinová síta a prach
- Katalyzátory z totální nebo selektivní redukce
- Kyselinovzdorné dlažby
- Žáruvzdorné vyzdívky
- Stavební materiály
- Oleje a maziva
- Filtrační materiály
- Kaly z úpravny vody a čištění chladičů

Vybrané THN vztažené na 1 t 100 %-ní HNO₃ dle údajů firmy UHDE GmbH, SRN:

Tlak ve spalování/absorpce v Mpa	0,1/0,5	0,5/0,5	0,3/1,0	0,9/0,9
Stř. využití amoniaku v %	97	96	96,5	93,5
Koncentrace produkční HNO ₃ v %	70	70	70	70
Interval výměny Pt sít v měsících	6-12	3-6	6-10	2-3
Spotřeba elektřiny v kWh	9	9	10	8
Výroba páry 0,4 MPa, 400 oC v t	0,31	0,35	0,2	0,2
Spotřeba chladicí vody v m ³	130	130	130	130
Spotřeba platiny v g	0,015	0,08	0,04	0,145

Výroba kyseliny fosforečné

Vlastnosti

- Bezvodá (tzn. 100%) kyselina fosforečná je bezbarvá krystalická látka s bodem tání 42°C.
- Je neomezeně mísitelná s vodou.
- S rostoucí koncentrací kyseliny se značně zvyšuje viskozita roztoku a např. 85% kyselina je sirupovitá kapalina.
- Kyselina fosforečná je komerčně dostupná ve třech koncentracích, a to jako 75% s bodem tání - 20°C, 80% tající při 0°C a 85% s bodem tání 21°C.
- Kyselina fosforečná je trojsytná kyselina, která ve vodném roztoku disociuje podle schématu

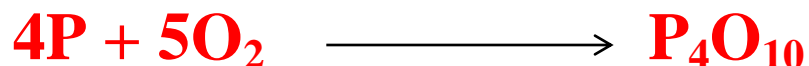


Od kyseliny fosforečné jsou odvozeny tři řady solí, a to dihydrogenfosforečnany, např. NaH_2PO_4 , jejichž vodný roztok je slabě kyselý, slabě alkalické hydrogenfosforečnany, např. Na_2HPO_4 , a ve vodném roztoku silně alkalické fosforečnany, např. Na_3PO_4 .

Termický proces

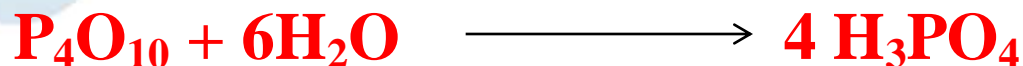
Termická výroba kyseliny fosforečné sestává ze dvou stupňů:

1) spálení elementárního fosforu na oxid fosforečný:



doprovázené silným vývojem tepla,

2) slabě exotermní reakci oxidu fosforečného s vodou:



Termická KF je používána pro výrobu přípravků na změkčování vody, DCPD pro výrobu zubních past a konzervaci nápojů.

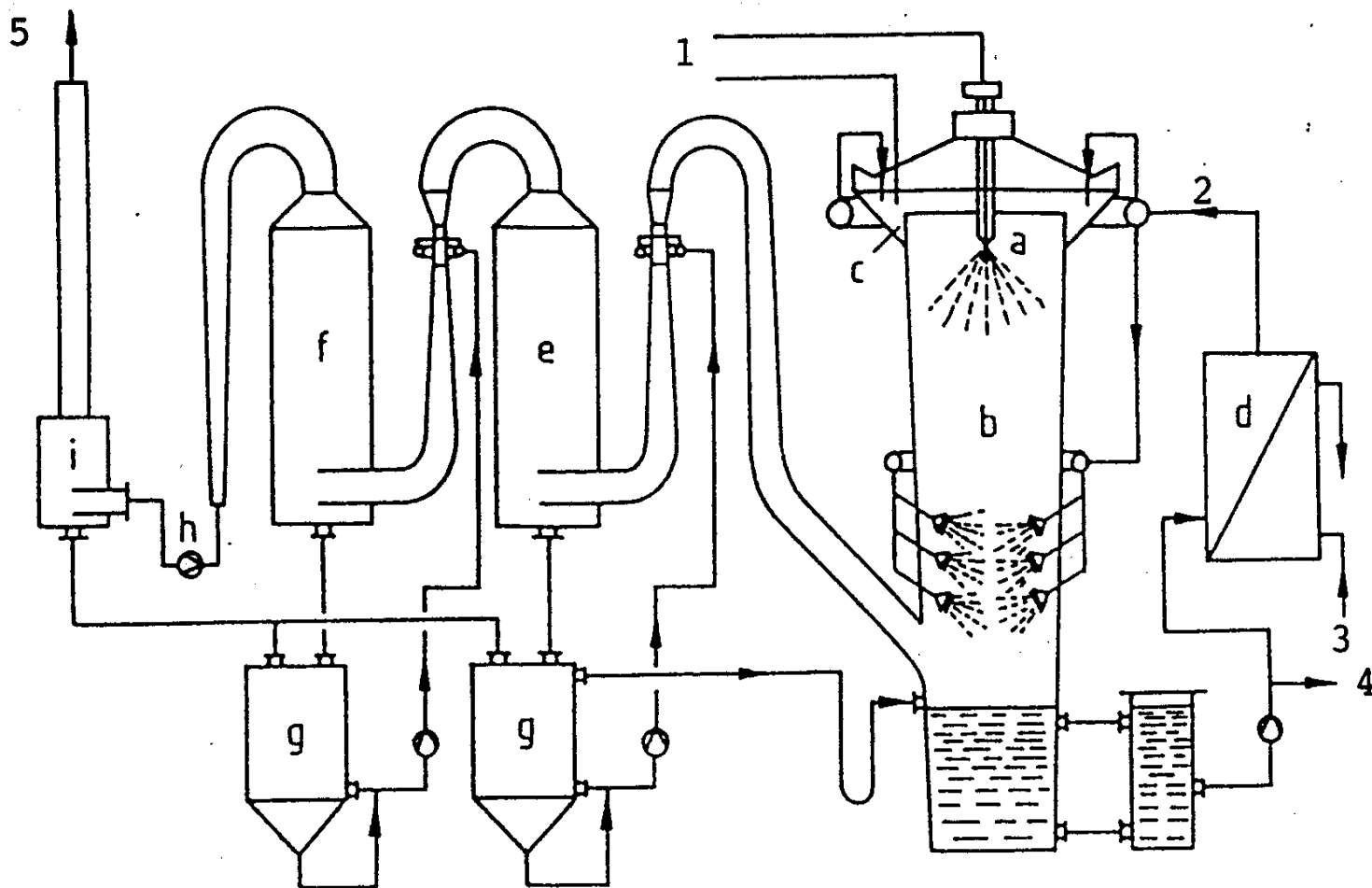


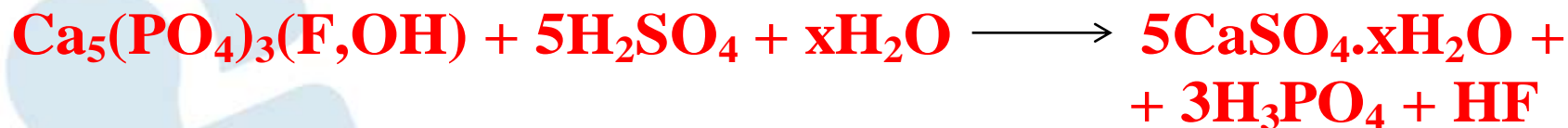
Schéma IG procesu výroby kyseliny fosforečné

a) tryska, b) spalovací věž, c) rozdělovač nátoky, d) tepelný výměník, e, f) Venturiho pračky, g) zásobníky promývací kapaliny, h) ventilátor, i) separátor kapek.

Přívod 1) fosforu, 2) recyklované kyseliny, 3) chladicí vody, odvod 4) produktu, 5) odplynu.

Extrakční proces

- Extrakční proces výroby kyseliny fosforečné je znám od r. 1880.
- rozvoj však nastal až po 2. světové válce, kdy se začala intenzivně používat hnojiva.
- Postup je založen na rozkladu přírodních fosforečnanů, nejčastěji apatitu s obsahem fluoru, zpravidla kyselinou sírovou
- Většina produkce je zpracovávána na průmyslová hnojiva, menší část je využívána pro moření ocelových plechů a odrezování.



Anhydritový proces

- není průmyslově realizován,
- při teplotách nad 110°C je zředěná kyselina fosforečná již velmi silně korozivní

Dihydrátový proces.

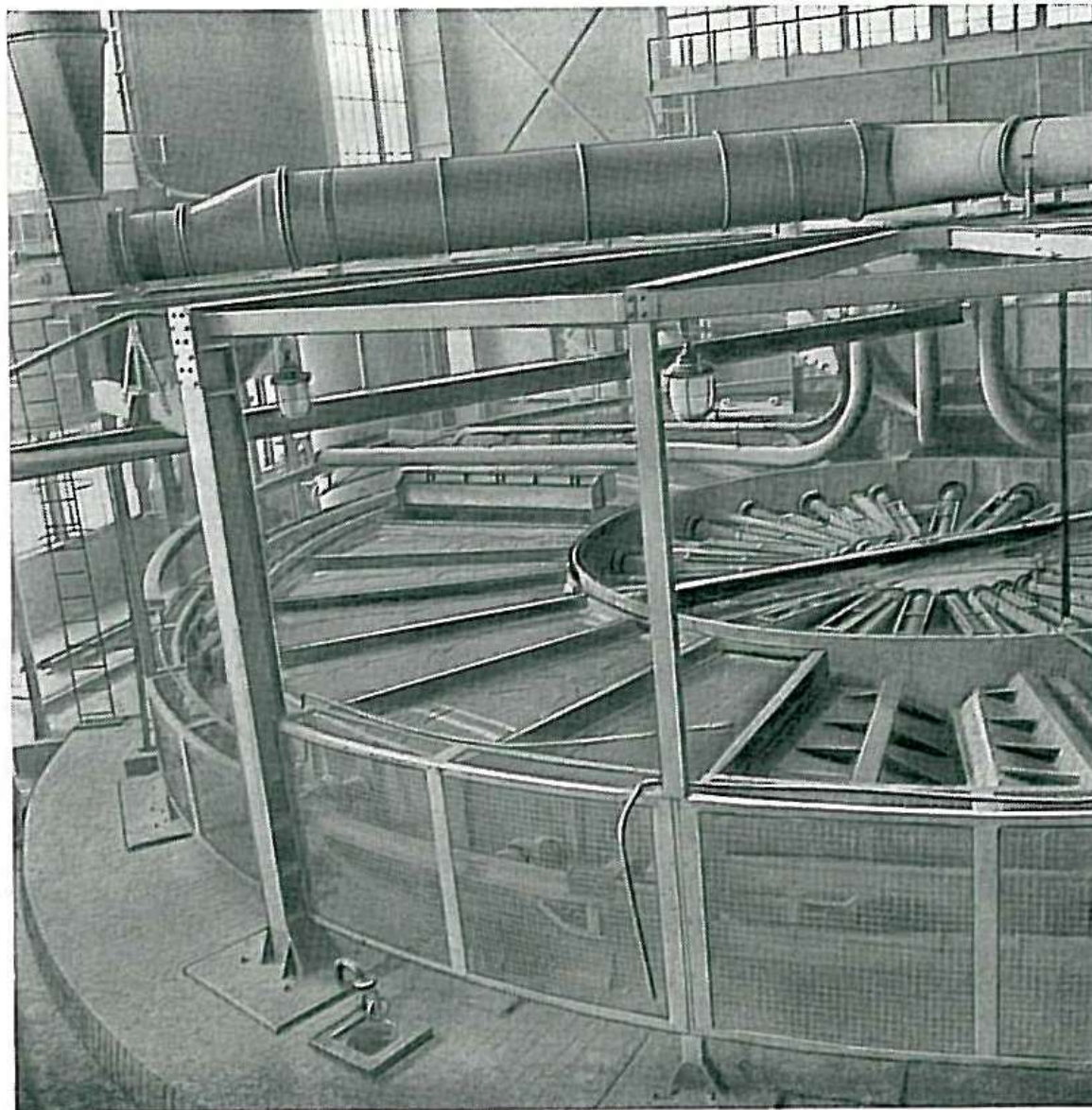
- Rozemletý fosfát s částicemi pod 150 μm je dávkován do míchaného rozkladného reaktoru,
- Kyselina sírová je uváděna do reaktoru na jiném místě aby se dostatečně zředila než přijde do styku s fosfátem.
- Pokud by fosfát reagoval s nezředěnou kyselinou, vytvořil by se na povrchu částic rychle povlak síranu vápenatého, který by zabránil dokonalému proreagování fosfátu.
- Teplota při rozkladu je udržována na 70 až 80°C uváděním chladícího vzduchu na hladinu suspenze.
- Filtrace se provádí buď pásovými filtry nebo talířovým filtrem speciální konstrukce.
- Filtrát je cca 50% kyselina fosforečná. Filtrační koláč je promyt vodou a promývací kapalina - zředěná kyselina fosforečná - je vracena do reaktoru.

Hemihydrátový postup

- produkuje cca 75% kyselinu a odpadá tudíž nutnost zařazovat energeticky náročné odpařování.
- Čistý hemihydrátový postup není nikde realizován pro nízký výtěžek pohybující se kolem 90% P₂O₅.

Kombinace hemihydrátového a dihydrátového postupu

- výtěžek dosahuje 99%,
- vznikající kyselinu není třeba odpařovat a současně je produkována čistá sádra použitelná ve stavebnictví.
- Při tomto postupu se vede rozklad apatitu při 90 až 110°C.
- V důsledku vyšší teploty probíhá rozklad rychleji než u dihydrátového postupu.
- Vzniklý hemihydrát síranu vápenatého je ze suspenze separován a při teplotě 60°C překrystalován ze zředěné kyseliny fosforečné na dihydrát.



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

H₃PO₄ extrakční často obsahuje:

- **As** – odstraní se srážením roztokem Na₂S přimíchaným do kyseliny. Vyloučený velmi málo rozpustný As₂S₃ je z kyseliny odstraněn filtrací.
- **Cd** – odstraní se přísadou organického činidla (alkylesteru alkyldithiofosforečné kyseliny). Tuhá fáze se z kyseliny odstraní filtrací.

Jiný způsob čištění je založen na extrakci kyseliny do organické fáze (izopropylalkohol, butanol, amylalkohol aj.). Většina nečistot, zejména kationty kovů, zůstanou ve vodné fázi. Po promytí extraktu se organická fáze odstraní např. destilací a zůstane čistá kyselina fosforečná.

Emise do atmosféry, vod a odpady

- Fosfosádra
- Kaly s obsahem arzénu
- Kyselinovzdorné vyzdívky a dlažby
- Žáruvzdorné vyzdívky
- Konstrukční a nerezavějící ocel
- Technická pryž z pogumovaných dílů
- Odpadní plasty z potrubí a armatur
- Stavební odpady
- Odpadní oleje a maziva
- HF
- SiF₄
- Mlha H₂SiF₆
- Chem. znečištěná voda s H₃PO₄, H₄SiO₄ a H₂SiF₆
- Oteplená voda



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

Výroba kyseliny chlorovodíkové

- přímé spalování vodíku v chlóru v křemenném hořáku:



- rozklad chloridu sodného kyselinou sírovou v litinových pánvích:



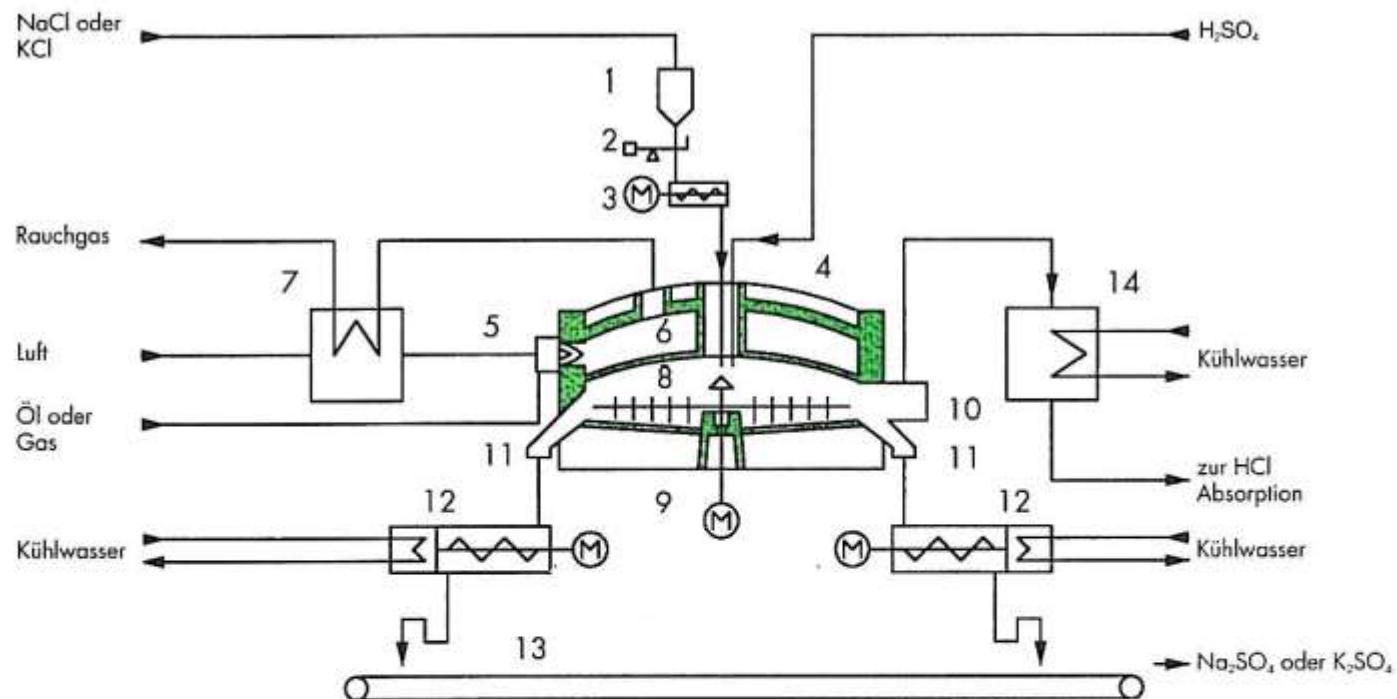
- z řady organických syntéz odpadá HCl při chloracích

Kyselina chlorovodíková (solná) je vyráběna absorpcí plynného chlorovodíku ve vodě při teplotách pod 30 °C v grafitových nebo skleněných absorbérech chlazených vodou.

Její koncentrace je do 33 % hm., což je dáno rovnováhou při absorpci HCl ve vodě za dané teploty.

Použití kyseliny chlorovodíkové

- moření kovů před pájením nebo povrchovou úpravou,
- příprava chloridů,
- levné neutralizační činidlo,
- regenerace iontoměničů,
- hydrochlorační činidlo v organických syntézách,
- výplach laboratorních a průmyslových aparátů aj. účely



Principalschema Mannheimer Ofen

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1 Salzaufgabetrichter | 8 Reaktionsraum |
| 2 Wiegeeinrichtung | 9 Rührwerk |
| 3 Dosierorgan | 10 HCl-Gasaustrittskammer |
| 4 Mannheimer Ofen | 11 Austragschacht Salz |
| 5 Brenner | 12 Kühl- und Mahltrommel |
| 6 Brennraum | 13 Sammelförderband |
| 7 Rekuperator | 14 Gaskühler |



Gesamtansicht des Ofensystems
Total view of furnace system

Emise do atmosféry, vod a odpady

- Páry HCl
- Oteplená voda
- Chemicky znečištěná voda
- Sklo
- Grafit
- Kyselinovzdorné dlažby a vyzdívky
- Konstrukční ocel a litina
- Stavební hmoty
- Odpadní plasty z potrubí a armatur
- Odpadní oleje a maziva

Děkuji Vám za pozornost !



evropský
sociální
fondy ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚŠTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz