

Použití hydrogenuhličitanu sodného pro čištění spalin v malém měřítku

Boleslav Zach^{1,2}, Michael Pohořelý^{1,2}, Michal Šyc¹, Karel Svoboda¹, Šárka Václavková¹, Jaroslav Moško^{1,2}, Jiří Brynda^{1,2}, Miroslav Punčochář¹

¹Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Oddělení environmentálního inženýrství, Rozvojová 1/135, 165 02 Praha 6 – Suchdol, e-mail: zach@icpf.cas.cz

²Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav energetiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

Souhrn

Trend omezování skládkování může vést, například v oblastech nízkou hustotou zalidnění, k nutnosti vzniku malých zařízení na energetické využití odpadu. V případě malých zařízení je však nutné, aby byl systém čištění spalin dostatečně jednoduchý a náklady na něj nebránily vzniku takových zařízení. Proto byla zkoumána možnost suchého jednokrokového čištění spalin a limitace vycházející ze složení spalin a kompromisních podmínek čištění.

Klíčová slova: suché čištění spalin, hydrogenuhličitan sodný

Úvod

Hierarchie způsobů nakládání s odpady, jak je dána Směrnicí Evropského parlamentu a Rady ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech, upřednostňuje energetické využití odpadů před skládkováním. Některé evropské země se vydávají přímo směrem zákazu skládkování směsného komunálního odpadu. Bude-li nutno se vyhnout skládkování, může dojít k nutnosti zřizování zařízení zpracovávajících odpad. Možností pro směsný komunální odpad není mnoho. Jednou z možností jsou mechanicko-biologické úpravy, které však samy o sobě problém se skládkováním nijak významně neřeší – jejich smysl by bylo možné vyzdvihnout pouze v případě odbytu pro využití produktů zpracování. Jedna z mála technologií, které mohou být vnímány jako ověřené a dlouhodobě využívané, je energetické využití odpadů, konkrétně formou spalování. Dojde-li k nutnosti plošného nahrazení kapacit skládek kapacitou zařízení na energetické využití odpadu, může nastat situace, kdy bude potřeba pokrýt kapacitou zařízení na energetické využití odpadu (ZEVO) i oblasti s nízkou hustotou zalidnění. Aby bylo možno se vyhnout velkým svozovým oblastem, může být vhodné stavět malá ZEVO, ty však musí mít v tomto měřítku vyřešeny všechny náležitosti včetně čištění spalin, protože vyhláška č. 415/2012 Sb. stanovuje pro tepelné zpracování odpadu emisní limity všem zařízením tepelně zpracovávajícím odpad bez ohledu na jejich velikost. Z těchto emisních limitů jsou vyjmuty pouze experimentální zařízení splňující podmínky uvedené ve vyhlášce. Čištění spalin je velkou částí spalovacích zařízení a může být v malém měřítku nákladné. Pro velmi malá zařízení musí být tedy čištění spalin co nejkompaktnější, co nejjednodušší a bez produkce odpadní vody. Zpracování odpadní vody je totiž obzvláště v malém měřítku výrazně ekonomicky zatěžující. Budeme-li se snažit o co největší zjednodušení systému čištění spalin, dostaneme se k myšlence odstraňovat všechny polutanty v jednom reaktoru. Pro realizaci této myšlenky je však potřeba dělat kompromisy v provozních podmínkách, což vede ke snižování účinností dílčích procesů čištění spalin.

Pro nalezení vhodných nebo reálných kompromisních podmínek je nutné znát chování jednotlivých procesů nejen ve smyslu provozních podmínek, ale i ve smyslu složení spalin, protože řešení může být pro každé spaliny trochu jiné. Z toho důvodu bylo zkoumáno čištění spalin pomocí hydrogenuhličitanu sodného při různých koncentracích HCl a SO₂ ve spalinách.

Materiály a metody

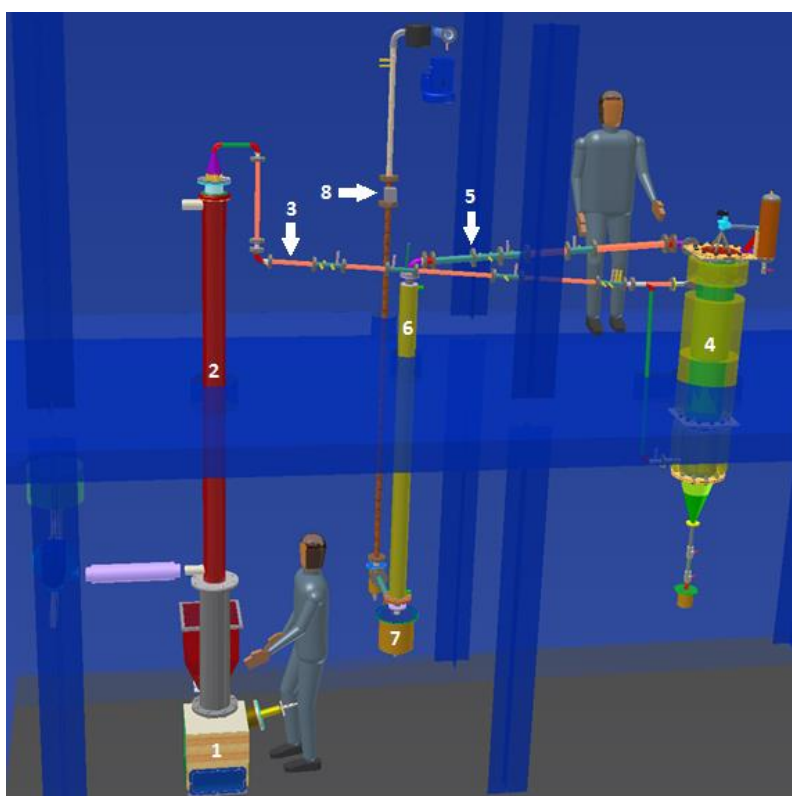
Výběr sorbentu

Hydrogenuhlíčan sodný je vhodným sorbentem pro odstraňování kyselých polutantů (HCl, SO₂) ze spalin v malém měřítku za podmínek umožňujících současné odstraňování dalších polutantů (TZL, NO_x, PCDD/F), protože vykazuje dobré vlastnosti při teplotách kolem 200 °C bez ohledu na vlhkost spalin [1]. Teploty nad 250 °C (do 450 °C) umožňují vznik polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F) mechanismem de novo syntézy [2]. Nižší teploty na druhou stranu obvykle snižují účinnost selektivní katalytické redukce NO_x [3]. Více informací k výběru sorbentu je možné nalézt v Zach et al. [4].

Experimentální část

Byly uskutečněny experimenty při různých složeních spalin za účelem sledování vlivu koncentrace HCl a SO₂ na účinnost záchytu těchto polutantů pomocí hydrogenuhlíčitanu sodného.

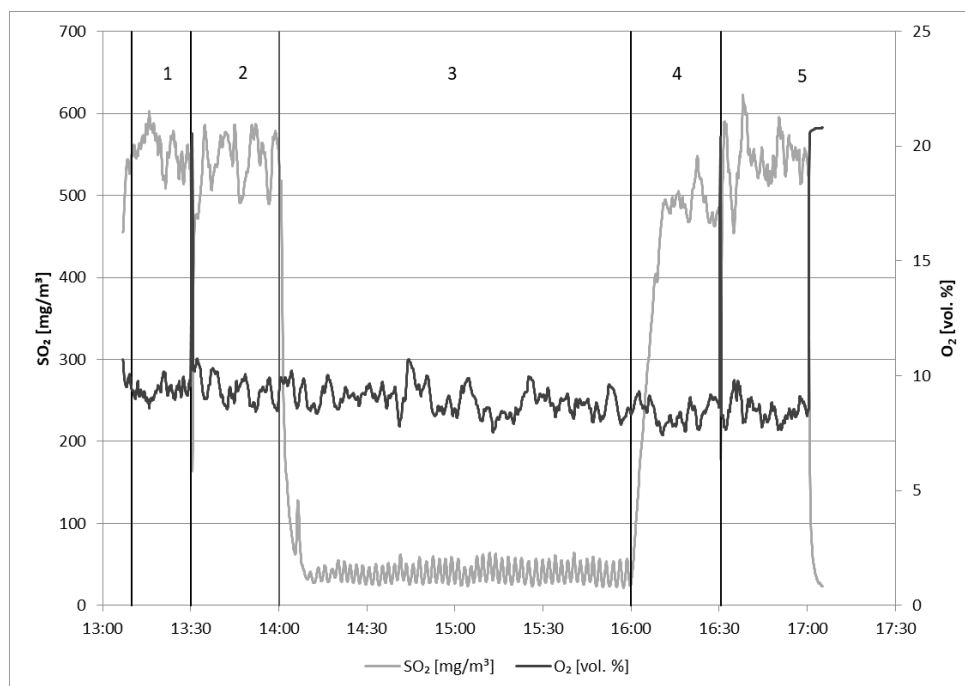
Experimentální zařízení je vyobrazeno na Obr. 1. Jednotka byla navržena pro testování suchého čištění spalin. Spaliny jsou produkovány spalováním dřevěných pelet. Vstup spalovacího vzduchu je řízen regulátorem, aby byl přesně definován. Spalovací vzduch je před vstupem do zařízení předčištěn, aby neobsahoval nečistoty a obsahoval definované množství vodní páry.



Obr. 1 Experimentální zařízení; 1 – retortový hořák; 2 – souproudý vzduchový chladič; 3 – spalinovod 1; 4 – filtrační reaktor; 5 – spalinovod 2; 6 – protiproudý vodní chladič; 7 – kondenzační nádoba; 8 – průtokoměr

Analýza vzorku surových spalin a dávkování sorbentu je realizováno ve spalinovodu 1 před vstupem do reaktoru. Tato část je navržena tak, aby bylo dosahováno vysokého Reynoldsova čísla pro zajištění

dostatečně homogenity plynu pro účely vzorkování a dobrého mísení sorbentu s plynem a zamezení jeho usazování. Dávkování sorbentu je regulováno na základě měření SO_2 ve spalinách. Online analýza je zajištěna analyzátozem Horiba PG-350 (O_2 , SO_2 , CO , CO_2 , NO_x), současně probíhá vzorkování (záchyt SO_2 a HCl do promývacích baněk). Tyto vzorky jsou následně analyzovány pomocí iontové chromatografie či fotometrie. Vlastní čištění spalin probíhalo především ve filtračním reaktoru, i když částice sorbentu reagují již ve spalinovodu před dosažením filtračního reaktoru. Ve filtračním reaktoru byly upevněny 2-4 keramické filtrační elementy. Na jejich povrchu postupně vzniká filtrační koláč, který se skládá z popílku a sorbentu. Při prostupu spalin filtračním koláčem dochází k zintenzivnění kontaktu spalin se sorbentem, což má za následek jeho lepší konverzi. Za reaktorem ve spalinovodu 2 opět dochází k měření složení spalin a k vzorkování. Ve spalinovodech a ve filtračním reaktoru je měřena teplota plynu a tyto části aparatury jsou osazeny topnými elementy, které jsou individuálně regulovány na základě teplot měřených v jednotlivých částech spalinovodu. Koncentrace SO_2 a HCl ve spalinách je zajištěna a nastavena pomocí přídatku síry a chloru do paliva, kterým jsou dřevěné pelety. Síra je do paliva přidávána ve formě elementární síry rozpuštěné v toluenu. V případě chloru je obohacení zajištěno vodným roztokem CaCl_2 . Na Obr. 2 je záznam koncentrací SO_2 a O_2 v průběhu experimentu. V první části záznamu jsou vidět koncentrace v surových spalinách před reaktorem. V druhé části jsou koncentrace za reaktorem před začátkem dávkování sorbentu. Třetí část je záznam koncentrace během dávkování sorbentu. Čtvrtá část je ustalovací část po zastavení dávkování a v páté části je zaznamenáno opět složení surových spalin před vstupem do reaktoru.



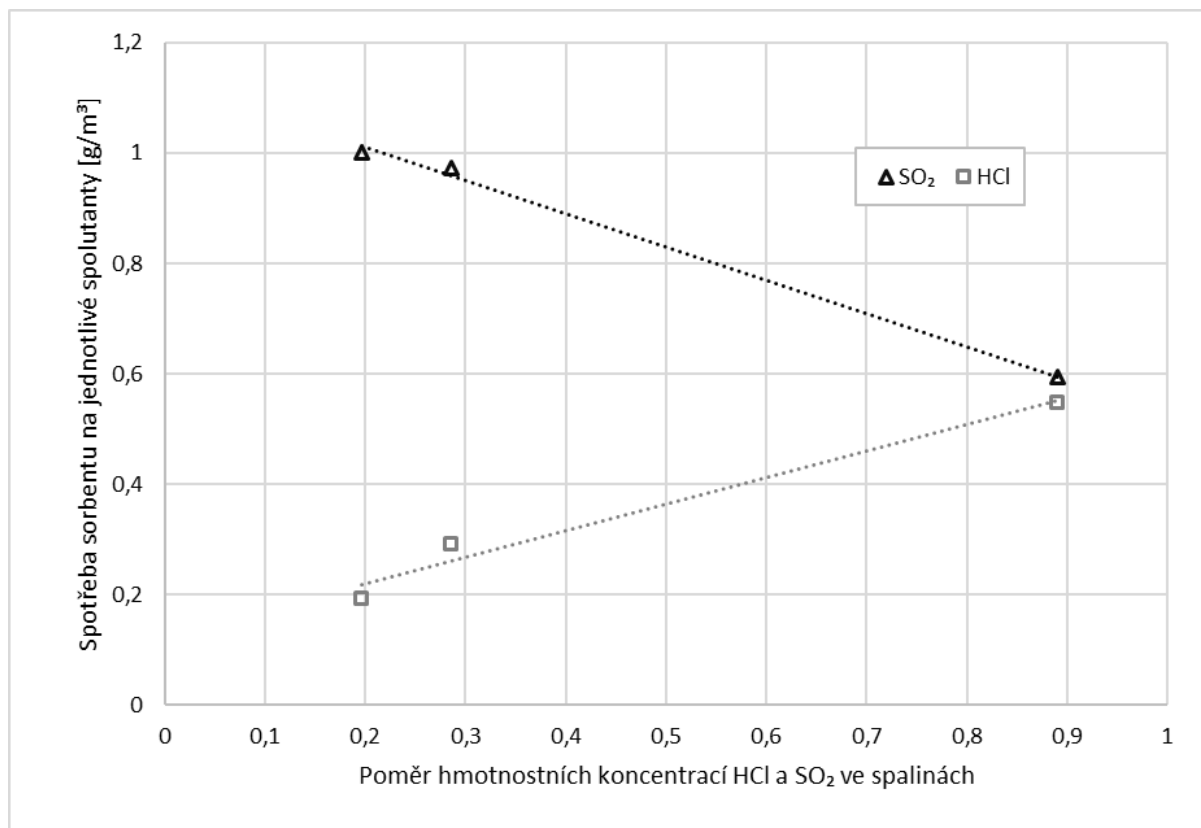
Obr. 2 Záznam koncentrací SO_2 a O_2 v průběhu experimentu

Výsledky a diskuze

Byly provedeny experimenty zaměřené na vliv poměru koncentrací HCl a SO_2 ve spalinách na záchyt těchto polutantů pomocí hydrogenuhličitanu sodného. Koncentrace SO_2 ve vycištěných spalinách byly udržovány na konstantní hodnotě v případě všech experimentů.

Koncentrace HCl a SO_2 ve spalinách přímo ovlivňují kinetiku reakce hydrogenuhličitanu (uhličitanu) sodného s těmito polutanty. Vyšší poměr HCl/SO_2 přirozeně zvyšuje poměrné množství sorbentu, které zreaguje s HCl . Nicméně výsledky ukázaly, že změna v selektivitě sorbentu není úměrná změně poměru HCl a SO_2 ve spalinách. Vliv složení spalin na poměr sorbentu zreagovaného s HCl a SO_2 je vyobrazen

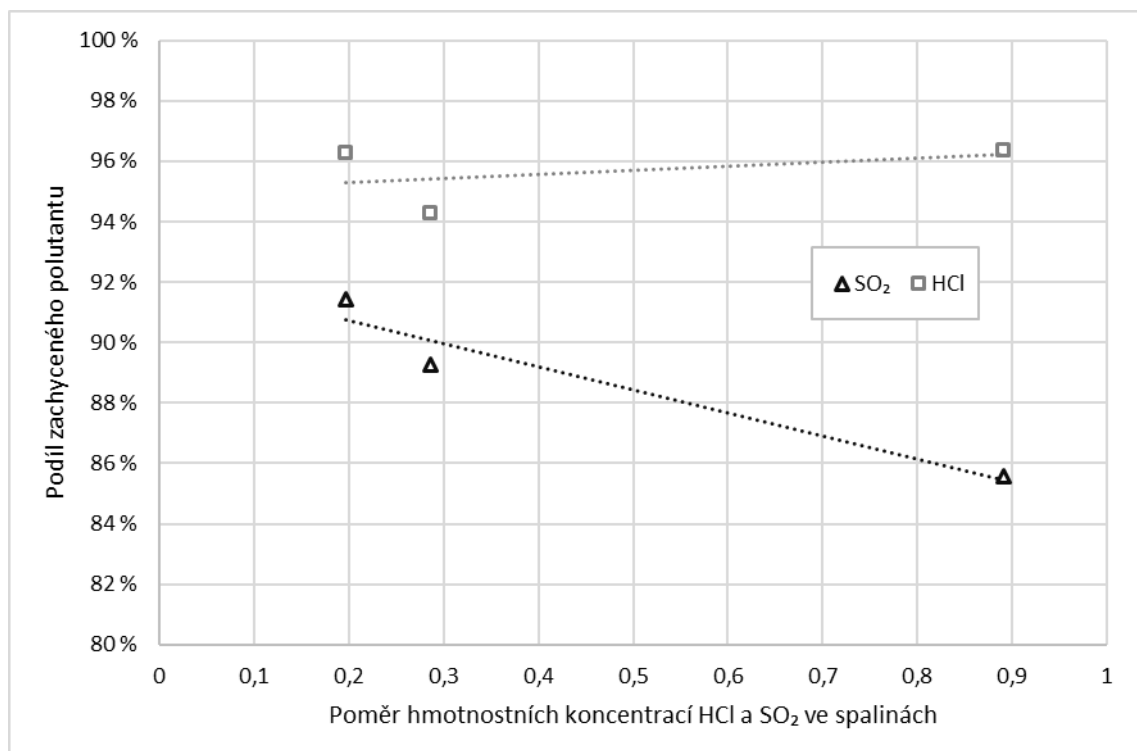
na Obr. 3. Trend je očekávaný, avšak v případě SO_2 je stechiometrická spotřeba NaHCO_3 dvojnásobná než v případě HCl . Z grafu je tedy vidět, že reakce s HCl je preferovaná.



Obr. 3 Závislost spotřeby sorbentu na jednotlivé polutanty na složení spalin; přepočteno na $500 \text{ mg}/\text{m}^3$ celkové koncentrace polutantů (SO_2+HCl) v surových spalinách

Obr. 4 znázorňuje, kolik SO_2 a HCl bylo odstraněno během experimentů s různými poměry HCl a SO_2 ve spalinách. Graf ukazuje, že poměr odstraněného HCl (ke koncentraci v surovém plynu) se v měřené oblasti příliš neměnil i když se poměr odstraněného SO_2 (ke koncentraci v surovém plynu) změnil výrazně. Toto může způsobeno tím, že si reakce HCl a SO_2 se sorbentem konkurují a HCl může reagovat dostatečně rychle a obsadit značnou část povrchu sorbentu dříve, než stihne se sorbentem zreagovat SO_2 . Následkem může být snížení reakční rychlosti sorbentu s SO_2 , protože aby zreagovalo stejné množství SO_2 , musí nejprve SO_2 prodífnodovat póry do nezreagované oblasti sorbentu. Verdone et al. [5] dokonce uvádějí, že samotná přítomnost SO_2 podporuje reakci uhličitanu sodného s HCl , ale jev ve svém článku nevysvětlují. Preferovaná reakce s HCl je výhodná pro čištění spalin ze ZEVO, protože spaliny z takového zdroje obvykle obsahují více HCl než SO_2 a emisní limity pro HCl bývají typicky násobně nižší než v případě SO_2 .

Při experimentech se ve zkoumaném rozsahu poměrů a koncentrací HCl a SO_2 z pohledu spotřeby sorbentu ukázal být optimální poměr hmotnostních koncentrací $\text{SO}_2:\text{HCl}$ v okolí 5:2. To znamená, že v případě tohoto poměru $\text{SO}_2:\text{HCl}$ bylo dosaženo zároveň obou emisních limitů ($10 \text{ mg}/\text{m}^3$ pro HCl a $50 \text{ mg}/\text{m}^3$ pro SO_2) a jen velmi malé množství sorbentu zreagovalo s některým z polutantů v nadměrném množství. Avšak, jak již bylo zmíněno, ve spalinách ze ZEVO je typicky podstatně více HCl než SO_2 . Jedná se ale o data z předběžných experimentů a je potřeba ještě data rozšířit o další experimenty, aby bylo možné z dat vyvodit jasný závěr ve formě matematického popisu chování systému.



Obr. 4 Vliv poměru HCl a SO₂ ve spalinách na zachycený podíl jednotlivých polutantů

Závěr

Byly provedeny předběžné testy čištění spalin od HCl a SO₂ při teplotě kolem 220 °C pomocí hydrogenuhličitanu sodného. Z výsledků vyplývá, že reakce NaHCO₃ (Na₂CO₃) s HCl probíhá rychleji, než je tomu v případě SO₂ (za předpokladu stejných koncentrací HCl a SO₂). To je výhodné vzhledem k přísnějším emisním limitům pro HCl ve spalinách ze zařízení na energetické využití odpadu. V případě reálných spalin ze zařízení na energetické využití odpadu však nebude selektivita sorbentu vůči HCl dostačující, aby vykompenzovala nižší emisní limity pro HCl. Při provedených experimentech byl vhodný poměr hmotnostních koncentrací SO₂:HCl z pohledu dosažení emisních limitů kolem 5:2. Ve spalinách ze zařízení na energetické využití odpadu je však většinou poměr více ve prospěch HCl.

Poděkování

Práce vznikla v rámci Centra kompetence pro energetické využití odpadů (projekt TE02000236) s podporou Technologické agentury České republiky.

Literatura

- [1] LÖSCHAU, Margit a Rudi KARPF. Flue Gas Treatment – State of the Art. In: K.J. THOMÉ-KOZMIENSKY a S. THIEL, ed. *Waste Management: Volume 5 – Waste-to-Energy*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Konzmiensky, 2015, s. 194–219.
- [2] XHROUET, Celine, Catherine PIRARD a Edwin DE PAUW. De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans on Fly Ash from a Sintering Process. *Environmental Science & Technology*. 2001, **35**(8), 1616–1623.
- [3] LI, Junhua, Huazhen CHANG, Lei MA, Jiming HAO a Ralph T YANG. Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts — A review. *Catalysis Today* [online]. 2011, **175**(1), 147–156. ISSN 0920-5861. Dostupné z: doi:10.1016/j.cattod.2011.03.034

- [4] ZACH, B., M. POHOŘELÝ, M. ŠYC, K. SVOBODA a M. PUNČOCHÁŘ. Comparison of sodium and calcium based sorbents for the dry treatment of flue gas from waste-to-energy plants. In: *2 International Conference on Energy Production and Management* [online]. 2016, s. 291–299. Dostupné z: doi:10.2495/EQ160271
- [5] VERDONE, N. a P. DE FILIPPIS. Reaction kinetics of hydrogen chloride with sodium carbonate. *Chemical Engineering Science* [online]. 2006, **61**(22), 7487–7496. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10.1016/j.ces.2006.08.023

The Use of Sodium Bicarbonate for Flue Gas Treatment in Small Scale

Boleslav Zach^{1,2}, Michael Pohořelý^{1,2}, Michal Šyc¹, Karel Svoboda¹, Šárka Václavková¹, Jaroslav Moško^{1,2}, Jiří Brynda^{1,2}, Miroslav Punčochář¹

¹ Department of Environmental Engineering, Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Rozvojová 1/135, 165 02 Prague 6 – Suchbát, Czech Republic, email: zach@icpf.cas.cz

² Department of Power Engineering, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6 – Dejvice, Czech Republic

Summary

The trend of reduction of landfilling can lead, especially in areas with low population density, to the need to build new waste-to-energy capacities in the form of small units. However, flue gas treatment in small scale has to be sufficiently simple to decrease capital costs and allow the construction of such facilities. For that reason, the possibility of one-step dry flue gas treatment at compromise conditions was investigated as well as the limitation of flue gas composition.

Key words: flue gas treatment, dry sorption, sodium bicarbonate