

Srovnání sodných a vápenatých sorbentů pro suché čištění spalin ze zařízení na energetické využití odpadu

Boleslav Zach^{a,b}, Michael Pohořelý^{a,b}, Michal Šyc^a, Karel Svoboda^a, Miroslav Punčochář^a

^aÚstav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Laboratoř procesů ochrany prostředí, Rozvojová 1/135, 165 02 Praha 6 – Suchbátka, e-mail: zach@icpf.cas.cz

^bVŠCHT v Praze, Ústav energetiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

Souhrn

Příspěvek se zabývá srovnáním sodných a vápenatých sorbentů pro suché čištění spalin ze zařízení na energetické využití odpadu s ohledem na jejich povrch, reaktivitu s jednotlivými kyselými složkami spalin a podmínky procesu. Důraz je kladen na suché čištění spalin při teplotách pod 250 °C. Porovnány jsou běžně užívané stechiometrické přebytky sorbentů v souvislosti s dávkovanou hmotností. Zároveň je představena aparatura pro suché čištění spalin umožňující sledování SO₂, HCl, NO_x, TZL, TK, Hg, VOC, TOC a CO₂ ve spalinách.

Klíčová slova: suché čištění spalin, ZEVO, odsíření

Summary

The paper compares sodium and calcium based sorbents for the dry treatment of flue gas from waste-to-energy plants with respect to their surface, reactivity to individual acid compounds in the flue gas and process conditions. The emphasis is on the dry flue gas treatment at temperatures below 250 °C. Commonly used stoichiometric dosages of sorbents are compared in relation to the mass of sorbent used. In addition, an experimental unit for testing of dry flue gas treatment is introduced.

Keywords: dry flue gas treatment, waste-to-energy, desulfurization

Úvod

Čištění spalin je součástí každého zařízení na energetické využití odpadu. V současné době jsou často využívány suché technologie čištění spalin, které nejsou zatíženy produkcí odpadních vod. Častým trendem je zjednodušování technologií s cílem snížit investiční a provozní náklady a také snižování produkce odpadů mající charakter nebezpečných odpadů.

Jedním z důležitých aspektů suchého čištění spalin je schopnost sorbentů odstraňovat kyselé složky spalin při teplotě procesu. Tento příspěvek je věnován srovnání sodných a vápenatých sorbentů vzhledem k čištění spalin ze zařízení na energetické využití odpadu při teplotách pod asi 250 °C. Tato teplota je hraniční pro technologie kombinující sorpci kyselých plynů a katalytickou oxidaci polychlorovaných dibenzodioxinů a dibenzofuranů (PCDD/F), protože při ní začíná výrazněji probíhat de-novo syntéza PCDD/F. Druhou hraniční teplotou z pohledu de-novo syntézy PCDD/F je teplota okolo 450 °C, nad kterou již PCDD/F de-novo syntézou nevznikají. Technologie kombinující sorpci kyselých plynů a katalytickou oxidaci PCDD/F se tedy musí tomuto teplotnímu rozmezí vyhýbat.

Sodné a vápenaté sorbenty jsou často používány při čištění spalin ale i jiných plynných směsí (např. generátorový plyn apod.). Používají se k odstraňování kyselých složek, jako jsou SO₂, SO₃, HCl, HF a v některých případech i CO₂.

Ze sodných sorbentů je nejčastěji používán hydrogenuhličitan sodný (NaHCO₃). NaHCO₃ se ve spalinách rozkládá na uhličitán sodný (Na₂CO₃), vodní páru a oxid uhličitý podle rovnice (1). Při rozkladu dochází ke změně struktury povrchu částic sorbentu a vzniklý uhličitán má velmi vhodné vlastnosti pro sorpci kyselých složek spalin. Tato reakce začíná velmi pomalu probíhat (v závislosti na obsahu vodních par a CO₂ v plynu) už při teplotě 50 °C; při teplotě 120 °C už reakce probíhá kvantitativně v řádu sekund [1].



Ve spalínách pak reaguje uhličitan sodný s kyselými složkami plynu – např. podle rovnice (2), kde reakce sody s SO_x a HCl jsou nevratné. Pro čištění spalin by tedy mohl být používán přímo uhličitan sodný za předpokladu, že bude mít dostatečně velký vnitřní povrch. Dávkový uhličitan by měl při stejném stechiometrickém přebytku o 37 % menší hmotnost. Uhličitan sodný ale musí být na rozdíl od hydrogenuhličitanu předem aktivován. Na_2CO_3 je navíc hygroskopický, takže musí být skladován v suchu, aby nedocházelo k sorpci vody na povrch uhličitanu, a v důsledku toho i k modifikaci povrchu. Dalo by se také uvažovat o možnosti využití rozkladu monohydrátu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ k produkci aktivnější sody.

Z vápenatých sorbentů jsou při teplotách pod 250 °C používány především $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaO . CaO má samo o sobě ve spalínách nízkou reaktivitu související s jeho malým povrchem. Musí být tedy buď před dávkováním hašeno na $\text{Ca}(\text{OH})_2$, nebo musí být spaliny kondicionovány a proces provozován při teplotách kolem 110–150 °C, tedy blízko teploty rosného bodu spalin. Za těchto podmínek dochází k reakci CaO na $\text{Ca}(\text{OH})_2$, který poté reaguje s kyselými složkami spalin.

Srovnání sodných a vápenatých sorbentů

Sodné a vápenaté sorbenty se liší v několika bodech. Jedním z důležitých faktorů je vliv teploty a vlhkosti spalin na reaktivitu sorbentů. Vlhkost a teplota spalin má na účinnost sodných sorbentů z technologického hlediska menší vliv [2]. Podle dat uvedených v [3] je dosahováno nejvyšší účinnosti zachytu SO_2 při teplotě kolem 180 °C, dobré účinnosti sorpce je však dosahováno i při teplotách kolem 350 °C. Vyšší teploty vedou k vyšší konverzi (oxidaci) siřičitanu sodného na síran.

Účinnost vápenatých sorbentů je při nižších teplotách na vlhkosti plynu velmi závislá. Například při teplotě 150 °C je nárůst účinnosti zachycení SO_2 pomocí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ způsobený zvýšením vlhkosti z 0 % na 25 % několikanásobný. Důvodem je růst reaktivity hydroxidu vápenatého vlivem kondenzace vodních par v pórech částic (při menším rozdílu teplot mezi rosným bodem spalin – H_2O par – a teplotou sorpce). S rostoucí teplotou se vliv vlhkosti snižuje a při teplotě 350 °C vlhkost spalin na účinnost zachycování SO_2 prakticky nemá vliv.

Reaktivita vápenatých sorbentů je výrazně ovlivněna i teplotou. Vápenaté sorbenty mají běžně ve spalínách výrazné minimum reaktivity s SO_2 při teplotě okolo 200 °C. Naopak maxima reaktivity sorbenty vykazují při teplotách pod 150 °C (resp. v blízkosti rosného bodu) a nad 300 °C, kdy je kinetika reakce vlivem teploty vyšší, ale ještě nedochází ve větší míře k rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Sodné a vápenaté sorbenty se také liší svým měrným povrchem. Například povrch vápenatých materiálů se pohybuje běžně v okolí 5–15 m²/g. Některé komerčně vyráběné sorbenty na bázi $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mají garantovaný povrch přes 40 m²/g, u sodných sorbentů může být povrch při podmínkách suchého čištění spalin podstatně menší. Závislost BET povrchu uhličitanu sodného, který vznikl z hydrogenuhličitanu sodného reakcí (1), na teplotě je uveden v Tab. 1.

Tab. 1 – Vliv teploty vzniku uhličitanu sodného (rozkladem hydrogenuhličitanu) na BET povrch sorbentu

t [°C]	BET [m ² /g]
140	11,9
300	4,5
400	2
500	< 1

Vápenaté sorbenty mají proti NaHCO_3 výrazně menší reaktivitu s SO_2 . NaHCO_3 je obvykle dávkován se stechiometrickým přebytkem 1,1–1,4 [2,4], u Ca(OH)_2 se stechiometrické přebytky zpravidla pohybují od 2 do 2,5 [2]. Na druhou stranu má Ca(OH)_2 menší molární hmotnost a podle reakce (3) je na jeden mol SO_2 potřeba jen jeden mol Ca(OH)_2 . Hmotnostní spotřeba NaHCO_3 a Ca(OH)_2 na kilogram SO_2 pak při běžných stechiometrických přebytcích vychází srovnatelně.



Vápenaté sorbenty teoreticky vykazují lepší vlastnosti pro sorpci fluorovodíku. Reaktivita NaHCO_3 s HF by nicméně měla být pro spaliny ze zařízení na energetické využití odpadů dostačující. Posloupnosti reaktivity (2) a (3) popisují selektivitu NaHCO_3 a Ca(OH)_2 [2].

Reaktivita NaHCO_3 : $\text{SO}_3 > \text{HCl} > \text{SO}_2 \gg \text{HF} > \text{CO}_2$ (4)

Reaktivita Ca(OH)_2 : $\text{SO}_3 > \text{HF} > \text{HCl} \gg \text{SO}_2 > \text{CO}_2$ (5)

Pro odstraňování HCl je z hlediska termodynamické rovnováhy i kinetiky vhodnější NaHCO_3 . Vápenaté sorbenty (pokud nezreagují na CaCO_3) při sorpci HCl dosahují při dosažení rovnováhy řádově nižších hodnot, než je emisní limit. Kinetika sorpce je ale pomalá a splnění emisního limitu suchou metodou závisí na dalších podmínkách, jako je teplota, relativní vlhkost spalin a doba kontaktu.

Vápenaté sorbenty mají oproti sodným ještě jednu nezanedbatelnou výhodu a tou je nerozpustnost produktů čištění spalin. Siřičitan i síran vápenatý jsou totiž na rozdíl od siřičitanu (síranu) sodného téměř nerozpustné. To samé platí pro uhličitany a hydroxidy. Vápenaté sorbenty mají tedy v tomto směru velkou výhodu, protože rozpustnost produktů čištění spalin výrazně komplikuje a omezuje možnosti jejich skládkování. Kromě relativně drahých metod nakládání s rozpustnými produkty suchého čištění spalin se nabízí skládkování ve starých solných dolech. Tento způsob nakládání s produkty čištění spalin je např. v Německu klasifikován jako využití.

Důležitou roli při výběru sorbentu hraje pochopitelně cena, která je v ČR pro vápenaté sorbenty výrazně nižší.

Technologie odstraňující více skupin polutantů v jednom kroku

V poslední době jsou snahy zjednodušovat technologie čištění spalin. Základem zjednodušování je vývoj technologií, které umožňují odstraňovat více skupin polutantů v jednom kroku. Cílem je snížit počet dílčích technologických celků, tím i nákladů, náročnosti obsluhy apod.

Současného odstraňování více skupin polutantů může být dosaženo pomocí suchých i mokrých metod. V mokrých vypírkách mohou být, například při vypírce pomocí roztoku alkalických solí, odstraňovány zároveň velmi malé částice, kyselé složky/ SO_2 , NO_x a rtuť (v podobě Hg^{2+} sloučenin), která je u suchých technologií, bez přídavku speciálního sorbentu, častým problémem. Pomineme-li odstraňování rtuti a některých dalších kovů (As, Pb), jsou mokré technologie velmi výhodné i z pohledu efektivního využití reakčního činidla a krytí špiček koncentrací polutantů ve spalinách. Nevýhodou mokrých technologií je produkce odpadních vod, jejichž zpracování zařízení na čištění spalin výrazně zatěžuje.

Suché technologie mohou umožňovat současné katalytické odstraňování oxidů dusíku a PCDD/F, protože oba procesy mohou být katalyzovány stejným katalyzátorem (např. na bázi V_2O_5 a WO_3). Další možností je současné odstraňování PCDD/F a tuhých znečišťujících látek (TZL), které může být realizováno pomocí filtračních elementů, na kterých je nanášena katalytická vrstva. Stejně tak může docházet i k současnému odstraňování NO_x a TZL apod. Před katalytický filtr může být navíc dávkován sorbent (např. NaHCO_3 či Ca(OH)_2) pro zachycení kyselých složek spalin. V podstatě tak může v jednom kroku docházet k odstraňování TZL, kyselých složek spalin a rozkladu NO_x a PCDD/F, nicméně optimální podmínky těchto procesů se liší.

V souvislosti se suchými technologiemi umožňujícími odstraňování více skupin polutantů v jednom kroku stojí za zmínku experimentální práce Choi et al. [5], kteří testovali na reálném zařízení možnost současného odstraňování TZL, kyselých složek a NO_x na katalytických filtrech ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ nebo $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Z jejich výsledků vyplývá, že je současné odstraňování NO_x , TZL a kyselých plynů ze spalin reálnou možností. Dále také zmiňují možnost využití katalyzátoru i k odstraňování těkavých organických látek (VOC) a PCDD/F. Současné odstraňování NO_x , TZL a

kyselých plynů ale testovali při teplotách 300–350 °C, což je z pohledu odstraňování PCDD/F nevhodná teplota.

Náš výzkum se soustředí na možnosti odstraňování všech skupin polutantů v jednom kroku pomocí katalytických rukávových filtračních elementů, tedy: odprášení, sorpce kyselých plynů, selektivní katalytická redukce NO_x a katalytická oxidace PCDD/F. Tato technologie by díky zjednodušení technologie čištění spalin mohla snížit investiční i provozní náklady a tak umožnit vznik malých zařízení na energetické využití odpadu.

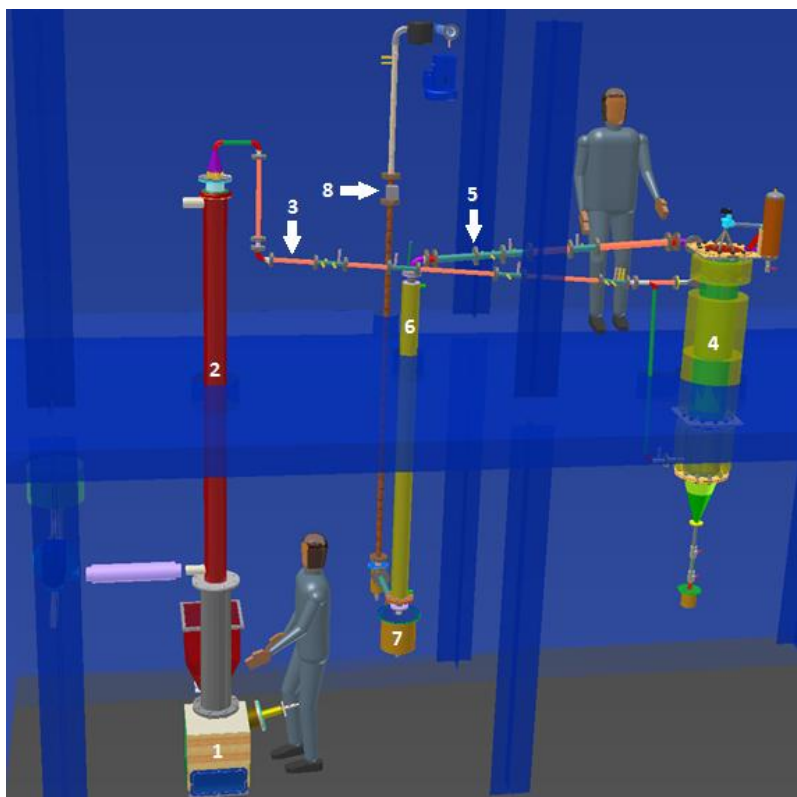
Jedním z problematických aspektů této technologie je ovšem volba teploty. Pro selektivní katalytickou redukci NO_x se optimální teploty různí. Pohybují se podle složení spalin, procesu a typu katalyzátoru zpravidla od 190 do 350 °C. Jak již bylo uvedeno, při teplotách mezi 250 a 450 °C dochází k de-novo syntéze PCDD/F [6], přičemž v čištěných spalinách je pro tuto syntézu vhodné prostředí. Teplota procesu by tedy měla být nižší než přibližně 250 °C, zároveň by měla být co nejvyšší, aby se dosáhlo co nejlepší účinnosti selektivní katalytické redukce NO_x a omezily se depozice amonných solí na katalyzátoru.

Kompromisní teplota může způsobovat nižší účinnost selektivní katalytické redukce NO_x . Proto se u této technologie počítá s odstraňováním NO_x ve dvou krocích. Prvním krokem je selektivní nekatalytická redukce (SNCR). Selektivní katalytická redukce (SCR) slouží jako dočištění, které může být obzvláště důležitým faktorem v případě očekávaných zpřísnění emisních limitů NO_x .

S volbou teploty souvisí i volba sorbentu. Vápenaté sorbenty mají při teplotě kolem 200 °C minimum reaktivity. Pokud tedy bude proces provozován při teplotě např. 220 °C, budou pro proces vhodnější sorbenty na bázi sody (např. NaHCO_3).

Experimentální aparatura

Pro účely testování čištění spalin pomocí rukávových filtračních elementů byla postavena experimentální aparatura na Ústavu chemických procesů AV ČR, v. v. i. Experimentální aparatura je vyobrazena na Obr. 1.



Obr. 1 – Experimentální aparatura. 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.

Aparatura se skládá z pěti základních částí. První je kotelní část, kde jsou produkovány spaliny. Volbou a úpravou složení paliva je možné modifikovat složení spalin. Ty jsou chlazeny v souproutém vzduchovém chladiči, který umožňuje dobrou regulaci teploty.

Druhá část před filtračním reaktorem je spalinovod 1, kde jsou spaliny temperovány a může být uskutečňováno dávkování sorbentu a popílku, úprava složení spalin (NO_x , SO_2 , HCl , H_2O), vzorkování a analýza složení spalin.

Další částí je filtrační reaktor, který může obsahovat až čtyři filtrační elementy o délce 1 m. Tyto elementy mohou být keramické či textilní a spaliny mohou do reaktoru vstupovat dvěma vstupy. První možností je vstup v dolní části reaktoru přes distributor. Druhou možností je tangenciální vstup spalin v horní části. Tangenciální přívod spalin kombinuje čištění spalin bariérovou filtrací s funkcí cyklónu.

Čtvrtá část je spalinovod 2, který je hned za reaktorem. Slouží k odběrům vzorků a analýze složení spalin.

V poslední části jsou nejprve spaliny vychlazeny ve vodním chladiči. Následně dochází při průchodu spalin dlouhou rovnou trubkou, aby došlo k ustálení proudění. Ustálený proud spalin pokračuje do průtokoměru a poté jsou spaliny odsávány dmychadlem ven z laboratorní haly.

Aparatura umožňuje testování filtračních elementů z teflonu (polytetrafluorethylenu) a keramiky, na kterých může být nanášena vrstva katalyzátoru pro selektivní katalytickou redukci NO_x a oxidaci PCDD/F. Umožňuje testování zaprášení a regenerace filtrů. Je možné produkovat reálné spaliny, upravovat jejich složení a realizovat odběry jak před filtračním reaktorem, tak za ním. Zařízení umožňuje stanovovat koncentrace SO_2 , HCl , NO_x , TZL, těžkých kovů, Hg , VOC, TOC a CO_2 ve spalinách.

Závěr

NaHCO_3 má výborné vlastnosti pro sorpci HCl a SO_2 a jeho reaktivita nezávisí příliš na teplotě ani vlhkosti spalin. Ve spalinách reaguje Na_2CO_3 , který vzniká rozkladem NaHCO_3 ve spalinách. Při rozkladu se vytváří povrch vhodný pro sorpci kyselých plynů. Tento povrch je sice menší, než jaký mají některé vápenaté sorbenty, ale vysoká reaktivita sody vyrobené „in situ“ z NaHCO_3 umožňuje jeho použití při nízkých stechiometrických přebytcích (1,1–1,4). Nevýhodou sody je relativně nižší reaktivita s HF a celkově vodo-rozpustnost produktů čištění spalin. Přímé použití Na_2CO_3 nebo $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ místo prekursoru NaHCO_3 zvyšuje požadavky na aktivaci a na skladování v suchém prostředí.

Ca(OH)_2 bývá kvůli nižší reaktivitě (i přes svůj větší povrch) dávkován s větším stechiometrickým přebytkem (obvykle 2,0–2,5). Na druhou stranu je vápník dvojjadný (jako SO_2), takže na 1 mol SO_2 může teoreticky stačit jeden mol Ca(OH)_2 , což je polovina v porovnání s NaHCO_3 . Dávkovaná hmotnost NaHCO_3 a Ca(OH)_2 se tedy výrazně neliší. Rychlost sorpce HCl na vápenaté sorbenty je v porovnání s NaHCO_3 (Na_2CO_3) řádově pomalejší a pro splnění emisních limitů musí být čištění spalin prováděno za vhodných podmínek. Pokud nemá být teplota vyšší než 250 °C, musí být pro účinnou sorpci relativní vlhkost spalin co nejvyšší. Vhodná teplota procesu tedy souvisí obsahem H_2O ve spalinách. Při provozování čištění spalin v blízkosti rosného bodu ale hrozí kondenzace vody a kyselých složek spalin. Výhodou vápenatých sorbentů jsou málo rozpustné produkty čištění spalin, lepší reaktivita s HF a podstatně nižší cena v porovnání s NaHCO_3 .

Poděkování

Práce vznikla v rámci Centra kompetence pro energetické využití odpadů (projekt TE02000236) s podporou Technologické agentury České republiky a byla spolufinancována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2016).

Literatura

- [1] TANAKA, H. Comparison of thermal properties and kinetics of decompositions of NaHCO_3 and KHCO_3 . *Journal of thermal analysis*. 1987, **32**(2), 521-526.
- [2] THOMÉ-KOZMIENSKY, Karl J. a Stephanie THIEL. *Waste Management: Volume 5; Waste-to-Energy*. První vydání. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Konzmiensky, 2015. ISBN 978-3-944310-22-0.

- [3] KEENER, Timothy C. a Wayne T. DAVIS. Study of the Reaction of SO₂ with NaHCO₃ and Na₂CO₃. *Journal of the Air Pollution Control Association*. 1984, **34**(6), 651-654. DOI: 10.1080/00022470.1984.10465793. ISSN 0002-2470.
- [4] VDI 3476. *Filternde Abscheider: Heißgasfiltration*. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure, 2010.
- [5] CHOI, J. I., S. H. MUN, S. T. KIM, M. S. HONG a J. C. LEE. Simultaneous Removal of Particulates and NO_x Using Catalyst Impregnated Fibrous Ceramic Filters. In: *5th International Symposium on Gas Cleaning at High Temperatures, Morgantown, WV (US), 17. 9. 2002 - 20. 9. 2002*. SciTech Connect, 2002.
- [6] Céline XHROUET, Catherine PIPARD, Edwin DE PAUW, De Novo Synthesis of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans on Fly Ash from a Sintering Process, *Environ. Sci. Technol.* vol. 35, 2001, s. 1616-1623.