

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

NOVÁ METODA CHARAKTERIZACE VÁPENCŮ POUŽÍVANÝCH V KOTLÍCH S FLUIDNÍ VRSTVOU PRO ODSÍŘENÍ SPALIN

PETR BURYAN^a, JOSEF VEJVODA^a, PETR CHALUPA^a, MARTIN MARYŠKA^a, JIŘÍ KRÁTKÝ^b a LUBOŠ VEVERKA^b

^a Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Energetika Kladno s.r.o. buryanp@vscht.cz

Došlo 27.4.06, přijato 1.2.07.

Klíčová slova: odsíření spalin, fluidní kotel, hnědé uhlí, reaktivita vápence

Úvod

Cílem dávkování vápenců do komor energetických fluidních kotlů spalujících hnědé nebo černé uhlí je snížení emisí oxidů síry. Dávkovaný vápenec bude dále označován názvem „sorbent“. Pro optimalizaci průmyslového využití této odsířovací metody byla vyvinuta již celá řada laboratorních metod umožňujících předpověď chování těchto sorbentů SO₂ ve spalovacím procesu.

Obecně aplikované metody posuzující reaktivitu přírodních vápenců sledují především obsah vápníku, hořčíku, uhličitánů a dalších doprovodných minoritních prvků ve vápenci, dále jsou zaměřeny na stanovení tvrdosti uhličitánů, krystalickou strukturu, velikosti krystalitů, geologický původ, strukturu a distribuci částic a jejich porů před a po jejich kalcinaci, adsorpční mohutnost, vliv teploty a doby zdržení na koncentraci SO₂ ve vystupujících spalinách^{1–7}.

Pro hodnocení pro mokrý vápencový způsob odsířování spalin jsou používané metody založeny na stanovení relativního porovnání rychlostí rozpouštění vápenců v kyselinách nebo při jejich styku s SO₂ ve vodní suspenzi^{5–7}.

Pro hodnocení vápenců pro odsířování za vysokých teplot (suché odsíření) bylo vypracováno nepoměrně méně metod. Základem metod je porovnání relativní rychlosti reakce samotného kalcinovaného vápence s oxidem siřičitým^{8–11}.

Spolehlivost předpovědi

Předpovědi, které jsou získány pomocí dosud použí-

vaných laboratorních metod, závisejí na použité metodě. Bohužel, v provozních podmínkách získávané údaje o chování těchto vápenců jsou rozdílné. Tyto rozdíly byly doposud vysvětlovány z různých pohledů. Použité techniky měření sledují pouze samotné vápence nebo jejich kalcináty. Žádná z nich nezohledňuje možný vliv popelovin uhlí, příp. z nich vznikajícího popela na reaktivitu kalcinátu. Totéž se týká negativních dopadů oxidů křemíku, hliníku a železa vznikajících při kalcinaci nečistot vápenců či dolomitů na reaktivitu kalcinací vznikajících oxidů vápníku a hořčíku s SO₂ v reálných podmínkách kotle při spalování tuhých fosilních paliv.

Theoretické základy suché vápencové technologie odsířování spalin

Princip procesu

Technologie odsíření spočívá v injektáži směsi vzduchu a jemně rozemletého vápence do kotle nebo v přidávání mletého vápence do uhlí před mlýny. V procesu odsířování probíhají reakce:



Kalcinace vápence (1) probíhá obecně při teplotách 800–900 °C, reakce mezi vzniklým CaO a SO₂ (2) probíhá významnější rychlostí mezi 600–1000 °C. Produktem reakce vedle nezreagovaného volného CaO je síran vápenatý CaSO₄. Siřičitan vápenatý při teplotách nad 600 °C není termostabilní a disproportionuje dle reakce:



přičemž sulfid vápenatý (CaS) se dále oxiduje na CaSO₄. Kalcinaci vápence při teplotě nad 1050 °C již není vhodné realizovat, protože při této teplotě již dochází k deaktivaci vzniklého kalcinátu (přepálení) v důsledku změny porézní struktury.

Kinetická charakteristika procesu

Z kinetického hlediska představuje reakce mezi CaO a SO₂ heterogenní reakci „tuhá látka–plyn“. Počáteční stadium reakce lze vyjádřit kinetickým zákonem reakce 1. řádu, s rychlostí úměrnou koncentraci SO₂. Při zachytu SO₂ na povrchu zkalcinované částice se tvoří vrstva CaSO₄, která způsobuje, že další podíl SO₂ se dostává do částice difúzí přes tuto vrstvu. Tím se proces zpomaluje.

To je také důvod, proč nelze u práškových kotlů touto technologií dosáhnout vysokého stupně odsíření při stechiometricky únosném množství vápence a při omezené době styku obou reagujících fází. U kotlů s fluidním spalováním

paliv je prodlení vápence ve fluidní vrstvě nepoměrně delší a může v průměru dosáhnout řádově i tisíce sekund. Při této době styku, při optimální teplotě sulfatace 800 až 850 °C, kdy kalcinace vápence je následována sulfatací, není limitující vliv difuze SO₂ tak významný. Ovšem, vzhledem k tomu, že CaSO₄ má vyšší molární objem než CaO, dochází během reakce k ucpávání pórů kalcinátu, a proto nelze ani u tohoto typu kotlů dosáhnout kompletní přeměny sorbentu. Nicméně, pro vápence různého původu byly zjištěny významné rozdíly zachycení síry i při spalování uhlí ve fluidních kotlích.

Experimentální část

V případě této práce byla zvolena metoda izotermického reaktoru se stacionární a fluidní vrstvou zkoušeného zkalcinovaného vzorku a s měřením výstupní koncentrace SO₂ oproti vstupní koncentraci. Schéma aparatury je uvedeno na obr. 1.

Popis aparatury

Dávkování látek: k aparatuře (obr. 1) byly připojeny dvě tlakové lahve, a to čistý dusík a směs modelující spaliny s obsahem 8300 mg m⁻³ SO₂, 13 % CO₂ a 7 % O₂ v dusíku. Při testech s vlhkým plynem bylo do pomocného proudu dusíku dávkováno definované množství vody, která se zplynila v odpařovači. Průtoky plynů a dávkované vody byly regulovány pomocí elektronicky řízených ventilů z centrální jednotky.

Reaktor: Vlastní reaktor byl sestaven ze dvou křemenných trubic spojených zábrusem. Horní odnímatelná

část byla opatřena užší trubicí zakončenou fritou, v níž byl umístěn vzorek. Ve spodní části byl v křemenné výplni umístěn termočlánek pro snímání teploty. Reaktor byl umístěn v elektrické peci a přívodní trubičky (rovněž i horní část reaktoru nad zábrusem) byly vyhřívány odporovým topením na 105 °C, aby nedocházelo ke kondenzaci vody v případě vlhkého modelového plynu.

Postup měření: Testovací plyn byl přiváděn do spodní části trubice reaktoru. Průchodem přes křemennou drť se promísil (v případě testování vlhkým plynem, kdy byl přiváděn druhý pomocný proud obsahující vodní páru) a dostatečně předeřhřál. Po opuštění reaktoru byl testovací plyn ochlazen a analyzován kontinuálním analyzátozem SO₂ Servomex Xentra 4900 s dvoukanalovým měřením SO₂ a jednocanalovým měřením kyslíku.

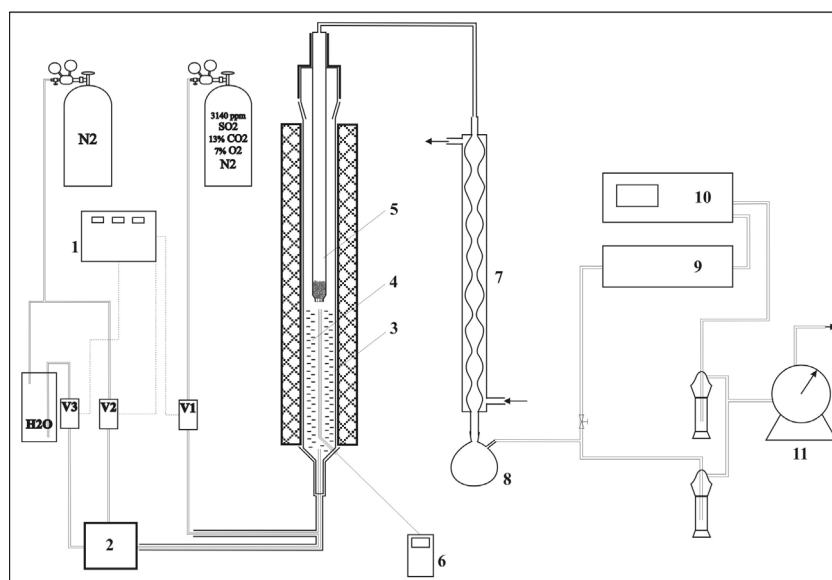
Chemické složení sledovaných vápenců

Měření reaktivit bylo zaměřeno na vápenec z Čížkovic (křída) a z Lahoště (kalcit). Jejich chemické složení je uvedeno v tab. I, obsah příměsí uvádí tab. II,

Tabulka I

Chemické složení posuzovaných vápenců v hm. %

Parametr	Čížkovice	Lahošť
Vlhkost	0,86	0,23
CaCO ₃	73,57	96,84
CaSO ₄	0,17	0,03
CaO	41,61	54,23
MgO	0,72	0,65



Obr. 1. Schéma aparatury; 1 – regulační jednotka, odpařovač, 2 - odpařovač, 3 - reaktor, 4 - drcený křemen, 5 – křemenný reaktor se vzorkem, 6 - teploměr, 7 - vodní chladič, 8 - zachycovač kondenzátu, 9 - chladič agregát, 10 – analyzátor, 11 - plynoměr

Tabulka II
Obsah příměsí ve zkoušených vápencích v hm. %

Prvek	Čížkovice	Lahošť
Na	0,056	0,018
Mg	0,522	0,402
Al	3,680	0,675
Si	8,630	1,340
P	0,059	0,102
S	0,061	0,130
K	0,919	0,694
Ti	0,186	0,034
Mn	0,020	0,021
Fe	1,220	0,301

Tabulka III
Měrné povrchy kalcinovaných a nekalcinovaných vápenců
v $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

Vápenec	Povrch před kalcinací	Povrch po kalcinaci při 850 °C
Lahošť	2,63	8,44
Čížkovice	16,24	8,05

povrchy nekalcinovaných a kalcinovaných vzorků při teplotě 850 °C jsou uvedeny v tab. III.

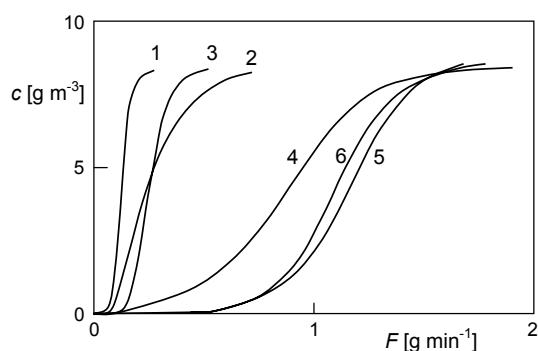
Výsledky a diskuse

Měření se suchým modelovým plynem

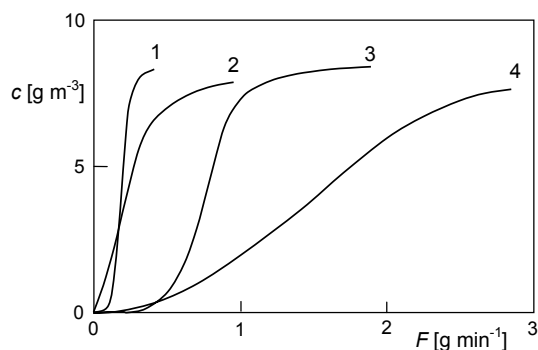
Pro vysvětlení rozdílů v reaktivitách sledovaných vápenců v průmyslových podmínkách odsíření fluidních kotlů spalujících hnědé uhlí z dolu Bílina byly vzorky vápenců z lokality Čížkovice a Lahošť nejprve podrobeny testům se suchým modelovým plynem při teplotách 750 °C, 850 °C a 950 °C při statickém uspořádání reakčního lože. Výsledky získané při těchto podmínkách, které jsou dokumentovány na obr. 2, dokladují, že teplota kalcinace vápenců 850 °C odpovídající provozním podmínkám fluidních kotlů pro spalování hnědé uhlí je pro kalcinaci obou vzorků optimální. Za zvolených podmínek adsorpční schopnost vápence z Čížkovic byla vyšší než vápence z Lahoště, což ale neodpovídalo provozním zkušenostem^{12,13}, kdy vápenec z lokality Čížkovice vykazoval podstatně horší odsířovací vlastnosti.

Měření s vlhkým plynem

Obdobné pořadí reaktivit, které neodpovídá provozním zkušenostem, bylo prokázáno u odsíření modelového plynu obsahujícího $8300 \text{ mg m}^{-3} \text{ SO}_2$ za přítomnosti 15 %



Obr. 2. Vliv teploty na reaktivitu vápenců; navážka 3 g frakce 0,3–0,6 mm, 1 – Lahošť 750 °C, 2 – Lahošť 850 °C, 3 – Lahošť 950 °C, 4 – Čížkovice 750 °C, 5 – Čížkovice 850 °C, 6 – Čížkovice 950 °C, c – výstupní koncentrace SO_2 z reaktoru, F – hmotnostní tok SO_2 do reaktoru



Obr. 3. Porovnání reaktivit vzorků vápenců s SO_2 ve stacionární a fluidní vrstvě při 750 °C; navážka 3 g frakce 0,3–0,6 mm; 1 – Lahošť, stacionární vrstva, 2 – Lahošť, fluidní vrstva, 3 – Čížkovice stacionární vrstva, 4 – Čížkovice, fluidní vrstva, c – výstupní koncentrace SO_2 z reaktoru, F – hmotnostní tok SO_2 do reaktoru

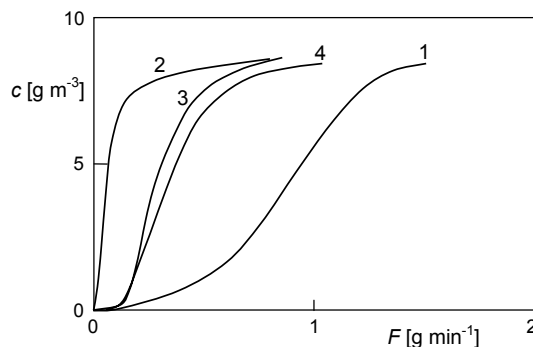
vodní páry^{12,13}, porovnání chování kalcinátů obou vápenců ve stacionární a fluidní vrstvě (obr. 3) nebo jejich porovnání po přidavku popela získaného spálením hnědé uhlí z dolu Bílina k již předpřipraveným kalcinátům.

Měření za současného spalování uhlí

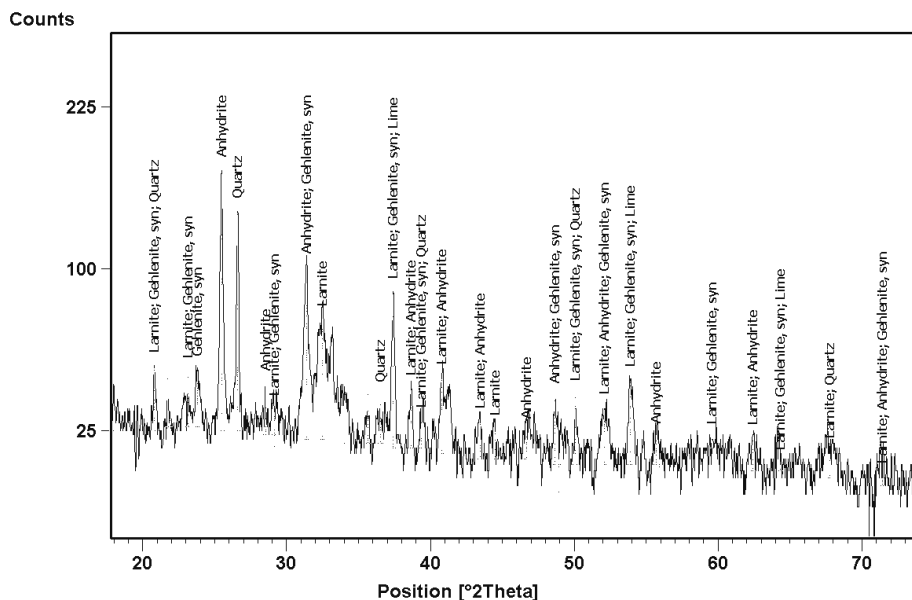
Vzhledem k tomu, že ani přidavek samotného popela ke zkoušeným vápencům neprokázal významnější změny reaktivit kalcinátů vápenců, byly provedeny pokusy, jejichž cílem bylo zjistit, jak se chovají vzorky sorbentů při současném spalování uhlí. Byly připraveny vzorky směsí 10 % vápence a 90 % uhlí z dolu Bílina s granulometrií vápenců 0,3–0,6 mm, vzorky byly zahřívány v muflové peci na 850 °C. Pokusy odsíření v reaktoru byly provedeny za stejných podmínek jako předchozí testy reaktivity. Výsledky těchto měření jsou znázorněny na obr. 4.

Významným zjištěním bylo, že zatím co reaktivita vzorku kalcitu kalcinovaného s uhlím se příliš nelišila od samotného vápence, čížkovický vápenec po spálení s uhlím při 850 °C vykázal velmi významné zhoršení reaktivity. Toto zjištění vedlo k závěru, že kalcinací vznikající CaO z čížkovické křídly reaguje ve fluidním ohništi za teploty vyšší než cca 800 °C se vznikajícími oxidy vlastních nečistot (viz tab. I), jílu, resp. popelovin z uhlí za vzniku řady aluminosilikátů, přičemž dochází k blokování povrchu pórů (zaslepování pórů). Slinutý povrch částic adsorbentu omezuje přístup SO₂ ze spalin k povrchu sorbentu. O tom svědčí i klesající hodnoty měrného povrchu kalcinátu u vápence Čížkovice (tab. II), na rozdíl od nárůstu měrného povrchu kalcinátu vápence z Lahoště.

K potvrzení uvedené hypotézy byl proveden výzkum směřující k prokázání tvorby těchto sloučenin pomocí fázevé analýzy RTG. Kalcinační testy laboratorně připravených směsí analytických vzorků (10 % uhlí + 90 % vápence) byly provedeny při 800 °C po dobu 4, 10 a 15 min.



Obr. 4. Porovnání reaktivit surových vápenců s SO₂ po samotné kalcinaci a kalcinaci v přítomnosti hnědého uhlí Bílina; 1 – Čížkovice, 2 – Čížkovice po kalcinaci za přítomnosti uhlí, 3 – Lahošť, 4 – Lahošť po kalcinaci za přítomnosti uhlí, c – výstupní koncentrace SO₂ z reaktoru, F – hmotnostní tok SO₂ do reaktoru



Obr. 5. RTG analýza ložového popele

Tabulka IV

Vybrané výsledky RTG analýzy v %

Kr. fáze	Albit	Larnit	Garnet	Gehlenit	Nakrit
Složení	Na _{0,14} Ca _{0,16} Al _{1,16} Si _{2,84} O ₈	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Ca ₂ Al(AlSiO ₇)	Al ₂₁ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Teplota					
950 °C	–	14	2	11	11
1000 °C	29	19	–	7	8

Pozn.: kalcinace 4 minuty

Vybrané výsledky získané analýzou RTG jsou uvedeny v tab. IV, resp. na obr. 5 je uvedena analýza RTG ložového popele z provozu používajícího k odsíření vápencem Čížkovice.

Testování reaktivit takto připravených kalcinátů je znázorněno na obr. 4. Ten dokládá, že při společném spálení uhlí s čížkovickým vápencem dochází k výraznému snížení jeho schopnosti reagovat s SO₂ ve fluidní vrstvě. V případě testování vápence Lahošť připraveného za stejných podmínek pokles reaktivity není zřejmý.

Výsledky ukazují, že v laboratorně připravených kalcinátech z vápence z Čížkovic byla prokázána přítomnost krystalických reaktantů oxidu vápenatého s oxidy, které tvoří významnou část jílových složek hnědého uhlí, uhlí z dolu Bílina nevyjímaje.

Závěr

Testování reaktivity dvou samotných vápenců v laboratoři prostřednictvím dosud používaných metod porovnávajících adsorpční mohutnost kalcinátů vápenců prokázalo, že vyšší účinek v podmínkách zvoleného experimentu má vápenc z Čížkovic, který je křídového původu a nemá vyvinutou krystalovou strukturu. Druhý vápenc (Lahošť) – vysokoprocenní kalcit, sice v laboratorním měřítku vykázal horší afinitu vůči oxidu siřičitému, nicméně při odsířování spalin v provozních kotlích poskytuje jednoznačně lepší výsledky.

Získané poznatky RTG analýzy vedou k závěru, že výsledky získané s čížkovickým vápencem v průmyslových podmínkách jsou ovlivněny typickými reakcemi mezi CaO a příslušnými oxidy popelovin uhlí, zejména SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃, o čemž svědčí i klesající povrch kalcinátu zjištěný v laboratoři, kterým proniká SO₂ do zrn CaO. Vzniklé reakční produkty CaO a oxidů Si, Al a Fe již nereagují s SO₂, tzn., že se nepodílejí na odsíření spalin a ovlivňují velmi negativně spotřebu vápence použitého k odsíření spalin ve fluidní vrstvě kotle.

Na základě výsledků byl navržen nový postup určování reaktivity anorganických uhličitánů (sorbentů) a jejich odsířovacích schopností. Postup spočívá v tom, že vápenc je před měřením odsířovací reaktivity podroben nejprve kalcinaci jeho směsi s uhlím (např. v poměru 1:10), při teplotě respektující návaznou aplikaci (700 až 1000 °C), při reakční době odpovídající době zdržení ve fluidní vrstvě (3–5 min). Vlastní měření odsířovací aktivity je pak provedeno ve fluidní vrstvě až s takto získaným reakčním produktem po síťové předúpravě respektující fluidizační podmínky aparatury (např. frakce 0,3–0,6 mm).

Získané poznatky lépe vystihují reakční schopnosti vápenců odsířovat spalin v provozních podmínkách než přímé aplikační testy založené na reakci s oxidem siřičitým a mohou tak významně přispět k lepší optimalizaci nákladů na množství vápence potřebného pro splnění emisních limitů pro SO₂.

Část výsledků této práce byla získána za finanční podpory, kterou autoři obdrželi v rámci úkolu MSM ČR 604 613 7304.

LITERATURA

1. Borgward R. H.: Environ. Sci. Technol. 4, 363 (1970).
2. Borgward R. H., Harvey D. R.: Environ. Sci. Technol. 6, 351 (1972).
3. Diehl A.: *Thermogravimetric Analysis for Reactivity of Limestones, Proceedings from Conf. Dry Limestone, Gilbertville 22.–26.6.1970, Kentucky, USA.*
4. Vejvoda J., Hrnčič J.: Ochrana Ovzduší 10, 139 (1974).
5. Borgward R. H.: AIChE J. 31, 101 (1985).
6. Ar I., Dogu G.: Chem. Eng. J. 83, 1321 (2001).
7. Khinast J., Krammer G. C., Brunner C., Staudinger G.: Chem. Eng. Sci. 13, 2198 (1996).
8. Senary M. K., Pirkey J.: *Proceedings of the 10th International Conference on Fluidized Bed Combustions, 341–350, 1980.*
9. Adánez J., Labiano G., Abánades J. C., deDiego L. F.: Fuel 73, 355 (1994).
10. Badin E. J., Frayiner G. C.: Environ. Sci. Technol. 19, 894 (1985).
11. Snell G. J., Schaefer J. L., Kim H. T., Sethi V. K., Stencil J. M.: *Proceedings of the 10th International conference on Fluidized Bed Combustion (1), 351–7, 1989.*
12. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: *20. mezinárodní konference Ochrana ovzduší, Štrbské Pleso 23.–25.11.2005, str. 37–43. Kongrescentrum, Bratislava 2005.*
13. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: *15. mezinárodní konference kotle a energetická zařízení 2006, Brno 13.–15.3.2006, sekce IV, F018. AVO, Brno 2006.*

P. Buryan^a, J. Vejvoda^a, P. Chalupa^a, M. Maryška^a, J. Krátký^b, and L. Veverka^b (^aDepartment of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague, ^bEnergetika Ltd. Kladno): **New Method of Characterization of Limestones Used in Kettles with Fluid Layer for Desulfurization of Combustion Products**

A new reliable two-step method for the prediction of limestone reactivity in desulfurization of coal combustion products in fluid kettles. In the first step the limestone is calcined with coal, in the second step the rate of the reaction of the mixture with sulfur dioxide in a tubular reactor is measured. The results of the method better correspond to the behaviour of limestone in industrial kettles with a fluid layer.