

SIMULTÁNNÍ ODSTRAŇOVÁNÍ OXIDU SIŘIČITÉHO A OXIDŮ DUSÍKU ZE SPALIN V LABORATORNÍM FLUIDNÍM REAKTORU

KAREL MOCEK^a,
KVĚTOSLAVA STEJSKALOVÁ^a,
LUBOMÍR NEUŽIL^b a PETR DROBNÍK^b

^aÚstav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie
věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, e-mail:
Kvetoslava.Stejskalova@jh.inst.cas.cz, ^bVysoká škola che-
micko-technologická, Ústav chemického inženýrství, tech-
nická 3, 166 28 Praha 6, e-mail: DrobniP@vscht.cz

Došlo dne 4.IX. 1997

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální část
 - 2.1. Popis aparatury
 - 2.2. Použité analytické metody
 - 2.3. Způsob měření reaktivity ve fluidní vrstvě
3. Výsledek
 - 3.1. Prezentace výsledků
 - 3.2. Reaktivita vzorků aktivní sody 1. generace
(NaHCO₃ prekurzor)
 - 3.3. Chemické složení povrchu pevné fáze
4. Srovnání výsledků měření reaktivity v reaktoru
s nehybnou vrstvou a fluidní vrstvou
5. Závěry

1. Úvod

Odstraňování kyselých plyných škodlivin vznikajících při spalování paliv představuje již téměř samozřejmý doplněk každé technologie spalování. Moderní industriální společnost však produkuje obrovská množství pevného odpadu nejrozličnějšího původu, který je možno ve většině případů dále spalovat, což vede k podstatnému snížení jeho hmotnosti (o 70 %) i objemu (až o 90 %) a získání druhotné energie obsažené v odpadu. Aby nedocházelo k druhotnému znečištění ovzduší odpadními plyny ze spalování

odpadů, je žádoucí, aby každá spalovna byla vybavena účinným čištěním plynů.

Ekonomicky výhodnou alternativu z hlediska investiční náročnosti a rychlosti realizace představují suché procesy, z nichž metoda suché injektáže patří mezi nejjednodušší a přitom účinné metody odstraňování plyných polutantů a pevných částic. Suché metody mají navíc ve srovnání s mokřými řadu dalších výhod (minimální nebo žádné korozní a manipulační problémy, není nutný znovu ohřev plynů, prostorová nenáročnost).

Důležitým předpokladem úspěšné aplikace každé suché metody je dostatečná reaktivita pevné látky a přiměřeně vysoká její využitelná kapacita.

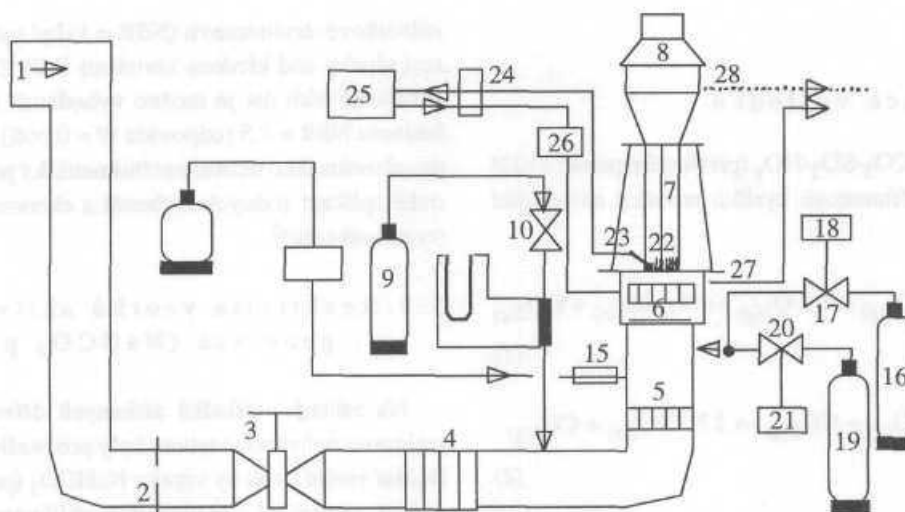
V dostupné literatuře existuje jen velmi málo experimentálních dat o současném odstraňování oxidů dusíku a síry pomocí nekatalyzovaných reakcí plyn-tuhá látka. Některé práce jsou svojí povahou firemní sdělení^{1,2}, jiné lze pak považovat za předběžné experimentální studie³. Objev vlastnosti bezvodého uhličitanu sodného⁴ vedl k vynálezu aktivní sody 1. generace a později k vynálezu aktivní sody 2. generace. Aktivní soda 1. generace je vysoce aktivní forma bezvodého uhličitanu sodného, která vzniká termálním rozkladem hydrogenuhličitanu sodného (prekurzor)⁵ v proudu inertního plynu při teplotách nad 100 °C. Aktivní soda 2. generace vzniká řízenou dehydratací vyšších hydrátů uhličitanu sodného, především pak dekahydrátu, při níž výsledkem může být bezvodý uhličitán sodný nebo monohydrát uhličitanu sodného⁶. Takto vzniklý monohydrát uhličitanu sodného lze rovněž považovat za prekurzor pro přípravu bezvodé aktivní formy uhličitanu sodného. Předchozí výzkum reaktivity obou forem aktivní sody vůči oxidu siřičitému a oxidům dusíku v izolovaných reakcích vedl ke zjištění, že reaktivita obou forem je srovnatelná^{7,10}.

Předložená práce prezentuje výsledky studia reaktivity aktivní sody 1. generace vůči plyné směsi (SO₂+NO_x) ve fluidní vrstvě a uvádí srovnání s dříve dosaženými výsledky získanými v integrálním reaktoru s nehybnou vrstvou⁷.

2. Experimentální část

2.1. Popis aparatury

Aparatura se skládala ze tří částí: sekce přípravy plyné reakční směsi, dále fluidačního reaktoru (jsou znázorněny



Obr. 1. Proudové schéma aparatury (příprava plynné směsi a fluidační reaktor)

na obrázku 1) a sekce analýzy reakčního a výstupního plynu. Skleněný válcový reaktor o vnitřním průměru 50 mm obsahoval vestavěný rotační kužel, jehož výška byla 150 mm a průměr základny byl 39 mm. Výška fluidní vrstvy byla obvykle 80 mm a střední mimovrstvá rychlost plynu byla okolo 120 mm.s^{-1} . Prahová rychlost fluidace byla $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$ (pro částice 0,16–0,20 mm), resp. $6 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ (pro částice 0,63–0,80 mm).

Vzduch vháněný do aparatury ventilátorem 1 byl před vstupem do fluidačního reaktoru 7 ohříván kalorifery 4,5 a 6. Požadované složení reakčního plynu bylo docíleno přidáváním vodní páry z vyvíječe 15, dávkováním oxidu siřičitého ze zásobníku 9 pomocí jehlového ventilu 10 a dávkováním koncentrovaného NO ze zásobníku 16 pomocí ventilu 17 ovládaného hmotovým regulačním průtokoměrem 18. Do proudu koncentrovaného NO bylo možno v případě potřeby přidávat kyslík z tlakové lahve 19 přes ventil 20, který byl ovládán hmotovým regulačním průtokoměrem 21. Zreagovaný plyn vystupoval z aparatury odtažením 8. Vzorkovacími kohouty 27 a 28 byl odebrán plyn k analýze, které předcházelo důkladné vysušení analyzovaného plynu. Termočlánek 23 byl umístěn ve fluidní vrstvě 22, jejíž teplota byla udržována na požadované hodnotě pomocí měřicí karty 24, počítače 25 a elektrického transformátoru 26.

2.2. Použité analytické metody

Koncentrace oxidů dusíku ve vstupním a výstupním plynu byla stanovena pomocí chemoluminiscenčního ana-

lyzátoru, jehož elektrický výstup byl připojen na zapisovač. Koncentrace oxidu siřičitého byla stanovena analyzátozem Infralyt 4 na principu infračervené spektroskopie. Elektrický signál analyzátoru byl rovněž vyveden k zapisovači. Potrubí, kterým byl veden reakční a výstupní plyn, bylo ohříváno topnými pásy na 60°C , aby bylo zabráněno kondenzaci vodní páry. Po skončení experimentu byla pevná fáze vyjmuta z reaktoru a zbytková alkalita určena titrací. Obsah dusičnanu a dusitanu v pevném produktu byl stanoven pomocí iontové selektivní elektrody.

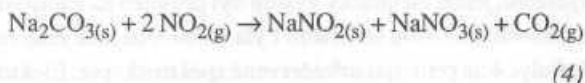
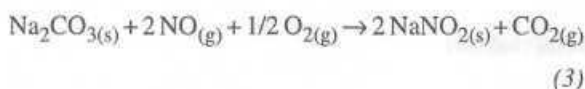
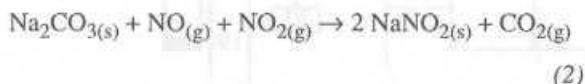
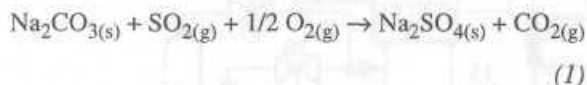
2.3. Způsob měření reaktivity ve fluidní vrstvě

Do aparatury vyhřáté na reakční teplotu, kterou procházel stabilizovaný nástřik reakční směsi, bylo nasypáno odvážené množství NaHCO_3 (20 g nebo 40 g). Tím byl zahájen experiment. V pravidelných časových intervalech byly odečítány hodnoty koncentrace oxidu siřičitého a oxidů dusíku na analyzátozech a bylo kontrolováno složení nastřikované reakční směsi (nástřiku). Experiment byl ukončen po dosažení 1 až 1,5 násobku stechiometrie reagujících plynných složek vůči pevné fázi (NaHCO_3 , resp. Na_2CO_3 vzniklého jeho termálním rozkladem). U vzorku NaHCO_3 se doba experimentu pohybovala od 80 do 300 min v závislosti na požadované době prodloužení plynu ve fluidní vrstvě. U monohydrátu uhličitany sodného (prekurzor aktivní sody 2. generace připravený z dekahydrátu uhličitany sodného)⁶ činila doba experimentu 120–140 min.

3. Výsledky

3.1. Presentace výsledků

V systému $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SO}_2\text{-NO}_x$ (při různém poměru NO/NO_2) mohou za přítomnosti kyslíku probíhat následující reakce:



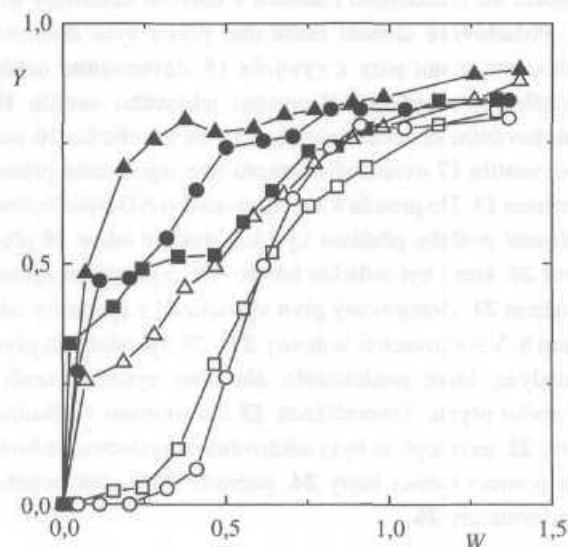
Dalšími možnými reakcemi jsou oxidace monooxidu dusíku na oxid dusičný v plynné fázi a oxidace dusitanu na dusičnan *sodný*^{10,11}. Pro popis kinetických experimentů byly použity stejné bezrozměrné veličiny Y a W jako ve dřívějším sdělení⁷. Veličina Y značí relativní výstupní koncentraci reagující komponenty (SO_2 , NO_x) a veličina W vyjadřuje stupeň stechiometrického zatížení fluidní vrstvy. Veličina W má rovněž význam bezrozměrného času. Reciproká hodnota W vyjadřuje pak přímo stechiometrický násobek (NSR).

Primární experimentální data byla transformována do průnikových křivek vyjadřujících závislost relativní výstupní koncentrace SO_2 a NO_x (v některých případech i NO a NO_2), Y_{SO_2} , Y_{NO_x} (Y_{NO} , Y_{NO_2} resp.) na celkovém stechiometrickém zatížení fluidní vrstvy. Pro komponenty NO a NO_2 byla vzata v úvahu stechiometrie reakcí (2)–(4). Pro lepší názornost a z hlediska potenciální praktické aplikace je vhodné závislost Y - W vyjádřit jako závislost středního stupně vyčištění plynu E od jednotlivých složek (SO_2 , NO_x) na stechiometrickém poměru vůči reagující pevné fázi. V daném případě mluvíme o celkovém (tj. vzhledem ke všem reagujícím plynným složkám - SO_2 , NO_x) normalizovaném stechiometrickém poměru (NSR). Mezi veličinami Y a E platí jednoduchý vztah, vyjadřujeme-li veličinu E v procentech, $E = (1 - Y) \cdot 100$. Střední stupeň vyčištění plynu E pro jednotlivé složky (SO_2 , NO_x) při celkové

jednotkové stechiometrii (NSR = 1) byl vyhodnocen integrací plochy nad křivkou závislosti Y - W . Ze získaných experimentálních dat je možno vyhodnotit i veličinu E pro hodnotu NSR = 1,5 (odpovídá $W = 0,666$), která je obecně považována jako limitní stechiometrický přebytek při praktické aplikaci sodných sorbentů z ekonomických důvodů (cena sorbentu)².

3.2. Reaktivita vzorků aktivní sody 1. generace (NaHCO_3 prekurzor)

Na základě výsledků získaných dříve v integrálním reaktoru s nehybnou vrstvou byly pro studium reaktivity ve fluidní vrstvě zvoleny vzorky NaHCO_3 (prekurzor aktivní sody 1. generace) a monohydrát uhličitany sodného (prekurzor aktivní sody 2. generace). Studium reaktivity těchto vzorků vůči plynné směsi ($\text{SO}_2 + \text{NO}_x$) bylo provedeno v širokém oboru proměnných: poměr SO_2/NO_x v rozmezí 0,5÷2,8, poměr NO/NO_2 v rozmezí 3,0÷4,3, v teplotním oboru <130÷180> °C, se dvěma velikostmi částic 0,16÷0,20 mm a 0,63÷0,80 mm, obsah vodní páry činil 1,5 a 6,5 % obj. a při střední době styku plynu s pevnou fází v rozmezí 0,5÷2,4 s. Typické průnikové křivky SO_2 a NO_x pro fluidní vrstvu aktivní sody 1. generace (NaHCO_3 prekurzor) jsou znázorněny na obr. 2 a přehled relevantních výsledků je uveden v tabulce I. Charakter průnikových křivek SO_2 a NO_x pro aktivní sodu 2. generace (monohyd-



Obr. 2. Teplotní závislost průnikových křivek SO_2 a NO_x fluidní vrstvou se vzorkem NaHCO_3 ; SO_2 - 2400 ppm, $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2,3$, $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3,4$, obsah vodní páry 6,5 % obj., $\tau_g = 1,4$ s, velikost částic 0,16÷0,20 mm, 130 °C (Δ), 150 °C ($\bullet$), 180 °C ($\circ$) - prázdné symboly značí SO_2 , plné symboly označuje NO_x

rát Na_2CO_3 prekurzor) je stejný a nejdůležitější výsledky jsou uvedeny v tabulce II. Ze srovnání výsledků uvedených v tab. I a II je zřejmé, že reaktivita aktivní sody 1. generace vyjádřená hodnotami E_{SO_2} , E_{NO_x} a x_f (konečný stupeň přeměny pevné fáze) je výrazně vyšší než v případě aktivní sody 2. generace. Proto v následujícím pojednání budou

Tabulka I

Střední stupeň vyčištění plynu E_{SO_2} a E_{NO_x} při $\text{NSR} = 1$ a dosažený konečný stupeň přeměny pevné fáze x_f pro vzorek NaHCO_3 , $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/4$, velikosti částic $0,16 \div 0,20 \text{ mm}$

Případ	$t/^\circ\text{C}$	E_{SO_2}	E_{NO_x}	x_f
a) $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2,3$	130	0,34	0,18	0,51
$\tau_g = 0,7 \text{ s}$	150	0,38	0,22	0,49
1,5 % obj. H_2O	180	0,37	0,19	0,80
b) $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2,3$	130	0,38	0,26	0,70
$\tau_g = 0,7 \text{ s}$	150	0,56	0,38	0,89
6,5 % obj. H_2O	180	0,72	0,27	0,90
	250	0,65	0,28	0,97
c) $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 0,5$	130	0,32	0,05	0,51
$\tau_g = 0,7 \text{ s}$	150	0,49	0,26	0,62
6,5 % obj. H_2O	180	0,49	0,15	0,59
d) $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2,3$	130	0,49	0,26	0,90
$\tau_g = 1,4 \text{ s}$	150	0,65	0,42	0,96
6,5 % obj. H_2O	180	0,67	0,35	0,96

Tabulka II

Střední stupeň vyčištění plynu E_{SO_2} a E_{NO_x} při $\text{NSR} = 1$ a dosažený konečný stupeň přeměny pevné fáze x_f pro vzorek monohydrátu Na_2CO_3 , (prekurzor aktivní sody 2. generace); $\text{NO}/\text{NO}_2 = 3/4$, obsah vodní páry 6,5 % obj.

Případ	$t/^\circ\text{C}$	E_{SO_2}	E_{NO_x}	x_f
a) $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2,2 \div 2,6$	130	0,23	0,19	0,30
$\tau_g = 0,5 \text{ s}$	150	0,27	0,16	0,28
$s^a = 0,63 \div 0,80 \text{ mm}$	180	0,25	0,12	0,40
b) $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2,4$	130	0,22	0,12	0,28
$\tau_g = 2,4 \text{ s}$	150	0,19	0,09	0,36
$s^a = 0,16 \div 0,20 \text{ mm}$				
c) $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 0,6$	150	0,33	0,14	0,35
$\tau_g = 2,4 \text{ s}$	180	0,23	0,14	0,35
$s^a = 0,16 \div 0,20 \text{ mm}$				

^a Střední velikosti částic

podrobně diskutovány výsledky s aktivní sodou 1. generace.

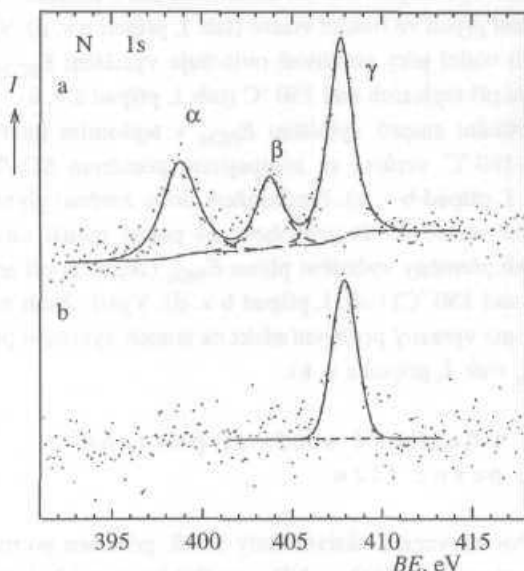
Střední stupeň vyčištění E_{SO_2} závisí na poměru SO_2/NO_x zejména při teplotách nad 150°C (tab. I, případ b v. c). Vyšší stupeň vyčištění lze dosáhnout prodloužením doby zdržení plynu ve fluidní vrstvě (tab. I, případ b v. d). Vyšší obsah vodní páry pozitivně ovlivňuje vyčištění E_{SO_2} , zejména při teplotách nad 150°C (tab. I, případ a v. b).

Střední stupeň vyčištění E_{NO_x} v teplotním intervalu $130 \div 180^\circ\text{C}$ vzrůstá se stoupajícím poměrem SO_2/NO_x (tab. I, případ b v. c). Prodloužení doby zdržení plynu ve fluidní vrstvě na dvojnásobek má pouze menší vliv na stupeň přeměny vyčištění plynu E_{NO_x} (zejména při teplotách nad 150°C) (tab. I, případ b v. d). Vyšší obsah vodní páry má výrazný pozitivní efekt na stupeň vyčištění plynu E_{NO_x} (tab. I, případ a v. b).

3.3. Chemické složení povrchu pevné fáze

Povrch vzorků aktivní sody 1. i 2. generace po reakci s plynou směsí ($\text{SO}_2 + \text{NO}_x$) ve fluidní vrstvě byl analyzován pomocí fotoelektronových spekter metodou XPS (ESCA). Podmínky měření fotoelektronových spekter byly identické s těmi, které byly popsány v předchozí publikaci¹². Povrchové složení reakčních produktů je uvedeno v tabulce III. Reakční produkty obsahovaly pouze síran a dusík, převážně ve formě dusičnanu. Vedle dusičnanu a malého množství dusitanu byl však v povrchu pevné fáze po reakci v rozdrčeném vzorku vždy nalezen třetí chemický stav dusíku (obr. 3). Podle publikovaných dat¹³ by vazebná energie třetího chemického stavu dusíku mohla odpovídat thiokyanatanu, kyanatanu nebo kyanidu. Skutečnost, že v povrchové vrstvě obou vzorků aktivní sody po reakci před jejich rozdrčením byl nalezen vedle síranu a případně nezreagovaného uhličitanu jen dusitan, lze přičíst oxidaci produktů reakcí (2)–(4) vzdušným kyslíkem. Zajímavé je srovnání obsahu uhlíku v povrchových vrstvách u proreagované aktivní sody 1. a 2. generace u nerozdrčených vzorků. Zatímco u aktivní sody 2. generace nebyl nalezen v povrchové vrstvě žádný uhlík (obsahuje pouze síran a dusičnan), u podstatně reaktivnější aktivní sody 1. generace byl uhlík v povrchu nalezen. Absence uhlíku v povrchové vrstvě u zreagované aktivní sody 2. generace nasvědčuje tomu, že v tomto případě je povrch tvořen kompaktní vrstvou reakčních produktů, které způsobují zastavení reakce. Naproti tomu obsah uhlíku v povrchové vrstvě zreagované aktivní sody 1. generace u vzorku nerozdrčeného

a rozdrčeného je velmi blízký a stupeň přeměny pevné fáze vypočtený z povrchové koncentrace uhlíku $x = 0,90$ je ve velmi dobré shodě s hodnotou $x = 0,89$ získanou z chemické analýzy. Tento výsledek také nasvědčuje tomu, že v tomto případě dochází k reakci v celém objemu (v celé hmotě).



Obr. 3. Fotoelektronová spektra 1s elektronů atomů dusíku zreagovaného uhlíkatu sodného připraveného z NaHCO_3 . Jednotlivé linie odpovídají chemicky odlišným stavům dusíku. a) spektrum zreagovaného vzorku před rozdrčením, b) spektrum rozdrčeného vzorku

Tabulka III

Povrchové složení vzorků aktivní sody po reakci s plynou směsí: 0,21 % obj. SO_2 , 0,1 % obj. NO_x , $\text{NO}/\text{NO}_2 = 4$, 6,5 % obj. H_2O (atomové koncentrace C, S, N^α , N^β , N^γ a O jsou vztaženy ke koncentraci Na). Reakční teplota 150 °C

Vzorek	x_f	C	S ⁶⁺	O	N^α	N^β	N^γ
<i>Aktivní soda 1. generace (připravená z NaHCO_3)</i>							
Před rozdrčením	0,89 ^a	0,03	0,40	1,78	0	0	0,05
Po rozdrčení	0,89 ^a	0,05	0,29	1,27	0,02	0,01	0,04
<i>Aktivní soda 2. generace (připravená z $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)</i>							
Před rozdrčením	0,36 ^a	0	0,50	2,03	0	0	0,02
Po rozdrčení	0,36 ^a	0,14	0,31	1,54	0,01	0,01	0,03

^a Výsledky chemické analýzy pevné fáze (stanovení Na_2CO_3 , NaNO_3 a NaNO_2). Vazebná energie 1s elektronů odpovídá: N^α - kyanid, kyanatan nebo thiokyanatan, N^β - dusitan, N^γ - dusičnan

Výsledky obsažené v tab. III jsou ve shodě s našimi dřívějšími měřeními^{7-8,12}.

4. Srovnání výsledků měření v reaktoru s nehybnou vrstvou a fluidní vrstvou

Při pokusech s aktivní sodou 1. generace ve fluidní vrstvě v teplotním intervalu $<130 \div 180>$ °C se pohyboval střední stupeň vyčištění plynu E_{SO_2} v rozmezí $0,38 \div 0,72$; střední stupeň vyčištění plynu E_{NO_x} v rozmezí $0,26 \div 0,42$ za jinak stejných podmínek ($\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2,3$; $\text{NO}/\text{NO}_2 < 5$, obsah vlhkosti 6,5 % obj., $\text{NSR} = 1$, doba prodlení plynu ve fluidní vrstvě $\tau_g = 0,7$, resp. 1,4 s). Konečný stupeň přeměny pevné fáze x_f byl v rozmezí $0,70 \div 0,96$. Nižší hodnoty E_{SO_2} a zejména E_{NO_x} byly zjištěny při nižších hodnotách poměru ($\text{SO}_2/\text{NO}_x = 0,5$). Průběh teplotní závislosti Y_{NO_x} na W (obr. 2) nasvědčuje maximu reakční rychlosti mezi oxidy dusíku a aktivní sodou 1. generace při teplotě kolem 150 °C, což je v souladu s dříve publikovanými výsledky s nehybnou vrstvou⁷. Průběh teplotní závislosti Y_{SO_2} na W (obr. 2) je rovněž v souladu s dříve publikovanými výsledky⁷, přičemž překryv křivek při hodnotách vyšších než $W = 0,6$ lze přičíst spíše kolísání nástřikové koncentrace oxidu siřičitého.

V reaktoru s nehybnou vrstvou za srovnatelných podmínek⁷ dosahoval stupeň vyčištění plynu E_{SO_2} hodnot v rozmezí $0,65 \div 0,87$, hodnoty E_{NO_x} se pohybovaly v rozmezí $0,21 \div 0,41$. Konečný stupeň přeměny pevné fáze x_f dosahoval většinou hodnot v rozmezí $0,75 \div 0,80$ s nejvýše dosaženou hodnotou 0,85. Zásadní odlišnost v provedení pokusů s nehybnou a fluidní vrstvou spočívala v tom, že v případě nehybné vrstvy byla nejprve připravena aktivní forma Na_2CO_3 termálním rozkladem prekurzorů (NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) v proudě inertního plynu při teplotách nad 130 °C, zatímco v případě fluidní vrstvy byly do vyhřátého reaktoru dávkovány prekurzory přímo a jejich rozklad na aktivní formy probíhal souběžně s reakcemi s SO_2 a NO_x . Hydrodynamické podmínky v nehybné a fluidní vrstvě rovněž určovaly dobou styku plynu s pevnou látkou ($0,74 \div 1,4$ s u fluidní vrstvy, příp. $0,03 \div 0,07$ s u nehybné vrstvy).

Výrazně nižší reaktivitu (E_{SO_2} , $E_{\text{NO}_x} x_f$) při reakci s plynou směsí ($\text{SO}_2 + \text{NO}_x$) vykazovala ve fluidní vrstvě aktivní soda 2. generace (viz tab. II). Pokusy, v nichž byly použity částice aktivní sody 2. generace se čtyřnásobnou střední velikostí částic (0,72 mm v. 0,18 mm) ukázaly, že vliv vnější i vnitřní difuze je zanedbatelný (tab. II, případ a v. b). Při pokusech ve fluidní vrstvě bylo dosahováno

homogenní proreagování pevné fáze, které bylo prokázáno výsledky chemických analýz s proměnlivou hmotností analyzovaného vzorku (0,5, 5 resp. 10 g).

Z hlediska reaktivity studovaných vzorků vyjádřené hodnotami E_{SO_2} a E_{NO_x} jsou výsledky získané ve fluidní vrstvě v relativně dobré shodě s výsledky z reaktoru s nehybnou vrstvou^{7,14}. Při pokusech ve fluidní vrstvě byl rovněž zjištěn stejný vliv sledovaných proměnných jako v případě nehybné vrstvy (teplota, poměr SO_2/NO_x , doba styku τ_g , vliv vlhkosti)⁷.

Síran a dusičnan byly hlavní produkty reakcí ve fluidní vrstvě; podobně jako v experimentech s nehybnou vrstvou byl v pevných produktech reakce ve fluidní vrstvě nalezen kromě dusičnanu a menšího množství dusitanu další chemický stav dusíku, který může být na základě publikovaných dat přisouzen thiokyanatanu, kyanatanu nebo kyanidu.

Dostupná literatura uvádí pouze několik experimentálních údajů, které by mohly být porovnány s touto prací. Rakouští autoři procesu 3S zmiňují ve svém sdělení¹ možnost až 80 %ního odstranění oxidů dusíku pomocí NaHCO_3 . Kromě poměru $\text{SO}_2/\text{NO}_x = 2$ nejsou uvedeny další údaje, které by podpořily věrohodnost údaje $E_{\text{NO}_x} = 0,80$. Čeští autoři³ prováděli předběžné experimenty ve fluidní vrstvě s různými sodnými sorbenty (mj. s aktivní sodou 1. a 2. generace) při vysokých koncentracích SO_2 a NO_x (4400, resp. 2150 ppm) a poměru $\text{NO}/\text{NO}_2 = 1$. Výsledky dvou experimentů vedly autory k závěru, že stupeň vyčištění E_{SO_2} se vzrůstající teplotou (zejména nad 150 °C) stoupá, přičemž hodnota E_{NO_x} klesá. V pevných produktech reakce aktivní sody s plynou směsí ($\text{SO}_2 + \text{NO}_x$) byl poměr dusičnanu k dusitanu 1,5÷2 řády. Tento údaj je v naprostém souladu s našimi experimenty, v nichž se tento poměr pohyboval v závislosti na podmínkách reakce v rozmezí 1÷2 řádů (7,7÷257). Provozní testy prováděné firmou Solvay se suchou injektáží mletého (7,6 μm) a nemletého NaHCO_3 (120 μm) ukázaly², že při teplotě kolem 120 °C a celkové stechiometrii $\text{NSR} = 1$ je možno dosáhnout stupně vyčištění $E_{\text{SO}_2} = 0,90 \div 0,95$ (u mletého vzorku), resp. $E_{\text{SO}_2} = 0,30$ (u nemletého), přičemž dosažený stupeň vyčištění E_{NO_x} byl podstatně nižší a dosahoval hodnot v rozmezí 0,35÷0,50 (u mletého NaHCO_3), resp. hodnot nižších než 0,25 u nemletého NaHCO_3 .

5. Závěry

Bylo ukázáno, že aktivní soda 1. generace (NaHCO_3 prekurzor) je velmi účinným sorbentem pro současné od-

straňování oxidů síry a dusíku v heterogenním systému plyn-pevná látka. Reaktivita aktivní sody 1. generace ve stejném systému je však podstatně nižší.

Při celkové jednotkové stechiometrii ($W = 1$ resp. $\text{NSR} = 1$) bylo v reaktoru s fluidní vrstvou aktivní sody 2. generace dosahováno středního stupně vyčištění plynu E_{SO_2} vyššího než 70 % při současném středním stupni vyčištění plynu E_{NO_x} vyšším než 40 %. Při stechiometrii $\text{NSR} = 1,5$ lze docílit hodnoty E_{SO_2} vyšší než 80 % a současně hodnoty E_{NO_x} téměř 50 %. Hlavní faktory, které ovlivňují střední stupeň vyčištění plynu E_{SO_2} (resp. E_{NO_x}) jsou: teplota, poměr SO_2/NO_x , vlhkost plynu, poměr NO/NO_2 , stechiometrický přebytek (NSR), doba styku s pevnou látkou a velikost částic. Získané výsledky jsou nadějně z hlediska možného využití NaHCO_3 pro čištění odpadních plynů ze spaloven pevného odpadu.

Bylo rovněž prokázáno, že kinetické experimenty provedené v integrálním reaktoru s nehybnou vrstvou⁷ v mikroměřítku poskytují velmi užitečné a důvěryhodné výsledky a závěry, které jsou kompatibilní s výsledky a závěry získanými v reaktoru s fluidní vrstvou.

Seznam symbolů

BE vazebná energie (eV)
 E_i střední stupeň vyčištění plynu od složky i definovaný vztahem:

$$E_i = 1 - Y_i$$

I intenzita
 NSR normalizovaný stechiometrický poměr ($\text{NSR} = 1/W$)
 x stupeň přeměny tuhé fáze
 x_f konečný stupeň přeměny tuhé fáze
 τ_g střední doba prodlení plynu ve fluidní vrstvě (s)
 Y_i relativní výstupní koncentrace reagující složky i definovaná vztahem:

$$Y_i = y_{i(\text{out})}/y_{i(\text{in})}$$

kde $y_{i(\text{out})}$ je molární zlomek složky i na výstupu, $y_{i(\text{in})}$ molární zlomek složky i v nástřiku
 W stupeň stechiometrického zatížení fluidní vrstvy definovaný vztahem:

$$W = (n_{\text{SO}_2} + 0,5 n_{\text{NO}_x}) \tau / n_s$$

kde n_{SO_2} a n_{NO_x} značí rychlost nástřiku reagujících plyných komponent (SO_2, NO_x) v mol.s^{-1} , T je čas (s) a n_s látkové množství tuhé látky (Na_2CO_3) ve fluidní vrstvě v molech

LITERATURA

1. Lindbauer R. L., Mair F., Schönggrundner W.: Trockenrauchgasreinigung. Entsorgungs Praxis. Special No. 7, str. 6 (1989).
2. Report of the Solvay Company: Sodium bicarbonate. (Purification of the gases). The tests carried out in collaboration with the firm Wulff in Geilenkirchen, November 1990.
3. Svoboda K., Veselý V., Hartman M., Jakubec K.: Ochrana ovzduší 1990, (2)30.
4. Erdős E., Mocek K., Bareš J., Mareček J.: Čs. Objev č. 26(1982).
5. Erdős E., Bareš J., Mareček J., Mocek K.: CS 129889 (1968).
6. Mocek K., Erdős E., Lippert E., Beruto D.: CS 265 828 (1989); Chem. Abstr. 110, 414 34 (1989).
7. Mocek K., Stejskalová K., Bach P., Lippert E., Bastl Z., Spirovová I., Erdős E.: Collect. Czech Chem. Commun. 61, 825 (1996).
8. Stejskalová K., Mocek K., Bastl Z.: Collect. Czech Chem. Commun. 61, 1141 (1996).
9. Lippert E., Bach P., Stejskalová K., Erdős E., Mocek K.: Collect. Czech Chem. Commun. 61, 1709 (1996).
10. Mocek K., Stejskalová K., Lippert E., Bach P.: Chem. Listy 90, 798(1996).
11. Erdős E., Mocek K.: Collect. Czech Chem. Commun. 59, 517 (1994).
12. Stejskalová K., Spirovová I., Lippert E., Mocek K., Bastl Z.: Appl. Surf. Sci. 103, 509 (1996).
13. The NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. U.S. Department of Commerce. Gaithersburg, MD. 1989.
14. Stejskalová K., Bach P., Lippert E., Mocek K.: Collect. Czech Chem. Commun. 62, 387 (1997).

**K. Mocek^a, K. Stejskalová^a, L. Neužil^b, and P. Drob-
ník^b** (^a*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Aca-
demy of Sciences of the Czech Republic,* ^b*Department of
Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology,
Prague*): **Simultaneous Removal of Sulfur Dioxide and
Nitrogen Oxides from Combustion Products in a Labo-
ratory Fluidized-Bed Reactor**

Based on the previous results obtained in an integral reactor with fixed bed, active soda of the 1st generation (NaHCO_3 precursor) was chosen for the detailed study of reactivity in fluidized bed. The experiments in fluidized bed represent the scale extension by 3 orders of magnitude and a considerable approach to the situation in a practical application. The main factors affecting the mean degree of SO_2 and nitrogen oxides removal are SO_2/NO_x in gaseous phase, water vapour content, temperature, normalized stoichiometric ratio (NSR), average residence time of gas in fluidized bed, and particle size. At stoichiometric ratio unity ($\text{NSR} = 1$), the mean degree of SO_2 and NO_x removal was found more than 70 % and 40 %, respectively. Also microstructure was investigated by SEM and chemical composition of solid-phase surface was determined by ESCA. The results obtained are promising with respect to NaHCO_3 applied in the cleaning of flue gas from solid-waste incinerators.