



národní
úložiště
šedé
literatury

Čištění spalin ze zařízení na energetické využití odpadů pomocí sodných a vápenatých sorbentů.

Zach, Boleslav
2016

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-263099>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 24.04.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Čištění spalin ze zařízení na energetické využití odpadů pomocí sodných a vápenatých sorbentů

*Boleslav ZACH^{1, 2, *}, Michael POHOŘELÝ^{1, 2}, Michal ŠYC¹, Karel SVOBOBA¹,
Miroslav PUNČOCHÁŘ¹*

¹ Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 1/135, 165 02 Praha 6 – Suchbátka

² Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

* Email: zach@icpf.cas.cz

Příspěvek se zabývá vlastnostmi sodných a vápenatých sorbentů pro zachycování kyselých složek spalin ze zařízení na energetické využití odpadu. Důraz je kladen na porovnání vlastností sorpce při teplotách pod 250 °C a použití sorbentů v technologiích odstraňujících více polutantů v jednom kroku. Dále je věnována pozornost možnosti použití těchto sorbentů pro odstraňování více skupin polutantů v jednom kroku.

Klíčová slova: čištění spalin, katalytická filtrace, energetické využití odpadu

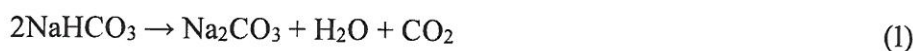
1 Úvod

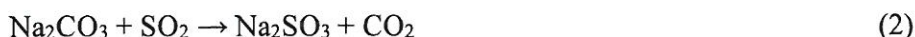
Čištění spalin je součástí každého zařízení na energetické využití odpadu. V současné době jsou často využívány suché technologie čištění spalin, které nejsou zatíženy produkcí odpadních vod. Častým trendem je zjednodušování technologií s cílem snížit investiční a provozní náklady a také snižování produkce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

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 uhličitan sodný (Na₂CO₃), vodní páru a oxid uhličitý podle rovnice (1). Při rozkladu dochází ke změně struktury povrchu částic sorbentu a vzniklý uhličitan 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 spalinách pak reaguje uhličitán 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 uhličitán sodný za předpokladu, že bude mít dostatečně velký vnitřní povrch. Dávkovaný uhličitán by měl při stejném stechiometrickém přebytku o 37 % menší hmotnost. Uhličitán 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 $250\text{ }^\circ\text{C}$ používány především $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CaO . CaO má samo o sobě ve spalinách 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 $110\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, 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.

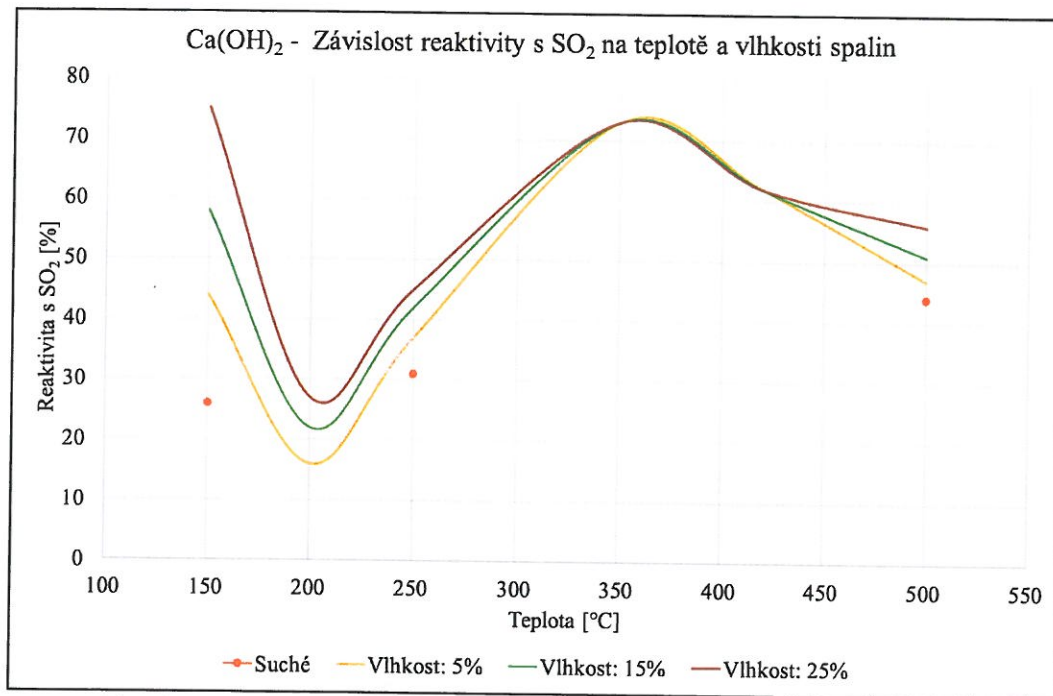
2 Srovnání sorbentů

2.1 Vliv teploty a vlhkosti spalin na sorpci

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 $180\text{ }^\circ\text{C}$, dobré účinnosti sorpce je však dosahováno i při teplotách kolem $350\text{ }^\circ\text{C}$. Vyšší teploty však vedou k vyšší konverzi (oxidaci) siřičitanu sodného na síran.

Účinnost vápenatých sorbentů je při nižších teplotách na vlhkosti plynu velmi závislá. Například při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $350\text{ }^\circ\text{C}$ vlhkost spalin na účinnost zachycování SO_2 prakticky nemá vliv.

Reaktivita vápenatých sorbentů je výrazně ovlivněna i teplotou. Vápenaté sorbenty mají běžně ve spalinách výrazné minimum reaktivity s SO_2 při teplotě okolo $200\text{ }^\circ\text{C}$. Naopak maxima reaktivity sorbenty vykazují při teplotách pod $150\text{ }^\circ\text{C}$ (resp. v blízkosti rosného bodu) a nad $300\text{ }^\circ\text{C}$, kdy je kinetika reakce vlivem teploty vyšší, ale ještě nedochází ve větší míře k rozkladu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na Obr. 1 je vidět vývoj reaktivity $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s SO_2 s teplotou.



Obr. 1 – Závislost reaktivity $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s SO_2 na teplotě a vlhkosti spalin

2.2 Povrch

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 dokonce garantovaný povrch přes 40 m²/g. U sodných sorbentů může být povrch při podmínkách suchého čištění spalin podstatně menší. Závislost BET povrchu uhličitánu sodného, který vznikl z hydrogenuhličitánu sodného reakcí (1), na teplotě je uveden v Tab. 1.

Tab. 1 – Vliv teploty vzniku uhličitánu sodného (rozkladem hydrogenuhličitánu) na BET povrch sorbentu

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

2.3 Stechiometrický přebytek a dávkovaná hmotnost

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



2.4 Termodynamická rovnováha a kinetika

Z hlediska termodynamické rovnováhy je při použití vápenatých sorbentů možné dosáhnout nižších koncentrací SO_2 a HF. Reaktivita NaHCO_3 s HF by nicméně měla být pro spaliny ze zařízení na energetické využití odpadů dostačující. Rovnovážné koncentrace jsou uvedeny v Tab. 2. Z dat v tabulce je zřejmé, že z hlediska termodynamické rovnováhy je ve všech případech možné dosáhnout řádově nižších koncentrací polutantů, než stanovují emisní limity.

Tab. 2 – Rovnovážné koncentrace polutantů při sorpci na Na_2CO_3 a Ca(OH)_2

Polutant	Na_2CO_3	Ca(OH)_2	Emisní limit
	Rovnovážné koncentrace [mg/m^3] (101,325 kPa, 0 °C; suchý plyn)		
SO_2	0,89	$2,2 \times 10^{-5}$	50
HCl	$8,6 \times 10^{-4}$	$8,8 \times 10^{-2}$	10
HF	$5,9 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-5}$	1
HBr	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-1}$	-

Pro odstraňování HCl je z hlediska termodynamické rovnováhy i kinetiky vhodnější NaHCO_3 . Vápenaté sorbenty (pokud nezreagují na CaCO_3) umožňují z hlediska termodynamické rovnováhy dosažení řádově nižší koncentrace polutantů, než stanovují emisní limity. Kinetika sorpce je ale pomalá a splnění emisního limitu suchou metodou závisí na dalších podmínkách, jako je teplota, relativní vlhkost spalin a doba kontaktu.

2.5 Rozpustnost produktů čištění spalin

Produkty suchého čištění spalin ze zařízení na energetické využití odpadu obsahují těžké kovy a jsou klasifikovány jako nebezpečný odpad. Dalším výrazným faktorem při porovnání sodných a vápenatých sorbentů je tedy rozpustnost těchto produktů, protože ta výrazně ovlivňuje možnosti jejich skládkování. Rozpustné produkty čištění spalin mohou být ukládány ve starých solných dolech. Tento způsob nakládání je klasifikován jako využití. Pokud není k dispozici takové úložiště, je nutné tyto odpady zpracovat tak, aby je bylo možno skládkovat jinde. Možnosti zpracování jsou: solidifikace, tepelné zpracování (vitřifikace, tavení, sintrace), extrakce a separace, chemická stabilizace.

Jak je vidět v Tab. 3 a Tab. 4, siřičitan i síran vápenatý jsou na rozdíl od siřičitanu (síranu) sodného téměř nerozpustné. To samé platí pro uhličitanu a hydroxidy. Spaliny ze zařízení na energetické využití odpadu na druhou stranu zpravidla obsahují značné koncentrace HCl, přičemž chloridy sodný i vápenatý jsou ve vodě velmi dobře rozpustné.

Tab. 3 – Rozpustnosti sodných solí ve vodě

Rozpustnost ve vodě (20 °C) v g/L	
Na ₂ SO ₃	270
Na ₂ SO ₄	139
NaCl	359
NaF	40
NaBr	905

Tab. 4 – Rozpustnosti vápenatých solí ve vodě

Rozpustnost ve vodě (20 °C) v g/L	
CaSO ₃	0,043
CaSO ₄	2,1
CaCl ₂	745
CaF ₂	0,016
CaBr ₂	1430

2.6 Cena

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

3 Technologie pro současné odstraňování více polutantů

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, kyselá složky/SO₂, NO_x a rtuť (v podobě Hg²⁺ 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 V₂O₅ a WO₃). Další možností je současné odstraňování PCDD/F a tuhých znečišťujících látek (TZL), které může být realizováno pomocí filtračních elementů, na kterých je nanesena katalytická vrstva. Stejně tak může docházet i k současnému odstraňování NO_x a TZL apod. Před katalytický filtr může být navíc dávkován sorbent (např. NaHCO₃ či Ca(OH)₂) pro zachycení kyselých složek spalin. V podstatě tak může v jednom kroku docházet k odstraňování TZL, kyselých složek spalin, redukci NO_x a oxidaci 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 (CuO/Al₂O₃, V₂O₅/TiO₂ nebo V₂O₅/TiO₂/SiO₂-Al₂O₃). 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 těžkých 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 (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. U běžných katalyzátorů na bázi V₂O₅/WO₃ se zpravidla provozní teploty v závislosti na složení spalin, procesu a typu katalyzátoru pohybují od 190 do 350 °C. Ale 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 u běžných katalyzátorů 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. NaHCO₃).

Pro nízkoteplotní selektivní katalytickou redukci oxidů dusíku vyvinula společnost LAB katalyzátor VapoLAB. Tento katalyzátor by měl umožňovat provozování selektivní katalytické redukce oxidů dusíku při teplotách 140–150 °C [7], což by umožnilo současné použití vápenatých sorbentů pro odstraňování kyselých složek spalin. Katalyzátor je směs aktivních komponent, které na rozdíl od V₂O₅ nepředstavují žádnou hrozbu pro životní prostředí [7]. Konkrétněji v příspěvku složení katalyzátoru není rozvedeno. V Tab. 5 je uvedeno srovnání aktivit katalyzátoru s běžně používaným katalyzátorem [7].

Tab. 5 – Porovnání aktivity katalyzátoru V₂O₅/WO₃ s katalyzátorem CataLABVLT (čím nižší číslo, tím vyšší aktivita)

Katalyzátor	150 °C	180 °C	220 °C	250 °C
V ₂ O ₅ /WO ₃	-	40	20	15
CataLABVLT	25	15	12	10

4 Závěr

NaHCO₃ má výborné vlastnosti pro sorpci HCl a SO₂ a jeho reaktivita nezávisí příliš na teplotě ani vlhkosti spalin. Ve spalinách reaguje Na₂CO₃, který vzniká rozkladem NaHCO₃ 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 NaHCO₃ umožňuje jeho použití při nízkých stechiometrických přebytecích (1,1–1,4). Nevýhodou sody je relativně nižší reaktivita s HF a celkově vodo-rozpustnost produktů čištění spalin. Přímé použití Na₂CO₃ nebo Na₂CO₃·H₂O místo prekurzoru NaHCO₃ 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 dvojnásobný (jako SO₂), takže na 1 mol SO₂ může teoreticky stačit jeden mol Ca(OH)₂, což je polovina v porovnání s NaHCO₃. Dávkovaná hmotnost NaHCO₃ a Ca(OH)₂ se tedy výrazně neliší. Rychlost sorpce HCl na vápenaté sorbenty je v porovnání s NaHCO₃ (Na₂CO₃) 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 H₂O ve spalinách. Při provozování čištění spalin v blízkosti rosného bodu ale hrozí kondenzace vody a kyselých složek spalin. Výhodou vápenatých sorbentů je nerozpustnost některých produktů čištění spalin, lepší reaktivita s HF a podstatně nižší cena v porovnání s NaHCO₃.

Pro technologie odstraňující současně kyselé složky spalin (SO₂, HCl, HF, HBr) a oxidy dusíku, je možné při použití běžných katalyzátorů (na bázi V₂O₅/WO₃) pracovat pouze se sorbenty na bázi sodíku (NaHCO₃). Byl již ale vyvinut i katalyzátor (CataLABVLT) umožňující provozování selektivní katalytické redukce oxidů dusíku při teplotách 140–150 °C. Při těchto teplotách by přicházelo v úvahu i použití vápenatých sorbentů, což by mohlo vést k výrazně nižším provozním nákladům.

5 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).

6 Literatura

- [1] TANAKA, H. Comparison of thermal properties and kinetics of decompositions of NaHCO₃ and KHCO₃. *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 Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans on Fly Ash from a Sintering Process, *Environ. Sci. Technol.* vol. 35, 2001, s. 1616-1623.
- [7] THOMÉ-KOZMIENSKY, Karl J. a Michael BECKMANN: *Energie aus Abfall, Svazek 13*. Neuruppin: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2016, s. 377-388