

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### VYUŽITÍ ODPADNÍHO DOLOMITU Z VÝROBY SKLENĚNÝCH PERLIČEK K ODSÍŘENÍ FLUIDNÍCH KOTLŮ

PETR BURYAN

*Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice  
buryanp@vscht.cz*

Došlo 12.12.16, přijato 20.1.17.

Klíčová slova: odpadní dolomit, odsíření, fluidní kotel, vápeneč

#### Úvod

Skleněné perličky představují drobná skleněná, resp. křišťálová tělíska převážně válcovitého nebo kulovitého tvaru s jednou středovou nebo dvěma dírkami. U válcovitého tvaru se délka přibližně rovná průměru nebo jeho násobku<sup>1</sup>. Perličky o průměru cca 0,8–7 mm jsou buď čiré, transparentní, neprůhledné, alabastrové (poloprůhledné) nebo zdobené brusem, resp. malbou, atd. Trubičky jsou kulaté (rokajl) nebo hranaté. Taktéž vnitřní otvory o průměrech cca 0,4–2 mm jsou hranaté nebo kulaté.

Technologie výroby perliček zjednodušeně zahrnuje následující sled operací: tažení, třídění, sekání, kulacení, leštění, praní, sušení a třídění.

Cílem kulacení sekanice v rotační peci za účelem získání finálního výrobku je hromadná tepelná úprava povrchu výrobku tak, aby nastalo zaoblení vnějšího povrchu do přibližného tvaru anuloidu a současně zůstala zachována dírka v tolerančních rozměrech – viz obr. 1 (cit.<sup>2</sup>). Současně je nezbytné, aby povrch dírky a povrch hotového výrobku zůstal lesklý. Proto se tzv. ucpávání dírek a kulacení provádí v zásypech z přírodních materiálů, které při technologické teplotě kulacení uvolňují plyny. Při nevhodných podmínkách může docházet k tzv. spálení povrchu nebo k nežádoucím deformacím. Proto zde vedle volby zásypového materiálu významnou úlohu hraje váhový



Obr. 1. Rokajl

poměr zásypu ke zpracovávanému sortimentu a nastavení teplotní křivky pro kulacení. Kulacení se provádí v kontinuálně nebo diskontinuálně pracujících rotačních zařízeních ohříváných elektricky (v tzv. ekupech) nebo plynem za teplot 620–730 °C. Materiál pecí, ve kterých je kulacení prováděno, vylučuje kontaminaci zásypového materiálu.

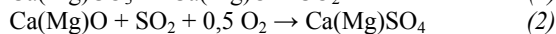
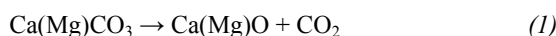
Jako zásypový materiál se v řadě případů aplikuje dolomit, což je uhličitán hořečnato-vápenatý. Vzhledem k aplikovaným teplotám, dolomit v rotační peci podléhá již částečné kalcinaci<sup>3,4</sup>. Použitý dolomit, protože je již částečně kalcinovaný, již není recyklován, ale je převážně skládkován. Nově získané poznatky o uplatnění tohoto odpadního materiálu při odsíření spalin fluidních kotlů spalujících hnědé uhlí jsou prezentovány v následující části.

#### Odsíření spalin fluidních kotlů

Dávkování vápenců a dolomitů do spalovacích komor fluidních kotlů spalujících uhlí je realizováno s cílem snížení emisí oxidů síry. Obecně aplikované metody posuzují reaktivitu přírodních vápenců a dolomitů při zachytu oxidu siřičitého především prostřednictvím stanovení obsahu vápníku, hořčíku, uhličitánů a doprovodných minoritních prvků, resp. jsou zaměřeny na stanovení tvrdosti uhličitánů, krystalickou strukturu, velikosti krystalitů, geologický původ, strukturu a distribuci částic a jejich porů před a po jejich kalcinaci, sorpční mohutnost, vliv teploty a doby zdržení na koncentraci SO<sub>2</sub> ve vystupujících spalinách<sup>5–10</sup>. Tato sdělení však nezahrnují poznatky z pohledu možného využití odpadního materiálu, jakým je částečně kalcinovaný dolomit odpadající z výroby skleněných perliček.

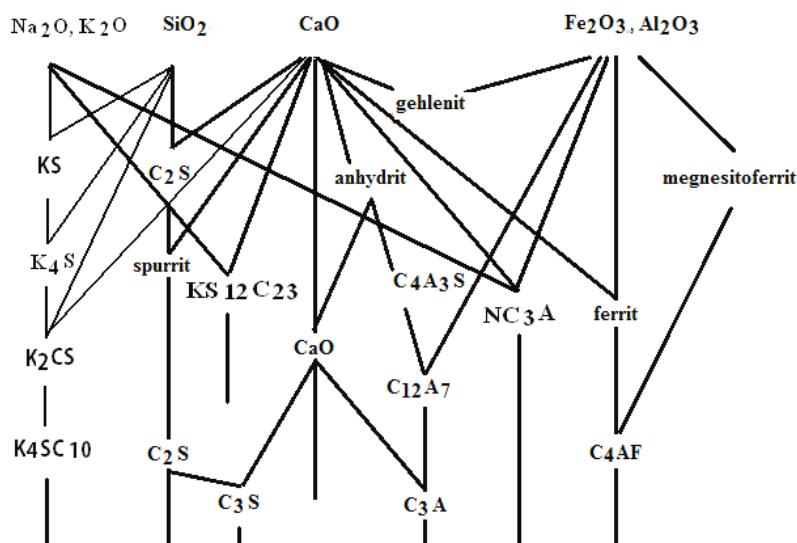
#### Teoretické základy posuzované technologie odsířování spalin fluidních kotlů

Při procesu odsíření spalin probíhají ve fluidním loži kotle reakce<sup>4–10</sup>:

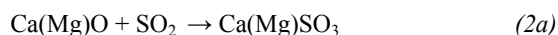


Kalcinace uhličitánů (1) probíhá obecně při teplotách 800–900 °C, přičemž reakce (2) probíhá významnější rychlostí již za teplot převyšujících 600 °C ve dvou stupních. Nejprve nastává adsorpce SO<sub>2</sub> na povrchu CaO (MgO):

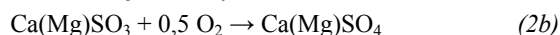




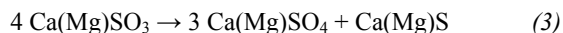
Obr. 2. Vytváření jednotlivých minerálů; C – CaO, S – SiO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K – K<sub>2</sub>O, N – Na<sub>2</sub>O, F – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, spurrit – 2(2CaO·SiO<sub>2</sub>) CaCO<sub>3</sub>, megnesitoferrit – MgCO<sub>3</sub> obohacený Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gehlenit – 2CaOAl(Al<sub>1,22</sub>Si<sub>0,78</sub>O<sub>0,78</sub>)(OH)<sub>0,22</sub>



na kterou navazuje velmi rychlá oxidace siřičitanu na síran:



Siřičitany při teplotách nad 600 °C nejsou termostabilní a disproportionují dle reakce:



přičemž sulfidy se následně v ohništi kotle oxidují na sírany. Kalcinace nad 1000 °C již není vhodná, protože při těchto teplotách dochází k deaktivaci vzniklého kalcinátu (přepálení) s ohledem na slinování pórovité matrice CaO a MgO nebo obalování části těchto oxidů balastními oxidy dalších prvků, jakými jsou křemík, železo, resp. balasty uhlí, jíly, hlína, atd.<sup>11,12</sup>. Sekvence vytváření těchto nežádoucích reaktantů je znázorněna na obr. 2 (popel uhlí obsahuje všechny uvedené oxidy).

## Experimentální část

### Vzorková základna

Sledované vzorky v této studii byly vápenec z Vápenky Čertovy schody (Barrandian Palaeozoic, CR) a odpadní dolomit z výroby skleněných perliček. Podíl hmotnosti zrn o velikosti částic menších než 90 μm v něm činil 89 hm.%. Přírodní dolomit pocházel z Kamenolomu Nové Mesto nad Váhom (SR).

Míru kalcinace odpadního dolomitu dokladuje elementární analýzou zjištěný obsah uhlíku, který činil 11,66 hm.%, proti 13,02 hm.% pro čistý dolomit CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Obsah uhlíku ve sledovaném vápenci byl 11,94 hm.%. V čistém CaCO<sub>3</sub> tento je 11,99 hm.%. (Elementární analýzy byly provedeny na přístroji Hermo

Scientific Flash 1112 vybaveném Dumassovskou chromatografií).

Složení krystalické části odpadního dolomitu stanovené prostřednictvím přístroje XRD-diffractometer X'Pert PANalytical X'Pert PRO (PANalytical, mez detekce 3 %) uvedené v tab. I taktéž potvrdilo jeho částečnou kalcinaci.

Odpadní dolomit, který byl dosud likvidován skládkováním, představuje dle<sup>13</sup> odpad, který zcela splňuje požadavky na vstupní suroviny do odsířovacího procesu spalin při fluidním spalování hnědého uhlí. Jako modelová uhel-

Tabulka I  
XRD analýza odpadního dolomitu

Minerál	Chem. vzorec	SemiQuant [%]
Dolomit	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80
Periclas, syn.	MgO	10
Calcit, syn.	CaCO <sub>3</sub>	10

Tabulka II  
Charakteristika suchého vzorku uhlí

Parametr		hm.%
Elementární analýza	C	63,29
	H	5,02
	S <sup>a</sup>	0,69
	N	0,94
Popel	A	10,69

<sup>a</sup> S – síra spalitelná

ná substance bylo zvoleno hnědé uhlí z dolu Bílina (HU Bílina, ČR). Jeho základní charakteristika je uvedena v tab. II.

Desulfurační vlastnosti sledovaných vzorků byly proměřovány po samostatné kalcinaci uměle připravených směsí za přítomnosti hnědého uhlí z dolu Bílina.

Chemická charakteristika sledovaného vápence, odpadního dolomitu a popele uhlí stanovená metodou XRF

Tabulka III

Složení vápence, odpadního dolomitu a popele uhlí (hm.%)

Oxid	Vápenec	Odpadní dolomit	Popel uhlí
CaO	99,02	58,00	3,94
MgO	0,72	30,69	1,83
SiO <sub>2</sub>	0,09	4,94	5,77
SrO	0,04	0,01	42,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,07	6,95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	5,10	34,45
SrO	–	–	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,02	0,33
K <sub>2</sub> O	0,01	0,40	1,27
Cl	0,01	0,07	–
MnO	0,01	–	0,05
SO <sub>3</sub>	–	0,02	–
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	0,07
Na <sub>2</sub> O	–	0,60	0,70
TiO <sub>2</sub>	–	0,05	1,71
NiO	–	–	0,02
CuO	–	–	0,01
ZnO	–	–	0,02
ZrO <sub>2</sub>	–	–	0,05
BaO	–	–	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	0,03
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	–	–	0,01

Tabulka IV

Distribuce pórů v odpadním dolomitu a kalcinovaném vápenci

Vzorek velkost pórů [nm]	Odpadní dolomit		Kalcinovaný vápenec	
	objem pórů [ml g <sup>-1</sup> ]	obsah [%]	objem pórů [ml g <sup>-1</sup> ]	obsah [%]
< 6	0,00009	0,52	0,00032	1,37
6–8	0,00009	0,57	0,00015	0,61
8–10	0,00010	0,63	0,00012	0,51
10–12	0,00017	1,06	0,00015	0,62
12–16	0,00046	2,78	0,00020	0,85
16–20	0,00092	5,56	0,00024	1,02
20–80	0,01216	73,91	0,01726	72,82
> 80	0,00246	14,75	0,00526	22,20

přístrojem ARL 9400-303 je uvedena v tab. III.

Distribuce pórů odpadního dolomitu (tento materiál je již po cílené částečné kalcinaci) a kalcinovaného vápence při 850 °C (odsíření je realizováno zejména prostřednictvím kalcinovaných substancí) zjištěná na přístroji Coulter SA 3100 je uvedena v tab. IV, přičemž BET povrch odpadního dolomitu činil 1,870 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> a kalcinovaného vápence 1,765 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Porovnání kumulativních křivek velikosti částic sledovaných sorbentů SO<sub>2</sub> v této studii prostřednictvím přístroje Particle Sizer Analysete22 NanoTec je uvedeno v tab. V.

Jako modelový plyn spalin byl používán standard, který obsahoval 7,0 obj.% kyslíku, 13 obj.% oxidu uhličitého a 6857 mg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Zbytek tvořil dusík.

## Výsledky a diskuse

### Testování adsorpční aktivity

Laboratorní aparatura použitá pro testování adsorpčních vlastností vzorků je znázorněna na obr. 3. K aparatuře byly připojeny dvě tlakové lahve a to čistý dusík (k proplachování aparatury) a modelová směs spalin. Průtok plynů byl regulován pomocí elektronicky řízených ventilů z centrální jednotky a byl vždy 30 dm<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

Vlastní křemenný reaktor, který byl umístěn v elektricky vyhřívané peci, byl sestaven ze dvou trubíc spojených zábrusem. Horní odnímatelná část byla opatřena užší trubící zakončenou fritou, ve které byl umístěn vzorek. Ve spodní části byl v křemenné výplni umístěn termočlánek pro snímání teploty. Sledovaná kalcinovaná substance připravená v samostatné píce byla vždy nasypána do reaktoru za pokojové teploty. Následovalo propláchnutí aparatury dusíkem. Po vyhřátí reaktoru na teplotu 850 °C byla puštěna standardní směs plynu a zaznamenávána průběžně koncentrace SO<sub>2</sub> v plynu na výstupu z fluidního reaktoru. Testovací plyn byl přiváděn do spodní části reaktoru tak, aby se průchodem přes křemennou drť před kontaktem s fluidní vrstvou dostatečně přehřál.

Tabulka V  
Porovnání kumulativních křivek vápence a dolomitu

Velikost částic [ $\mu\text{m}$ ]	Obsah [hm.%]	
	kalcinovaný vápeneč	odpadní dolomit
0,2	0,12	0,06
0,3	0,54	0,27
0,4	0,91	0,44
0,5	1,31	0,62
0,6	1,79	0,84
0,8	2,76	1,31
1,0	3,65	1,73
1,5	5,44	2,54
2,0	6,82	3,14
3,0	9,11	4,13
4,0	11,08	5,14
5,0	13,11	6,31
6,0	14,93	7,64
8,0	18,25	10,66
10,0	21,39	14,02
20,0	37,94	32,53
30,0	51,18	45,87
40,0	61,35	55,36
50,0	69,45	62,14
60,0	77,91	69,02
80,0	94,32	83,81
90,0	97,93	89,01
100,0	99,42	92,86
200,00	99,96	99,80
500,00	100,00	100,00

Kontinuální analýza koncentrace  $\text{SO}_2$  v plynu vystupujícího z reaktoru byla prováděna analyzátozem Servomex Xentra 4900 s dvoukanalovým měřením  $\text{SO}_2$  a jednonálovým měřením kyslíku. (Toto řešení umožňovalo současně kontinuálně měřit jak vstup, tak výstup z reaktoru za současného sledování referenčního obsahu kyslíku – predikce netěsnosti).

#### Postup porovnání

Porovnání adsorpční schopnosti vápence a odpadního dolomitu bylo provedeno prostřednictvím průrazových křivek  $\text{SO}_2$  kalcinovaných směsí při  $850\text{ }^\circ\text{C}$  při navážce 2 g vzorku sorbentu + 26 g suchého uhlí Bilina.

#### Výsledky měření

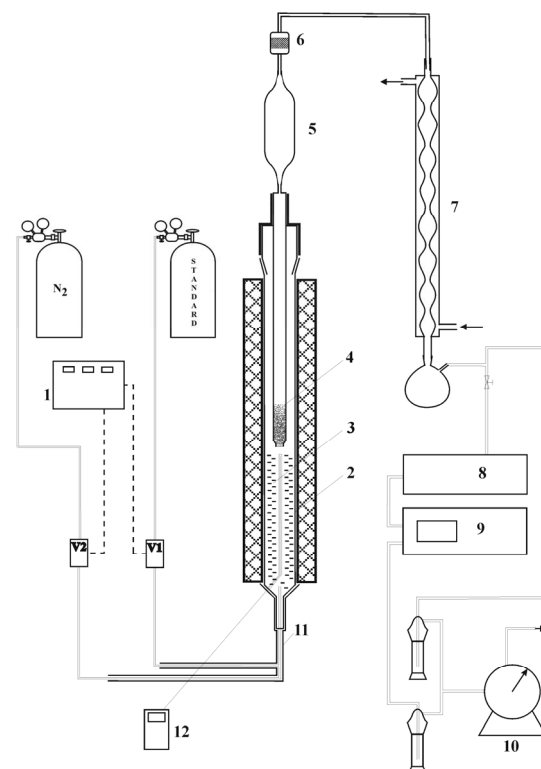
Jak dokumentuje obr. 4, průraz  $\text{SO}_2$  za sledovaných termodynamických podmínek u kalcinátu směsi s vápen-

cem byl zaznamenán při cca 103 min, u směsi s odpadním dolomitem při 110 min. Už z porovnání těchto dvou základních údajů je zřejmé, že adsorpční mohutnost odpadního dolomitu byla větší.

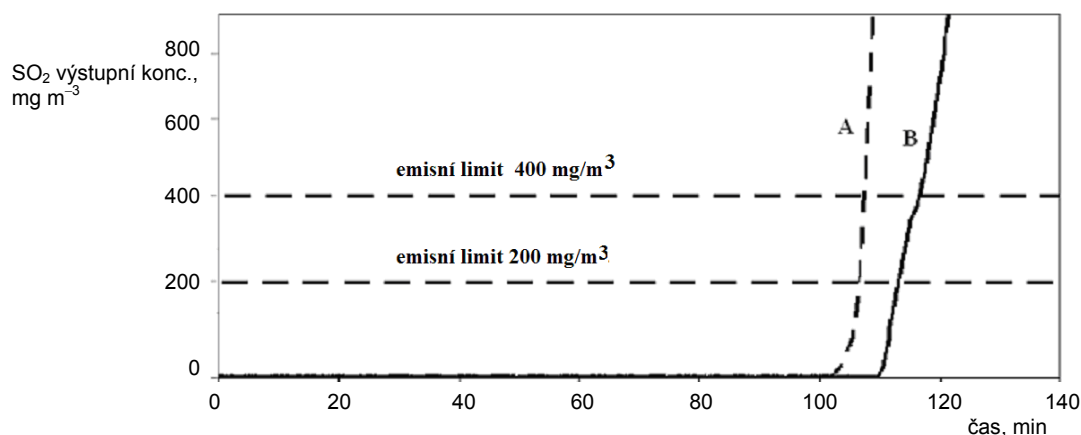
Použijeme-li jako srovnávací parametr průrazové koncentrace emisních limitů, potom při limitu  $400\text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ , což je emisní limit platný pro exploataované fluidní kotle do roku 2015, dosažené hodnoty jsou cca následující: průraz pro vápeneč nastal cca v 108 min, u odpadního dolomitu v 117 min. Při sledování limitu  $200\text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ , což je emisní limit platný pro exploataované fluidní kotle od roku 2016 (cit.<sup>14</sup>), jeho překročení pro vápeneč nastalo při cca 107 min, u odpadního dolomitu při 113 min. I v těchto případech je adsorpční mohutnost lepší u odpadního dolomitu. Zvýšená adsorpční mohutnost odpadního dolomitu proti sledovanému vápenci predikuje snížení provozních nákladů odsíření spalin při jeho aplikaci.

#### Závěr

Aplikace sledovaného odpadního materiálu, částečně kalcinovaného přírodního dolomitu, k odsíření spalin



Obr. 3. Schéma měřicí aparatury; 1 – centrální řídicí jednotka, 2 – reaktor, 3 – křemenná výplň, 4 – trubice se vzorkem, 5 – mezikus pro zpomalení rychlosti protékajícího plynu, 6 – filtr, 7 – vodní chladič, 8 – chladič agregát (záchyt vody), 9 – analyzátor, 10 – plynoměr, 11 – ohřev kapilár, 12 – teploměr, V – regulační ventily průtoku plynů



Obr. 4. Porovnání kalcinátů vápence a odpadního dolomitu; směs A: 2 g vápence + 26 g uhlí, směs B: 2 g odpadního dolomitu + 26 g uhlí

fluidních kotlů se prokázalo jako velmi výhodné. Jeho odsiřovací schopnosti jsou srovnatelné s běžně používaným vápencem, ne-li lepší.

Ze srovnání odpadního dolomitu a přírodního vápence je dále zřejmé, že náhradou části vápence odpadním dolomitem nenastanou žádné nežádoucí změny v kvalitě a intenzitě odsíření, resp. nedojde k negativnímu vlivu na pracovní a životní prostředí. Využitím odpadního produktu místo přírodního vápence naopak nastane snížení spotřeby této přírodní suroviny, tzn., že lze posuzované využití charakterizovat jako přínos k ochraně životního prostředí.

Jedním z dalších přínosů aplikace sledovaného odpadu je skutečnost, že obsah uhlíčitanů v něm, vzhledem k již proběhlé částečné kalcinaci, je menší než u surového vápence. Proto emise oxidu uhličitého při jeho využívání budou menší než při aplikaci vápence spojeného s nezbytnou kalcinací. Získaný efekt se proto promítne i do bilancí emisí oxidu uhličitého.

Získané laboratorní poznatky byly provozně ověřeny u dvou fluidních kotlů o výkonu  $360 \text{ t h}^{-1}$  páry, resp. 290 MWt, kde bylo k odsíření spalin využito 2000 t odpadního dolomitu. Při těchto několikátých denních provezech za jejich různých výkonů nebyly zaznamenány žádné nežádoucí negativní jevy.

## LITERATURA

1. Koutský J. a kol.: *Bižuterie*, Svaz výrobců bižuterie, Jablonec nad Nisou 2005.
2. Rokajl fy. Preciosa Ornela a.s., <http://www.ceskekoralky.cz/rokajl/>, staženo 16.5.2016.
3. Lach V. a kol.: *Rozbory surovin keramických surovin*, SNTL, Praha 1956.
4. *Atlas of thermoanalytical curves*, Liptay G., Budapest 1975, Hayden & Som Ltd., London 1971.
5. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryska M.: *Chem. Listy* 102, 188 (2008).
6. Huda M., Mochida I., Korai Y., Misawa N.: *Fuel* 85,

1913 (2006).

7. Fuertes A. B., Velasco G., Fuente E., Parra J. B., Alvarez T. T.: *Fuel Process. Technol.* 36, 65 (1993).
8. Suyadal Y., Erol M., Oguz H.: *Fuel* 84, 1705 (2005).
9. Dam-Johansen K., Østergaard K.: *Chem. Eng. Sci.* 46, 827 (1991).
10. Dam-Johansen K., Østergaard K.: *Chem. Eng. Sci.* 46, 839 (1991).
11. Buryan P., Vejvoda J., Krátký J., Veverka L.: *Ceramics-Silikaty* 54, 85 (2010).
12. Hlinčík T., Buryan P.: *Fuel* 104, 208 (2013).
13. Collection of Laws CR No. 185/2001, The Waste Act.
14. Collection of Laws CR No. 201/2012, Air Protection.

**P. Buryan** (*Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Utilization of Waste Dolomites from the Production of Glass Beads for Desulfurization of Fluidized Bed Boilers**

It is shown in this paper that the waste originating from the production of dolomite beads (rocailles), which has so far been mainly landfilled, is suitable for the flue gas desulfurization. The finding is based on laboratory tests of reactivity used in assessments of the desulfurization in fluid boilers burning brown coal at temperatures around  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , as well as on the subsequent practical application. The laboratory findings have been operationally tested and validated in the application of about 2000 tons of this waste. The procedure met all the standards in the field of waste utilization in terms of the environmental impact within the dry flue gas desulfurization. Results show that the waste substance used is able to fully replace commonly applied limestone. In effect, this application can save significant amounts of raw materials, reduce the amount of emitted carbon dioxide associated with flue gas desulfurization, as well as decrease landfilled quantities of the by-products.