

VLIV TUHÝCH ALTERNATIVNÍCH PALIV NA ODSÍŘENÍ FLUIDNÍCH KOTLŮ

PETR BURYAN

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,
Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola
chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28
Praha 6
buryanp@vscht.cz

Došlo 17.7.14, přepracováno 30.10.14, přijato 21.11.14.

Klíčová slova: tuhé alternativní palivo, komunální odpad, odsíření spalin, fluidní kotle

Úvod

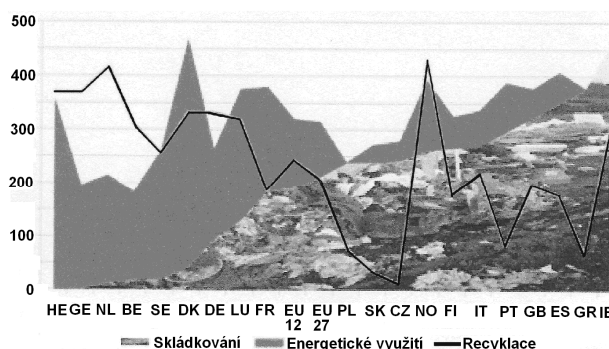
Řada dnes vyvíjených technologií zaměřených na zpracování tuhých komunálních odpadů (TKO) nebo jejich energetické využití je spojena s výrobou tzv. tuhých alternativních paliv (TAP) (obr. 1).

Terminologie, definice a podmínky pro oblasti výroby a obchodu s TAP jsou specifikovány v mnohých normách^{1–3}. Ty jsou zaměřeny zejména na TAP připravované z odpadů, které nejsou klasifikovány jako nebezpečné nebo toxické a jsou využívány zejména z energetického hlediska.

Porovnání produkce TKO v zemích EU a jejich energetické využití, resp. podíl recyklace a skládkování v roce 2009 je uvedeno na obr. 2 (cit.⁴). Jak vyplývá z grafu, v Německu a Švýcarsku se téměř odpady neskládkují, protože se energeticky využívají. Ze „starých“ zemí EU se hodně skládkuje v Norsku a Finsku, jelikož mají řídké osídlení. V ČR se skládkuje cca 60 % a energeticky vyu-



Obr. 1. Peletky z TKO



Obr. 2. Energetické využití odpadů v EU

žívá 10 % TKO. Obecně lze ale konstatovat, že v současnosti je v EU velká snaha podíl energeticky zpracovaných odpadů zvýšit.

Technologii výroby TAP je celá řada, přičemž jejich výsledné složení je velmi různorodé, protože jsou vytvářeny z mnoha různých organických, anorganických, nebo syntetických komponent, jakými jsou polyethylen, polypropylen, polystyren, textil, biomateriály – bavlna, dřevo, listí, papíry, obalové plastopapírové kompozity, vyříděný tuhý komunální nebo průmyslový odpad nebo i kompozity obsahující kovy, např. hliník.

Cílem spoluspalování TKO ve fluidních kotlích spalujících uhlí, resp. uhlí a biomasu je využití jejich energetického obsahu a snížení množství sládkovaných hmot.

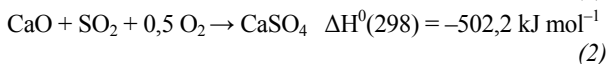
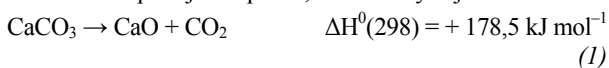
Při spalování uhlí ve fluidních kotlích je snížení emisí oxidů síry zajišťováno dávkováním vápenců do spalovacích komor kotlů. Pro posuzování jejich aplikace byla již vyvinuta řada laboratorních metod umožňujících předpověď chování těchto sorbentů SO_2 ve spalovacím procesu^{5–9}. V posledním období jsme ale prokázali, že při posuzování vápenců je nezbytné zohlednit vliv popelovin uhlí nebo balastních látek vápenců a biomateriálů na reaktivitu kalcinátu, což se týká zejména nežádoucích reakcí oxidů křemíku, hliníku, železa, sodíku, draslíku atd. na reaktivitu kalcinací vznikajícího CaO v reálných podmínkách kotle při spalování. Příčinou je obalování povrchu částic CaO komponentami, které zamezují jeho reakci s SO_2 ze spalin^{10,11}. Je zřejmé, že tento problém je spojen s nízkými charakteristickými teplotami tavitelnosti popela (TTP), při kterých dochází k fyzikálně-chemickým změnám ve struktuře produktů spalování. Tyto teploty jsou stanovovány prostřednictvím deformací zkušebních tělísek^{12,13}. Obecně rozlišujeme teplotu sintrace t_s , měknutí t_a , tání t_b a tečení t_c . V našem případě, vzhledem k panujícím teplotám, nejvíce se budou uplatňovat t_s a t_a .

Tyto negativní vlivy ovlivňující nežádoucím směrem odsířovací reaktivitu vápenců, vedou k významnému navýšení nákladů na odsířování spalin.

Studium vlivu popelovin ze spalovaných TKO, resp. TAP na diskutovaný proces jsme v odborném tisku neznamenali.

Základy suché vápencové technologie odsiřování spalin

Z pohledu procesu odsiřování spalin probíhají ve fluidních ložích kotlů spalujících jako hlavní fosilní palivo uhlí a k odsiřování aplikující vápence, či dolomity zejména reakce:

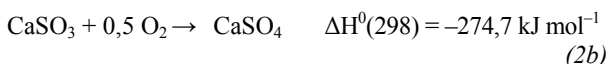


Kalcinace vápence (1) probíhá obecně při teplotách 800–900 °C. Její aplikace za teplot >1000 °C je nežádoucí, protože při těchto teplotách dochází k deaktivaci vzniklého CaO kalcinací v důsledku změny porézní struktury kalcinátu.

Reakce (2) probíhá významněji rychlostí již za teplot >600 °C, a to ve dvou stupních. Nejprve nastává adsorpce SO₂ na povrchu CaO:



na kterou navazuje velmi rychlá oxidace siřičitanu na síran:



Siřičitan při teplotách nad 600 °C není termostabilní a disproportionuje dle reakce:

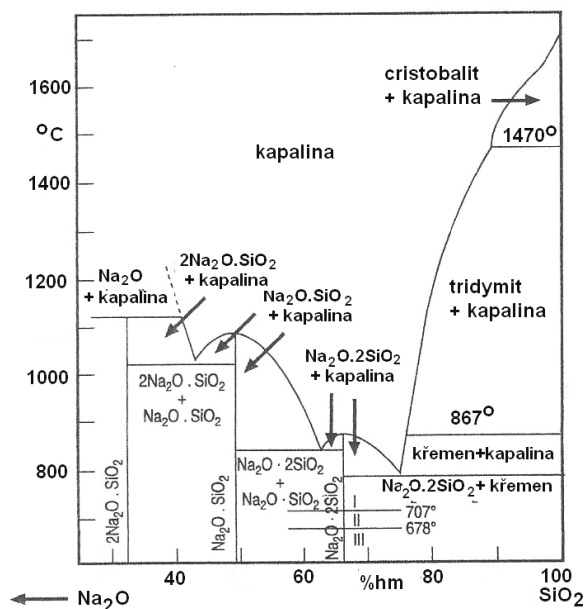


přičemž CaS se v ohništích fluidních kotlů dále oxiduje na CaSO₄.

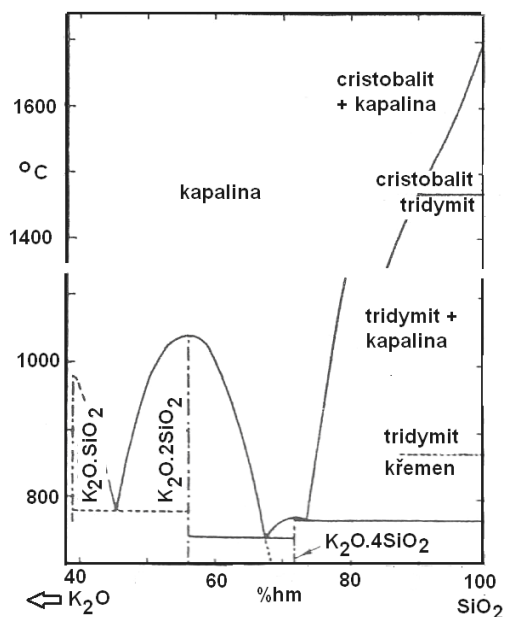
Reaktivita kalcinátů vápenců v ohništi fluidního kotle o teplotě 850–900 °C jsou však negativně ovlivněny reakcemi CaO s oxidy popelovin uhlí, resp. s příměsí samotných vápenců nebo v našem případě TAP, jejichž významnou součástí je biomasa – zejména se jedná o volné oxidy (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, P₂O₅), chloridy a další látky vytvářející slinky a komponenty tvořící eutektika s nízkým bodem tání, jejichž složení je závislé na poměru uvedených oxidů, zrnitosti, katalytických účincích dalších oxidů či povaze okolní atmosféry¹³. Vzniklé látky již nereagují s SO₂ a významně navyšují spotřebu vápence používaného k odsiřování^{10–17}. Např. reakce mezi Fe₂O₃ a CaO již začínají při 400 °C. I eutektika SiO₂, Na₂O a K₂O charakterizující fázové rovnováhy teplot uvedené na obr. 3 a 4 (cit.^{18,19}) dokladují, že vznikají za teplot nižších, než při kterých probíhá typické spalování ve fluidních kotlích.

Experimentální část

Zjištění vlivu přídavku TAP ke směsi uhlí a vápence bylo provedeno na základě porovnání časové závislosti koncentrace SO₂ (průřezových křivek) na výstupu z reaktoru s testováním vzorkem ve vznosu zahříváném na 850 °C. Pro testování adsorpční schopnosti kalcinátu vápence byla použita plynná modelová směs spalin, která měla složení 7 % kyslíku, 13 % CO₂ a 3014 ml SO₂/m³ (8610 mg SO₂/m³). Zbytek plynu byl tvořen dusíkem. Její průtok činil 40 l h⁻¹. Kalcinát byl připravován za konstantního poměru vápence (Čertovy schody) a hnědého uhlí (Bílina) a přídavku 10 hm.% TAP (vztaženo na uhlí). Kalcinace se pro-



Obr. 3. Fázový diagram SiO₂ – Na₂O (cit.¹⁸)



Obr. 4. Fázový diagram SiO₂ – K₂O (cit.¹⁹)

váděla v externí peci při teplotě 850 °C. Pro přípravu základní kalcinační směsi bylo použito 26 g uhlí a 4 g vápence (0,3–0,6 mm). Při přípravě kalcinátu s přidávkou 10 hm.% TAP bylo nahrazeno 2,6 g uhlí TAP. Tyto poměry odpovídají typickému provoznímu technologickému poměru fluidního kotle.

Pro vyhodnocení získaných dat byl základním kritériem čas, který uplynul od začátku měření až po dosažení výstupních koncentrací SO₂ odpovídající hodnotám 200 mg m⁻³ (tj. 70 ml m⁻³) a 400 mg m⁻³ (tj. 140 ml m⁻³). Tyto koncentrace odpovídají platnému emisnímu limitu a limitu vstupujícím v platnost 1. 1. 2016 (cit.²⁰).

Dalším kritériem bylo množství SO₂ zachyceného sorbentem (při konstantní vstupní koncentraci ve vstupním plynu) od začátku měření po dosažení sledovaných emis-

ních koncentrací. Zachycené množství SO₂ bylo vypočítáno pomocí následujícího vztahu:

$$M_{\text{SO}_2} = (C_{\text{SO}_2} - C_{1,\text{SO}_2}) \cdot Q \cdot t \quad (4)$$

kde M_{SO_2} je množství zachyceného SO₂ testovaným sorbentem [mg]; C_{SO_2} koncentrace SO₂ v modelovém plynu [mg l⁻¹]; C_{1,SO_2} koncentrace SO₂ ve vstupujícím plynu [mg l⁻¹]; Q průtok modelového plynu [l h⁻¹]; t čas dosažení požadované koncentrace [h].

Vzorková základna

Volba vzorků vycházela z předpokladu očekávané aplikace získaných poznatků v technologické praxi. Jako vzorky byly sledovány: vápenc – Čertovy schody (Lhoist, Loděnice), hnědé uhlí – důl Bílina (Severočeské doly, a.s.) a TAP 1 a 2 – vyrobené z typických TKO z různých krajů ČR, které byly dále vysušeny a rozdrceny. Zvolená velikost zrn vápence (0,3–0,6 mm) respektovala pracovní podmínky použité aparatury^{10,11}. Pro dokreslení problematiky byl sledován i vzorek popílku odebraného při poloprovizním sledování spoluspalování TAP 1 v průmyslovém fluidním kotli.

Charakteristika vzorků

Výsledky elementární analýzy sušiny zkoumaných vzorků a jejich technické parametry, jsou shrnuty v tab. I. Porovnání složení popelů je uvedeno v tab. II.

Tabulka I
Elementární složení (hm.%) a technické parametry

Prvek	Uhlí	TAP 1	TAP 2
N ^d	0,95	0,70	0,68
C ^d	56,54	42,16	43,25
H ^d	4,58	5,14	5,04
S _{sp} ^{d*}	0,36	0,02	0,02
Parametr			
W ^a	22,52	2,59	10,41
A ^d	15,19	11,13	12,14

* sp – spalitelná

Tabulka II
Porovnání složení popelů (hm.%) s popelem z TAP 1 a 2

Vzorek	Hnědé uhlí	TAP 1	TAP 2	Filtrový popílek ze spal. TAP 1
Na ₂ O	0,94	2,15	3,69	1,41
MgO	0,87	2,30	2,68	2,65
Al ₂ O ₃	31,50	14,17	17,35	10,02
SiO ₂	53,60	20,48	28,85	33,86
P ₂ O ₅	0,21	0,86	2,12	4,44
SO ₃	0,63	2,34	3,35	9,55
K ₂ O	1,32	0,62	1,69	4,61
CaO	1,79	42,39	28,93	23,88
TiO ₂	2,41	4,68	2,02	1,03
Cr ₂ O ₃	0,05	0,15	0,10	0,04
MnO	0,03	0,10	0,13	0,36
Fe ₂ O ₃	6,32	2,44	4,01	4,22
CuO	0,01	0,03	0,29	0,12
ZnO	0,01	0,49	1,98	0,13
SrO	0,02	0,06	0,07	0,05
BaO		0,36	0,30	
Cl		6,32	2,10	

Výsledky měření adsorpční mohutnosti

Z grafického vyhodnocení průrazových výstupních koncentrací SO_2 (obr. 5) je patrné, že při testování vápence Čertovy schody ve směsi s uhlím Bílina poklesne adsorpční kapacita vápence účinkem společné kalcinace s uhlím o více než 50 %. Emisního limitu 200 mg m^{-3} u čistého vápence bylo dosaženo po cca 71 min a u směsi vápence s uhlím po cca 35 min. Při 10% náhradě uhlí TAP bylo dosaženo koncentrace 200 mg m^{-3} ještě o 5, resp. 6 min dříve a to i přesto, že obsah CaO v popelech z TAP je cca 10x vyšší než u uhlí.

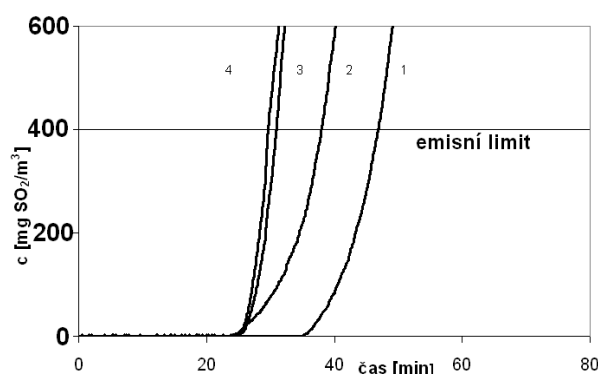
Jak vyplývá z tab. I, testované TAP obsahovaly zanedbatelné množství spalitelné síry, proto není možné případnou změnu adsorpčních schopností odsiřovacího prostředku vysvětlit zachycením SO_2 oxidem vápenatým z TAP.

I z jednotlivě vypočtených specifických adsorpčních dynamických dat získaných prostřednictvím těchto měření shrnutých do tab. III vyplývá, že přidavek TAP má negativní vliv na reaktivitu odsiřovacího prostředku. Při 10% náhradě uhlí Bílina při dosažení koncentrace $200 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ byl záchyt SO_2 o 15 a 18 % menší než v případě testu směsi uhlí a vápence. Při dosažení koncentrace $400 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ byl záchyt SO_2 o 19 a 22 % menší než v případě testu směsi uhlí a vápence.

Pro vysvětlení snížení dynamické adsorpční mohutnosti sledovaných kalcinátů po expozici s SO_2 byla použita RTG analýza (Bruker AXS D8). Její výsledky jsou uvedeny v tab. IV, kde jsou uvedeny i poznatky získané pro filtrační popílek odebraný během poloprovozních zkoušek spoluspalování TAP 1.

Jak vyplývá z této tabulky, u kalcinátu směsi s přidavkem TAP byl pozorován výraznější vznik silikátů a aluminosilikátů vznikajících reakcí kalcinovaného vápence (CaO) se složkami popelovin. Mezi identifikovanými složkami byly nalezeny krystalické formy gehlenitu, dmisterbergitu, larnitu a dalších sloučenin. U vzorku odebraného v reálném provozu byl identifikován i hliník, který obsahuje mnohé obalové hliníkové kompozity.

Nalezené vápenaté silikáty jsou nejenom inertní vůči reakci s SO_2 , ale vytvářejí souvislou vrstvu zabraňující reakci volného CaO, stále přítomného uvnitř jádra částic



Obr. 5. Porovnání průrazových křivek; 1 – 100% vápenc Čert. schody, 2 – 92,5% Bílina + 7,5 % Čert. schody, 3 – 92,5 % Bílina + 7,5 % Čert. schody + 10 % TAP 1, 4 – 92,5 % Bílina + 7,5 % Čert. schody + 10 % TAP 2

kalcinovaného vápence. Uvedený mechanismus deaktivace se také podílí na snížení celkové adsorpční kapacity kalcinátu.

Závěr

Ze získaných poznatků vyplývá, že energetické využití TAP ve fluidních kotlích při spoluspalování s hnědým uhlím má negativní vliv na odsíření spalin, což se významně promítá při dodržování emisních limitů do spotřeby využívaných odsiřovacích prostředků.

Tento negativní jev je způsoben tvorbou různých látek obalujících povrch částic CaO vznikajícího kalcinací vápence, který proto nereaguje s oxidem siřičitým a je ve formě volného CaO deponován se vznikajícím popílkem na skládkách.

Tabulka III

Časová a adsorpční data vlivu TAP

Substance [g]			Hodnoty dosažené do koncentrací 200 a 400 mg m^{-3}			
uhlí	vápenc	TAP	čas [min:s]		záchyt SO_2 [mg]	
			200 mg m^{-3}	400 mg m^{-3}	200 mg m^{-3}	400 mg m^{-3}
–	4	–	70:55	74:30	406,8	426,7
26	4	–	34:25	37:55	197,1	216,6
23,4	4	2,6 g TAP 1	29:10	30:50	167,3	176,3
23,4	4	2,6 g TAP 2	28:10	29:40	161,6	169,9

Tabulka IV
 Identifikované krystalické látky

Komponenta		Spektrální identifikace ^a				
vzorec	minerál	U+V	U+V+T API	Filtrový popílek ze spal. TAP 1	TAP 1	TAP 2
CaSO ₄	anhydrit	+	+	+	+	+
SiO ₂	křemen	+	+	+	+	
Fe ₂ O ₃	hematit	+	+	+		+
CaO	oxid vápenatý	+	+	+		+
Ca ₂ Al[AlSiO ₇]	gehlenit	+	+	+	+	
3Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	mulit	+		+	+	+
CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	dmisteibergit		+			
2CaO·SiO ₂	larnit		+		+	+
Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	mayenit		+		+	+
Ca(Mg,Fe,Al)[Si,Al]O ₆]	augit		+			
CaCO ₃	kalcit			+		
Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	albit			+		
K _{0,42} Na _{0,58} ·Ca _{0,03} (AlSiO ₃)	sadinit			+		
K _{0,99} (Fe _{2,868} Al _{0,12})Al _{1,15} Si _{2,58} O ₁₀ (OH) ₂	annit			+		
NaCl	halit			+		
Ba _{0,6} Ti _{2,68} Al _{1,2} O ₈	hollandit			+		
Al	aluminium			+	+	
Al ₄ C ₃	karbid hliníku			+	+	
SiO ₂	quartz, syn	+	+	+	+	+
CaFe _{1,88} (SiO ₄) ₃	andradit					+
CaSiO ₃	wollastonit-1A					+
Ca ₂ Zn(Si ₂ O ₇)	hardystonit					+
K ₅ Na ₅ AlSi ₃ O ₈	microcklin, sodný					+
Ca ₈ Mg(SiO ₄) ₄ Cl ₂	rondorfit, syn.				+	
NaCl	halit				+	

^aU – uhlí, V – vápenec

LITERATURA

1. ČSN EN 15357 (838300) – *Tuhá alternativní paliva*.
2. CEN/TS 15359 – *Solid recovered fuels. Specifications and classes*.
3. Vyhláška vlády ČR č. 13 o stanovení požadavků na kvalitu paliv pro stacionární zdroje z hlediska ochrany ovzduší, Sbírka zákonů ČR 2009, částka 4.
4. dostupné z <http://www.odpadjeenergie.cz/fakta/cr-a-evropa>, staženo 24.6.2013.
5. Hartman M., Pata J.: Chem. Listy 96, 230 (2002).
6. Hartman M., Trnka O., Svoboda K., Veselý V.: Chem. Listy 97, 942 (2003).
7. Ar I., Dogu G.: J. Chem. Eng. 83, 1321 (2001).
8. Khinast J., Krammer G. C., Brunner C., Staudinger G.: Chem. Eng. Sci. 13, 2198 (1996).
9. Adanez J., Labiano G., Abanades J. C., deDiego L. F.: Fuel 73, 355 (1994).
10. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: Chem. Listy 102, 188 (2008).
11. Buryan P., Vejvoda J., Krátký J., Veverka L.: Ceramics – Silikaty 54, 85 (2010).
12. Gupta S. K., Gusta R. P., Brzant G. W., Wall T. F.: Fuel 77, 1198 (1998).
13. ČSN P CEN/TS 150404 – *Tuhá biopaliv – specifikace a třídy paliva*.
14. Thy P., Jenkins B. M., Grundig S., Shiraki R., Leshner C. E.: Fuel 85, 783 (2006).
15. Masia A. A. T., Buhre B. J. P., Grupa R. P., Wall T. F.: Fuel 86, 5446 (2007).

16. Llorente M. J. F., Garcia J. E. C.: *Fuel* 85, 1273 (2006).
17. Buryan P.: *Chem. Listy* 108, 1162 (2014).
18. Kracek F. C.: *J. Phys. Chem.* 34, 1583 (1930).
19. Kracek F. C., Bowen N. L., Morey G. W.: *J. Phys. Chem.* 41, 1188 (1937).
20. *Nářízení vlády ČR č. 146 o emisních limitech a dalších podmínkách provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší, Sbírka zákonů ČR, 2007, částka 53.*

P. Buryan (*Department of Gas, Coke and Air Protection, University of Chemistry and Technology, Prague*):
The Influence of Alternative Solid Fuels on Desulfurization of Fluidized Bed Boilers

Laboratory research has revealed a negative effect of ash formed during combustion of industrial and municipal waste in fluidized bed boilers. The reactivity of limestone used for desulfurization during the combustion reacts with the ash. The negative effect can be attributed to the oxides coating on the surface of calcined limestone.



POZVÁNKA

Odborná skupina chemického vzdělávání ČSCh
 a Střední průmyslová škola chemická v Pardubicích
 si Vás dovoluje pozvat na celonárodní seminář



IV. ročník Veletrhu nápadů učitelů chemie

který se bude konat ve dnech 2. a 3. října 2015
 na Střední průmyslové škole chemické v Pardubicích
 Poděbradská 94, Pardubice

Cílem semináře je otevřít prostor pro výměnu zkušeností v oblasti výuky chemie jako všeobecně vzdělávacího předmětu na základních a středních školách.

Program

Vystoupení jednotlivých vyučujících s ukázkami a pokusy na téma:

- jak učíme jednotlivá témata chemie teoreticky a prakticky,
- co se nám osvědčilo a co naopak nikoli,
- školní chemická laboratoř a její vybavení,
- jaké máme zkušenosti s používáním informačních a komunikačních technologií.

Součástí semináře bude exkurze do chemického závodu a přednášky pracovníků VŠ a zástupců chemické firmy k problematice výuky chemie na ZŠ a SŠ.

Poplatek aktivních účastníků semináře je 250 Kč, ostatních účastníků 650 Kč.

Organizační výbor: prof. RNDr. Hana Čtrnáctová, CSc.; prof. PhDr. Martin Bílek, Ph.D.; prof. Ing. Karel Kolář, CSc.; doc. RNDr. Marta Klečková, CSc.; RNDr. Petr Koloros, Ph.D.; PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.

Vyplněnou přihlášku zašlete, prosím, nejpozději do **25. srpna 2015** na adresu:

PhDr. Stanislav Voleman, Na hřebenech I 17, 147 00 Praha 4, nebo na email: vnu@voleman.cz