

POROVNÁNÍ SORBENTŮ NA BÁZI $\text{Ca}(\text{OH})_2$ PRO ODSTRANĚNÍ HCL ZE SPALIN

Ondřej Hlaváček, Alice Vagenknechtová

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6; Ondrej.Hlavacek@vscht.cz

V kontextu evropské politiky ochrany klimatu a ústupu od energetického využívání fosilních paliv jsou provozovatelé uhelných tepláren a elektráren nuceni hledat náhradu za své palivo. Část z nich nachází náhradu ve spalování paliv z klasifikace biomasy. Emise ze spalování tohoto paliva jsou obecně k životnímu prostředí šetrnější, nicméně i zde jsou látky, které jsou pro provozovatele nové. Biomasa oproti uhlí obsahuje více chloru a fluoru, což jsou látky, pro které existuje nízký BAT emisní limit v podobě HF a HCl. Jedním z možných řešení pro fluidní kotle je systém DSI (Dry sorbent injection), tedy dávkování práškového sorbentu do spalinovodu. Technologie kombinuje princip fyzikální a chemické adsorpce a v kombinaci s tkaninovými filtry dosahuje vysoké účinnosti. Velkou roli ovšem hrají zvolené sorbenty, jedním z možných řešení jsou sorbenty na bázi vápenného hydrátu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sorpční vlastnosti komerčně dodávaných látek se ovšem mohou lišit, přestože složením se jedná o identické látky. Článek se zabývá porovnáním komerčně dodávaných sorbentů v České republice na bázi $\text{Ca}(\text{OH})_2$, jejich laboratorním popisem a provozní zkouškou na teplotěnské technologii.

Klíčová slova: Dry sorbent injection, vápenný hydrát, spaliny

Došlo 03. 08. 2023, přijato 14. 09. 2023

1. Úvod

1.1. Adsorpce

Adsorpce je separační fyzikálně-chemický jev, při kterém dochází k záchytu molekul adsorptivu na povrchu pevné látky. Záchyt může probíhat díky principu Van der Waalsových sil, jedná se tedy o fyzikální adsorpci, nebo na základě chemických sil, v tomto případě proces můžeme nazvat chemisorpcí. Navázáním molekul plynu na adsorbent dochází k ionické interakci, která má svojí specifickou exotermní potenciální energii, můžeme ji nazvat také jako adsorpční energii. Adsorpce je ovlivněna molární hmotností zachytávaných molekul a také jejich polaritou. Využívá se velké množství různých adsorbentů s odlišnými vlastnostmi a různými velikostmi pórů. Základní skupiny adsorbentů jsou molekulová síta, silikagel a uhlíkaté adsorbenty. V případě chemisorpce vzniká chemická interakce, tzn. dochází ke sdílení elektronů mezi molekulou adsorptivu a adsorbentu (či možného impregnačního činidla). Tato vazba je výrazně silnější než u fyzikální adsorpce. Adsorpční teplo může dosahovat až dvojnásobek tepla při fyzikální adsorpci. K desorpci je potřeba výrazně vyšších teplot a samotná adsorpce je nevratná, budou se tedy desorbovat například molekuly adsorptivu, které na sobě budou mít navázané atomy adsorbentu/impregnantu [1].

Adsorpční materiály můžeme charakterizovat podle jejich adsorpčních schopností, které jsou velice pevně spjaty s vlastnostmi - např. polarita, velikost specifického povrchu a velikost objemu adsorpčních pórů. Polarita udává schopnost přednostní adsorpce polárních, či nepolárních látek. Specifický povrch pak informuje o celkovém povrchu pórů, které se nacházejí uvnitř adsorpčního materiálu. Porézní systém u některých adsorbentů je velmi vysoce rozvinutý, celkový specifický povrch může dosahovat i více, než $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ adsorbentu. K adsorpci většiny látek dochází nejvíce v nejmenších pórech, tedy

submikropórech ($<0,8 \text{ nm}$) a mikropórech ($0,8-2 \text{ nm}$). V případě tzv. kapilární kondenzace jsou adsorbovanou látkou zaplňovány i mezopóry ($2-50 \text{ nm}$). Makropóry ($>50 \text{ nm}$) mají funkci pouze transportních pórů k rozvínutému vnitřnímu poréznímu systému [2]. Specifický povrch materiálu je jedním z předních ukazatelů vhodnosti využití daného materiálu k samotné sorpci.

Lze jednoznačně říci, že suché metody (adsorpční) jsou schopné snížit sledované polutanty na dostatečnou úroveň. Možná přítomnost dalších alkalických kovů, např. Al či Mg, se vyznačuje vyšší stabilizací spalin [3]. Nejdůležitějším požadavkem při zvažování technologií suchého čištění je především splnění přísnějších emisních norem, velkou rolí jsou nízké kapitálové a provozní náklady. V porovnání s mokrymi způsoby (absorpci) odstraňování je evidován také menší dopad na životní prostředí [4].

1.2. Materiály pro sorpci kyselých plynů na bázi $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Výběr vzorkové základny pro DSI je opřen o data, která byla potvrzena v řadě odborných publikací. Materiály obsahující vápnek lze hodnotit jako sorbenty, vykazují poměrně vysokou účinnost dechlorace.

V porovnání se sorbenty na bázi sodíku vykazují materiály velkou dechloraci většinou v rozmezí nízkých a středních teplot, zatímco sorbenty na bázi vápnicku vykazují nejlepší interval dechlorace ve vysokém teplotním rozmezí. Čím déle jsou částice HCl v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tím lépe dochází k reakci plyn/pevná látka a tím účinněji se HCl může adsorbovat. Jedním z významných kyselých plynů, který může ovlivnit odstraňování HCl, je SO_2 . Odstraňování HCl konkuruje sulfidové reakci a reakční účinnost HCl klesá se zvýšeným množstvím SO_2 . Stejně tak obsah vlhkosti ve spalinách může ovlivnit rozpustnost různých kyselých plynů. Literatura

ukazuje, že při nízkých teplotách zvyšuje relativní vlhkost spalin reaktivitu kyselých plynů [5].

Z pohledu celkové účinnosti zachytu se suché způsoby čištění spalin zdají být o něco výhodnější než polosuché nebo mokré metody čištění spalin. Kromě zachytu HCl jsou tyto alkalické sorpční materiály schopny zachytávat i další nežádoucí plynné látky jako HF a SO_x s poměrně vysokým účinkem zachytu. Při sorpci kyselých složek je reaktivita evidována od nejvyšší hodnoty SO₃, HF, HCl, SO₂ po CO₂. Tyto složky jsou si zároveň kompetitivní, což se projevuje právě při sorpci ve spalinách, kde se vyskytují v různých množstvích všechny tyto plyny. Velkým pozitivem je také relativně nízká teplota, při které mohou tyto suché metody fungovat [6,7,8].

Další nežádoucí vlastností při dehalogenaci spalin je schopnost Ca(OH)₂ sorbovat SO₃ a SO₂. Při menší velikosti částic dojde ke zvýšení sorpce siriých látek. Dalším možným krokem ke zvýšení adsorpční kapacity vůči HCl je možnost dopování sorbentu prvky, které zvýší afinitu vůči Cl potažmo F, například látky na bázi Cu [9].

V jednom z dalších výzkumů bylo zjištěno, že odlišná adsorpční kapacita Ca(OH)₂ je silně závislá zejména na distribuci velikosti částic. Difúzní odpor HCl přes vrstvu sorbentu může být snížen menšími částicemi. Je proto žádoucí, aby byl před provozním použitím sorbent na bázi Ca(OH)₂ charakterizován, a to pomocí analýz distribuce velikosti částic, specifického povrchu a také přesného složení materiálu [10, 11].

Přestože sorbenty na bázi vápníku a sodíku vykazují významné výhody při odstraňování HCl, jejich vývoj stále čelí mnoha problémům. Sorbent se snadno spéká při vysoké teplotě, což vede k tvorbě špatné morfologie a ovlivní dechlorační výkon, výsledkem dechlorační reakce je velké množství pevných zbytků, což zvyšuje náklady na odstranění. Sorbenty na bázi vápníku a sodíku vykazují vynikající dechlorační účinnost, ale pevné sorbenty se stále potýkají s problémem neúplné přeměny. Regenerace použitých sorbentů může podpořit jejich přeměnu, ale v současné době existuje jen málo výzkumů a výrobní náklady těchto materiálů jsou relativně nízké [5].

2. Experimentální část

V následujících částech jsou popsány použité laboratorní metody, podmínky provozního testu a zvolená vzorková základna. Práce vznikla ve spolupráci s průmyslovým partnerem na provozním zařízení teplárny.

2.1. Vzorková základna

Práce se zabývá porovnáním sorbentů na bázi Ca(OH)₂ vyráběných v České republice zejména z důvodů nákladů na dopravu do místa provozní zkoušky.

Byly porovnány dva sorbenty, oba dva vyráběny z vápence. Vzorek č. 1 (vz.1) pochází z lokality lomu Štramberk, vzorek č. 2 (vz.2) z lokality lomu Čertovy schody. V obou případech se jedná o jemný bílý prášek. Ostatní oslovení dodavatelé z České republiky nebyli schopni zajistit dodávku v takovém rozsahu, aby mohla proběhnout provozní zkouška na teplárenské technologii.

2.2. Laboratorní stanovení

2.2.1. Sypná hmotnost

Vzorek prášku byl odměřen do nádoby známé hmotnosti a definovaném objemu. Po naplnění odměrné nádoby došlo k srovnání hladiny oklepem a následnému dosypání vzorku. Tento postup byl opakován, dokud nedošlo k dosažení definovaného objemu. Následně se nádoba se vzorkem zvažila. Tento postup se opakoval minimálně pětkrát, přičemž výsledná hodnota je jejich průměrem. Hodnota sypné hmotnosti byla vypočtena jako podíl hmotnosti vzorku ku objemu nádoby.

2.2.2. Skutečná hustota

Pro stanovení byl využit přístroj Ultrapyc 3000 pracující na principu heliové pyknometrie kombinující principy Archimédova a Boyleova zákona. Vysušený vzorek byl vložen do měřicí cely a natlakován heliem. Helium bylo použito z důvodu jeho inertnosti a velikosti molekuly, která umožňuje proniknutí do nejmenších pórů. Po ustálení tlaku plyn z měřicí cely expandoval do referenční o předem známém objemu a ze znalosti hmotnosti vzorku a rozdílu tlaků se vypočetli hodnoty skutečné hustoty a objemu pórů dle rovnice (2.1), kde V_S je objem vzorku, V_C je objem měřicí cely, V_R je objem referenční cely, p_i je tlak před expanzí a p_f je tlak po expanzi do měřicí cely [12].

$$V_S = V_C - \frac{V_R}{\frac{p_i}{p_f} - 1} \quad (2.1)$$

2.2.3. Elementární rozbor

Prvkové složení vzorků probíhalo na dvou přístrojích, kdy pomocí XRF (rentgenové fluorescenční) spektroskopie byla detekována většina prvků a obsah CHN byl doměřen přístrojem na principu Dummasovské plynové chromatografie. Ani jeden z přístrojů neumožňuje přesné stanovení kyslíku, tento parametr nebyl do celkového složení zahrnut.

XRF analýza probíhala na spektrometru XRF ARL 9400 XP. Jako zdroj záření byla využita rhodiová lampa, dále byl přístroj vybaven čtyřmi kolimátory, krystaly a dvěma typy detektorů, konkrétně scintilačním a proporcionálním. Po ozáření vzorku došlo k ionizaci elektronů z vnitřních slupek atomu a jejich místa obsadily elektrony z vyšších hladin. Zároveň došlo k charakteristickému fluorescenčnímu vyzáření, jenž bylo detekováno. Pro interpretaci byly použity programy UNIQANT 4 a Winxrf.

Elementární analýza CHN byla provedena na přístroji Thermo Scientific Flash 1112, který využívá metodu Dumassovské chromatografie. Principem metody je spálení vzorku ve spalovací peci v proudu kyslíku při vysoké teplotě, následná katalytická redukce, zachyt nežádoucích složek, separace jednotlivých vzniklých plynů na krátké chromatografické koloně s koncovkou na TCD detektoru a identifikace pomocí ovládacího software.

2.2.4 Látkový rozbor

Pro zjištění anorganických látek byla využita XRD analýza při laboratorní teplotě. Vzorek byl umístěn do měřící cely, kde je následně ozářen. Na krystalové mřížce dochází k ohybu záření a interferenci, což vede ke vzniku difrakčních maxim, které jsou pro každou látku svou polohou, tvarem a intenzitou charakteristické. Toto měření bylo provedeno na přístroji PANalytical X'Pert PRO s použitím kobaltového záření o parametrech $\lambda = 1.7903 \text{ \AA}$, $U = 35 \text{ kV}$, $I = 40 \text{ mA}$. Byl použit ultrarychlý 1D detektor X'Celerator a vyhodnocení bylo provedeno pomocí programu HighScore Plus 4.0.

2.2.5 Termická analýza

Byla provedena termogravimetrická analýza (TG) spolu s diferenční termickou analýzou (DTA). Měření probíhalo na simultánním analyzátoru TG-DTA Setsys Evolution. Vzorek byl zahříván rychlostí $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ až do teploty $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, přičemž byly v závislosti na teplotě pozorovány hodnoty úbytku váhy (TG) a tepelného toku (DTA). Vzorky byly při měření profukovány vzduchem.

2.2.6 Specifický povrch a objem pórů

Měření specifického povrchu a distribuce velikostí pórů bylo provedeno na přístroji COULTER SA 3100. Při testování byla proměřena adsorpční a desorpční isoterma dusíku při teplotě jeho varu ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$).

Výpočet specifického povrchu byl následně proveden z průběhu adsorpční isotermy dusíku v oblasti relativních tlaků 0 až 0,2; hodnoty adsorbovaného množství dusíku byly vyhodnoceny pomocí BET rovnice a ze získaných koeficientů následně stanoven specifický povrch každého vzorku. Z adsorbovaného množství dusíku při rel. tlaku blízkému jedné se stanoví celkový objem pórů testovaného vzorku adsorpčního materiálu. Distribuce velikostí pórů se vypočte podle rovnice Barret, Joyner Haleenda s využitím Kelvinovy rovnice [13,14]. Všechna testování pomocí analyzátoru Coulter SA 3100 byla prováděna v souladu s normovanou metodou [15].

2.3. Provozní zkouška

2.3.1 Popis zařízení

Provozní zkouška byla provedena na teplárně v Mladé Boleslavi na totožných fluidních kotlích s cirkulující vrstvou K80 a K90. Parní výkon jednoho kotle je $140 \text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$ při parametrech páry $535 \text{ }^\circ\text{C}$ a $12,5 \text{ MPa}$. Palivo pro kotel tvoří hnědé uhlí z dolu Bílina (68 % příkonu), peletizovaná rostlinná biomasa (29 % příkonu) a dřevní štěpka (3 % příkonu). Průměrné výsledky složení palivové směsi jsou uvedené v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

V Tab. 2.2 [16] jsou patrné emisní limity dle integrovaného povolení teplárny. V posledním sloupci jsou nastavené hodnoty v řídicím systému v průběhu provozní zkoušky. Emise Hg nejsou sledovány kontinuálně z důvodu udělené výjimky na základě nízkých naměřených hodnot při jednorázovém měření.

Tab. 2.1 Složení paliv

Tab. 2.1 Fuel composition

| Parametr | Hnědé uhlí | Rostlinné peletky | Dřevní štěpka | Jednotky |
|--------------|------------|-------------------|---------------|---------------------|
| veškerá voda | 18 | 12 | 40 | % hm.(ar) |
| popeloviny | 5,5 | 6 | 4 | % hm.(ar) |
| hořlavina | 76,5 | 82 | 56 | % hm.(ar) |
| obsah Cl | 0,015 | 0,1 | 0,015 | % hm.(ar) |
| obsah F | 0,02 | 0,008 | 0,005 | % hm.(ar) |
| obsah S | 1,1 | 0,22 | <0,1 | % hm.(ar) |
| výhřevnost | 19 | 15,5 | 10 | MJ·kg ⁻¹ |

Tab. 2.2 Emisní limity kotlů K80 a K90

Tab. 2.2 Emission limits for boilers K80 and K90

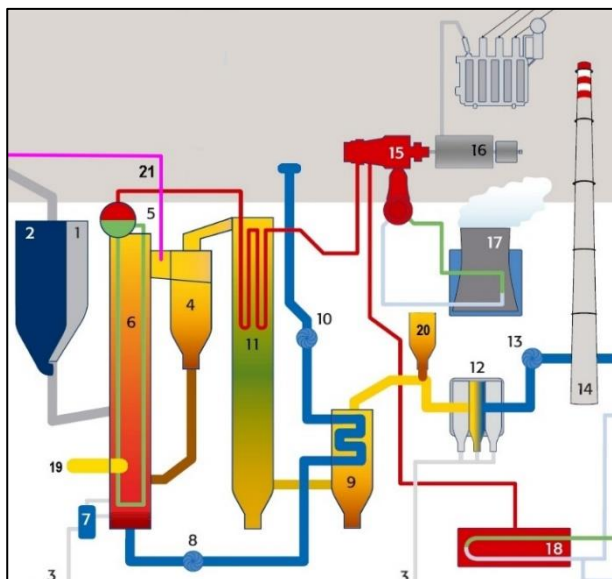
| Ukazatel (mg·m ⁻³)* | rok | měsíc | den | ½ hodiny | řídicí systém |
|---------------------------------|-----|-------|-----|----------|---------------|
| TZL | 12 | 20 | 20 | 40 | 10 |
| SO ₂ | 180 | 200 | 220 | 400 | 140/150 |
| NO _x | 175 | 200 | 220 | 400 | 160 |
| CO | 100 | 250 | 275 | 500 | 80 |
| HCl | 20 | - | 24 | - | 17 |
| HF | 7 | - | 8,4 | - | - |
| NH ₃ | 10 | - | 12 | - | 8 |
| Hg*(μg·m ⁻³) | 7 | - | - | - | - |

* jednotky jsou uvedeny při normálních stavových podmínkách (101,325 kPa, 0°C) v suchém plynu a při obsahu kyslíku 6 %.

Emise CO jsou dlouhodobě udržovány na velmi nízké úrovni ($>10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Limity označené jako HCl a HF vyjadřují souhrnné limity pro Cl, F a jejich halogenidy.

Fluidní kotel je třítahový, ve spalovací komoře je umístěn 2. přehřívák, následuje cyklón, kde je většina pevných částic odloučena a vedena zpět do spalovací komory. Ve druhém tahu kotle jsou umístěny 1. a 3. přehřívák a ekonomizér, ve 3. tahu je ohřívák vzduchu. Spaliny jsou dále vedeny na tkaninové filtry a následně do komína. Do spalinovodu před tkaninové filtry je zavedeno dávkování práškového sorbentu technologie DSI, za účelem odstranění látek obsahujících Cl a F ze spalin. Schéma kotlů K80/90 je zobrazené na Obr. 2.1 [17].

Sorbent DSI je do teplárny dodáván autocisternami, ze kterých je tlakovým vzduchem stáčen do provozních sil. Užitečný objem sil je 60 m^3 , přičemž každý kotel má své silo. Dávkování do kotle bylo prováděno kombinací šnekového dávkovače a tlakové vzduchu. Do spalinovodu jsou zavedeny dvě totožné dávkovací tratě, každá o dvou proti sobě umístěných dávkovacích tryskách (dohromady 4 místa zaústění na jednom spalinovodu), přičemž provozována je trvale jen jedna, druhá je záložní. Sorbent je unášen proudem spalin do tkaninových filtrů, kde spolu s úletovým popelem vytvoří filtrační koláč, který zvyšuje účinnost sorpce kyselých plynů.



Obr. 2.1 Schéma kotlů K80/90
Obr. 2.1 Scheme of boilers K80/90

Legenda / legend:

- 1 zásobník vápence/limestone silo
- 2 zásobník paliva/fuel bunker
- 3 odvod popele/ash removal
- 4 cyklón/cyclone
- 5 parní buben/steam drum
- 6 spalovací komora/combustion chamber
- 7 třídič popela/ash sorter
- 8 ventilátor primárního vzduchu/primary air fan
- 9 ohřívák vzduchu/air heater
- 10 ventilátor čerstvého vzduchu/fresh air fan
- 11 přehřívák páry/steam superheater
- 12 tkaninový filtr/baghouse filter
- 13 spalinový ventilátor/flue gas fan
- 14 komín/chimney
- 15 parní turbína/steam turbine
- 16 generátor/generator
- 17 chladicí věž/cooling tower
- 18 blokový výměník/block heat exchanger
- 19 přívod zemního plynu/natural gas input
- 20 DSI/Dry sorbent injection
- 21 SNCR

Každý kotel disponuje identickým tkaninovým filtrem. Ten je dimenzován na $147\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ při standardních podmínkách v teplotním rozmezí $140\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$. Každý filtr má 1 344 hadic, přičemž celková filtrační plocha je $3\,669\text{ m}^2$. Provozní zatížení hadice je $1,06\text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$, přičemž garantovaná výstupní koncentrace TZL je $10\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ při legislativních podmínkách. Diferenční tlak mezi vstupem a výstupem se pohybuje v rozmezí $1,3\text{--}1,7\text{ kPa}$, při překročení horní hranice je filtr regenerován zpětným profukem. Zpětný profuk je prováděn pomocí centrálního tlakového vzduchu o parametrech přetlaku $0,78\text{ MPa}$ a teplotě rosného bodu vody $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Tkaninové filtry nemají software umožňující sle-

dovat četnost profuků. Filtrový popel je odváděn centrální pneumatickou dopravou do externích sil. Tyto rozvody jsou společné pro oba filtry a v dalších částech kotleny se mísí s ložovým popelem a popelem odváděným z ostatních částí kotlů. Z tohoto důvodu není možné zjistit přesnou produkovanou kvantitu filtrového popelu při provozní zkoušce.

Provozní testy byly realizovány dle aktuálních možností na obou blocích, tedy jak na kotli K80 (vz.1) tak i K90 (vz.2). Dávkování bylo automaticky řízeno řídicím systémem teplárny tak, aby byly dodrženy emisní limity.

Sledované parametry by se daly rozdělit do tří skupin. První z nich byly údaje sledující tok paliva, respektive jejich množství a kvalitu, přičemž kvantita byla sledována kontinuálně v rámci řídicího systému a složení paliv bylo vyhodnocováno v pravidelných intervalech ze sesypů.

Druhou sledovanou skupinou byly výstupní parametry spalin. Emisní koncentrace byly sledovány kontinuálně systémem Gaset CX4000. Tento analyzátor pracuje na principu FTIR (infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací). Analyzátor je určen pro měření v korozivním a vlhkém prostředí do teplot $180\text{ }^\circ\text{C}$. Emise jsou automaticky přepočteny na legislativní podmínky, v místě jsou kontinuálně sledovány hodnoty tlaku a teploty.

Poslední sledovanou skupinou jsou hodnoty spojené s provozem technologie DSI. Všechny sledované parametry provozní zkoušky jsou uvedeny v Tab. 3.1.

Na počátku každého testu bylo prázdné zásobní silo, do kterého byl zanesen konkrétní sorbent. Před zavezením obou vzorků byla ověřena kompatibilita systému s vlastnostmi vzorků, zejména z důvodu dávkování. Za účelem provozní zkoušky bylo nutné provést změny v integrovaném povolení teplárny.

Provozní zkouška byla zahájena 6. 5. 2023 a trvala do 29. 6. 2023. Během zkoušek došlo jednou k doplnění sila u obou kotlů.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Laboratorní stanovení

V následující části jsou popsány dosažené hodnoty jednotlivých analýz.

3.1.1 Sypná hmotnost

Z průměrných hodnot pocházející alespoň z pěti měření byly stanoveny následující výsledky sypné hmotnosti, viz Tab. 3.2 Z nich vyplývá nižší sypná hmotnost vz.2. Tento parametr je důležitý pro ověření kompatibility s technologií, kdy systém nemusí být schopný příliš těžký sorbent dopravit do/ze zásobního sila a zároveň ocelové konstrukce sila nejsou projektovány pro sorbenty s větší sypnou hmotností než $1\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Z výsledků je patrné, že ani v jednom případě nebude sypná hmotnost těchto látek komplikací.

Tab. 3.1 Sledované parametry provozní zkoušky**Tab. 3.1** Monitored operational test parameters

| Sledovaný parametr | jednotka | četnost |
|-------------------------------------|---------------------------------|---------|
| Výška hladiny v silé | %, m | K |
| Tlak v dávkovacím potrubí | bar | K |
| Počet otáček dávkování | l·h ⁻¹ | K |
| Hmotnostní tok sorbentu | l·h ⁻¹ | V |
| Teplota před DSI | °C | K |
| Teplota za tkaninovým filtrem | °C | K |
| Emise HCl | *mg·m ⁻³ | K+V |
| Emise HF | *mg·m ⁻³ | K+V |
| Emise SO ₂ | *mg·m ⁻³ | K+V |
| Emise NOx | *mg·m ⁻³ | K+V |
| Emise TZL | *mg·m ⁻³ | K+V |
| Emise NH ₃ | *mg·m ⁻³ | K+V |
| Obsah CO ₂ ve spalinách | % | K |
| Obsah H ₂ O ve spalinách | % | K |
| Obsah O ₂ ve spalinách | % | K |
| Objemový tok spalin | m ³ ·h ⁻¹ | N |
| Rychlost proudění spalin | m·s ⁻¹ | N |
| Tlak ve spalinovodu | bar | N+K |
| Obsah volného Ca ve filtr. popelu | % | N |
| Obsah nedopalu ve filtrovém popelu | % | N |
| Hmotnostní tok hnědého uhlí | t·h ⁻¹ | K |
| Hmotnostní tok rostlinných peletek | t·h ⁻¹ | K |
| Hmotnostní tok dřevní štěpky | t·h ⁻¹ | K |
| Složení hnědého uhlí | komplexní | N |
| Složení rostlinných peletek | komplexní | N |
| Složení dřevní štěpky | komplexní | N |

* jednotky jsou uvedeny při normálních stavových podmínkách (101,325 kPa, 0°C) v suchém plynu a při obsahu kyslíku 6 %

Legenda / legend:

K – kontinuální měření / continuous measurement

N – nárazové měření / one-time measurement

V – výpočtem / by calculation

Tab. 3.2 Výsledky stanovení sypné hmotnosti**Tab. 3.2** Results of bulk weight

| Vzorek | sypná hmotnost (kg·m ⁻³) |
|--------|--------------------------------------|
| 1 | 460,6 |
| 2 | 384,9 |

3.1.2 Skutečná hustota a objem

Z výsledků skutečné hustoty a objemu částice jsou na Tab. 3.3. patrné srovnatelné hodnoty obou vzorků. Možné větší odlišnosti spočívající zejména v charakterizaci porézni struktury může odhalit analýza dle BET a BJH.

Tab. 3.3 Výsledky heliové pyknometrie**Tab. 3.3** Helium pycnometry results

| Vzorek | Hustota (g·cm ⁻³) | Objem (cm ³) |
|--------|-------------------------------|--------------------------|
| 1 | 2,276 | 1,306 |
| 2 | 2,280 | 1,248 |

3.1.3 Elementární rozbor

Vybrané výsledky elementární analýzy jsou uvedeny v Tab. 3.4. U vz.1 je patrný zvýšený obsah uhlíku, a naopak snížený obsah vodíku a vápníku. To může mít za příčinu vyšší obsah CaCO₃, který se používá jako vstupní surovina.

Tab. 3.4 Elementární složení (% hm.)**Tab. 3.4** Elemental analysis (% wt.)

| | vz.1 | vz.2 |
|----|--------|--------|
| H | 2,372 | 2,512 |
| C | 2,226 | 1,007 |
| Na | 0,053 | 0,017 |
| Mg | 0,058 | 0,419 |
| Al | 0,075 | 0,048 |
| SI | 0,186 | 0,080 |
| P | 0,035 | 0,006 |
| S | 0,094 | 0,143 |
| Cl | 0,031 | 0,023 |
| K | 0,022 | 0,310 |
| Ca | 94,647 | 95,287 |
| Mn | 0,024 | 0,015 |
| Fe | 0,131 | 0,086 |

3.1.4 Látkový rozbor

Výsledky látkového rozboru potvrzují vyšší obsahu CaCO₃ u vz.1, který dosahuje vyšší hodnoty, než u vz.2. U obou vzorků nebyla prokázána měřitelná přítomnost jiné látky, než výsledného Ca(OH)₂ a vstupní CaCO₃, což svědčí o čistotě vstupního vápence. Výsledky jsou patrné v Tab. 3.5.

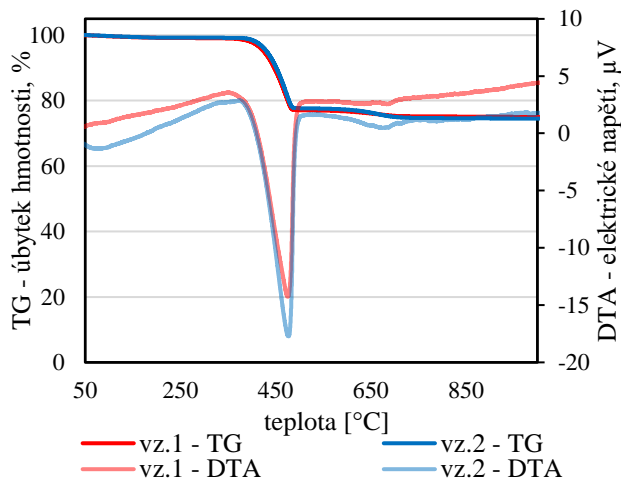
Tab. 3.5 Látkový rozbor (% hm.)**Tab. 3.5** Substance analysis (% wt.)

| Složka | vz.1 | vz.2 |
|---------------------|------|--------|
| Ca(OH) ₂ | 99 | 100 |
| CaCO ₃ | 1 | > 0,01 |

Co se týká složení, v porovnání různého zachytu lze říci, že hydroxid vápenatý reaguje snadněji s oxidy síry než s chloridy, naopak například materiály na bázi hydrogen uhličitano sodného přednostněji zachycují HCl. Obecně lze konstatovat, že záchyt kyselých složek plynu je silně závislý na jejich koncentraci, ale také na teplotě či přítomnosti vodní páry nebo i oxidu uhličitého [3].

3.1.5 Termická analýza

Z výsledků termické analýzy jsou patrné prakticky shodné termické vlastnosti obou vzorků. U obou vzorků je jasně patrný termický rozklad na CaO. V případě TG nelze vzorky od sebe odlišit, až DTA detekuje mírný rozdíl. Pro provozní zkoušku je podstatné rozmezí teplot 150-190 °C, kde není pozorován výrazný rozklad sorbentu. Výsledky jsou patrné na Obr. 3.1.



Obr. 3.1 Výsledky TG-DTA
Obr. 3.1 Results of TG-DTA

3.1.6 Specifický povrch a objem pórů

Výsledky specifického povrchu prokázaly významný rozdíl mezi vzorky, kdy vz. 2 má takřka 2,8krát větší specifický povrch. Tento vzorek rovněž disponuje obecně rozvinutější porézni strukturou, kdežto vz.1 má větší objem porézniho objemu v pórech s průměrem v rozmezí od 20-80 nm. Tyto výsledky jsou patrné na Tab. 3.6 a Obr. 3.2. Vzhledem k většímu povrchu částice se dá očekávat vyšší kapacita vz.2, a tedy i jeho menší spotřeba, což ověří provozní zkouška.

Tab. 3.6 Výsledky BET analýzy

Tab. 3.6 Results of BET analysis

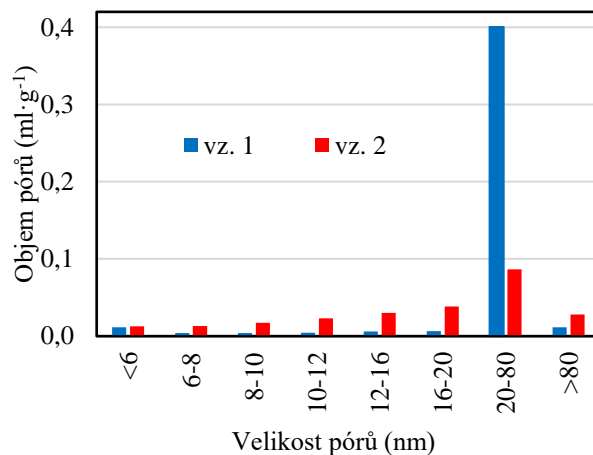
| Parametr | | vz.1 | vz.2 |
|------------|--------------------------------------|--------|--------|
| BET povrch | ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 14,800 | 41,276 |
| Objem pórů | ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,0703 | 0,2176 |

K samotné sorpci dochází při kontaktu plynné fáze s pevnou fází. Kyselý plyn je adsorbován na pevný povrch vápenatých sloučenin v důsledku intermolekulární přitažlivé síly [3].

Dle rozsáhlých testů bylo zjištěno, že s nižší teplotou se zvyšuje adsorpční kapacita HCl i SO_2 , stejně tak i v přítomnosti vyšší vlhkosti [4].

3.2. Provozní zkouška

Výsledky provozní zkoušky včetně statistického vyhodnocení u vybraných parametrů jsou patrné z Tab. 3.6.



Obr. 3.2 Distribuce objemu pórů
Obr. 3.2 Pore volume distribution

Z bilance Cl a F (vyjádřené ve formě HCl a HF) vyplývá, že oba sorbenty dosahují podobné účinnosti odstranění těchto látek ze spalin (85% HCl, 99% HF). To je dáno především řídicím systémem, který byl nastaven na dodržení konstantních hodnot emisí. Průměrné hodnoty toku spalin byly okolo $125\,000\ \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ při legislativních podmínkách, střední rychlost spalin ve spalínovodu se pohybovala okolo $17,75\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Efektivita sorbentů se tak projevila na množství, které bylo zapotřebí do spalin dávkovat. U těchto hodnot jsou jasně patrné rozdíly, kdy spotřeba vz.2 je značně nižší. Za sledované období bylo spotřebováno $37,74\ \text{m}^3$ vz.2, oproti $80,63\ \text{m}^3$ vz.1, což je takřka 2,14krát méně. Během testu nedošlo ani na jednom z kotlů k nestandardním výkyvům provozu.

Na Obr. 3.3 Obr. 3.4 jsou záznamy o průběhu zkoušek při sledování hodinové spotřeby sorbentů a hladiny zásoby sorbentů v síle. Hodnoty výšky hladiny v síle kolísají z důvodu zvýšené prašnosti vzorků a jejich vlivu na optické snímače. K doplnění sil došlo u obou vzorků pouze jednou, což je na obou záznamech jasně patrné.

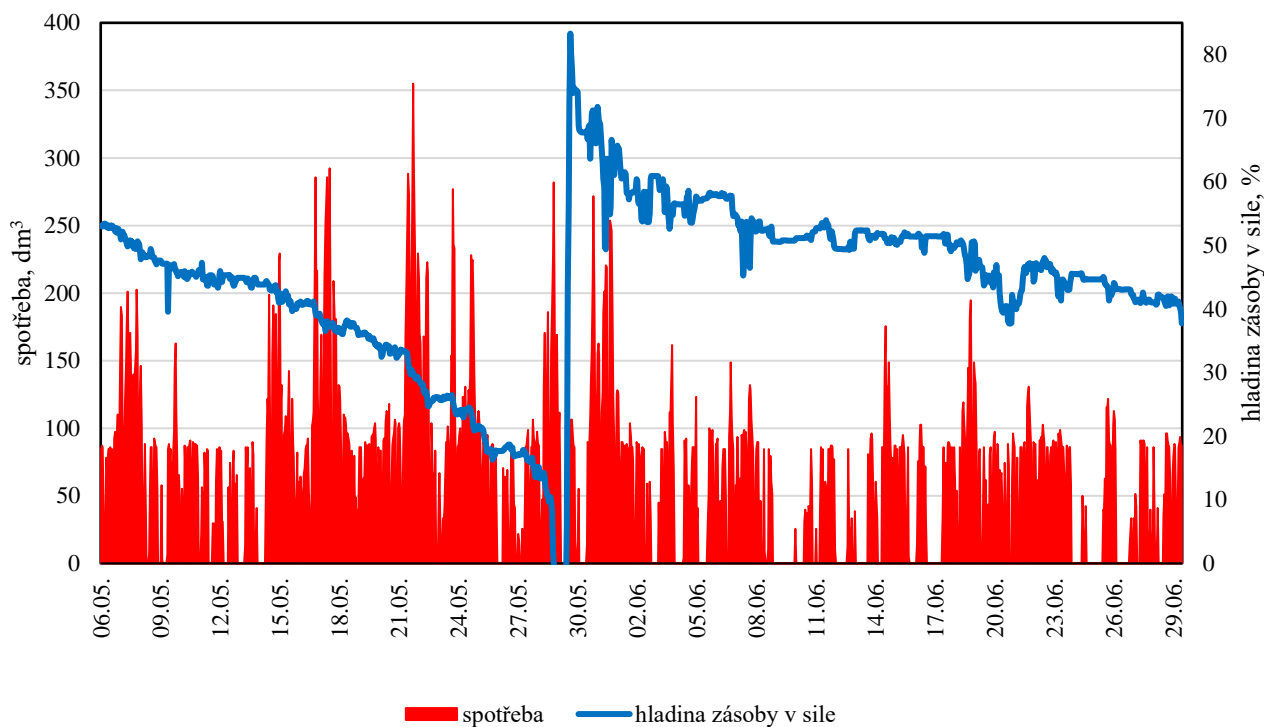
V některých provozních stavech řídicí systém zcela pozastavil dávkování sorbentů do spalin. Toto lze přisoudit k momentálnímu snížení spalování rostlinných pelet z dodavatelských důvodů, či nižšímu obsahu Cl v rostlinných peletkách.

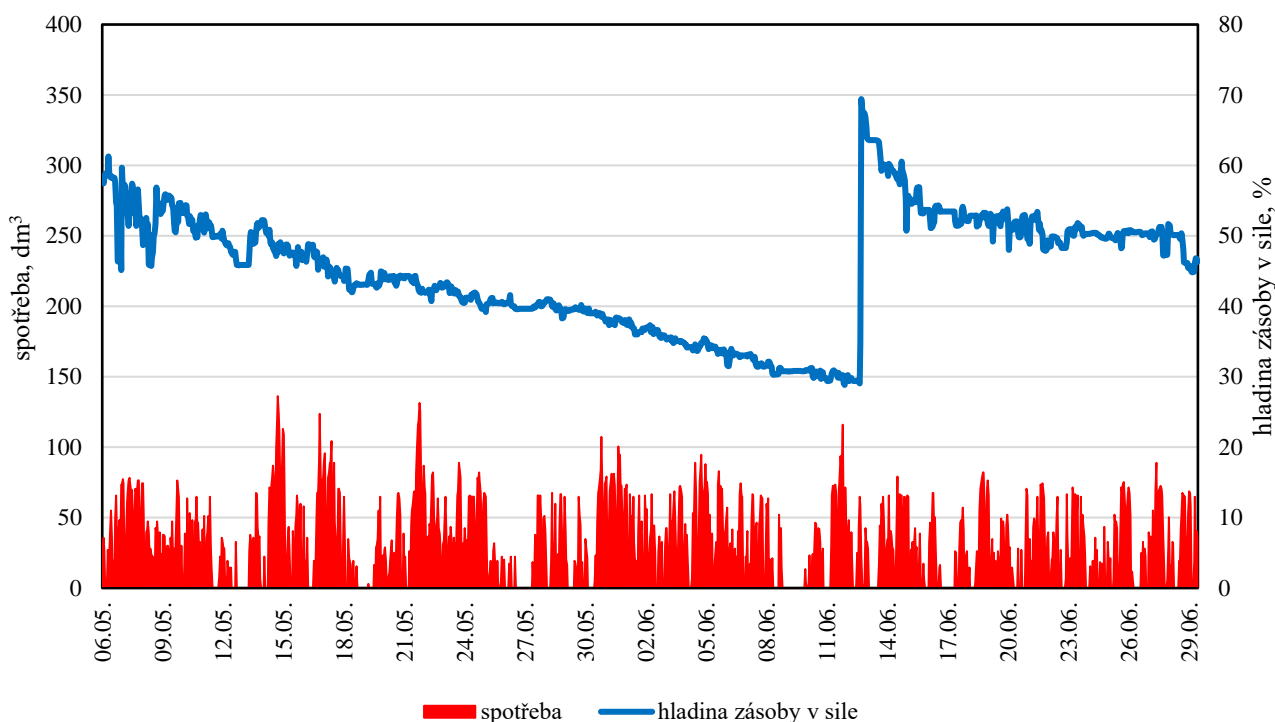
Vyššího rozdílu dosahují emisní hodnoty u SO_2 , ten je ovšem dávným rozdílným nastavením finálních hodnot kotlů z důvodu mírných odlišností v konstrukci kotle a rozdílné účinnosti suché aditivní metody odsíření ve spalovací komoře viz Tab. 2.2.

Statistické hodnoty toku paliv dřevní štěpky a hnědého uhlí nejsou uvedeny z důvodu absence vah přímo na dávkování do kotle. Váhy těchto paliv jsou umístěny před vnitřními palivovými zásobníky, přičemž zauhlování probíhá nárazově, nikoliv kontinuálně. Hodinové toky do kotle jsou vypočteny jako vážený průměr za období delší než jeden den.

Tab. 3.6 Statistické vyhodnocení provozní zkoušky**Tab. 3.6** Statistical evaluation of the operational test

| Parametr | Jednotka | K80 - vz.1 | | | K90 - vz.2 | | |
|--------------------------|--|------------|-------------|--------|------------|-------------|--------|
| | | průměr | sm.odchylka | medián | průměr | sm.odchylka | medián |
| Teplota před | °C | 151,91 | 4,25 | 151,90 | 147,77 | 5,19 | 147,51 |
| Teplota za | °C | 145,37 | 4,00 | 145,36 | 144,91 | 4,51 | 144,54 |
| Rozdíl teplot | °C | 6,54 | 1,56 | 6,60 | 2,86 | 2,34 | 2,76 |
| Rostlinné peletky | t·h ⁻¹ | 7,67 | 1,62 | 8,04 | 7,60 | 1,69 | 8,09 |
| Hnědé uhlí | t·h ⁻¹ | 13,16 | - | - | 13,16 | - | - |
| Dřevní štěpka | t·h ⁻¹ | 0,47 | - | - | 0,47 | - | - |
| Cl v palivu jako HCl | kg·h ⁻¹ | 11,45 | 3,84 | 10,41 | 11,31 | 3,81 | 10,39 |
| Cl ve spalinách jako HCl | kg·h ⁻¹ | 1,44 | 0,32 | 1,46 | 1,49 | 0,40 | 1,50 |
| Účinnost odstranění HCl | % | 85,52 | 8,76 | 86,69 | 84,66 | 11,21 | 86,44 |
| F v palivu jako HF | kg·h ⁻¹ | 3,44 | 3,41 | 0,78 | 3,44 | 3,41 | 0,78 |
| F ve spalinách jako HF | kg·h ⁻¹ | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| Účinnost odstranění HF | % | 99,27 | 2,21 | 99,68 | 99,18 | 4,60 | 99,69 |
| HCl | *mg·m ⁻³ | 11,48 | 2,57 | 11,66 | 11,93 | 3,24 | 12,00 |
| HF | *mg·m ⁻³ | 0,054 | 0,040 | 0,050 | 0,056 | 0,043 | 0,052 |
| SO ₂ | *mg·m ⁻³ | 145,04 | 26,52 | 146,64 | 156,74 | 26,06 | 161,86 |
| H ₂ O | *mg·m ⁻³ | 13,39 | 0,80 | 13,28 | 13,17 | 0,64 | 13,04 |
| CO ₂ | *mg·m ³ | 12,74 | 0,39 | 12,80 | 13,07 | 0,22 | 13,09 |
| Spotřeba sorbentu | dm ³ ·h ⁻¹ | 28,69 | 28,28 | 23,99 | 61,27 | 58,52 | 59,20 |
| Měrná spotřeba sorbentu | kg _{sorbent} ·kg _{Cl} ⁻¹ | 1,08 | - | - | 2,76 | - | - |
| | m ³ _{sorbent} ·t _{Cl} ⁻¹ | 2,58 | - | - | 5,59 | - | - |

**Obr. 3.3** Provozní zkouška na K90 – vz.1**Obr. 3.3** K90 operational test of sample 1



Obr. 3.4 Provozní zkouška na K80 – vz.2

Obr. 3.4 K80 operational test of sample 2

Z naměřených výsledků byly vypočteny hodnoty měrných spotřeb, což je spotřeba sorbentu oproti hmotnosti Cl obsaženého v palivu. Vzhledem ke snaze udržet všechny ostatní parametry na konstantních hodnotách (v rámci možností provozu) se dají tyto hodnoty považovat za porovnatelné. Tyto hodnoty byly provozovatelem kvitovány nejvíce, neboť po dosažení finanční náročnosti provozu.

4. Závěr

V článku byly porovnány dva typy komerčně dodávaných sorbentů na bázi vápenného hydrátu pocházejících z tuzemských lomů. Oba vzorky byly laboratorně popsány a podrobeny takřka dvouměsíční provozní zkoušce na teplárenském zařízení průmyslového partnera, kde je technologie DSI zaměřena na sorpci Cl a F ze spalin.

Nejzásadnějším rozdílem mezi vzorky byly výsledky BET analýzy specifického povrchu, kde vz.2 dosahuje hodnoty 2,8krát větší. U tohoto vzorku byla rovněž prokázána větší čistota, kdy vz.1 byl znečištěn CaCO_3 z původní suroviny. Vz.2 disponuje nižší sypanou hmotností. Co se týče termických vlastností, dosahují oba vzorky takřka totožných hodnot.

Provozní testy prokázaly nižší spotřebu vz.2. Oba vzorky dosahovaly účinnosti zachytu HF až 99%, účinnost odstranění HCl se pohybovala okolo 85%. Řídící

system teplárny udržoval konstantní emisní podmínky, což je patrné ze statistického zhodnocení výsledků. Jediné, co oba sorbenty pro dosažení výsledných hodnot odlišovalo je jejich spotřeba, kdy vz.1 bylo spotřebováno $80,63 \text{ m}^3$ oproti $37,74 \text{ m}^3$ vz.2.

Při porovnání laboratorní a provozní části je možné přisuzovat nižší spotřebu vz.2 zejména rozvinutější porézni struktúře a většímu specifickému BET povrchu. To může mít příčinu v čistotě vstupní suroviny, která byla rovněž u vz.2 vyšší, tak výrobní technologii sorbentů.

Pro případnou tvorbu provozních opatření je nutné posoudit i ekonomickou stránku, vztaženou především k pořizovací ceně sorbentů. Tyto hodnoty jsou autorům známé, ovšem finanční stránka je důvěrnou záležitostí provozovatele.

Poděkování

Článek vznikl ve spolupráci se společností ŠKO-ENERGO, s.r.o. v Mladé Boleslavi v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu, projekt č. A1_FTOP_2023_003 a A2_FTOP_2023_001.

Literatura

1. Mantel C.L.: Adsorption Hardcover, McGraw-Hill, New York 1951.
2. Barthen, D., Breitbach, M.: Adsorptionstechnik, Springer Verlag, Berlin 2001.

3. Jirsa P., Malatak J.: Dry sorption stabilization of flue gases in biological waste incinerating facility with heating power under 5 MW, *Agronomy Research* 15(S1), 1024–1032 (2017).
4. Han W.J., Hassoli N., Lee K.S., Park S.S. and col.: Dry scrubbing of gaseous HCl and SO₂ with hydrated lime in entrained mixing reactor, *Powder Technology*, 393 (2021), 471-481, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.05.089>.
5. Wang Y., Su W., Chen J., Xing Y., Zhang H., Qian D.: A review of hydrogen chloride removal from calcium- and sodium-based sorbents, *Environ Sci Pollut Res Int.*, 73116-73136 (2023), doi: 10.1007/s11356-023-27322-5.
6. Svoboda K., Hartman M., Šyc M., Pohořelý M., Kameníková P., Jeremiáš M., Durda T.: Possibilities of mercury removal in the dry flue gas cleaning lines of solid waste incineration units, *Journal of Environmental Management*, 166 (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.001> 0301-4797.
7. Hunt G., Sewell M.: Utilizing Dry Sorbent Injection Technology to Improve Acid Gas Control, Paper presented at conference on Thermal Treatment Technology and Hazardous Waste Combustor, Houston, (2015).
8. Cin T., Yan R., Liang D.T., Tay J.H.: Hydrated Lime Reaction with HCl under Simulated Flue Gas Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3742–3748 (2005), doi: 10.1021/ie040206z
9. Zhou X., Tang W., He M., Xiao X., Whang T., Cheng S., Zhang L.: Combined removal of SO₃ and HCl by modified $\text{Ca}(\text{OH})_2$ from coal-fired flue gas, *Science of The Total Environment*, 159466 (2023), doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.159466
10. Dal Pozzo A., Moricone R., Antonioni G., Tugnoli A., Cozzani V.: Hydrogen Chloride Removal from Flue Gas by Low-Temperature Reaction with Calcium Hydroxide, *Energy & Fuels*, 32(1) (2017), doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03292
11. Ravina M., Marotta E., Cerutti A., Zanetti G., Ruffino B., Panepinto D., Zanetti M.: Evaluation of Ca-Based Sorbents for Gaseous HCl Emissions Adsorption, *Sustainability*, 10882 (2023), doi: 10.3390/su151410882
12. ISO 12154: Determination of density by volumetric displacement — Skeleton density by gas pycnometry.
13. Jílková L., Kyselová V., Cíahotný K.: Stanovení měrného povrchu vybraných adsorbentů metodou BET a metodou DFT, *Paliva*, 30-35 (2015), doi: 10.35933/paliva.2015.02.02
14. Seaton N.A., Walton J.P.R.B., Quirke N.: A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon*, 27 (6), 853-861(1989), doi: 10.1016/0008-6223(89)90035-3
15. ISO 9277: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method.
16. Integrované povolení Teplárna ŠKO-ENERGO, 30.změna ze dne 27.1.2023, dostupné na: [https://ippc.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/\\$pid/MZPR98EJWPRE](https://ippc.mzp.cz/ippc/ippc.nsf/$pid/MZPR98EJWPRE), staženo 12.9.2023.
17. propagační materiály společnosti ŠKO-ENERGO

Summary

Comparison of sorbents based on $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for removing HCl from flue gas

Ondřej Hlaváček, Alice Vagenknechtová

Due to EU climate change policy are coal-fired heating and power plant switching their fuel to biomass one. Emissions of flue gas from biomass are more environmentally friendly in general, but emissions of HCl and HF are increasing, and BAT limits are quite low for them. The possible solution is installation of technology DSI (Dry sorbent injection), especially with connection with bag house filter flue gas treatment.

Powder of calcium hydroxide is one of suitable solution. Although the chemical composition is same, there are a huge differences in consumption between another types of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. This article describes two most selling types of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the Czech republic from the lime works in Štramberk (vz.1) and Čertovy schody (vz.2). This article is divided into laboratory part, where characterized both examples, and experimental part – operational test in the heating plant technology.

The results of laboratory part were same for both examples in their thermal characteristic (thermogravimetry and DTA) and real density. Elementary and matter composition were quite similar, only sample 1 was a little bit contaminated by CaCO_3 from original material. There was big difference in BET specific area – $14.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ by sample 1 example and $41.273 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ by sample 2. Sample 1 had the most of pore volume in pores with diameter 20-80 nm, the second one on had a more developed pore structure through the whole particle,

Operational tests in same constructed CFB boilers were realized during two months in the same conditions. Control system of the heating plant mange cleaning technologies by emission limits, input fuel mixture was for both boilers same. Most of focused parameters were same, only data from DSI system were for each sorbent different. Efficiency of removing HF were for both sorbents same around 99%, for HCl around 85%. Consumption sample 1 was 80.63 m^3 and 37.74 m^3 of sample 2.

When comparing the laboratory and operational parts, higher consumption of sample 2 can be caused by more developed porous structure and a larger specific BET surface. This may be due to the purity of the original material (CaCO_3), which was also higher in sample 2, as well as the production technology of the sorbents.