

VLIV PŘÍDAVKU BIOMASY NA ODSIŘOVACÍ SCHOPNOST VÁPENCE PŘI FLUIDNÍM SPOLUSPALOVÁNÍ UHLÍ

Petr Buryan, Siarhei Skoblia, Světlana Kozlová

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

e-mail: Buryanp@vscht.cz, Skoblias@vscht.cz, Kozlovas@vscht.cz

Práce je zaměřena na zjištění příčin snížení adsorpční kapacity kalcinátu vápence z lomu Černý důl využívaného pro záchyt oxidu siřičitého ze spalin fluidních kotlů při spalování biomasy a hnědého uhlí.

Došlo 25. 10. 2011, přijato 9. 1. 2012

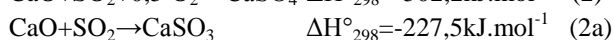
1. Úvod

Hlavním smyslem přidávání vápence do spalovací komory fluidního kotle spalujícího uhlí je snížení emisí oxidů síry. Pro posouzení účinnosti uvedené odsiřovací metody byla vyvinuta řada laboratorních postupů umožňujících predikci chování vápenců ve spalovacím procesu. Souhrn uvedených metod je diskutován v literatuře [1] a je zaměřen především na sledování obsahu uhličitánů, vápníku, hořčíku, resp. na stanovení jejich struktury, velikosti krystalitů, geologický původ, velikosti částic nebo na přenos hmoty při sledování koncentrace SO₂ ve vystupujících spalinách, atd. Pouze jedna z uvedených metod se zaměřila na zohlednění vlivu složení popele uhlí nebo balastních látek vápenců na reaktivitu vznikajícího kalcinátu, to znamená na nežádoucí reakce oxidů křemíku, hliníku a železa vedoucích k vyslepování povrchu částic kalcinátu omezující jeho celkovou reaktivitu za termodynamických provozních podmínek fluidního kotle [1-4].

Spoluspalování biomasy s uhlím ve fluidních kotlích v současnosti je posuzováno pouze z hlediska snižování emisí CO₂ vznikajícího spalováním fosilních paliv a rozkladem uhličitánů z vápence, nikoliv však z pohledu možných nežádoucích reakcí popelovin z biomasy. Uvedené popeloviny obsahují typické organogenní anorganické prvky [5-8] negativně ovlivňující reaktivitu povrchu zrn kalcinátů vápenců a tak snižují účinnost odsiřování a využití volného CaO.

2. Odsiřování spalin fluidních kotlů

Technologie odsiřování spočívá v injektáži směsi vzduchu a jemně rozemletého vápence do kotle nebo v přidávání mletého vápence přímo do uhlí ještě před jeho mletím. Při vlastním odsiřování spalin probíhají ve fluidním loži kotle následující reakce:



Kalcinace vápence (1) probíhá obecně při teplotách 800 – 900 °C, přičemž reakce (2) probíhá významnější rych-

lostí již za teplot převyšujících 600 °C a to ve dvou navazujících krocích. Nejdříve nastává chemisorpce SO₂ na povrchu CaO spojená s následnou chemickou reakcí (2a). Na tuto reakci navazuje velmi rychlá oxidace siřičitanu kyslíkem na síran vápenatý (2b). Siřičitan vápenatý při teplotách nad 600 °C není termodynamicky stabilní a disproportionuje dle reakce (3) na síran vápenatý a sulfid vápenatý, který v kotli dále může podléhat oxidaci na síran vápenatý.

Kalcinaci vápence není vhodné provádět při teplotách nad 1050 °C, kdy je pozorováno snížení reaktivity vzniklého oxidu vápenatého a to v důsledku změny jeho porézní struktury spojené se slinováním a smršťováním (přepálení) velikosti aktivního povrchu.

Stupeň konverze takto vzniklých kalcinátů vápenců v ohništi fluidního kotle při teplotách 850 – 900 °C je závislý na době zdržení částic kalcinátů ve fluidní vrstvě, která u reálných zařízení může dosáhnout i tisíce vteřin. Stupeň konverze volného CaO je negativně ovlivněn jeho reakcemi s oxidy popelovin uhlí, resp. s příměsí samotných vápenců - zejména s SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃, přičemž řada z nich intenzivně probíhá i za teplot podstatně nižších. Např. reakce mezi Fe₂O₃ a CaO již začínají probíhat od 400 °C. Vznikající reakční produkty – slinky, souborně označené jako CaO.SiO₂, 2CaO.SiO₂, CaO.SiO₂.Al₂O₃, CaO.SiO₂.Al₂O₃.Fe₂O₃, atd. jejichž složení je závislé na poměru uvedených oxidů, zrnitosti, katalytických účincích dalších oxidů včetně vznikajícího CaSO₄, již nereagují s SO₂ a ovlivňují negativně spotřebu vápence používaného k odsiřování [1-4,10,11]. K podobným nežádoucím reakcím také může docházet i při spalování biomasy s uhlím, kdy popeloviny obsažené v biomase v důsledku jejich odlišného složení a charakteru mohou do značné míry ovlivnit tvorbu nežádoucích aglomerátů, snižujících celkovou účinnost konverze vápence na síran vápenatý. Vliv přidavku biomasy na účinnost odsiřování vápencem ve fluidních kotlích při spalování uhlí není zatím dobře prozkoumán.

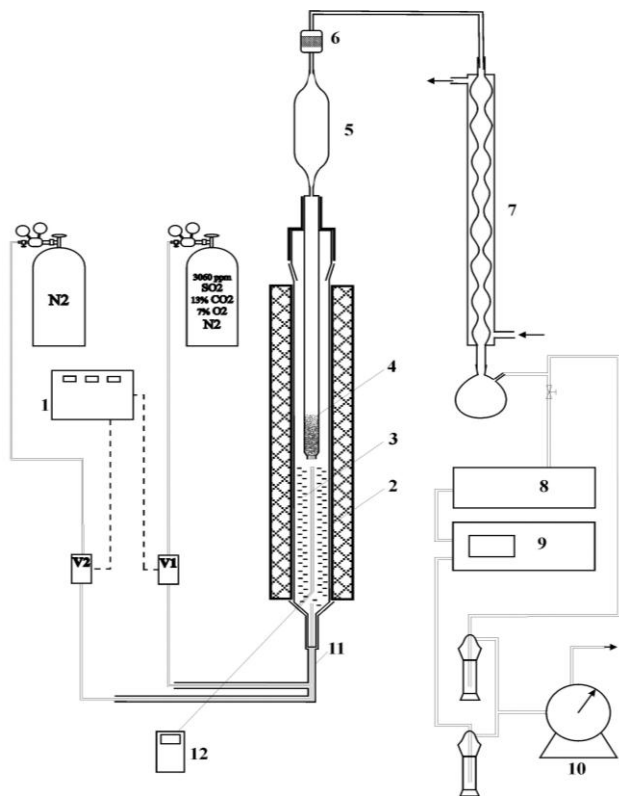
3. Experimentální část

Zjištění vlivu přidavku definovaného množství dvou různých druhů odpadní biomasy ke směsi uhlí a vápence bylo provedeno na základě porovnání časové závislosti koncentrace SO₂ (průřezových křivek) na

výstupu z reaktoru s testovaným vzorkem ve vztahu. Pro testování adsorpčních schopností vzorků byla použita plynná modelová směs spalin, která měla složení: 7 % kyslíku, 13 % CO₂, 6860 mg·m⁻³ SO₂. Zbytek plynu byl tvořen dusíkem. Kalcinát byl připravován z konstantního poměru vápence a uhlí za přidavku 50 až 150 % hm. biomasy (vztaheno na palivo) ze vzorků biomasy odebraných v elektrárně ČEZ - Poříčí v dubnu roku 2010. Pro přípravu základní kalcinační směsi bylo použito 20 g uhlí a 4 g vápence (0,3 - 0,6 mm). Při přípravě kalcinátu s přidavkem biomasy bylo přidáváno 10, 20 a 30 g biomasy k základní směsi. Kalcinace směsi uhlí, biomasy a vápence se prováděla v externí peci při teplotě 850 °C po dobu 6 hodin. Při stejné teplotě (850 °C) se také prováděla i vlastní měření adsorpčních vlastností kalcinátů.

3.1. Popis aparatury

Pro studium byl použit izotermický křemenný reaktor s fluidní vrstvou předem zkalcinovaného směšného vzorku. Schéma aparatury je uvedeno na obr. 1.



Obr. 1 Schéma aparatury

1 - centrální regulační jednotka, 2 - křemenný reaktor, 3 - křemenná výplň, 4 - reaktor se vzorkem, 5 - zpomalovač rychlosti plynu, 6 - filtr, 7 - vodní chladič, 8 - chladič agregát, 9 - analyzátor, 10 - plynoměr, 11 - ohřev, 12 - teploměr

Do aparatury vstupuje směšný plyn a dusík. Poměr plynu se nastavuje pomocí digitálních průtokoměrů. Dále plyn vstupuje do křemenného reaktoru, kde v jeho dolní části (2) probíhá homogenizace a ohřev na provozní teplotu a v horní části (4) nad křemennou fritou je umístěn vlastní vzorek. Na výstupu z reaktoru vstupuje

plyn do zpomalovače proudu plynu (5) zachycujícího většinu tuhých částic z plynu před vstupem do totálního filtru (6). Analýza obsahu SO₂ se provádí pomocí selektivního elektrochemického analyzátoru se záznamníkem. Detailní popis aparatury a způsobu měření je podrobně rozepsán v dřívější publikaci [1].

3.2. Použité materiály

Volba použitých vzorků paliv vycházela z předpokladu očekávané aplikace získaných poznatků v technologické praxi v Elektrárně Poříčí (EPO). Používaná biomasa je dopravována od dodavatele do elektrárny už v upravené formě a proto nevyžaduje další úpravy. Bohužel v průběhu celého roku se vlastnosti použité biomasy mohou značně měnit, a to v závislosti na jejím původu, charakteru zpracování a vlhkosti [9]. Pro experimentální práce byly vybrány dva odlišné druhy biomasy. Pro experimenty za laboratorních podmínek byly použity následující vzorky materiálů z dubna r. 2010:

- vápenc - lokalita Černý Důl (Krkonosko - Jizerské krystalinikum),
- palivo - hnědé uhlí od společnosti Czech Coal, a.s.,
- biomasy - S1 (peletky rostlinného původu) a S2 (dřevní peletky).

Základní chemické a technické parametry použitých paliv a vápence jsou uvedeny v tab. 1 – 3.

Tabulka 1 Porovnání složení vápence a popelů uhlí a druhů biomasy

Vzorek	Uhlí CC	Vápenec	S1	S2
Oxid	Obsah, % hm.			
Na ₂ O	0,94	0,06	0,15	0,92
MgO	0,87	1,66	13,33	5,87
Al ₂ O ₃	31,50	1,35	0,08	0,96
SiO ₂	53,60	1,68	1,61	2,40
P ₂ O ₅	0,21	0,06	48,67	2,64
SO ₃	0,63	0,01	0,11	1,28
K ₂ O	1,32	0,24	31,57	12,08
CaO	1,79	93,70	3,44	71,09
TiO ₂	2,41	0,05	-	0,07
Cr ₂ O ₃	0,05	-	-	-
MnO	0,03	0,08	0,36	1,35
Fe ₂ O ₃	6,32	0,54	0,35	0,43
CuO	0,01	-	0,03	0,03
ZnO	0,01	-	0,24	0,36
SrO	0,02	0,05	0,02	0,28

Tabulka 2 Technické parametry použitých paliv a jejich elementární složení

Parametr	Uhlí CC	Pelety S1	Pelety S2
	Obsah, % hm.		
W ^d	11,76	12,70	45,09
A ^d	17,41	4,55	0,86
V ^d	39,29	73,59	78,72
Q _s ^d [MJ·kg ⁻¹]	25,60	19,16	19,85
C ^d	60,36	46,36	48,38
H ^d	5,00	6,79	6,40
N ^d	0,95	3,14	0,14
S _t ^d	1,34	0,01	0,01

t - celkový obsah

Tabulka 3 Distribuce síry v uhlí CC

Typ S	Veškerá	Sulfátová	Pyritická	Organická
Vzorek	Obsah, % hm.			
Uhlí CC	1,34	0,09	0,62	0,63

4. Výsledky a diskuse

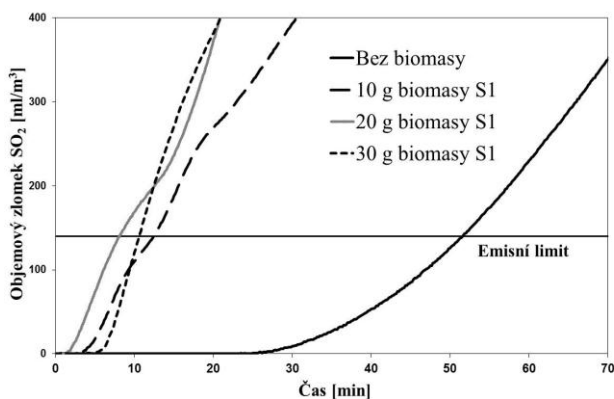
Základním kriteriem použitým pro porovnání naměřených výsledků byl čas uplynulý od počátku měření do dosažení legislativně zakotveného emisního limitu, tj. obsahu $200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}(\text{SO}_2)$ spalin vztažených na normální podmínky (suchý plyn, 6 % O_2 obj.) platného pro průmyslové fluidní kotle o příkonu nad 100 MW, pro které bylo vydáno stavební povolení po 1. 1. 2003, nebo byly uvedeny do provozu po 27. 11. 2003 [12].

Výsledky měření prováděného s přidavkem dvou různých druhů biomasy (S1 a S2) ke směsi uhlí a vápence znázorněného ve formě průnikových křivek jsou uvedeny na obr. 2 a 3. Výhodou použití průnikových křivek je možnost snadného srovnání, kdy kratší doba dosažení cílové koncentrace znamená horší adsorpční kapacitu testovaného kalcinátu. Oproti původnímu očekávání, přidávání obou druhů biomasy (S1 a S2) k základní kalcinační směsi (20 g uhlí, 4 g vápence) způsobovalo podstatné snížení odsiřovací kapacity. Z obr. 2 je patrné, že již přidavek 10 g rostlinné biomasy S1 (50 % hm. uhlí) ke směsi uhlí a vápence značně snižuje dobu potřebnou pro dosažení hodnoty emisního limitu. Emisní limit kalcinátu směsi s přidavkem 10 g biomasy S1 byl dosažen už o 40 minut dříve, než

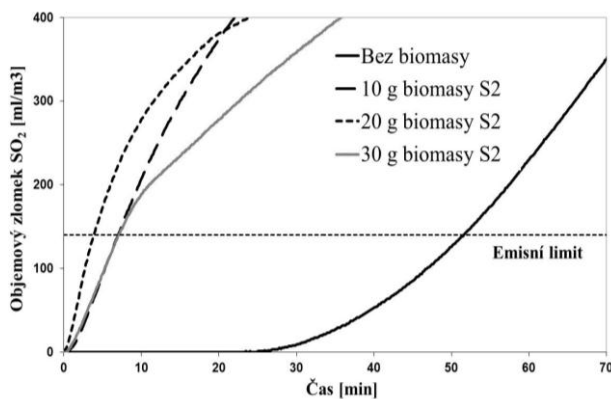
v případě čisté směsi uhlí s vápencem. Dvacetigramový přidavek biomasy S1 se projevil ještě vyšším poklesem odsiřovací kapacity výsledné směsi.

Doba potřebná na dosažení emisního limitu se v tomto případě snížila o další 4 minuty oproti hodnotě pozorované při 10 g přidavku biomasy. Navýšení biomasy S1 na 30 g se projevilo dílčím zvýšením odsiřovací schopnosti kalcinátu. Emisního limitu v tomto případě bylo dosaženo po cca 11 minutách. Podobný negativní vliv měl i přidavek biomasy S2 ke směsi uhlí a vápence. Jak je vidět na obr. 3, ve všech třech případech (přidavky 10, 20 a 30 g biomasy S2) docházelo ke značné redukci odsiřovací kapacity výsledné směsi, a to ve větší míře než v případě biomasy S1. Nejhorší výsledek při dosažení cílového limitu SO_2 byl zaznamenán pro případ, kdy hmotnost biomasy (S2) a uhlí byla identická. Už během několika málo minut od počátku experimentu bylo pozorováno zvýšení obsahu SO_2 v plynu na výstupu za reaktorem, emisního limitu bylo dosaženo už během prvních 5 min. od zahájení měření, místo 51 min. u směsi uhlí a vápence prosté biomasy.

Vzhledem k tomu, že biomasa použitá při testech obsahuje zanedbatelné množství spalitelné síry (<0,01 % hm.), není snížení adsorpční kapacity směsných kalcinátů způsobeno zachycením SO_2 na CaO . Snížení adsorpční kapacity kalcinátu s příměsí popelovin ze vzorku biomasy je jednoznačně zapříčiněno její reakcí s oxidem vápenatým a oxidy přítomnými v popelovinách z uhlí.



Obr. 2 Vliv přidavku biomasy (S1) na odsiřovací kapacitu směsi vápence s uhlím při 850 °C
Základní navážka: 20 g uhlí, 4 g vápence frakce 0,3-0,6 mm, přidavek biomasy S1: 10, 20, 30 g



Obr. 3 Vliv přidavku biomasy (S2) na odsiřovací kapacitu směsi vápence s uhlím při 850 °C
Základní navážka: 20 g uhlí, 4 g vápence frakce 0,3-0,6 mm, přidavek biomasy S2: 10, 20, 30 g

Tabulka 4 Výsledky RTG analýz směsi uhlí, vápence a biomasy S1 po jejich expozici SO_2 v reaktoru při 850°C

Krystalická fáze	anhydrit	oxid vápenatý	křemen	alfa -oxid železitý
Vzorec	CaSO_4	CaO	SiO_2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Obsah, % hm.	25	15	2	3
Krystalická fáze	Gehlenit, syn	hlinitan vápenatodvojkřemičitý		dvojfosforečnan vápenato-hořečnatý
Vzorec	$2\text{CaOAl}(\text{Al}_{1,22}\text{Si}_{0,78}\text{O}_{0,78})(\text{OH})_{0,22}$	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$		$\text{Ca}_{2,71}\text{Mg}_{0,29}(\text{PO}_4)_2$
Obsah, % hm.	12	5		17

Tabulka 5 Výsledky RTG analýz směsi uhlí, vápence a biomasy S2 po jejich expozici SO₂ v reaktoru při 850°C

Krystalická fáze	anhydrid	oxid vápenatý	křemen - syn	alfa -oxid železitý
Vzorec	CaSO ₄	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Obsah, % hm.	28	16	15	3
Krystalická fáze	Gehlenit, syn	hlinitan vápenatodvojkřemičitý	křemičitan vápenatý	
Vzorec	2CaOAl(Al _{1,22} Si _{0,78} O _{0,78})(OH) _{0,22}	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	CaO·SiO ₂	
Obsah, % hm.	19	7	12	

Nežádoucí reakce vedou ke tvorbě různých typů sklovitých látek a slinku [13], resp. dalších krystalických látek. Některé vznikající krystalické struktury byly v exponovaných vzorcích nalezeny pomocí RTG analýzy a jsou uvedeny s jejich hmotnostním podílem v tabulce 4 (přídavek 30 g rostlinné biomasy S1) a v tabulce 5 pro směs obsahující 30 g dřevní biomasy (S2). V obou případech byla v produktech kalcinace prostřednictvím difrakční RTG stanovena přítomnost řady krystalických látek, omezujících množství volného CaO reagujícího s oxidem siřičitým z modelového plynu. V exponovaných SO₂ kalcinátech byla zjištěna přítomnost jak finálního produktu sulfatace (CaSO₄, 25 až 28 % hm. ve směsi), tak i složek nežádoucích (gehlenit, vrstevnatý aluminosilikát vápenatý) snižující reakční kapacitu.

V důsledku toho, že popeloviny materiálu rostlinného původu (S1) obsahují podstatně více oxidu fosforečného (P₂O₅), byla v případě uvedeného kalcinátu zaznamenána tvorba značného množství dvojfosforečnan vápenatohořečnatý (17 % hm.). Většina v kalcinátech nalezených sloučenin je inertní vůči sulfatačním reakcím a je schopna snadno zapouzdřovat částice volného CaO a tím také zamezovat jejich reakcím s SO₂. Přítomnost značného množství oxidu fosforečného bude mít také významný vliv na snížení teploty tavení takto vzniklého směšného kalcinátu.

5. Závěr

Testování reaktivity vápence z lomu Černý důl v laboratoři prostřednictvím nové metody porovnávající sorpční kapacitu kalcinátů vápence získaných za přítomnosti hnědého uhlí a biomasy prokázalo, že oxidy přítomné v popelu uhlí, balastní látky vápenců a oxidy v popelu biomasy vznikající ze spalované biomasy vytvářejí nežádoucí reakční produkty s CaO, které snižují adsorpční kapacitu kalcinátů vápence vůči SO₂.

Novost provedené studie spočívá v tom, že vápenc je před měřením odsiřovací reaktivity podroben nejprve kalcinaci po smíchání s uhlím, resp. po smíchání s uhlím a biomasou za teploty respektující návaznou technologickou aplikaci. Měření provedené v křemenném reaktoru s fluidní vrstvou s takto získanými reakčními produkty dokladuje velmi výrazné rozdíly v reaktivitách kalcinátů získaných bez a za přítomnosti biomasy.

Ze získaných poznatků vyplývá, že 50ti procentní hmotnostní přídavek pelettek ze dřeva nebo rostlin ke směsi hnědého uhlí a vápence z lokality Černý důl vel-

mi významně snižuje jejich adsorpční kapacitu. Další navýšení podílu biomasy vede k dalšímu snižování odsiřovací kapacity, ale v poněkud menším rozsahu.

Poznatky získané prostřednictvím nově rozpracovaného postupu dokladují, že spalování biomasy ve fluidních kotlích za účelem snížení emisí CO₂ ve svém důsledku zvyšuje spotřebu odsiřovacího prostředku potřebného pro splnění emisních limitů SO₂.

Je nutno zdůraznit, že ze získaných výzkumných poznatků jasně vyplývá, že optimalizaci suchého odsiřovacího procesu je potřebné provést pro každé studované uhlí samostatně, a to s použitím daných druhů vápenců a biomasy.

Faktem je, že ke zmíněným nežádoucím efektům dochází při určité kombinaci uhlí a vápence, obsahujícího specifické oxidy a příměsi, tvořící při kalcinaci různé typy sklovitých sloučenin a slinku. Jejich vznik u daného typu uhlí lze omezit aplikací vápence, případně biomasy, se sníženým obsahem prekurzorů nutných pro jejich tvorbu. Z tohoto důvodu lze konstatovat, že pro každé energetické uhlí lze nalézt vhodnou kombinaci vápence (případně biomasy), kde je možno vliv uvedených faktorů minimalizovat.

Další možností omezení tvorby nežádoucích aglomerátů popelovin z uhlí a biomasy s vápencem je prostorově rozdělené dávkování biomasy a uhlí do fluidního kotle. Biomasu je zapotřebí dávkovat do kotle v oblasti s nižší teplotou, například v horní části kotle. V dolní části kotle s vyšší teplotou bude probíhat hlavně spalování uhlí a kalcinace vápence, a tvorba nežádoucích sklovitých reaktantů a slinku by měla být v tomto případě minimalizována.

Poděkování

Práce byla realizovaná s podporou, kterou autoři obdrželi v rámci úkolů MSM ČR 604 613 7304 a MPO ČR FR-TI1/539.

Literatura

1. Buryan P. a kol.: Nové metody charakterizace vápenců používaných v kotlích s fluidní vrstvou pro odsíření spalin, Chemické listy 102, (3) 188-192 (2008).
2. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: 15. Mezinárodní konference Kotle a energetická zařízení, 13. -15. 3. 2006, sekce IV, Brno. Asociace výzkumných organizací a Institut pro rozvoj energetiky, 8 stran, CD, f018, ISSN 1801 – 1306.

3. Buryan P., Vejvoda J., Chalupa P., Maryška M., Krátký J., Veverka L.: Odsíření fluidních kotlů, 20 mez. Konference Ochrana ovzduší, Štrbské Pleso 23.-25. 11. 2005, str. 37-43, ISBN 80-969365-2-2, (Kongrescentrum Bratislava, 2005).
4. Buryan P., Vejvoda J., Krátký J., Veverka L.: The Causation High Consumption of Limestone in Coal Fluidized Bed Boiler Desulfurization, *Ceramisc – Silikaty* 54, (1) 85-88 (2010).
5. Thy P., Jenkins BM, Grundig S., Shiraki R., Leshner CE.: High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes, *Fuel* 85, 783-95 (2006).
6. Masia A.A.T., Buhre B.J.P., Grupa R.P., Wall T.F.: Use of TMA to predict deposition behavior of biomass fuels, *Fuel* 86, 5446-56 (2007).
7. Llorente M.J.F, Garcia J.E.C.: Concentration of elements in wood and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature, *Fuel* 85, 1273-9 (2006).
8. Buryan P., Staf M.: Pyrolysis of waste biomass, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 93, (2) 637-640 (2008).
9. Součková H.: Spoluspalování biomasy v elektrárnách a teplárnách, Univerzita J. E. Purkyně, Ústí nad Labem, 2009.
10. Suyndal Y., Erol M., Oguz H.: Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with
11. calcinated limestone in a fluidized-bed reactor, *Fuel*, 84, 1705-1712 (2005).
12. Ahmuruzzaman M.: A review on the utilization of flue ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363 (2010), www.elsevier.com/locate/percs.
13. Sběrka zákonů - Nařízení vlády ČR č. 146/2007.
14. Škvára F.: Technologie anorganických pojiv, VŠCHT Praha, 1997.

Summary

*Buryan Petr, Skoblia Siarhei, Kozlová Světlana
Institute of Chemical Technology, Prague*

Effect of biomass addition of coal co-combustion on limestone fluidized bed desulphurization efficiency

This work is focused on research of reduction of limestone adsorption capacity in a laboratory process simulation of fluidised bed dry flue gas desulphurisation. Limestone from the lime-pit "Cerný dul" with brown coal was tested with addition of two different biomass types.