MODELOVÁNÍ ODSIŘOVACÍHO PROCESU PŘI SPALOVÁNÍ UHLÍ VE FLUIDNÍCH KOTLÍCH

Petr Buryan

VŠCHT Praha, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Technická 5, 166 28 Praha 6, buryanp@vscht.cz

V článku jsou diskutovány základní problémy ovlivňující odsiřování spalin fluidních kotlů spalující hnědé uhlí. Jsou zde porovnávány vlivy teploty, doby zdržení a atmosféry v ohništi, charakteristické parametry a vlastnosti vápenců a dolomitů, poměry vápence a uhlí a spoluspalované biomasy a recirkulace vedlejších produktů. Kinetika a termodynamika řady reakcí je zde podchycena matematickými a empirickými vztahy.

Klíčová slova: modelování; odsiřování; spalování uhlí.

Došlo 01. 03. 2020, přijato 29. 03. 2020

1. Charakteristika problému

První fluidní kotle spalující uhlí byly konstruovány jako stacionární. Uhlí s vápencem bylo zaváděno do kotle a produkty spalování byly odtahovány až po spálení. Účinnost spalování a odsíření spalin však nesplňovaly očekávání. Později, s cílem odstranění těchto nedostatků, část částic unikajících z vrstvy byla zachycována ze spalin odlučovačem situovaným mezi ekonomizér a ohřívač vzduchu a poté recyklována zpět do spalovací komory kotle. Tak vznikly fluidní kotle bublinové.

U cirkulačních fluidních kotlů je primární odlučovač částic umístěn bezprostředně za spalovací komorou. Veškeré v něm zachycené částice se vracejí do spalovací komory. Unikají jen částice menší než cca 90 μm, které se zachycují v odlučovačích za kotlem – tj. v elekroodlučovači, tkaninovém filtru, atd. Účinnost odsíření při stejném stechiometrickém poměru $CaCO_3$: SO_2 oproti bublinové vrstvě je vyšší. Některá provedení mají sekundární odlučovač instalovaný za konvekční částí. Jeho cílem je zvýšit účinnost odsíření a účinnost spalování. Pokud použijeme v cirkulační fluidní vrstvě přebytek vápence oproti stechiometrii $CaCO_3$: SO_2 v poměru 2 - 2,5 : 1, potom typické odsíření, kterého lze dosáhnout, bývá 90 % v závislosti na obsahu síry v uhlí a na reaktivitě vápence. Při dosažení účinnost odsíření > 90 % potřebné množství vápence progresivně vzrůstá.

Protože hmotnostní tok částic významně převyšuje hmotnost spalin, teplota v kotli se nemění. Teplosměnné plochy jsou přizpůsobeny udržet teplotu ve vrstvě v rozmezí 810 – 870 °C. Fluidní kotle pracují při rychlostech spalin 5,4 - 6,1 $m.s^{-1}$. Průměr částic nemá překročit 600 μm při střední velikosti 150 - 200 μm [1].

2. Použití vápenatých aditiv pro odsiřování spalin

Suchá vápencová technologie odsiřování spalin spočívá v použití vápence, resp. hydroxidu vápenatého dávkovaného do pásma vysokých teplot kotlů. Při vysokých teplotách v případě použití vápenců dochází nejprve ke kalcinaci $CaCO_3$ (179 $MJ.t^{-1}CaCO_3$) a následně k sulfataci kalcinátu za tvorby $CaSO_4$. Chemizmus hlavních reakcí lze obecně popsat rovnicemi:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1)$$

$$CaO + SO_2 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CaSO_4 \quad (2)$$

které pouze sumárně vystihují relativně složitý reakční mechanizmus. Jedná se o heterogenní reakci „pevná látka - plyn“, při které reakce probíhá nejprve na povrchu částice. Vznikající produkt reakce omezuje přístup SO_2 do vnitřku částice kalcinovaného vápence, který je determinován difuzí.

Reakce (2) probíhá měřitelnou rychlostí jen při vysokých teplotách 600 - 1 000 °C. Její nedostatky jsou typické pro heterogenní reakce. Reakční rychlost tvorby $CaSO_4$ v závislosti na čase významně klesá. Je závislá na velikosti částic použitého vápence a celkovém povrchu vznikajícího kalcinátu. Proreagování CaO není úplné a tak pro zvýšení účinnosti odsíření je nutno použít vyšší množství vápence, než odpovídá stechiometrii reakce $CaO + SO_2$.

V případě použití CaO probíhá pouze reakce (2), tzn. bez předcházející kalcinace. Podobně je tomu i při aplikaci $Ca(OH)_2$ s tím rozdílem, že při teplotě 350 °C se nejdříve uvolní z molekuly hydroxidu voda za vzniku oxidu.

Výhodou použití oxidu, resp. hydroxidu vápenatého je, že nevyžaduje vysokou teplotu potřebnou pro kalcinaci (tj. > 900 °C). Reakce může proto probíhat při podstatně nižších teplotách. Při teplotách < 600 °C se však tvoří především siřičitan vápenatý:

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \quad (3)$$

Podle typu ohniště, kde je aplikována reakce CaO s SO_2, lze rozlišit dvě základní varianty suché vápencové (vápenné) technologie: odsiřování spalin v granulačních práškových kotlích a odsiřování ve fluidních kotlích.

Odsiřování spalin v práškových kotlích na uhlí spočívá v souproudé reakci CaO a SO_2 ve spalinách. Je založeno na vysoké počáteční rychlosti reakce při velmi krátké době styku obou reagujících fází, která bývá nejčastěji 1 - 2 s, limitně do cca 6 s. Vysoká jemnost mletí

odsiřovacích substancí se požaduje pro vyšší účinnost chemické reakce (100 % < 60 μm), významně nezpomalenou difuzi póry.

Fluidní odsiřování spalin probíhá ve fluidní adsorpci SO_2 ze spalin. K odsiřování se používá větších částic vápenců (100 – 800 μm podle typu fluidního ohniště), přičemž jejich střední doba prodlení ve fluidní vrstvě je podstatně delší (až tisíc sekund). Ve fluidní vrstvě dochází také k otěru povrchu částic vzájemným stykem. To způsobuje snazší přístup SO_2 do částic a následné vyšší odsíření spalin. Teplota fluidní vrstvy je téměř konstantní a její hodnota závisí na optimální teplotě procesu odsiřování spalin (790 - 850 °C).

Použití CaO nebo $Ca(OH)_2$ není v případě fluidního odsiřování běžné. Použití vápna v procesu odsíření práškových kotlů se obecně považuje za neefektivní s ohledem na cenu. S úspěchem lze ale používat kaustifikační kaly ($CaCO_3$) nebo $Ca(OH)_2$ z technologických procesů [2] nebo různých aplikací dolomitu [3].

2.1. Chemismus a kinetika

Při reakci SO_2 s vápencem za vysokých teplot mohou probíhat kromě reakcí (1) a (2) následující reakce [4]:

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3 \quad (3)$$

$$CaSO_3 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CaSO_4 \quad (4)$$

$$4\ CaSO_3 \rightarrow 3\ CaSO_4 + CaS \quad (5)$$

$$CaCO_3 + SO_2 + 0{,}5\ O_2 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 \quad (6)$$

$$CaCO_3 + SO_2 \rightarrow CaSO_3 + CO_2 \quad (7)$$

$$CaSO_3 \rightarrow CaO + SO_2 \quad (8)$$

$$CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_2 + 0{,}5\ O_2 \quad (9)$$

V navazujícím přehledu jsou uvedena nejdůležitější kinetická data pro výše uvedené reakce se záměrem vyčíslit její podíl na celkovém reakčním schématu.

2.2. Kalcinace

Hattfield [4] prokázal, že rychlost rozkladu vápence (1) je závislá na velikosti částic a kromě parciálního tlaku CO_2 závisí v menší míře na parciálním tlaku SO_2, protože reakční produkt (sulfatace) zpomaluje další rozklad vápence

$$\frac{dx}{dt} = k_0(1+x)^{\frac{2}{3}} e^{\frac{-E}{RT}} \quad (10),$$

kde x je konverze $CaCO_3$ na CaO, E aktivační energie kalcinace a k_0 frekvenční faktor. Frekvenční faktor k_0 je závislý na aktivační energii E a pro všechny druhy proměřovaných vápenců a dolomitů byl vyjádřen vztahem:

$$\log k_0 = -1{,}233 + 2{,}14.10\ E \quad (11).$$

Naměřené hodnoty aktivačních energií E pro rozklad vápenců v dusíkové atmosféře se pohybovaly v rozmezí 125 - 312 kJ.mol^{-1}. Závislost aktivační energie na parciálním tlaku CO_2 (p_{CO2}) byla popsána rovnicí (12)

$$E = E + 932 p_{CO2} \quad (12).$$

2.3. Reakce CaO s SO_2

Ferguson a Riesman [5] studovali reakce (3) a (4) pomocí infračervené spektrometrie při teplotách 380 – 475 °C za použití tenkostěnné Irtranové cely. Ukázalo se, že výslednou reakci (2) lze považovat za dvě následné reakce, přičemž reakce (3) je prvního řádu s ohledem na koncentraci CaO a reakce (4) nultého řádu, tudíž je nezávislá na koncentraci. Protože reakce (3) je daleko rychlejší, povrch se rychleji pokrývá $CaSO_3$, který je pomalu konvertován na $CaSO_4$ (4). Výsledná reakční rychlost uvedeného souboru reakcí je tedy řízena pomalejší reakcí (4).

Ze závislosti logaritmu reakční rychlosti na převrácené hodnotě teploty se zjistí hodnota aktivační energie, která pro reakci (4) činí 205 kJ.kmol^{-1}, zatímco pro reakci s vápnem 58 kJ.kmol^{-1}. Tyto údaje ukazují, že při teplotách nad 500 °C rychlost oxidace siřičitanu limituje výslednou reakční rychlost procesu odsíření.

Extrapolace dat nad 500 °C prokázala, že rozhodující je reakce (3). Rovněž aktivační energie pro tuto reakci 57,5 kJ.kmol^{-1} dobře souhlasí s celkovou aktivační energií pro reakci (2) při 900 °C, jejíž hodnoty se mění pro různé vápence od 33 - 75 kJ.kmol^{-1} [5].

Podobně studovali reakční mechanizmus van Heek a Jűntgen [6]. Zjistili, že obsah $CaSO_3$ (5) klesá s rostoucí teplotou, zatímco obsah CaS (5) a $CaSO_4$ (6) vzrůstá. Průběh zpětné reakce sledovali pomocí uměle sestavené směsi reaktantů. Prokázali, že rozkladná reakce ve sledovaném teplotním rozmezí je bezvýznamná.

Hatfield [4] hodnotil každou z uvedených reakcí (1) – (9) pomocí termogravimetrické analýzy. Určil řády reakcí, aktivační energie a frekvenční faktory. Ve shodě s [5] označil tvorbu $CaSO_4$ jako sumu reakcí (3) a (4) s kineticky pomalejší reakcí (4). Disproporcionaci (5) sledoval při teplotě 880 °C. Za přítomnosti O_2 v modelovém plynu nalezl výhradně $CaSO_4$. V nepřítomnosti O_2 zaznamenal výrazný vzrůst obsahu CaS.

Jak je uvedeno v literatuře [5], substituce CO_2 ve vápenci (6) je termodynamicky příznivá, ale reakční rychlost při teplotách zavádění aditiva do spalin je malá. Reakci (6) lze považovat za součet reakcí (1), (3) a (4) s tím, že se jedná o souběžné a následné reakce.

Rozkladné reakce $CaSO_3$ (7) a $CaSO_4$ (9) byly sledovány laboratorně a kinetické parametry byly určeny [5] pro reakci prvního řádu:

$k_{(7)} = 1{,}3.10^9.\exp.(-67\ 500/RT)$,

$k_{(9)} = 6{,}1.10^7.\exp.(-69\ 500/RT)$.

Ferguson a Riesman [5] současně zjistili, že reakce (7) je využitelná do 400 °C, s optimem 300 °C [4,5].

2.3.1 Matematické modely reakce CaO + SO_2

Snaha po vyjádření průběhu sulfatace CaO ve vápencích a dolomitech vedla ke snahám o matematický popis průběhu reakce. Bylo vypracováno několik modelů, které jsou založeny na fyzikálních představách o řídícím ději reakce.

2.3.1.1 Modely s fyzikální interpretací

Průběh reakce mezi CaO + SO_2 na bázi fyzikální interpretace byl popsán čtyřmi modely. První tři vycházejí ze shodné představy o částici CaO jako shluku zrn CaO, které jsou obklopeny meziprostorem, tj. póry, jimiž molekuly SO_2 pronikají k zrnu. Podle povahy řídícího, tj. nejpomalejšího děje formulovali Howard [7] (difúze SO_2 póry ve spojení s chemickou reakcí, vč. difúze produktu reakce, tj. $CaSO_4$ v pevné fázi) a Ishidy s Wennem [8] (reakčně zónový model chemické reakce) své představy o průběhu děje. Třetí z popisovaných modelů, model Borgwardtův [9, 10] předpokládá, že chemická reakce je prvního řádu vzhledem k SO_2 a následně předpokládá zpomalování reakce reakčními produkty. Jejich interpretace je však validní jen v úzkém rozmezí podmínek.

2.3.1.2 Model Howardův

Howard [7] vycházel z představy, že průběh reakce CaO + SO_2 probíhá následujícími pochody:

- přenos SO_2 ze spalin k povrchu částice,
- difúze SO_2 póry,
- chemická reakce na povrchu zrn,
- difuze reakčního produktu $CaSO_4$ do zrn CaO.

Rychlost difúze SO_2 v pórech kulové částice je popsána v [7] vztahem:

$$\frac{dCr_1}{dt} = \frac{D_e}{\tau}\frac{d^2Cr_1}{dr^2} - \frac{k_1(1-x)S_v}{\varepsilon}Cr_1 \qquad (13),$$

kde r_1 je poloměr částice, C koncentrace SO_2, D_e efektivní difuzivita, τ tortuozita, ε porozita, k_1 konstanta reakční rychlosti, S_v měrný povrch vztažený k jednotce objemu částice, x konverze CaO.

Difuze tuhých látek v kulovém zrnu o poloměru r je popsána Fickovým zákonem:

$$\frac{dr}{dt} = D_s\frac{d^2r}{dt^2} \qquad (14),$$

kde r je poloměr zrna, D_s efektivní difuzivita tuhých reakčních komponent.

V práci [6] byly modelovány dvě verze. První je založena na představě, že struktura pórů s rostoucí konverzí se nemění, zatímco měrný povrch klesá. Druhá verze předpokládá změny struktury pórů s postupující reakcí a předpokládá expanzi zrn na objemnější $CaSO_4$. Výpočty obou verzí ukázaly nižší citlivost sorpčních charakteristik na porozitu v porovnání s povrchem či velikostí zrn. Rozbor výsledků svědčí o řízení reakce difuzí SO_2 póry i chemickou reakcí současně. V tomto směru má totožné rysy s modelem Ishidy a Wenna [8].

Nedostatky Howardova modelu [7] při korelaci s výsledky měření spočívá zejména ve vysokém odhadu difuzivity, kterou odhadl nejméně na třicetkrát vyšší hodnotu než Ishida a Wenn [9]. Významným rysem modelu je představa difuze $CaSO_4$ do zrn CaO. Howard vypočítal, že kdyby nenastala difuze v pevné fázi, nepřekročila by konverze CaO 8 % [7].

2.3.1.3 Model Ishidy a Wenna

Stejně jako Howard [7], tak i Ishida a Wenn [8] navrhli model, který vychází z představy částice jako shluku zrn obklopených póry. Ishida a Wenn [8] spojili difuzi póry s chemickou reakcí na rozhraní vrstvy produktu a nezreagovaného jádra [11]. Modelem se podařilo úspěšně korelovat jak izotermní, tak i neizotermní data naměřená v reaktorech s dispergovanou fází.

Rychlost difuze SO_2 v pórech kulové částice a reakční rychlost v zrnech (model nezreagovaného jádra) popsali rovnicí:

$$\frac{dC_1}{dt} = D_e\frac{1}{R^2}*\frac{d}{dr}*R^2\frac{C_1}{dR} - 3\frac{S_v}{\varepsilon}*k_1C_r\,(1\text{-}\varepsilon)\frac{r^2}{r^3_s}*z_0 \qquad (15),$$

kde C_r je koncentrace na rozmezí mezi nezreagovaným jádrem a slupkou reakčních produktů a z_0 počet molů CaO v jednotce objemu zrna. Ostatní okrajové podmínky jsou stejné jako u Howarda.

Ishidův a Wennův [11] model je velmi složitý, zejména pro větší částice. Pro dostatečně malé částice, u kterých odpadají difuzní vlivy, se model zjednoduší. Odhad difuzních koeficientů byl proveden porovnáním reakčních rychlostí kalcinovaných vápenců s SO_2 naměřených při isotermních podmínkách s teoretickou křivkou pro částice různých velikostí.

Ishidův a Wennův [11] model byl použit pro modelování procesu odsíření spalin na kotli o příkonu 175 MW_e. K výpočtům byly použity teplotní a rychlostní profily spalin v kotli, průměrná velikost částic a kinetické údaje pro sledované vápence. Střední rozměr neporézních zrn CaO v částicích byl odhadnut na 0,02 μm. Modelováním byly získány výsledky, které, jak se později ukázalo, se shodovaly s přesností ± 30 % s výsledky naměřenými v elektrárně.

2.3.1.4 Model Borgwardtův

Borgwardt [9,10] provedl měření reakčních rychlostí kalcinovaných vápenců s SO_2 v diferenciálním reaktoru při izotermních podmínkách. Z naměřených hodnot odvodil, že rychlost reakce CaO + SO_2 je jediným řídícím mechanizmem, pokud jsou částice dostatečně malé a mají-li póry větší než 0,2 μm. Počáteční rychlost sulfatace kalcinátu vyjádřil kinetickým vztahem pro reakci prvního řádu:

$$r = k_s \,.\, S_g \,.\, C_{SO2} \,.\, \eta \qquad (16),$$

kde k_s je rychlostní konstanta, S_g specifický povrch měřeného vzorku, C_{SO2} je koncentrace SO_2 a η účinnost.

Maximální hodnota η=1 ukazuje, že reakce proběhla zcela ve vnitřní struktuře pórů, je-li η <<1, svědčí to o difuzi SO_2 vrstvou reakčního produktu k vnitřnímu povrchu. Hodnota η dle Borgwardta závisí na velikosti částic a na poměru reakční rychlosti k rychlosti difuze SO_2 póry.

Závislost rychlostní konstanty na teplotě je dána Arrheniovou rovnicí:

$$k_s = Ae^{\frac{-E}{RT}} \qquad (17).$$

Pokles reakční rychlosti s rostoucí konverzí CaO je vyjádřen empirickým vztahem:

$$r = r_0 \,.\, \exp(-\beta x), \qquad (18)$$

kde koeficient β se nazývá citlivostí na sulfataci.

Frekvenční faktor se vypočte z frekvenčního faktoru nesulfatovaného vzorku

$$A = A_0 . \exp(-\beta x) \quad (19)$$

Model vyhovuje za izotermních podmínek až do konverze 50 %. Omezení při vyšších hodnotách konverze se připisuje blokování pórů vrstvou vzniklého $CaSO_4$. Měření ukázala, že konstanta reakční rychlosti je nezávislá na mineralogickém typu vápence. Hodnoty aktivační energie se pohybují v rozmezí od 56 do 120 kJ.mol^{-1} se střední hodnotou 71 kJ.mol^{-1}.

2.3.2 Empirické modely

Vypracování modelu na bázi fyzikálních představ a jeho ověření z naměřených dat je pracné a často bývá dosaženo jen rámcového souladu v úzkém rozmezí konverze. Proto se aplikují při zpracování naměřených dat často empirické rovnice, které vystihují průběh experimentálních dat.

2.3.2.1 Model Ishiharův

Ishihara [13] provedl měření na modelovém neizotermním reaktoru s dávkováním vápence do spalin. Jeho práce ukázala, že povrchy vyvinuté při krátké době kalcinace v reaktoru jsou významně větší ve srovnání s povrchy naměřenými v laboratoři při stejných teplotách. Povrchy vyvinuté kalcinací v Ishiharově reaktoru se pohybovaly od 20 – 30 m^2.g^{-1}, což jsou hodnoty zhruba o řád vyšší než při laboratorní kalcinaci.

Při měření reakčních rychlostí vápenců s SO_2 naměřené hodnoty vyhovovaly kinetickému vztahu pro reakci 1. řádu:

$$r = \frac{dx}{dt} = K_\zeta . C \quad (20)$$

kde

$$K_\zeta = A_1 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (21)$$

$$T = f(t) \quad (22).$$

Porovnání tohoto modelu se vztahy (14) a (17) ukazuje shodu. Konstanta K_ζ je funkcí každé z proměnných procesů: teploty, rozměru částic, druhu vápence a teploty místa v reaktoru, do nějž byl vápenec zaveden. Vyhodnocení okamžitých rychlostí ukazuje, že reakční rychlost je funkcí pouze teploty a koncentrace SO_2, tj. v čase t=0 nezávisí sulfatace na povrchu. Vliv povrchu a sulfatace je zahrnut ve frekvenčním faktoru v rovnici (24). Aby bylo možno rovnice (18), (19) a (20) integrovat, zavedl Ishihara aproximaci:

$$1/T \div C . t \quad (23),$$

která po zavedení do rovnice (28) formuluje vztah:

$$\frac{dx}{dt} = A_1 e^{-Etc} \quad (24),$$

kde frekvenční faktor je vyjádřen jako funkce povrchu a koncentrace SO_2

$$A = f(S_g, C) \quad (25).$$

Ukázalo se, že sulfatace nemá vliv na hodnotu frekvenčního faktoru. Tento poznatek je v souladu se závěry Howardovými. Pokud se vzrůstající teplotou místa injektáže vzrůstá směrnice přímky v diagramu k_ζ - 1/T, pak změna není připisována vlivu produktu, ale přepalování, tj. ztrátě povrchu při vysoké teplotě.

2.3.2.2 Model Coutantův

Měření Ishihary [13], která vedla k odhalení vysokých hodnot povrchu kalcinátů, byla ověřována na obdobném reaktoru Contantem [14, 15]. Vápence kalcinoval v krátkých časech a potvrdil existenci vysokých hodnot specifického povrchu. Při teplotě 1 373 K měly částice vápenců specifický povrch při době styku 0,2 s 60 m^2.g^{-1}, zatímco při 1s již jen 30 m^2.g^{-1}. Pozorované konverze vyjádřil vztahem (26):

$$x = b [1- \exp(-kt)] \quad (26)$$

kde

$$k = \exp(14{,}563 - 18\,734/T_m) \quad (27)$$

$$b = \exp(-2{,}982 - 10\,139/T_m) \quad (28)$$

a T_m je průměrná teplota v reaktoru.

Porovnáme-li rovnici (30) s integrovanou formou Ishiharova vztahu (28), pak vyplývá

$$b = \frac{A_1}{EC} \quad (29).$$

Koeficient b představuje maximální dosažitelnou konverzi za daných reakčních podmínek. Hodnota b klesá s rostoucí teplotou injektáže, a protože A (Ishiharův faktor) klesá úměrně s teplotou injektáže, odráží vliv ztráty povrchu na celkovou reaktivitu

$$A = f(S_g) = 2{,}45. \exp(-8\,595/T_m) \quad (30)$$

Ztrátu povrchu připisoval růstu krystalitů CaO, které obsahují částice CaO [16]. Ztráta povrchu kalcinátů připravených v laboratoři při různých teplotách byla demonstrována i Drehmelem [17] a Chanem [18].

Jak Ishihara [13], tak Coutant [14, 15] dospěli v podstatě ke stejným závěrům, podle nichž je kinetika chemické reakce řídícím mechanizmem procesu. Ve vyjadřování výsledků vycházel Ishihara z teploty v místě zavedení vápence, zatímco Coutant vycházel z průměrné teploty v reaktoru.

3. Reaktivita vápenců a jejich kalcinátů SO2 ve spalinách

3.1. Vliv chemického složení vápenců

Při hodnocení kvality vápenců měřením jejich reaktivity v laboratorních podmínkách, popřípadě i v provozních zařízeních, nalézáme značné rozdíly v jejich sorpčních schopnostech vápenců. Tyto rozdíly byly připisovány zpočátku vlivu nečistot a stopových prvků ve vápencích.

Jednou z nejvíce diskutovaných složek byly oxidy železa. Při provozních pokusech Ishihara [13] zjistil, že vápence s relativně vyšším obsahem Fe byly lepšími sorbenty než vápence s nízkým obsahem Fe. Vápence, jejichž obsah železa byl vyšší než 1 % hm., byly zhruba o

50 % reaktivnější než vápence s obsahem nižším než 0,5 %.

Diehl [19] při sledování 109 vzorků vápenců dospěl k závěru, že obsah příměsných látek ve vápencích není rozhodující pro posouzení jejich reaktivity, včetně obsahu Fe_2O_3 [20]. Naproti tomu Hlinčík a Buryan [21] prokázali při studiu odsiřovacích vlastností čs. vápenců, že jejich balastní oxidy vyslepují povrch kalcinací vznikajícího CaO.

3.2. Vztah mineralogických forem vápenců k reaktivitě s SO2

Potter [22] hodnotil sorpční kapacity mineralogických forem vůči SO_2 Získaná data při teplotě 1000 °C jsou uvedena v tab. 1.

Tab. 1 Sorpční kapacity mineralogických druhů vápenců
Tab. 1 Sorption capacity of mineralogical limestone types

Minerální druh	Počet hodnocených vzorků	Průměrná adsorpční kapacita [g SO_3.100g^{-1}]
Islandský vápenec	1	17,3
Magnezit	1	19,7
Mramor	5	32
Kalcit	7	32,7
Dolomit	7	43,8
Aragonit	57	57,1
Křída	5	66,4

Nízkou sorpční kapacitu islandského vápence, který je nejčistší přírodní formou $CaCO_3$, lze vysvětlit velkými krystaly. Tvrdý, vysoce krystalický mramor poskytl zajímavé porovnání s křídou s malými krystaly.

Harvey [20] sledoval petrografické a mineralogické charakteristiky vápencových hornin a koreloval je se sorpčními kapacitami SO_2. Celkem prostudoval 10 typů karbonátových minerálů, které reprezentují široké rozmezí výskytu těchto minerálů v přírodě - viz tab. 2.

Regresní analýza prokázala vztah mezi sorpcí a mineralogickými formami vzorků. Průměr sorpce 4 druhů dolomitů byl vyšší než dvou zkoušených vápenců a kalcitů. Aragonit měl sorpci nejvyšší a magnezit nejnižší.

Borgwardt [9, 10] provedl taktéž kvantitativní zhodnocení reaktivity na teplotě. Měření prováděl v diferenciálním reaktoru a použil základní typy přírodních karbonátů podle Harveye [20]. Výběr doplnil vysoce reaktivním slínem a typickým vzorkem mramoru. Ukázalo se, že islandský vápenec a mramor mají nejnižší rychlosti adsorpce SO_2, zatímco dolomity a slíny nejvyšší. Zjištěné kinetické parametry (E - aktivační energie, k_v – reakční konstanta, A_1 – frekvenční faktor); (kalcinace při 980 °C po dobu 1 hodiny se vzrůstem teploty 5 °C/ min., velikost částic 90 μm) jsou uvedeny v tab. 3 [10].

Tab. 2 Charakteristiky vápencových minerálů [20]
Tab. 2 Charakteristic of limestone minerals [20]

Druh	Charakteristika
1. Islandský vápenec	100 % kalcit
2. Kalcit	Druh s velkým množstvím krystalových defektů – 100% kalcit se stopami Cl a SO_3
3. Vápenec	Vysoce čistý, hrubozrnný, 90 % kalcitu, 8 % dolomitu a <1 % limonitu
4. Vápenec	Vysoce čistý, jemnozrnný, 98 % $CaCO_3$ a pod 2 % SiO_2
5. Dolomit	Žílonosný typ vysoké čistoty, 99 % $CaCO_3$ s 1 % kalcitu a 0,3 % $FeCO_3$
6. Dolomit	Jílovitý, nánosový charakter, 81 % $CaCO_3$ s 9 % SiO_2, přibližně 4 % kalcitu, 5 % hlíny a 0,8 % $FeCO_3$
7. Magnezit	Vysoce jemný, vysoce čistý, 99% $CaCO_3$, < 0,5 SiO_2, zbytek hlína
8. Aragonit	96% $CaCO_3$ s 3 % $MgCO_3$ a 1 % hlíny, asi 1,4 % $SrCO_3$
9. Dolomit	Druh doprovázející limonitová a kalcitická ložiska, tvoří hnědé a šedé částice mikroporézní struktury, 70 % dolomitu, 18 % kalcitu, 5 % SiO_2 a 5 % limonitu
10. Dolomit	Druh doprovázející stroncianit

Tab. 3 Kinetické parametry karbonátových hornin
Tab. 3 Kinetic parameters of carbonate rocks

Typ dle tab. 1	E [kJ.mol^{-1}]	k_v [s^{-1}]	A_1 [s^{-1}]
1. Islandský vápenec	39 600	0,186	8,50
2. Kalcit	110 400	0,737	$3{,}18.10^{-4}$
3. Vápenec	64 600	0,228	$1{,}9.10^{-2}$
4. Vápenec	52 100	0,219	31,2
5. Dolomit	81 300	0,186	$4{,}82.10^{2}$
6. Dolomit	38 300	0,068	2,78
8. Aragonit	60 000	0,152	47,3
9. Dolomit	75 400	0,147	$2{,}2.10^{2}$

Velikost částic měla zřetelný vliv na reakční rychlost takřka všech vápenců při teplotě 980 °C. Vyplývá to i z hodnot tzv. účinnostního faktoru η, který byl stanoven jako poměr počáteční rychlosti r_o sledované velikosti částice k hodnotě r pro částice 90 μm. Výzkum byl proveden s velikostí částic 1 300, 250 a 90 μm.

Hodnota η se pohybovala od 0,7 pro částice 250 μm, do 0,3 pro částice 1 300 μm. Závislost logaritmu reakční teploty na stupni přeměny CaO na $CaSO_4$ byla lineární pro malé částice nejméně do hodnoty 50% konverze CaO, pro slín, dolomit (typ 6) a aragonit pak v celém sledovaném rozsahu. Pro částice o velikosti 1 300 μm činila hodnota η = 1 (typ 6).

Naproti tomu islandský vápenec (typ 1) a mramor (typ 3) byly velmi citlivé na změnu velikosti částic. Konverze vzrostla 2x, když se velikost částic snížila z 1300 μm na 250 μm, a trojnásobně, když velikost částic klesla z 250 μm na 90 μm. Typ 7 - magnezit - SO_2 neadsorboval, s výjimkou nízkého obsahu CaO.

3.3. Reaktivita vápenců ve vztahu k pórovité struktuře kalcinátu a velikosti krystalitů

Nejdůležitějšími vlastnostmi ovlivňující adsorpci SO_2 kalcinovanými vápenci je porozita a povrch vzniklého kalcinátu. Proto se výzkumné práce zaměřily i na studium vztahu reaktivity a textury kalcinátu při dobře definovaných podmínkách kalcinace.

Řada studií [9 - 11] prokázala, že za jinak stejných podmínek kalcinace pórovitá struktura kalcinátu závisí na mineralogickém typu vápence a na vlivu některých příměsí v nich (SiO_2, Al_2O_3).

Harvey [20] sledoval lineární korelace jednotlivých mineralogických forem s některými fyzikálními veličinami. Nalezl vztah adsorpčních kapacit se středním objemem pórů a póry o velikosti 8 – 10 μm. Lineární korelační koeficient činil 0,74.

Při studiu vztahu reaktivity vápencových kalcinátů Borgwardt [9, 10] zjistil, že hodnoty středního průměru pórů, stanoveného rtuťovou porozimetrií, se mění od 0,07 μm (islandský vápenec, typ 1) do 4 μm (aragonit, typ 8). S výjimkou reaktivního slínu a vápence typu 2, kolísaly hodnoty středního průměru pórů od 0,27 do 0,5 μm. Rovněž povrch vzorků se výrazně lišil, a to od 0,6 do 10 $m^2.g^{-1}$. Ukázalo se, že struktura pórů nejeví závislost na velikosti částic. Celkový objem pórů malých částic se v podstatě nelišil od objemu pórů velkých částic.

Původní Borgwardtovy práce taktéž ukázaly, že adsorpce SO_2 malými částicemi je řízena pouze chemickou reakční rychlostí. To znamená, že účinnostní faktor $\eta = 1$. Lze očekávat, že reakční rychlost, vyjádřená rovnicí (21), bude úměrná specifickému povrchu kalcinátu. Některé vzorky, které obsahovaly velké množství inertních látek (typ 6 - 23 %), měly velký specifický povrch (4,1 $m^2.g^{-1}$). Tento povrch ukazuje, že struktura pórů neodpovídá jen obsahu CaO, ale také přítomným nečistotám.

Islandský vápenec a mramor nemají v podstatě chemické nečistoty, které by bylo možné považovat za příčinu nízké sorpční schopnosti. Jejich kalcináty jsou si v základu navzájem podobné co do nízké hodnoty středního průměru pórů. Odtud vyplývá i mimořádná citlivost sorpční kapacity na velikosti zrna. U ostatních typů nebyl zaznamenán pronikavý vzrůst konverze se změnou velikosti zrna jako u islandského vápence, kde ze 4,8 % proreagovaného CaO pro částice 1 300 μm vzrostlo proreagování na 83 % pro částice 44 μm. To ukazuje, že reakce s tímto vápencem nastává jen na vnějším povrchu. Při sulfataci malých pórů těchto vápenců dochází k jejich blokování vrstvou reakčního produktu. Jev byl ověřen u 15 vzorků islandských vápenců. Naproti tomu analýza 85 vzorků vápenců z USA prokázala, že střední průměr pórů reaktivních materiálů činí 0,3 μm a že póry okolo 0,1 μm, které jsou typické pro mramor a islandský vápenec, jsou poměrně málo četné. Zatímco Borgwardt provedl převážnou část prací s kalcináty kalcinovanými při programovém růstu teploty.

McClellan [23] studoval vliv tzv. šokové kalcinace, kdy konečná teplota nebyla korelována s reakčními rychlostmi či sorpčními kapacitami, ale fyzikálními vlastnostmi, které jsou ve vztahu se sorpcí – specifickým povrchem, porozitou a velikostí krystalitů. Výzkum, který prováděl elektronovou mikroskopií, prokázal, že ztráta reaktivity vápenců při vysoké teplotě je způsobena fyzikálními změnami krystalů. Unikající CO_2 tvoří nejprve malé póry, které se shlukují do větších. Při 1200 °C již převládá tvorba velkých krystalů CaO, které jsou již zcela neporézní. Ukazuje se, že fyzikální a chemické vlastnosti kalcinátu jsou zřetelně ovlivňovány rozměrem krystalů původního vápence. Vysoká stabilita islandského vápence odráží relativně velký rozměr krystalů, a proto jeho kalcináty reagují pomalu s SO_2.

3.4. Periodická změna oxidačních a redukčních podmínek

Pro podchycení procesu zachycování síry během spalování ve fluidním loži byla zkoumána reakce mezi SO_2 a vápencem i v periodicky se měnících oxidačních a redukčních podmínkách. Experimenty byly prováděny v reaktoru s pevným ložem při 850 °C s reakčním plynem o složení - 4300 mg SO_2/m^3, 10% CO_2 a s koncentrací O_2 a CO mezi 0 a 4 % obj. Celková doba cyklu (tzn. čas oxidační + redukční periody) se pohybovala od 30 do 900 s.

Studie ukázala, že střídavé podmínky mají vliv na zvýšení i snížení konečné konverze v závislosti na celkové době cyklu a na podílu času za redukčních podmínek, zatímco konečná konverze cca 9 % byla zjištěna, když byl vápenec sulfatován za oxidačních podmínek. Konverze mezi 1 % a 25 % byly zjištěny za střídavých podmínek pro případy, kdy se vytvořilo pouze malé množství CaS. Pro experimenty, kde byla většina zachycené síry ve formě sulfidu, byla konverze vyšší - až 46 %. Konverze se zvýšila za všechny doby cyklu až do 33 % času za redukčních podmínek s největším nárůstem pozorovaným pro dlouhé doby cyklu. V případech, kdy byl za redukčních podmínek čas dále prodloužen, se konverze významně snížila pro kratší doby cyklu [24, 25].

Při recirkulaci zachycených částic z proudu spalin obsahujících nedopal a $CaSO_4$ do ohniště se uplatňuje i následují sled reakcí [24 - 26]:

$$CaSO_4 + 2\,C \rightarrow CaS + 2\,CO_2 \quad (31)$$

$$CaS + 3\,CaSO_4 \rightarrow 4\,CaO + 4\,SO_2 \quad (32)$$

vedoucí k nežádoucímu zpětnému uvolňování zachyceného SO_2, a tím ke snížení účinnosti procesu.

Mattisson, Lyngfelt a Leckner [24, 27] předpokládají, že při cirkulaci redukčních a oxidačních podmínek se uplatňuje i následující reakce:

$$CaSO_4 + 4\,CO \rightarrow CaS + 4\,CO_2 \quad (33)$$

4. Závěr

Při modelování reakce $CaO + SO_2$, které bylo zaměřeno na objasnění řídícího mechanizmu reakce, se ukázalo, že přestup SO_2 z plynné fáze k povrchu částic nelimituje rychlost sorpce SO_2 v reaktorech, v nichž je vápenec dispergován do proudu spalin. To bylo dokázáno jak výpočty Howardovými [7] a Ishiharovými [13], tak i zcela nezávisle potvrzeno měřením reakčních rychlostí sulfatace při izotermních podmínkách. Ishihara [13] a Coutant [14] nezávisle na sobě prokázali významnou citlivost reakce na teplotu a nepříliš významný vliv stechiometrického násobku $CaO:SO_2$ na konverzi CaO. Prudký pokles počátečních hodnot reakčních rychlostí, plně ovládaných chemickou kinetikou reakce, lze připsat tvorbě $CaSO_4$ na povrchu částice, tvorbě $CaSO_4$ na jednotlivých zrnech CaO v částici, ztrátě povrchu a růstu krystalitů.

Naproti tomu Howardův model [7] považuje za řídící mechanismy difuzi SO_2 póry ve spojení s chemickou reakcí. Dále zvažuje difuzi tvořícího se $CaSO_4$ v reakční zóně do středu zrn CaO v pevném sorbentu. Nesoulad výpočtu z modelu s experimentem se připisuje zejména vysokému podílu difuzivity, kterou odhadl asi 30 krát vyšší hodnotou než později Ishoda a Wenn [8] hodnotou 0,07 $cm^2.s^{-1}$. Změny povrchu s velikostí částic a vlivy teploty na měrný povrch, jak je předpokládal Howard, se ukázaly být nesprávnými.

Borgwardtův model [9, 10] zahrnuje vliv chemické reakce a její zpomalení při tvorbě reakčních produktů pro částice menší než 100 μm při teplotě 1 253 K, jsou-li póry > 0,2 μm. Při konverzi 50 % se rychlost sorpce částicemi o velikosti 90 μm mění z mechanizmu reakce prvního řádu v mechanizmus ovládaný difúzí póry ve spojení s chemickou reakcí.

Pro částice > 100 μm vyhovuje model Ishidy a Wenna [8], který předpokládá vedle chemické reakce prvního řádu též difuzi SO_2 vrstvou nezreagovaného produktu. Přibližné analytické řešení tohoto modelu bylo zpracováno pro konstantní porozitu částic. Při aplikaci modelu byla sice uvažována změna pórozity částice s konverzí CaO, ale jen pro závislost na střední konverzi v reakční zóně pro případ, kdy nejpomalejším procesem je rychlost chemické reakce na rozhraní mezi nezreagovanými jádry a vrstvami produktu na jednotlivých zrnech. Borgwardtův model místo reakční zóny zavádí pro pokles reakční rychlosti s rostoucí velikostí částice zjednodušující účinnostní faktor [11]. Také předpoklad, že reakční rychlost pro částice < 10 μm již nezávisí na jejich rozměru, je v rozporu s některými pracemi, např. [13] a [15]. Borgwardtův model vyhovuje experimentálním údajům naměřeným při isotermních měřeních, avšak závislost reakční rychlosti na teplotě nevyhovuje Arrheniovu vztahu.

Dalším nedostatkem Ishidova a Wennova [8] modelu je, že není znám způsob předpovědi velikosti elementárních zrn CaO uvnitř částice, který byl odhadnut jako neměnný, tj. povrch nezávislý na velikosti částic nebo na teplotě místa zavedení vápence. Že tento předpoklad není splněn, dokázaly práce Coutantovy [14, 15] a Ishiharovy [13]. Přesto se Ishidovu a Wennovu [9] modelu podařilo do jisté míry předpovědět výsledky na 175 MW_e kotli. Výše popsané modely v úzkém rozmezí konverzí (např. do 20 %) se více méně shodují s experimentálními výsledky, s nimiž by navrhované modely měly být v zásadním souladu. Ukázalo se, že samotná difúze tvořícího se $CaSO_4$ se neshoduje s žádným z uvedených modelů.

Modely na bázi určitých fyzikálních představ v porovnání s empirickými rovnicemi často méně vyhovují pro popis experimentálně naměřených dat. Jak práce Ishihary [13], tak i Countantovy [14, 15] dospívají vyhodnocením naměřených údajů k homogenní chemické reakci ovlivněné velikostí povrchu. Dosažená shoda výsledků není náhodná, neboť cílem Coutantových měření mělo být ověření některých Ishiharových závěrů, které se neshodovaly s tehdy uznávanými představami o reakci $CaO + SO_2$ za vysokých teplot.

Literatura

1. Vejvoda J., Machač P., Buryan P.: Technologie ochrany ovzduší a čištění spalin, ISBN 80-7080-517-X.
2. Hlinčík T., Buryan P.: Use if technical lanoline from adjustment of sheep wool in desulfurization of fluidized-bed combustors Fuel Proc. Technol. 2011. 92, 1475-1479.
3. Buryan P.: Využití odpadního dolomitu z výroby skleněných perliček k odsíření fluidních kotlů, Chem. Listy 2017, 111, 333-337.
4. Hattfield A. H.: Investigation of Reactivity of Limestone for SO_2 Control, 4th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky, 22.-26. 6. 1970.
5. Ferguson O. L., Riesman E. F.: An Infrared Study of Mechanism proces, 4th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky, 22.–26. 6. 970.
6. Van Heek K. H., Jűntgen K.: Kinetics of the Reactions of Calcium Compounds with SO_2, 4th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky, 22. - 26. 6. 1970.
7. Howard J. B., Williams G. C., Ghazal F. P. H.: Mathematical Model of the Reaction Between SO_2 and Calcined Particle, 4th Dry Limestone Injection Process Symposium, 21 pp., National Air Pollution Control Administration, 1970.
8. Ishida M., Wenn C.Y.: Comparison of kinetic and diffusional models for solid gas reactions, AICHE Journal **1968,**14, 311 - 317, doi: 10,1002/aic.690140218.
9. Borgwardt R. H.: Kinetics of the reaction of SO_2 with calcined limestone, Environ. Sci. Technol. **1972,** 4, 59-63, doi: 10.1021/es600663a006.
10. Borgwardt R. H., Haewey D.R.: Propertis of carbonate rocks related to sulfur dioxide reactivity, Environ. Sci. Technol. **1972,** 6, 350-358, doi: 10.1021/es600663a006.

11. Ishida M., Wenn C. Y.: Analysis of SO_2 – $CaCO_3$ Reaction System. Part 1: Reaction of SO_2 Particles Containing CaO. Part 2: Simulation of SO_2 Limestone Systém, Department of Chemical Engineering, West Virginia University, W. Va 25506, 1971.
12. Borgwardt R. H.: Isothermal Reactivity of Selected Limestones with SO_2. 4th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky,22.–26. 6.1970.
13. Ishihara, Y.: Reaction Kinetics of CaO Particles with SO_2 Compounds with SO_2. 4 th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky, 22. - 26. 6.1970.
14. Coutant, R. W.: Investigation of the Reactivity Limestone and Dolomite for Capturing SO_2 from Flue Gas. Final Report for Contract No. CPA70-111. 1. 8. 1971. Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.
15. Coutant, R. W.: Investigation of the Reactivity Limestone and Dolomite for Capturing SO_2 from Flue Gas. Final Report for Contract No. PH 86-67-115, 20. 11. 1970. Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio.
16. Fisher H. C.: Calcination of Calcite: II, Size and Growth Rate of Calcium Oxide Crystallites, J. Am. Ceram. Soc. **1955**, 38, 284-291.
17. Drehmel D. C.: Test of evolution reactivity of boiler calcined limestone, Ceram. Bul. **1971**, 50, 666-70.
18. Chan R., Murthi K. S., Harrison D.: Thermogravimetric analysis of Ontario limestones and dolomites I, Calcination, surface area, and porosity, Can. J. Chem. **1970**, 48, 2972-78.
19. Diehl P.: Limestone Addition as a Means of Reducing SO_2 Emission from Power Plant, 4 th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky, 22.-26. 6.1970.
20. Harvey, R. D.: Petrografic and Mineralogical Characteristic of Carbonate Rocks, 4th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky, 22.-26. 6.1970.
21. Hlinčík T., Buryan P.: Evalution of limestones for the purposes of desulphurisation during the fluid combustion of brown coal, Fuel **2013**, *104*, 208-214.
22. Potter A. E.: Sulfur oxide capacity of limestones, Am. Ceram. Soc. Bul. **1969**, 48, 855-891.
23. Mc Clellan G. H.: Scanning Electron Microscope Study of Calcined Limestones. 4th Dry Limestone Injection Process, Symposium, Gillbertswille, Kentucky, 22.-26. 6.1970.
24. Mattisson T., Lyngfelt, A.: Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions - Effect of cycle time, Energy Fuels 1998, 12, 905-912, doi: 10.1021/ef9700232s.
25. Wu Y., Charland J. F., Anthony E. J., Jia L.: Study of the reactivation of five fly ashes from commercial scale FBC boilers, Energy Fuels **2004,** 18, 830-837.
26. Agnihotri R., Chauk S.S., Mahuli S.K., Fan S.S.: Sorbent/ash reactivation for enhanced SO_2 capture using novel carbonation techniques, Ind. Eng. Chem. Res. **1999,** 38, 812-819.
27. Lyngfewlt A., Leckner B.: SO_2 capture and N_2O reduction in circulating fluidized-bed boiler: influence of temparature and air, Fuel **1993**, 72, 1553-1561.

Summary

Modeling the desulphurization process while coal combustion in fluid boilers

Petr Buryan

In the article are discussed the basic problems affecting flue gas desulphurisation produced in the fluidized bed boilers burning brown coal. There are compared the effects of temperature, residence time and flue gas-composition in the fireplace, characteristic parameters and properties of limestone and dolomites, ratios of limestone and coal and co-combusted biomass and recirculation of by-products. The kinetics and thermodynamics of many reactions are represented here by mathematical and empirical relations.