

# REAKCE VÁPENATÝCH A HOŘEČNATÝCH MATERIÁLŮ PŘI VYSOKOTEPLNÍM ODSIŘOVÁNÍ SPALIN A ENERGETICKÉHO PLYNU

MILOSLAV HARTMAN, KAREL SVOBODA,  
OTAKAR TRNKA a VÁCLAV VESELÝ

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,  
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6  
e-mail: hartman@icpf.cas.cz

Došlo dne 26.XI.2001

Klíčová slova: oxid vápenatý, karbonát vápenatý, oxid siřičitý, sirovodík, odsiřování spalin a energetického plynu

## Obsah

1. Úvod
2. Reakční mechanismy
3. Rovnovážné disociační tenze
4. Fyzikální změny tuhého reaktantu vyvolané reakcemi
5. Reakční rychlosti
6. Nakládání s tuhými reakčními produkty
7. Závěr

## 1. Úvod

Prakticky žádný z průmyslových energetických procesů využívajících uhlí se neobejde bez operací separujících z plynné fáze alespoň některé z nežádoucích složek, jako jsou sloučeniny síry ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ), sloučeniny dusíku ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ), prach, alkálie, těžké kovy aj. Pro česká uhlí je charakteristický značný obsah síry, jenž se nejčastěji pohybuje mezi 1 a 2 hm.%. Zatímco pyritickou, příp. markazitovou síru je možno z uhlí před jeho dalším zpracováním odstranit (např. flotací nebo odstředováním), organickou síru (thiofeny, arylsulfidy aj.) z organické matrice fyzikálně separovat nelze<sup>1</sup>.

Spalování a zplyňování tuhých paliv a biomasy jsou mnohosložkové a vícestupňové procesy, v nichž se vedle dominantních reakcí mezi fází tuhou a fází plynou uplatňují také reakce homogenní, zejména v plynné fázi<sup>2</sup>. Chemismy spalování a zplyňování nejsou v zásadě odlišné, liší se především rozsahem dílčích pochodů. V uhlí přítomné anorganické složky jako  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aj. zůstávají při obou procesech v tuhých zbytcích (popel, popílek). Plynným produktem spalování (hoření) jsou spaliny či spalné plyny, plynným produktem zplynění je energetický (generátorový, palivový, uhelný) plyn. Základní rozdíl mezi oběma procesy spočívá v rozdílném stechiometrickém poměru kyslíku (vzduchu) ke spalitelným látkám v nástřiku (palivu) přiváděném do kontaktní jednotky. Zatímco při zplyňování v přítomnosti vodní páry se tento poměr pohybuje kolem 0,4–0,5, pro účinné spalování se používá stechiometrický přebytek vzduchu ko-

lem 1,15–1,20. Chemické charakteristiky vzniklých plynů jsou tedy nutně velmi rozdílné a jsou uvedeny v tabulce I.

Vlastnosti obou plynných fází jsou vedle složení dále ovlivňovány jejich fyzikálním stavem, tedy zejména teplotou, tlakem a rychlostí proudění. Zvláště při vysoké teplotě a zvýšeném tlaku představují spaliny účinné oxidační prostředí (či reaktant), energetický plyn je prostředím (nebo reaktantem) silně redukčním.

Obě hlavní sirmé součiny,  $\text{SO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$ , patří mezi nejzávažnější škodliviny. Velmi škodlivě působí na živou i neživou hmotu a nemohou být emitovány do atmosféry. Je to zejména sirovodík, který je zvláště odpudivý vzhledem ke své vysoké toxicitě i nepříjemnému zápachu. Sirovodík je jen slabě kyselý a je méně reaktivní než oxid siřičitý. Sulfid karbonylu ( $\text{COS}$ ), také přítomný v generátorovém plynu, vykazuje podobné vlastnosti jako sirovodík.

Oxid siřičitý je velmi reaktivní plyn s oxidačně-redukčními vlastnostmi. Akumuluje se v rostlinných tkáních a brání syntéze chlorofylu. Charakteristický je i jeho ostrý dráždivý zápach.

Postupů k odstraňování oxidu siřičitého ze spalin je značný počet. V uplynulých několika letech byla v České republice úspěšně uvedena do provozu řada kotlů s cirkulační fluidní vrstvou vytvořenou hlavně popelem, do které se přivádí též jemně mletý vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ) nebo dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ). Tento proces jednoduchým způsobem kombinuje spalování s odsiřováním v jedné operaci.

Snahy o zvýšení energetické účinnosti elektráren vedou ke zplyňování paliva a k nutnému odsíření generátorového plynu při vysoké teplotě. Srovnáním potenciálních sorbentů  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{COS}$  jsme se již zabývali dříve a čtenáře odkazujeme na tuto studii<sup>1</sup>.

Mimořádné postavení mezi odsiřovacími aditivami nebo sorbenty zaujímají vápnickové materiály na bázi vápence nebo do-

Tabulka I  
Typické složení spalin a energetického plynu z běžného uhlí<sup>1</sup>

Složka	Spaliny [obj.%]	Energetický plyn <sup>a</sup> [obj.%]
Kyslík	4–5	–
Dusík	73–77	35–37
Oxid uhličitý	10–12	2
Vodní pára	8–10	4
Oxid uhelnatý	–	31
Vodík	–	26
Methan	–	0,1
Oxid siřičitý	0,1–0,3	–
Oxid sírový	(2–6)·10 <sup>-3</sup>	–
Sirovodík	–	0,8
Sulfid karbonylu	–	0,02

<sup>a</sup> Zplyňování vzduchem v přítomnosti vodní páry při 1200 °C a 2 MPa

lomitou jako prekurzoru. Vykazují dostatečnou afinitu k sirmým sloučeninám a jsou účinné jak za redukčních (sulfidace), tak i za oxidačních podmínek (sulfatace). Navíc jsou snadno dostupné, nejsou drahé a dobře odolávají působení vysokých teplot.

Tato práce srovnává základní fyzikálně-chemické a inženýrské aspekty separace SO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S prostřednictvím oxidu vápenatého. Studie vznikla na základě dlouhodobého výzkumu v Akademii věd ČR.

## 2. Reakční mechanismy

Separace SO<sub>2</sub> ze spalin vápennými aditivy je založena na úhrnné reakci



$$\Delta H^\circ(298) = -502,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ukazuje se, že dochází nejprve k sorpci (fixaci) SO<sub>2</sub>



$$\Delta H^\circ(298) = -227,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

a potom k následné rychlé oxidaci sulfitu na sulfát



$$\Delta H^\circ(298) = -274,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Při teplotách vyšších než 600 °C je reakčním produktem výlučně sulfát vápenatý. Tento je ve vodě velmi málo rozpustný (2,09 g.l<sup>-1</sup> při 20 °C) a vůči jiným látkám je relativně inertní.

Analogicky k reakci (1) probíhá sulfatace oxidu jiného kovu alkalických zemin – hořčíku:



$$\Delta H^\circ(298) = -379,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

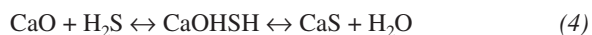
Jak bude pojednáno dále, je rozkladná tenze sulfátu hořečnatého při dané teplotě značně vyšší než rozkladná tenze sulfátu vápenatého. Sulfát hořečnatý je dobře rozpustný ve vodě a nachází uplatnění i jako hnojivo.

Při sulfidaci oxidu vápenatého dochází k náhradě kyslíkových iontů ionty sulfidovými:



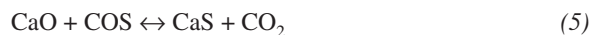
$$\Delta H^\circ(298) = -59,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Reakční schéma (Allen a Hayhurst<sup>3</sup>) předpokládá dva reakční kroky:



Jak je uvedeno výše, standardní reakční enthalpie sulfidace oxidu vápenatého je téměř o řád menší než  $\Delta H^\circ(298)$  sulfatace. Sulfid vápenatý je ve vodě sice nerozpustný (0,2 g.l<sup>-1</sup> při 20 °C), ale po stránce chemické není příliš stabilní sloučeninou. Má tendenci hydrolyzovat a působením vzdušné vlhkosti v přítomnosti oxidu uhličitého se i při nízkých teplotách zvolna rozkládá a uvolňuje sirovodík.

Podobně jako sirovodík reaguje s CaO také sulfid karbo-nylu (cit.<sup>4</sup>):



$$\Delta H^\circ(298) = -93,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Sulfid hořečnatý je natolik nestálý, že MgO jako sorbent (aditivum) pro separaci H<sub>2</sub>S nepřipadá v úvahu<sup>5</sup>.

Vzhledem ke složkám přítomným v odsiřovaném plynu (viz tabulka I) je zřejmé, že v závislosti na reakčních podmínkách (teplota, tlak a složení plynné fáze) mohou vedle odsiřovacích reakcí (1)–(5) probíhat i reakce jiné. Zejména při nižších teplotách a zvýšeném tlaku může oxid vápenatý (příp. oxid hořečnatý) reagovat také s oxidem uhličitým, s vodní parou nebo tuhý produkt může obsahovat i CaSO<sub>3</sub>. Tyto reakce mohou konkurovat hlavním odsiřovacím reakcím nebo mohou tyto klíčové reakce významně brzdit.

Naše poznatky<sup>6</sup> indikují, že za normálního tlaku se při teplotách nižších než 230–240 °C přednostně sorbuje vodní pára. Její množství vázané na CaO se s rostoucí teplotou zmenšuje až k nule při 380 °C. Karbonatační reakce je významná v širokém oboru nižších teplot. Její rozsah je maximální při teplotách kolem 500 °C a s dále rostoucí teplotou rozsah tvorby karbonátu vápenatého rychle klesá.

Teplota v kotlích spalujících uhlí v atmosférické cirkulační fluidní vrstvě se pohybuje kolem 850 °C. Při takové teplotě se jemně mletý vápenec uváděný do vrstvy kalcinuje téměř okamžitě a tvoří se pouze sulfát vápenatý. Optimální pracovní podmínky pro efektivní zplyňování a odsiřování generátorového plynu jsou dosud předmětem úvah a výzkumů. Jako výhodné se ukazují procesy realizované za zvýšeného tlaku (kolem 2 MPa) a teploty kolem 900 °C. V některých případech může být vliv oxidu uhličitého, a to jak na rozklad matečného karbonátu, tak i na odsiřovací reakce významný.

## 3. Rovnovážné disociační tenze

Praktické zkušenosti ukazují, že nezbytnou podmínkou pro účinné odsiřování je, aby veškeré vápenaté aditivum bylo z karbonátové formy převedeno na CaO:



$$\Delta H^\circ(298) = +178,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

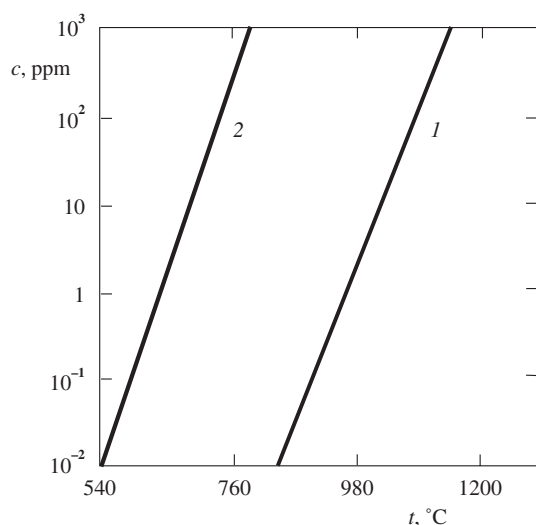
Regrese experimentálních dat vede k jednoduchému vztahu pro rovnovážnou tenzi oxidu uhličitého nad CaO (cit.<sup>7</sup>)

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -20\,007,43 / T + 21,68602 \quad (7)$$

Za kalcinační teplotu je obvykle považována teplota, při které je rovnovážná disociační tenze CO<sub>2</sub> právě rovna parciálnímu tlaku oxidu uhličitého v odsiřovaném plynu. Je zřejmé, že k tomu, aby se v systému vyskytoval CaO a nikoliv CaCO<sub>3</sub>, musí být pracovní teploty vyšší než teplota kalcinační.

Jednoduché vztahy pro výpočet nejen rozkladných tlaků, ale i standardních enthalpií pro termické rozklady sulfátů, sulfitů, karbonátů a hydroxidů vápníku a hořčíku lze nalézt v našich dřívějších článcích<sup>8,9</sup>, a nejsou zde proto uvedeny. Ukazuje se, že asi 5–10 % z celkového množství oxidů síry přítomných v reálných spalinách se vyskytuje ve formě SO<sub>3</sub> (cit.<sup>9</sup>).

Na obrázku 1 jsou znázorněny teplotní závislosti vypočtených rovnovážných koncentrací SO<sub>2</sub> ve spalinách s 3,5 %



Obr. 1. Vypočtené rovnovážné koncentrace  $c$   $\text{SO}_2$  ve spalínách s 3,5 %  $\text{O}_2$  v kontaktu s  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$  jako funkce teploty<sup>8</sup>; 1 – reakce (1), 2 – reakce (2),  $P = 101,3$  kPa

kyslíku nad  $\text{CaO}$  a  $\text{MgO}$ . Standardní enthalpie reakcí (1) a (2) jsou veliké, a rovnovážné čáry jsou tedy strmé. Je vidět, že afinita mezi  $\text{CaO}$  a  $\text{SO}_2$  je v oxidačním prostředí spalin velmi vysoká. Ještě při  $980^\circ\text{C}$  činí rovnovážná koncentrace  $\text{SO}_2$  pouze 2 ppm. Při obvyklé pracovní teplotě kotlů s cirkulující fluidní vrstvou kolem  $850^\circ\text{C}$  je rovnovážná koncentrace již na úrovni  $10^{-2}$  ppm, kdy se přítomnost oxidu siřičitého již zjišťuje obtížně.

Afinita  $\text{MgO}$  k oxidu siřičitému je podstatně menší, než je tomu u oxidu vápenatého. Ve spalínách obsahujících 0,2 obj.%  $\text{SO}_2$ , se na  $\text{MgO}$  prakticky žádný  $\text{SO}_2$  neváže již při  $820$ – $830^\circ\text{C}$ . Za těchto podmínek je tedy hořčinatá složka dolomitických aditiv při separaci  $\text{SO}_2$  neúčinná.

Je známo, že více než 95 % síry přítomné v generátorovém plynu se vyskytuje ve formě  $\text{H}_2\text{S}$ , zbytek je přítomen hlavně jako  $\text{COS}$ . Na generátorový plyn lze potom pohlížet jako na pseudobinární směs  $\text{H}_2\text{S}$  a složek inertních vůči  $\text{CaO}$ . Sirovodík se váže na  $\text{CaO}$  podle jednoduché reakce (3), jejíž rovnovážný stav lze určit ze vztahu

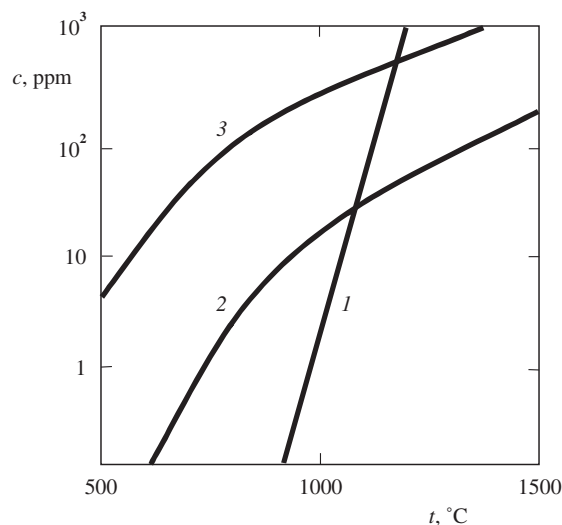
$$y_{\text{H}_2\text{S}} = y_{\text{H}_2\text{O}} / \exp(7258,68 / T + 0,10338) \quad (8)$$

odvozeného na základě termochemických dat Barina<sup>10</sup>. V generátorovém plynu je významně zastoupen oxid uhličitý a k eliminaci jeho vlivu na reakci (3) je nutné, aby teplota systému byla vyšší, než je teplota kalcinační, tj.

$$T > 20\,007,43 / (21,68602 - \ln P_{\text{CO}_2}) \quad (9)$$

Je účelné, aby teplota systému byla jen o málo vyšší, než je kalcinační teplota daná parciálním tlakem oxidu uhličitého.

Jak je zřejmé z reakce (3) a rovnice (8), je rovnovážná koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  nepříznivě ovlivňována obsahem vodní páry v systému. Předpokládáme-li reakci při celkovém tlaku 2 MPa v plynu s  $y_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{CO}_2} = 0,05$ , kalcinační teplota potom činí  $898^\circ\text{C}$ . Za těchto podmínek je rovnovážná koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  91,8 ppm, což odpovídá stupni odsíření 0,989 (vztaženo



Obr. 2. Srovnání vypočtených rovnovážných koncentrací  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  a  $\text{SO}_2$  v kontaktu s  $\text{CaO}$  (cit.<sup>5</sup>); 1 – reakce (1),  $y_{\text{O}_2} = 0,035$ ; 2 – reakce (5),  $y_{\text{CO}_2} = 0,10$ ; 3 – reakce (3),  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,10$ ,  $P = 101,3$  kPa

k  $y_{\text{H}_2\text{S}} = 0,008$ ; viz tabulka I). Tato (teoretická) hodnota odsíření se sice zdá být příznivá, ale rovnovážná (zbytková) koncentrace je vzhledem k toxicitě a zápachu  $\text{H}_2\text{S}$  poměrně vysoká.

Vypočtené rovnovážné koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$  a  $\text{SO}_2$  v kontaktu s  $\text{CaO}$  v energetickém a spalném plynu jsou při různých teplotách porovnány na obr. 2. Je patrné, že rovnováhy sulfidačních reakcí v redukčním prostředí nejsou tak příznivé, jako je rovnováha reakcí sulfatačních v prostředí oxidačním. V důsledku značně nižší reakční enthalpie sulfidace jsou sulfidační rovnováhy mnohem méně citlivé na teplotu, než je tomu u sulfatace:

$$d \ln K(T) / d(1/T) = -\Delta H^\circ(T) / R \quad (10)$$

#### 4. Fyzikální změny tuhého reaktantu vyvolané reakcemi

Pro nekatalytické reakční systémy plyn–tuhá látka je charakteristická jejich mnohotvárnost a relativní neprozkoumanost. V důsledku změn zejména tuhého reaktantu s postupem reakce jsou tyto soustavy neustálené, což znesnadňuje jejich zkoumání.

Kalcinace (tepelný rozklad) jemně zrnitého  $\text{CaCO}_3$  probíhá rychle již při teplotách o málo vyšších, než je teplota kalcinační – viz (9). Uvolňováním  $\text{CO}_2$  klesá hmotnost částice a vytváří se pórovitá matrice  $\text{CaO}$ . K nežádoucímu smršťování nebo slinování částic dochází teprve při  $1100$ – $1200^\circ\text{C}$ , což jsou teploty pro fluidní spalování a odsířování příliš vysoké. Pro částice čistého  $\text{CaCO}_3$  lze pokles její relativní hmotnosti a nárůst pórovitosti původně nepórovitého materiálu v průběhu kalcinace jednoduše popsat:

$$w_{\text{rel}} = 1 - \left( M_{\text{CO}_2} / M_{\text{CaCO}_3} \right) X_C \quad (11)$$

Tabulka II  
Měrné hmotnosti<sup>13</sup> a molární objemy vápenatých a hořečnatých sloučenin

Sloučenina	Měrná hmotnost [g.cm <sup>-3</sup> ]	Molární objem [cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
CaCO <sub>3</sub>	2,71	36,93
CaO	3,315	16,92
CaSO <sub>4</sub>	2,96 <sup>a</sup>	45,99 <sup>a</sup>
	2,61 <sup>b</sup>	52,16 <sup>b</sup>
CaS	2,50	28,86
MgCO <sub>3</sub>	2,958	28,50
MgO	3,58	11,26
MgSO <sub>4</sub>	2,66	45,25

<sup>a</sup> Rhombický nebo monoklinický CaSO<sub>4</sub>, <sup>b</sup> hexagonální nebo triklinický CaSO<sub>4</sub>

$$e_c = \left[ (V_{\text{CaCO}_3} - V_{\text{CaO}}) / V_{\text{CaCO}_3} \right] X_C \quad (12)$$

Vztahy obecnější, než je rovnice (12) pro pórovité karbonátové materiály s proměnlivým obsahem CaCO<sub>3</sub>, lze nalézt v našich dřívějších pracích<sup>11,12</sup>. Molární objemy složek jsou uvedeny v tabulce II a změny  $w_{\text{rel}}$  a  $e_c$  s konverzí karbonátu vápenatého na oxid jsou znázorněny na obrázcích 3 a 4.

V průběhu odsiřovacích reakcí dochází k růstu hmotnosti i objemu tuhé fáze, a v důsledku toho se pórovité matrice CaO a MgO postupně vyplňují reakčními produkty. Tyto změny lze jednoduše popsat následujícími rovnicemi:

Reakce (1) – sulfatace CaO:

$$w_{\text{rel}} = (M_{\text{CaO}} + M_{\text{SO}_3} X_S) / M_{\text{CaCO}_3} \quad (13)$$

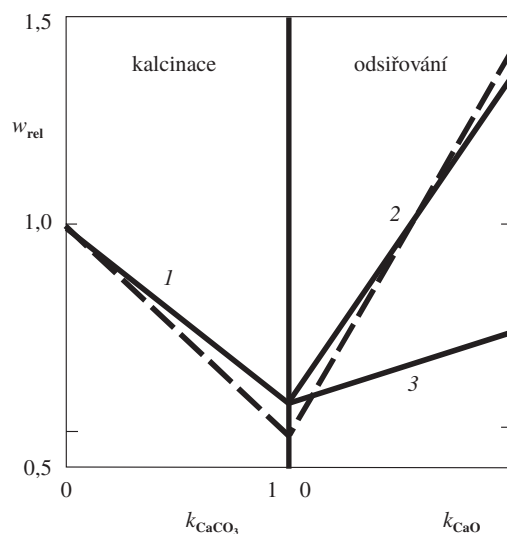
$$e_x = 1 - \left[ V_{\text{CaO}} + (V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaO}}) X_S \right] / V_{\text{CaCO}_3} \quad (14)$$

Reakce (3) – sulfidace CaO:

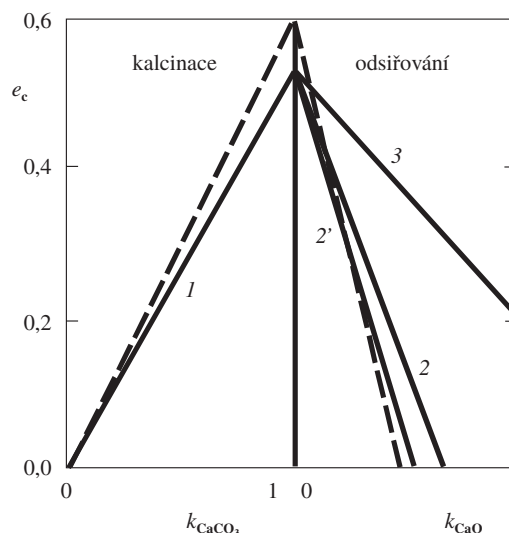
$$w_{\text{rel}} = \left[ M_{\text{CaO}} + (M_{\text{H}_2\text{S}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) X_S \right] / M_{\text{CaCO}_3} \quad (15)$$

$$e_x = 1 - \left[ V_{\text{CaO}} + (V_{\text{CaS}} - V_{\text{CaO}}) X_S \right] / V_{\text{CaCO}_3} \quad (16)$$

Obecnější tvary rovnic (14) a (16) byly odvozeny a experimentálně ověřeny v dřívějších pracích autorů (cit.<sup>11,12,14</sup>). Lineární vztahy (13)–(16) jsou znázorněny na obrázcích 3 a 4. Je z nich patrné, že změny tuhé fáze (částic) vyvolané sulfatací jsou značně odlišné od změn způsobených sulfidací. Relativní hmotnost tuhé fáze roste s konverzí CaO při sulfataci téměř pětkrát rychleji ( $M_{\text{SO}_3} / (M_{\text{H}_2\text{S}} - M_{\text{H}_2\text{O}}) = 4,983$ ), než je tomu u sulfidace. Také objem tuhé fáze se v průběhu sulfatace zvětšuje s rostoucí konverzí 2,435× či 2,951× ( $(V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaO}}) / (V_{\text{CaS}} - V_{\text{CaO}})$ ) – podle krystalové modifikace vznikajícího



Obr. 3. Změny relativní hmotnosti  $w_{\text{rel}}$  tuhé částice vyvolané reakcemi; 1 – kalcinace CaCO<sub>3</sub>, reakce (6), 2 – následná sulfatace CaO, reakce (1), 3 – následná sulfidace CaO, reakce (3); přerušované čáry označují kalcinaci MgCO<sub>3</sub> a následnou sulfataci MgO



Obr. 4. Změny pórovitosti  $e_c$  tuhé částice vyvolané reakcemi; 1 – kalcinace CaCO<sub>3</sub>, reakce (6); 2 a 2' – následné sulfatace CaO, reakce (1) za vzniku různých modifikací CaSO<sub>4</sub>, 3 – následná sulfidace CaO, reakce (3). Přerušované čáry se vztahují ke kalcinaci MgCO<sub>3</sub> a následné sulfataci MgO

CaSO<sub>4</sub> – větší rychlostí než při sulfidaci. V důsledku rychle rostoucího objemu reakčního produktu se původně pórovitá částice CaO ( $e_c = 0,5420$ ) stává zcela neporézní ( $e_x = 0$ ) dříve, než stačí na sulfát zreagovat ( $X_S = (V_{\text{CaCO}_3} - V_{\text{CaO}}) / (V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaO}}) = 0,5679$  nebo 0,6884). Jiná situace je u reakce sulfidace: reagující částice CaO zůstává pórovitá ( $e_x = (V_{\text{CaCO}_3} - V_{\text{CaS}}) / V_{\text{CaCO}_3} = 0,2186$ ) i při úplné přeměně na sulfid ( $X_S = 1$ ).

Dosud nebylo jednoznačně zjištěno, která ze čtyř možných krystalových modifikací CaSO<sub>4</sub> při vysokoteplotní sulfataci vzniká. Máme za to, že pravděpodobnější jsou modifikace

s větší měrnou hmotností, tedy s menším molárním objemem ( $V_{\text{CaSO}_4} = 45,99 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Jak je patrné z obrázků 3 a 4, hmotnostní a objemové změny provázející kalcinaci  $\text{MgCO}_3$  a následnou sulfataci  $\text{MgO}$  jsou ještě výraznější, než je tomu u systémů s vápníkem.

Je zřejmé, že čím rychleji roste objem či vrstva reakčního produktu na nezreagovaném  $\text{CaO}$ , tím rychleji se zvětšují difúzní odpory brzdící transport plynných složek k reakční zóně<sup>15,16</sup>. V důsledku nárůstu těchto bariér úhrnná (efektivní) rychlost odsiřovací reakce nutně velmi rychle klesá až k prakticky nevýznamným hodnotám. Pro vápencovou aditivní metodu k odsiřování spalin provozovanou při vysokých teplotách jsou charakteristické nižší dosahované konverze, a tedy vyšší spotřeby aditiva. Dosavadní výzkumné práce na sulfidaci  $\text{CaO}$  ukazují, že není problémem docílit vysokých konverzí na  $\text{CaS}$ .

## 5. Reakční rychlosti

Celková rychlost heterogenních reakcí (1), (3) a (6) je ovlivňována celou řadou faktorů, které je možno rozdělit do tří základních skupin: 1) charakteristika tuhého reaktantu: vlastnosti matečného karbonátu (např. velikost krystalů, pórovitost a chemické složení), texturální vlastnosti  $\text{CaO}$  jako měrný povrch, distribuce velikostí pórů a pórovitost, velikost částic a stupeň jejich přeměny na tuhý produkt, 2) chemické složení plynné fáze: koncentrace  $\text{SO}_2 / \text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , příp.  $\text{O}_2$ , 3) procesní podmínky: teplota, tlak a rychlost proudění plynné fáze.

Variabilita vápencových hornin je velice široká, není tedy překvapující, že i jejich účinnost v odsiřovacích procesech je velmi kolísavá. Jako velmi účinná odsiřovací aditiva se jeví jemnozrnné a pórovité vápenaté materiály<sup>17–19</sup>.

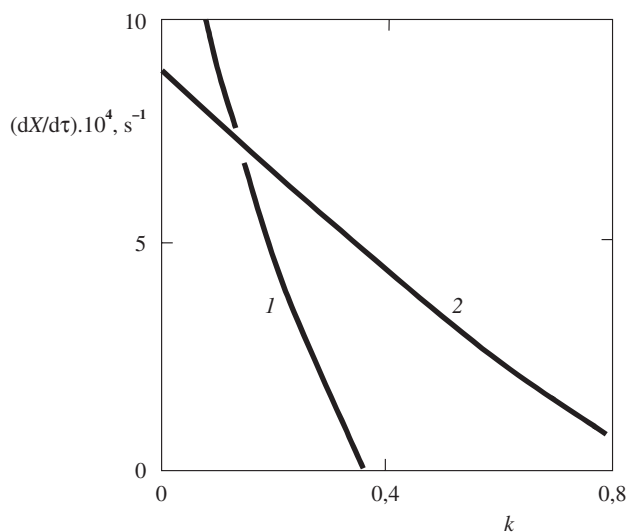
Na obrázku 5 je porovnán průběh vysokoteplotní sulfatace a sulfidace drobných částic oxidu vápenatého, připravených z velmi čistého a jemně krystalického vápence. Je patrné, že za podobných podmínek je počáteční rychlost sulfatace zřetelně vyšší než rychlost sulfidace. V důsledku rychlého nárůstu transportních bariér tvořených reakčním produktem však sulfatační rychlost velmi rychle klesá. Sulfatace se prakticky zastavuje dříve, než většina  $\text{CaO}$  stačí zreagovat.

Na rozdíl od sulfatace klesá rychlost sulfidace s rostoucí konverzí jen zvolna. Je prakticky významná i při poměrně vysokých konverzích. V tomto ohledu je nepřehlédnutelná skutečnost, že reagující částice ( $\text{CaO} + \text{CaS}$ ) zůstává pórovitou ( $e_x = 0,22$ ) i při dosažení úplné konverze na sulfid (viz obrázek 4). Naproti tomu částice sulfatovaná ( $\text{CaO} + \text{CaSO}_4$ ) se stává nepórovitou již při konverzích 0,57–0,69.

Je to zejména kinetika sulfidačních reakcí  $\text{CaO}$  a  $\text{CaCO}_3$ , která je v současné době předmětem výzkumného zájmu (např. cit.<sup>20–23</sup>). Poznatky i v tak významných kinetických charakteristikách, jako jsou reakční řady nebo aktivační energie, se však velmi liší.

## 6. Nakládání s tuhými reakčními produkty

Jak již bylo uvedeno dříve, při vysokoteplotní sulfataci vápnickových materiálů je jediným tuhým produktem  $\text{CaSO}_4$ . Protože je tento sulfát málo rozpustný a po chemické stránce



Obr. 5. Závislost reakční rychlosti  $dX/dt$  na konverzi  $k$  oxidu vápenatého; 1 – sulfatace, reakce (1), 2 – sulfidace, reakce (3); velikost částic 0,5 mm, teplota 850 °C, koncentrace  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  0,4 obj.% (cit.<sup>14,16</sup>)

téměř inertní, může být a také je ukládán na skládky. V praxi se vždy vyskytuje ve směsi s popelem nebo popílčkem a jeho skládkování přece jen zcela bez problémů není. Ve směsi je vždy přítomen významný podíl nezreagovaného  $\text{CaO}$ , a ten může v nežádoucí míře alkalizovat povrchové vody. Často uváděné záměry využít tuhých zbytků z fluidního spalování a odsiřování ve stavební výrobě se příliš nerealizují. Zajímavou a málo známou skutečností je, že ve zreagovaném vápenatém aditivu z fluidních kotlů je, i přes celkově oxidační podmínky procesu, jistým podílem zastoupen i  $\text{CaS}$ .

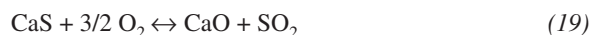
Sulfid vápenatý je nestálou látkou, a pro skládkování je proto nevhodný. Sulfidované aditivum je možno stabilizovat oxidačním procesem produkujícím inertní  $\text{CaSO}_4$ :



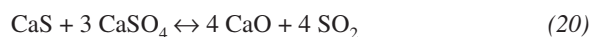
Problémem této reakce jsou nízké konverze, neboť objem pórů se u částic  $\text{CaS}$  zcela vyplní reakčním produktem dříve, než je dosaženo poloviční přeměny na  $\text{CaSO}_4$  ( $X_{\text{SS}} = (V_{\text{CC}} - V_{\text{CaS}}) / (V_{\text{CS}} - V_{\text{CaS}}) = 0,4712$  nebo 0,3465 podle modifikace  $\text{CaSO}_4$ , když  $e_x = 0$ )

$$e_x = 1 - [V_{\text{CaS}} + (V_{\text{CaSO}_4} - V_{\text{CaS}}) X_{\text{SS}}] / V_{\text{CaCO}_3} \quad (18)$$

V závislosti na teplotě a koncentraci kyslíku se vedle reakce (17) může více či méně uplatnit také reakce

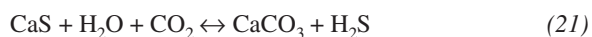


a při teplotách vyšších než 900–950 °C případně i reakce mezi dvěma tuhými sloučeninami



Snahy vyvinout pro sulfidované vápencové nebo dolomitové aditivum regenerační proces<sup>24,25</sup> založený na reakci





při teplotách kolem 650 °C nebyly úspěšné. Koncentrace H<sub>2</sub>S v plynu opouštějícím regenerační jednotku byla příliš nízká (2–3 %) a během regenerace docházelo ke drobení a oteru tuhých částic.

Jiný, zatím jen uvažovaný regenerační postup<sup>26</sup>, zahrnuje oxidaci CaS oxidem siřičitým



regenerační reakci (20) a tvorbu SO<sub>2</sub>



Finálním produktem tohoto navrženého procesu je elementární síra.

## 7. Závěr

Za podmínek spalování v cirkulační fluidní vrstvě (850–900 °C, 4–5 % O<sub>2</sub>) jsou při odsiřování oxidem vápenatým (sulfatace CaO) rovnovážné koncentrace SO<sub>2</sub> prakticky zanedbatelné. Rovnováhy při sulfidační reakci oxidu vápenatého takto příznivé nejsou. Rovnovážný stav je inherentně – a nepříznivě – ovlivňován přítomností vodní páry. Teplota sulfidační reakce CaO by měla být jen o málo vyšší, než je kalcinační teplota CaCO<sub>3</sub>, která je dána parciálním tlakem oxidu uhličitého přítomného v odsiřovaném plynu.

Za srovnatelných podmínek je v počátečních stádiích sulfatace částic CaO rychlejší než jejich sulfidace. V důsledku velkého molárního objemu reakčního produktu sulfatace (CaSO<sub>4</sub>) se póry CaO rychle vyplňují tuhou fází. Reakční rychlost velmi rychle klesá až k zanedbatelným hodnotám, aniž se dosáhne vysoké konverze. Molární objem CaS je značně menší, a proto při sulfidaci CaO k tomuto nežádoucímu jevu nedochází.

Sulfát vápenatý je málo rozpustná a vcelku inertní sloučenina, kterou je možno deponovat na skládky; jisté problémy může vyvolávat nezreagovaný CaO přítomný v sulfatovaných částicích.

Sulfid vápenatý není stabilní, prakticky významné je jeho sulfatační pražení. Regenerace CaS je obtížná a provozní řešení této operace dosud chybí.

## Seznam symbolů

$dX/d\tau$	reakční rychlost, s <sup>-1</sup>
$\Delta H^0$	standardní reakční enthalpie, J.mol <sup>-1</sup>
$e_c$	pórovitost (porozita) kalcinované částice
$e_x$	pórovitost (porozita) sulfatované nebo sulfidované částice
$K$	rovnovážná konstanta reakce
$M_{\text{CO}_2}$	molární hmotnost oxidu uhličitého (= 44,010), g.mol <sup>-1</sup>
$M_{\text{CaCO}_3}$	molární hmotnost karbonátu vápenatého (= 100,087), g.mol <sup>-1</sup>
$M_{\text{H}_2\text{S}}$	molární hmotnost sirovodíku (= 34,082), g.mol <sup>-1</sup>
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	molární hmotnost vody (= 18,015), g.mol <sup>-1</sup>

$M_{\text{SO}_2}$	molární hmotnost oxidu sírového (= 80,064), g.mol <sup>-1</sup>
$P$	tlak, kPa
$P_{\text{CO}_2}$	parciální tlak CO <sub>2</sub> , kPa
$R$	plynová konstanta, J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
$t$	teplota, °C
$T$	termodynamická teplota, K
$V_{\text{CaO}}$	molární objem oxidu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$V_{\text{CaCO}_3}$	molární objem karbonátu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$V_{\text{CaS}}$	molární objem sulfidu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$V_{\text{CaSO}_4}$	molární objem sulfátu vápenatého, cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$w_0$	počáteční hmotnost částice karbonátu, g
$w_{\text{rel}} = w(\tau)/w_0$	relativní hmotnost reagující částice
$w(\tau)$	aktuální hmotnost reagující částice, g
$X_C$	konverze karbonátu vápenatého na oxid
$X_S$	konverze oxidu vápenatého na sulfát nebo sulfid
$X_{\text{SS}}$	konverze sulfidu vápenatého na sulfát vápenatý
$y_{\text{CO}_2}$	molární zlomek oxidu uhličitého
$y_{\text{H}_2\text{O}}$	molární zlomek vodní páry
$y_{\text{H}_2\text{S}}$	molární zlomek sirovodíku
$y_{\text{O}_2}$	molární zlomek kyslíku

## Řecké symboly

$\tau$	čas, s
--------	--------

*Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury AV ČR (granty č. 4072711 a 4072801).*

## LITERATURA

- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Veselý V.: Chem. Listy 93, 315 (1999).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Veselý V.: Chem. Listy 93, 99 (1999).
- Allen D., Hayhurst A. N.: *Proceedings of 23<sup>rd</sup> Symp. on Combustion*, str. 935. The Combust. Inst., London 1990.
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O.: Chem. Pap. 54, 302 (2000).
- Hartman M., Trnka O., Svoboda K.: Acta Montana IRSM AS CR, Ser. B. 9 (5), 112 (1999).
- Hartman M., Trnka O.: AIChE J. 39, 615 (1993).
- Hartman M., Svoboda K., Trnka O.: Collect. Czech. Chem. Commun. 64, 157 (1999).
- Hartman M., Trnka O., Veselý V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1885 (1993).
- Hartman M., Martinovský A.: Chem. Eng. Commun. 111, 149 (1992).
- Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances* (Platzki G., ed.), 3. vyd. VCH, Weinheim 1995.
- Hartman M., Coughlin R. W.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 13, 248 (1974).
- Hartman M., Pata J., Coughlin R. W.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 411 (1978).
- Weast R. C.: *Handbook of Chemistry and Physics*, 49. vyd. The Chemical Rubber Co., Cleveland 1968.

14. Hartman M., Svoboda K., Trnka O., Čermák J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2351 (2001).
15. Hartman M., Coughlin R. W.: *AIChE J.* 22, 490 (1976).
16. Hartman M., Hejna J., Beran Z.: *Chem. Eng. Sci.* 34, 475 (1979).
17. Hartman M., Pata J.: *Chem. Prum.* 27, 230 (1977).
18. Hartman M., Pata J.: *Int. Chem. Eng.* 18, 712 (1978).
19. Borgwardt R. H., Harvey R. D.: *Environ. Sci. Technol.* 6, 350 (1972).
20. Heesink A. B. M., Brilman D. W. F., van Swaaij W. P. M.: *AIChE J.* 44, 1657 (1998).
21. Agnihotri R., Chauk S. S., Mahuli S. K., Fan L.-S.: *Chem. Eng. Sci.* 54, 3443 (1999).
22. Agnihotri R., Chauk S. S., Misro S. K., Fan L.-S.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 3802 (1999).
23. Chauk S. S., Agnihotri R., Jadhaw R. A., Misro S. K., Fan L.-S.: *AIChE J.* 46, 1157 (2000).
24. Sun C.C., O'Neill E. P., Keairns D. L.: *Thermochim. Acta* 26, 283 (1978).
25. Adánez J., Garcia-Labiano F., Abad A., de Diego L. F., Gayán P.: *Energy Fuels* 15, 85 (2001).
26. van der Ham A. G. J., Heesink A. B. M., Prins W., van Swaaij W. P. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1487 (1996).

**M. Hartman, O. Trnka, K. Svoboda, and V. Veselý**  
(*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Reactions of Calcium and Magnesium Materials in High-Temperature Desulfurization of Flue and Fuel Gases**

Basic aspects are investigated of the use of limestone and dolomite in removing  $\text{SO}_2$  from flue gas and  $\text{H}_2\text{S}$  from coal gas at high temperatures. While  $\text{CaO}$  is capable of removing essentially all  $\text{SO}_2$  from the flue gas, this is not the case for removal of  $\text{H}_2\text{S}$  with  $\text{CaO}$  from coal gas because of equilibrium constraints under practical conditions.  $\text{MgO}$  is effective in sorbing  $\text{SO}_2$  at much lower temperatures than  $\text{CaO}$ . Unlike  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$  has a large molar volume and, consequently, a strong interparticle diffusion resistance develops very quickly in the course of sorption. As a result, the initially fast reaction rapidly slows down and only incomplete conversions of  $\text{CaO}$  to  $\text{CaSO}_4$  are attained. The sulfidation reaction of  $\text{CaO}$  is also rapid but, in contrast to sulfation, high conversions to  $\text{CaS}$  can be obtained. In contrast to  $\text{CaS}$ ,  $\text{CaSO}_4$  is a stable and quite inert compound. The solid formed in the sulfidation must be stabilized before disposing, usually by oxidizing to  $\text{CaSO}_4$ , or regenerated. Neither of these processes is straightforward.