

BADANIA TECHNOLOGICZNE PROCESU
„DUCT INJECTION” OGRANICZANIA EMISJI
SO₂ ZE SPALIN KOTŁA OP-430

MIECZYŚLAW ADAM GOSTOMCZYK¹, WIOLETTA ZIAJA²

¹ Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów Politechniki Wrocławskiej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27,
50-370 Wrocław

² Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej, pl. Grunwaldzki 9, 50-370 Wrocław

Keywords: calcium hydroxide, humidity, temperature, investment cost, operation cost.

TECHNOLOGICAL EXPERIMENTS ON DUCT INJECTION
METHODS OF REDUCING EMISSION OF SULFUR DIOXIDE
FROM BOILER OP-430 FLUE GASES

The experiments were carried under the following conditions: $Q \cong 500 \text{ m}_n^3/\text{h}$, $T = 383 \div 413 \text{ K}$, $C_{\text{SO}_2} = 1400 \div 1600 \text{ mg/m}_n^3$, $C_{\text{O}_2} = 8 \div 11\% \text{ vol.}$, $C_{\text{CO}_2} = 9 \div 12\% \text{ vol.}$, $C_{\text{dust}} = 100 \div 350 \text{ mg/m}_n^3$. Gas was conditioned with water, that caused gas temperature decrease to 323 K, then $\text{Ca}(\text{OH})_2$ powder was injected. Investment and operational costs for coal burning boiler of capacity 30 MWth were 1 820 000 PLN (inv.) and 484 000 PLN/y (6500 h/y).

Streszczenie

Proces „duct injection” staje się coraz bardziej popularnym sposobem łatwego eksploatacyjnie ograniczenia emisji SO₂. Niezbędnym warunkiem umożliwiającym iniekcję suchego sorbentu wapniowego (Ca(OH)₂) do spalin, jest sprawny odpylacz o skuteczności większej lub równej 95%. Celem badań przeprowadzonych na odpylonych w elektrofiltrze spalinach z kotła OP-430 było określenie podstawowych parametrów techniczno-ekonomicznych tego procesu. Badania przeprowadzono w następujących warunkach: $Q \cong 500 \text{ m}_n^3/\text{h}$, $T = 383 \div 413 \text{ K}$, $C_{\text{SO}_2} = 1400 \div 1600 \text{ mg/m}_n^3$, $C_{\text{O}_2} = 8 \div 11\% \text{ obj.}$, $C_{\text{CO}_2} = 9 \div 12\% \text{ obj.}$, $C_{\text{pyłu}} = 100 \div 350 \text{ mg/m}_n^3$. Badano wpływ: temperatury, wilgotności, granulacji sorbentu i stosunku Ca/S na skuteczność usuwania SO₂ ze spalin. Opracowano wstępną analizę techniczno-ekonomiczną procesu oczyszczania spalin. Koszt inwestycyjny instalacji do oczyszczania spalin z kotła WR-25 (= 30 MW_t) wynosi 1 820 000 zł, a roczny koszt eksploatacji (6500 h/a) 484 000 zł/a.

WPROWADZENIE

Nieuchronne wejście Polski do Unii Europejskiej wymusi w najbliższej przyszłości znaczne ograniczenie emisji SO₂ i pyłu z małych i średnich kotłów

opalanym węglem. Takie działanie będzie miało istotny wpływ na warunki życia w miastach. Należy zatem dołożyć wszelkich starań, aby jak najszybciej i jak najtaniej dostosować się do przewidywanych zmian. Należy założyć, że wszędzie tam, gdzie to jest ekonomicznie uzasadnione, nastąpi wymiana kotłów węglowych na olejowe i gazowe. Prawdopodobne jest też rozbudowanie sieci ciepłowniczych i pozyskiwanie znacznej ilości ciepła i energii elektrycznej ze spalania odpadów (w Szwecji 40%). Emisja SO_2 i pyłu ze spalarni odpadów będzie znikoma w porównaniu z aktualną emisją z eksploatowanych kotłowni węglowych [7]. Niemniej jednak pozostanie jeszcze znaczna liczba kotłów opalanych węglem, dla których budowanie skomplikowanych instalacji do odsiarczania jest nieuzasadnione. Emisja pyłu z istniejących kotłów może być ograniczona tylko przez wymianę cyklonów na odpylacze o skuteczności powyżej 95%, np. filtry workowe. Iniekcja do spalin wody (stabilizacja temperatury) i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zmieni przede wszystkim opory przepływu i inne parametry pracy filtra workowego. Zagwarantowanie temperatury spalin przed filtrem w zakresie $338 \div 373 \text{ K}$ umożliwi odpowiedni dobór tańszych tkanin filtracyjnych. Należy się też liczyć z emisją sadzy przy zastosowaniu filtrów workowych do odpylania spalin z kotłów rusztowych. Badania nad iniekcją wody i $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do spalin odpylonych z obejścia kotła OP-430 ZEW KOGENERACJA S.A miały na celu wstępne określenie parametrów procesu odsiarczania.

ANALIZA LITERATURY

Badania nad prostymi technikami ograniczania emisji SO_2 prowadzono już w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych [1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 18], głównie w USA. Rozwój badań zmierzających do zmniejszenia kosztów ograniczania emisji SO_2 wynika zarówno z rozmiaru zapotrzebowania na energię elektryczną w USA, jak i z tego, że ponad 50% tej energii uzyskuje się w wyniku spalania węgla. Naturalnym sorbentem SO_2 są związki alkaliczne, takie jak CaO , MgO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, wytwarzane w procesie kalcynacji CaCO_3 i MgCO_3 . W USA występują też w postaci złóż nahcolitu znacznie lepsze sorbenty SO_2 , o następującym składzie chemicznym: sól $19,3 \div 20,1\%$, HCO_3^- $35,7 \div 51,1\%$, CO_3^{2-} $0,1 \div 6,8\%$, części nierozpuszczalne w wodzie $29,8 \div 30\%$. Badania nad zastosowaniem nahcolitu o powyższym składzie chemicznym prowadził Muzio [11]. Instalacja badawcza usytuowana przed filtrem tkaninowym kotła 22 MW składała się z układu mielenia nahcolitu i układu iniekcji sorbentu do kanału spalin, 15 metrów przed filtrem workowym. Stężenie SO_2 w spalinach w przeliczeniu na 3% O_2 zmieniało się w zakresie $860 \div 2140 \text{ mg/m}_n^3$. Większość badań przeprowadzono przy stałym stężeniu SO_2 wynoszącym $1290 \text{ mg/m}_n^3 \pm 10\%$. Wyniki badań były następujące: skuteczność usuwania SO_2 w zakresie od 56 do 95% przy stosunku stechiometrycznym Na_2/S wynoszącym odpowiednio od 0,6 do 1,7; skuteczność usuwania NO_x rzędu $7 \div 15\%$ przy $\text{Na}_2/\text{S} = 1,0$; zmiany temperatury spalin w zakresie od 135 do 175°C nie wpływały na skuteczność usuwania SO_2 .

Green [8] twierdzi, że pomimo bogatych złóż nahcolitu (30 miliardów ton w USA) jest on wydobywany tylko sporadycznie. Natomiast na rynku USA jest dostępny inny minerał – trona, zawierający następujące główne składniki: sód 25,4%, CO₃²⁻ 23,4% i HCO₃⁻ 17,1%. Minerał ten jest wydobywany i sprzedawany głównie do przemysłu szklarskiego (złoża tego minerału w USA wynoszą 85 miliardów ton). Trona jest gorszym sorbentem SO₂ aniżeli nahcolit, o czym świadczą skuteczności usuwania SO₂ rzędu 40÷85% przy Na₂/S = 0,6÷1,7. Problemem jest też składowanie odpadów, gdyż produkty odsiarczania: NaHSO₃, Na₂SO₃ i Na₂SO₄ są łatwo rozpuszczalne w wodzie. W związku z tym koszt składowania odpadów sodowych jest o 60% wyższy od kosztów składowania odpadów po metodzie półsuchej (CaSO₃ + CaSO₄).

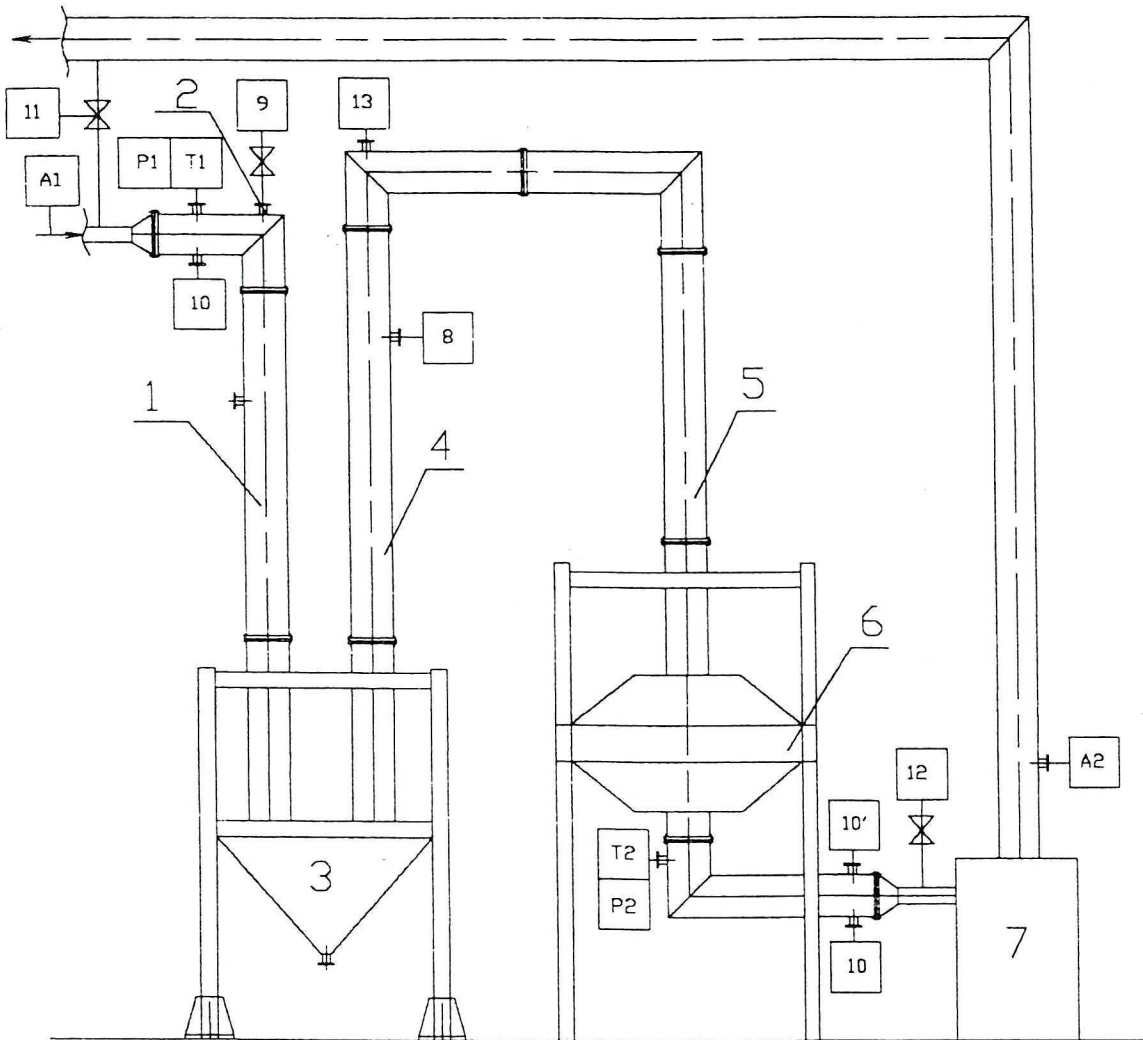
Weinstein [17] analizował proces iniekcji do kanału spalin Ca(OH)₂ w temperaturach 927 i 1149°C. Stwierdził, że w tych warunkach proces rozkładu Ca(OH)₂ do CaO i H₂O jest bardzo szybki, a czas kontaktu CaO z SO₂ decyduje zarówno o skuteczności usuwania SO₂, jak i stopniu utylizacji sorbentu. Z opracowanego przez Weinsteina modelu wynika, że przy stężeniu SO₂ równym 2000 ppm, temperaturze 927°C i czasie kontaktu 17,5 sekundy można osiągnąć przy Ca/S = 1 około 90% skuteczności usuwania SO₂.

Svoboda [16] badał skuteczność sorpcji SO₂ przez cząsteczki CaO w zależności od temperatury w zakresie od 120÷240°C i wilgotności w zakresie 0÷20%. Stwierdził wyraźny wpływ zwiększonej wilgotności na skuteczność usuwania SO₂ w niższych temperaturach.

Omawiane badania potwierdzają przydatność metody „duct injection”, która charakteryzuje się wysoką skutecznością usuwania SO₂ (rzędu 80%) i częściową NO_x (średnio 10%) przy stechiometrycznym udziale sorbentu. W metodzie tej skuteczność zależy wyłącznie od ilości wprowadzanego do kanału spalin suchego sorbentu, przy optymalnych parametrach spalin.

BADANIE SKUTECZNOŚCI USUWANIA SO₂ W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY SPALIN

Doświadczenia przeprowadzono w instalacji schematycznie przedstawionej na rysunku 1. Spaliny z kotła OP-430 po elektrofiltrze wpływały do nawilżacza 1, gdzie w wyniku zetknięcia się z kropelkami wody o maksymalnej średnicy 60 μm, rozpylanymi przez dyszę 2, ochładzały się do zadanej warunkami eksperymentu temperatury. Pompę 9 dozującą wodę do dyszy 2 wyregulowano tak, aby utrzymywać temperaturę spalin w punkcie T2 na poziomie kolejno 373, 363, 353, 343 i 338 K w zakresie ±2 K. Nawilżone spaliny wpływały do kolumny 4, gdzie spotykały się w przeciwnym kierunku z cząsteczkami handlowego wapna hydratyzowanego przesianego przez sito o oczkach 63 μm (wielkość cząstek w zakresie 0,01 ÷ 63 μm). Ilość podawanego przez dozownik 8 Ca(OH)₂ była stała i wynosiła 0,8 kg Ca(OH)₂/h, co przy średnim stężeniu SO₂ w spalinach wynoszącym 1460 mg/m³ i 6% O₂ daje stosunek Ca/S = 1. Strumień spalin utrzymywano na stałym poziomie 700 m³/h przy temperaturze 400 K.



Rys. 1. Schemat instalacji doświadczalnej
Scheme of the experimental installation

Wielkość strumienia regulowano zasuwą 12. Strumień objętości spalin mierząno kryzami 10 i 10', przy czym wskazania tej ostatniej porównywano ze wskazaniami anemometru 10", w celu eliminacji ewentualnych błędów (obrastanie lub erozja kryzy). Stężenie SO_2 w spalinach starano się utrzymywać na stałym poziomie $1460 \pm 5 \text{ mg/m}_n^3$ i 6% O_2 , wprowadzając do spalin niewielkie ilości spalin oczyszczonych, przez częściowe otwarcie zaworu 11. Połączenie takie było możliwe, gdyż rurociągi spalin surowych i oczyszczonych sąsiadują ze sobą. Kontakt nawilżonych i ochłodzonych spalin z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zachodzi w kolumnach 4 i 5 oraz na tworzącej się warstwie sorbentu na tkaninie filtracyjnej 6. Długość drogi spalin wynosi 14,135 metra, co daje czas kontaktu

w zakresie $5,5 \div 6,093$ sekundy. Czas kontaktu spalin z warstwą filtracyjną, przy podawaniu przez 8 godzin wapna hydratyzowanego z wydajnością 0,8 kg/h, jest rzędu 0,074–0,082 sekundy. Można zatem założyć, że przy zachowaniu identycznych parametrów wpływ czasu kontaktu spalin (z tworzącą się na tkaninie filtracyjnej warstwą sorbentu i produktów reakcji) jest nieznaczny. Wpływ ten określono też doświadczalnie, prowadząc przez 2 godziny po każdej serii pomiarowej rejestrację stężeń SO₂ bez iniekcji Ca(OH)₂ do kolumny 4. Odpylone w filtrze 6 spaliny przepływały przez wentylator 7 i kierowane były ponownie do kanału spalin z kotła OP-430. Stężenie SO₂, NO_x i O₂ w spalinach surowych i oczyszczonych rejestrowały ciągle analizatory A1 i A2. Rejestrowano też temperaturę spalin T1 i T3 za pośrednictwem czujników umieszczonych w sondach pomiarowych analizatorów. Opór przepływu spalin przez instalację mierzono U-rurką w punktach P1 i P2. Parametry eksperymentu zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry badań zależności skuteczności usuwania SO₂ od temperatury spalin
The experiment parameters on dependence of SO₂ sorption effectiveness on gas temperature

Parametr Parameter	Zakres, rodzaj Range, type
Stężenie SO ₂ Concentration	$1460 \pm 5 \text{ mg/m}_n^3$
Strumień spalin (wlot) Stream of combustion gases (inlet)	$700 \text{ m}^3/\text{h}$ ($0,194 \text{ m}^3/\text{s}$)
Ca/S	1 mol/1 mol
Czas kontaktu Contact time	$5,5 \pm 6,093 \text{ s}$
Temp. spalin oczyszczonych Temperature of purified gases	$338 \pm 373 \text{ K}$
Wielkość kropeł wody Water drop size	$\leq 60 \text{ }\mu\text{m}$
Rodzaj sorbentu Sorbent type	Ca(OH) ₂ – handlowy
Granulacja sorbentu Sorbent granulation	$\leq 63 \text{ }\mu\text{m}$
Ilość sorbentu Amount of sorbent	0,8 kg Ca(OH) ₂ /h
Opór przepływu spalin przez instalację Resistance of combustion gases flow in installation	$400 \pm 700 \text{ Pa}$

Wyniki pomiarów uśredniono. Po odrzuceniu 4 wyników, w których nie dotrzymano parametrów i 6 wyników skrajnych, uzyskano skuteczność usuwania SO_2 w temperaturze 338 K przy stosunku $\text{Ca/S} = 1$ wynoszącą 38,23%. Średni czas kontaktu spalin z sorbentem wynosił 6,134 sekundy. Przy stosunku $\text{Ca/S} = 1$ stopień utylizacji sorbentu jest taki sam, jak skuteczność oczyszczania i wynosi 38,23%. Wyniki badań porównano z danymi literaturowymi. Podobne wyniki uzyskano w badaniach instalacji pilotowej [19] przy przepływie spalin $5 \div 6$ tys. m^3/h i stężeniu $\text{SO}_2 = 4286 \text{ mg/m}^3$. Do spalin dozowano Ca(OH)_2 firmy DRAVO o granulacji 21,6% cząstek powyżej $44 \mu\text{m}$ i 78,4% poniżej $44 \mu\text{m}$. Wapno wprowadzano do spalin o temperaturze 422 K przed nawilżaczem, w którym obniżano temperaturę do $14 \div 17$ K powyżej saturacji, czyli do około 338 K. Przy $\text{Ca/S} = 1$ uzyskano skuteczność usuwania SO_2 około 35%. Stwierdzono, że dodatek NaOH w ilości określonej stosunkiem $\text{NaOH/Ca(OH)}_2 = 0,1$ zwiększa skuteczność usuwania SO_2 ze spalin. W kompleksowych badaniach procesu COOLSIDE [15] stwierdzono istotny wpływ czasu kontaktu spalin z Ca(OH)_2 w kanale spalin. Wzrost czasu kontaktu z 1,5 sekundy do 3,5 sekundy powodował wzrost skuteczności usuwania SO_2 z 28% do 35% przy $\text{Ca/S} = 1$.

Badania przeprowadzone przy temperaturach 343, 353, 363 i 373 K wykazały, że średnie skuteczności usuwania SO_2 wynosiły:

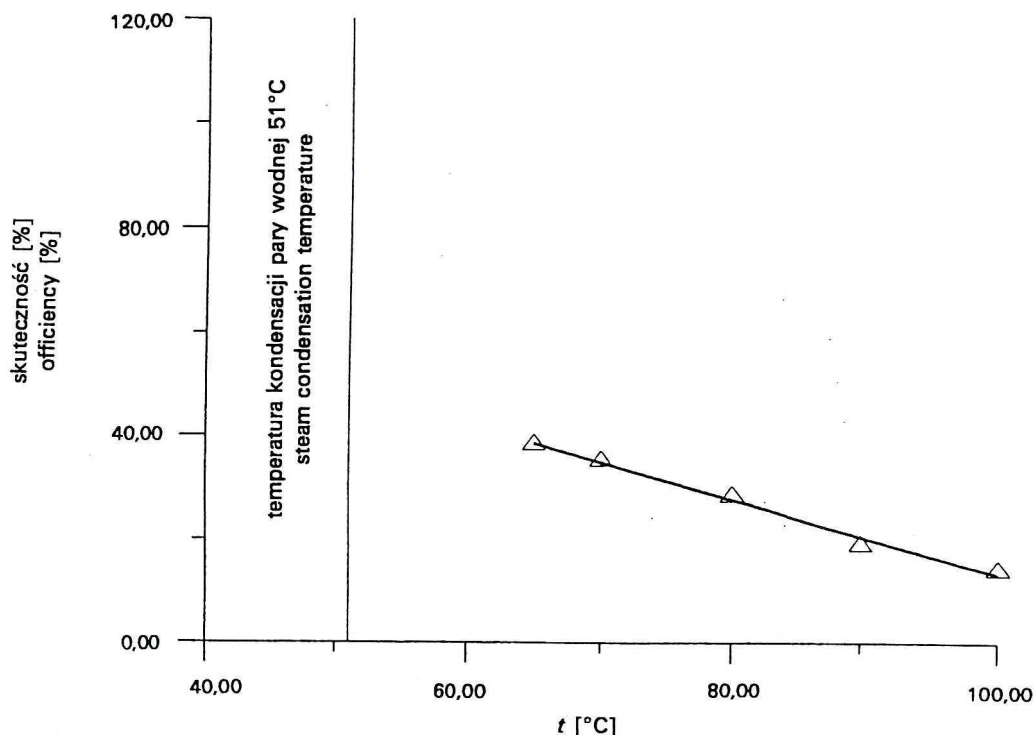
$$\eta_{\text{SO}_2} = 35,17\% \text{ przy } 343 \text{ K,}$$

$$\eta_{\text{SO}_2} = 28,36\% \text{ przy } 353 \text{ K,}$$

$$\eta_{\text{SO}_2} = 18,93\% \text{ przy } 363 \text{ K,}$$

$$\eta_{\text{SO}_2} = 12,13\% \text{ przy } 373 \text{ K.}$$

Brak danych literaturowych określających skuteczność usuwania SO_2 przy $\text{Ca/S} = 1$ w tak wysokich temperaturach. Najczęściej publikowane dane dotyczą zakresu tzw. ΔT_{sat} , czyli różnicy pomiędzy temperaturą eksperymentu a temperaturą saturacji pary wodnej w zakresie $\Delta T = 5,55 \div 26,67$ K, co daje średnio wartość mierzonej temperatury spalin od 329,55 K do 350,67 K. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie technologii jednoczesnego usuwania SO_2 i pyłu ze spalin, przy zastosowaniu filtrów tkaninowych. Bezpieczna eksploatacja filtrów (ze względu na miejscowe wychłodzenia i możliwość kondensacji pary wodnej) jest możliwa w zakresie temperatur powyżej 338 K, a przy konieczności ograniczania emisji SO_2 o kilkanaście procent, bezpiecznie jest prowadzić proces odpylania w temperaturze zbliżonej do 373 K. Zależność skuteczności usuwania SO_2 ze spalin przy $\text{Ca/S} = 1$ od temperatury ilustruje rysunek 2.



Rys. 2. Zależność skuteczności usuwania SO₂ ze spalin od temperatury przy Ca/S = 1
The dependence of SO₂ sorption effectiveness on temperature (Ca/S = 1)

BADANIA SKUTECZNOŚCI USUWANIA SO₂ W ZALEŻNOŚCI OD GRANULACJI SORBENTU

Celem przeprowadzonych badań było określenie zależności pomiędzy wielkością cząstek sorbentu a skutecznością usuwania SO₂. Jest oczywiste, że przy iniekcji do spalin frakcji wapna hydratyzowanego 63 ÷ 40 μm skuteczność usuwania SO₂ będzie niższa, aniżeli przy iniekcji frakcji poniżej 20 μm. Nie wiadomo natomiast, w jakim stopniu nastąpi blokowanie powierzchni małych cząstek przez ich aglomerację. W związku z tym niezbędne są badania w warunkach zbliżonych do rzeczywistych. Inspiracją do przeprowadzenia takich badań była praca Staudingera [14], w której określono zawartość związków siarki w pyłe po iniekcji CaCO₃ do strefy spalania. Cząsteczki wielkości poniżej 5 μm zawierały 20% siarki, a te z frakcji 50 ÷ 120 μm tylko 2,5% siarki.

W piśmiennictwie naukowym jest wiele informacji na temat wpływu wielkości cząsteczki sorbentu na efektywność procesu usuwania SO₂, ale do badań przeważnie stosuje się sorbenty handlowe o szerokim spektrum wielkości cząsteczek. W przeprowadzonych badaniach ograniczono górną wielkość cząsteczek do mniejszych lub równych 63 μm, co powodowało konieczność odsiania cząsteczek większych. Rozfrakcjonowanie sorbentu jest kłopotliwe (długi czas, małe sita, pył, unoszenie cząsteczek w czasie przesiewania itp.) i prawdopodob-

nie dlatego niewiele jest informacji o badaniach na wyselekcjonowanej grupie cząstek. Badania przeprowadzono na handlowym wapnie hydratyzowanym. Sorbent rozfrakcjonowano na trzy frakcje: I – $63 \div 40 \mu\text{m}$, II – $40 \div 20 \mu\text{m}$, III – poniżej $20 \mu\text{m}$. Badania przeprowadzono na instalacji opisanej poprzednio. Parametry badań zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry badań zależności skuteczności usuwania SO_2 od granulacji sorbentu
The experiment parameters on dependence of SO_2 sorption effectiveness on sorbent granulation

Parametr Parameter	Zakres, rodzaj Range, type
Stężenie SO_2 Concentration	$1540 \pm 5 \text{ mg/m}_n^3$
Strumień spalin (wlot) Stream of combustion gases (inlet)	$700 \pm 5 \text{ m}^3/\text{h}$
Ca/S	1 mol/1 mol
Czas kontaktu Contact time	6,093 s
Temp. spalin oczyszczonych Temperature of purified gases	$338 \pm 2 \text{ K}$
Wielkość kropeł wody Water drop size	$\leq 60 \mu\text{m}$
Rodzaj sorbentu Ca(OH)_2 Sorbent type	handlowy
Granulacja sorbentu Sorbent granulation	$63 \pm 40 \mu\text{m}$, $40 \pm 20 \mu\text{m}$, $< 20 \mu\text{m}$
Ilość sorbentu Amount of sorbent	$0,85 \text{ kg Ca(OH)}_2/\text{h}$
Opór przepływu spalin przez instalację Resistance of combustion gases flow in installation	$400 \pm 700 \text{ Pa}$

Po ustabilizowaniu stężenia SO_2 na poziomie $1540 \text{ mg SO}_2/\text{m}_n^3$ (w przeliczeniu na 6% O_2) i temperatury mierzonej w punkcie T2 rzędu $338 \pm 2 \text{ K}$ przeprowadzono eksperymenty polegające na iniekcji do spalin wapna hydratyzowanego $40 \div 63 \mu\text{m}$, $20 \div 40 \mu\text{m}$ i poniżej $20 \mu\text{m}$. Strumień wapna: $0,85 \text{ kg/h}$, czas eksperymentu: 8 h. Przy każdej zmianie frakcji sorbentu czyszczono tkaninę filtracyjną.

Wyniki badań zależności skuteczności usuwania SO_2 od granulacji sorbentu przy Ca/S = 1 i temp. $338 \pm 2 \text{ K}$ są następujące:

1. Frakcja $63 \div 40 \mu\text{m}$, $\eta_{\text{SO}_2} = 22,74\%$,
2. Frakcja $40 \div 20 \mu\text{m}$, $\eta_{\text{SO}_2} = 34,38\%$,
3. Frakcja poniżej $20 \mu\text{m}$, $\eta_{\text{SO}_2} = 59,12\%$.

Prezentowane wyniki są wartością średnią z 48 dziesięciominutowych pomiarów w każdej serii, po odrzuceniu wyników nie mieszczących się w założonych parametrach i skrajnych.

Po rozważeniu najprostszej technologii usuwania SO₂ ze spalin, polegającej na iniekcji suchego Ca(OH)₂ do kanału spalin (duct injection), wydaje się oczywiste, że granulacja sorbentu powinna być jak najmniejsza. Produkowane masowo do różnych celów wapno hydratyzowane wg danych producenta zawiera: 89,8% Ca(OH)₂, 0,4% cząsteczek powyżej 200 μm, 1,6% cząsteczek powyżej 90 μm. Do badań przesiewano to wapno przez sito 63 μm, na którym zostawało 8,3 ÷ 9,5% cząstek powyżej 63 μm. Oczywiście jest, że wprowadzenie do spalin cząstek Ca(OH)₂ powyżej 63 μm powoduje tylko zwiększenie ilości odpadów. Przeprowadzone badania wykazały, że optymalny jako sorbent byłby Ca(OH)₂ o cząsteczkach mniejszych od 20 μm. Wprowadzenie do spalin takiego sorbentu przy Ca/S = 1 umożliwia usuwanie SO₂ ze skutecznością 59,12%. Taki sam efekt uzyskuje się przy sorbencie o cząsteczkach poniżej 63 μm i Ca/S = 1,6. W pierwszym przypadku zużywa się 1156 kg Ca(OH)₂, a w drugim 1850 kg Ca(OH)₂, czyli ilość odpadów zwiększa się o 694 kg na każde 591,2 kg usuwanego SO₂. Powyższa analiza oparta jest na serii badań określających zależność skuteczności usuwania SO₂ od stosunku Ca/S [6]. W instalacji pilotowej przy obniżeniu temperatury spalin do 338 K i Ca/S = 2 uzyskano około 70% skuteczności usuwania SO₂. Przy emisji 1000 kg SO₂/h zużywa się 2313 kg Ca(OH)₂/h, przy czym powstaje około 2820 kg odpadów, w tym 1504 kg Ca(OH)₂. W omawianym przypadku koszt sorbentu i składowania odpadów przy usunięciu 1 kg SO₂ wyniesie 0,77 zł, a wszystkie koszty wymierne (robocizna, konserwacja, sorbent, odpady) wyniosą, w zależności od wielkości emisji, 1,07 ÷ 1,32 zł/kg SO₂. Nieznany jest koszt wapna hydratyzowanego o cząsteczkach poniżej 20 μm, nie wiemy też, czy w czasie transportu i magazynowania nie nastąpi aglomeracja cząsteczek Ca(OH)₂. Jediną sprawdzoną możliwością jest przesiewanie handlowego wapna hydratyzowanego bezpośrednio przed iniekcją do spalin.

BADANIA SKUTECZNOŚCI USUWANIA SO₂ W ZALEŻNOŚCI OD STOSUNKU Ca/S

Z przeprowadzonych dotychczas badań wynika, że najwyższe skuteczności usuwania SO₂ uzyskuje się na odsianej z sorbentu handlowego frakcji o cząsteczkach poniżej 20 μm. Na tym etapie badań nie było możliwości określenia kosztów przesiewania sorbentu handlowego. Teoretycznie taka możliwość istnieje. Producent wapna hydratyzowanego sprzedaje swój wyrób różnym odbiorcom. Dla niektórych z nich ilość frakcji poniżej 20 μm nie ma znaczenia. W związku z tym istnieje teoretyczna możliwość odsiewania u producenta drobnej frakcji i oferowania jej użytkownikom suchych instalacji odsiarczania spalin. Na obecnym etapie nie wiadomo, jaki byłby zbyt takiego sorbentu. Cena zależy od kosztów inwestycyjnych (przesiewalnia z układem odpylania

i pakowania) i eksploatacyjnych. Przy małej skali produkcji koszt takiego specjalnego sorbentu może być nawet kilkakrotnie wyższy od aktualnie produkowanego. Należy zatem sprawdzić, jak można uzyskać podobną skuteczność usuwania SO_2 przy nadmiarze sorbentu handlowego. Celem badań było sprawdzenie zależności skuteczności usuwania SO_2 ze spalin od stechiometrycznego nadmiaru sorbentu. Założono, że proces może być opłacalny w zakresie Ca/S mniejszym lub równym 2.

Parametry eksperymentu zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry badań zależności skuteczności usuwania SO_2 od stosunku Ca/S
The experiment parameters on dependence of SO_2 sorption effectiveness on Ca/S ratio

Parametr Parameter	Zakres, rodzaj Range, type
Stężenie SO_2 Concentration	$1480 \pm 5 \text{ mg/m}_n^3$
Strumień spalin (wlot) Stream of combustion gases (inlet)	$700 \pm 5 \text{ m}^3/\text{h}$
Ca/S	1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0
Czas kontaktu Contact time	6,093 s
Temp. spalin oczyszczonych Temperature of purified gases	$338 \pm 2 \text{ K}$
Wielkość kropeł wody Water drop size	$\leq 60 \mu\text{m}$
Rodzaj sorbentu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Sorbent type	handlowy
Granulacja sorbentu Sorbent granulation	$\leq 63 \mu\text{m}$
Ilość sorbentu Amount of sorbent	0,82; 0,98; 1,23; 1,39; 1,64 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{h}$
Opór przepływu spalin przez instalację Resistance of combustion gases flow in installation	$400 \pm 670 \text{ Pa}$

Poniższe wyniki uzyskano uśredniając w każdej serii 48 pomiarów 10-minutowych stężeń SO_2 mierzonych przez analizatory A1 i A2 oraz termometry T1 i T2. I tak przy:

- Ca/S = 1,0; $\eta_{\text{SO}_2} = 38,73\%$,
- Ca/S = 1,2; $\eta_{\text{SO}_2} = 45,71\%$,
- Ca/S = 1,5; $\eta_{\text{SO}_2} = 55,38\%$,
- Ca/S = 1,7; $\eta_{\text{SO}_2} = 61,19\%$,
- Ca/S = 2,0; $\eta_{\text{SO}_2} = 69,71\%$.

OPRACOWANE PARAMETRY PROCESU „DUCT INJECTION”

Podstawowe parametry procesu opracowano dla sorbentu handlowego na przykładzie instalacji dla kotła WR-25: moc 30 MW_e, sprawność 82%, paliwo 5 Mg/h, $w_{op} = 22$ MJ/kg, popiół 20%, siarka 1,1%, unos 20%, czas pracy kotła 6500 h/a:

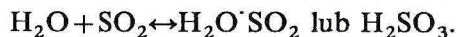
- emisja SO₂ = 110 kg/h,
- wskaźnik emisji = 1000 g/GJ,
- stężenie SO₂ w spalinach wilgotnych = 1833 mg/m_n³,
- sprawność filtra tkaninowego = 99,1%,
- emisja pyłu z kotła = 200 kg/h,
- stężenie pyłu w spalinach wilgotnych po odpylaczu = 30 mg/m_n³,
- założona skuteczność ograniczania emisji SO₂ = 70%,
- zużycie Ca(OH)₂ = 203,5 kg/h,
- ilość usuwanego SO₂ = 77 kg/h,
- ilość usuwanego pyłu = 198,2 kg/h,
- skład chemiczny usuniętego pyłu (odpad):

popiół	198	43,36%
Ca(OH) ₂	114,5	25,05%
CaSO ₃	144,4	31,59%
Razem	457,1 kg/h	100,00%

Koszt inwestycyjny wynosi 1 820 000 zł, wskaźnik efektywności inwestycji wynosi 3636 zł/Mg SO₂ usuniętego w jednym roku eksploatacji. Koszt eksploatacyjny = 484 000 zł/a = 0,97 zł/kg SO₂.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania na spalinach rzeczywistych potwierdziły znaną zależność procesów sorpcji SO₂ z suchym Ca(OH)₂ od temperatury i wilgotności spalin. Przy iniekcji wody do spalin następuje obniżenie temperatury i powstają cząsteczki:



W temperaturach 363 ÷ 373 K równowaga przesunięta jest w lewo, w związku z czym czas trwania cząsteczki H₂SO₃ jest krótki, a prawdopodobieństwo reakcji z cząsteczką Ca(OH)₂ niewielkie. W omawianych temperaturach następuje też bardzo szybkie odparowanie kropelek wody poniżej 10 μm, maleje zatem powierzchnia wymiany masy H₂O–SO₂. W miarę obniżania temperatury w zakresie 363 ÷ 338 K wzrasta ilość wprowadzanej do spalin wody, rośnie zatem zarówno powierzchnia wymiany masy, jak i czas trwania kropli wody i H₂SO₃. Skuteczność usuwania SO₂ ze spalin przy Ca/S = 1 rośnie z 12,13% przy 373 K do 38,23% przy 338 K. Dalsze obniżanie temperatury spalin przez wtrysk wody zwiększy skuteczność usuwania SO₂, ale istnieje duże prawdopo-

dobieństwo kondensacji pary wodnej przy ΔT_s poniżej 5 K. W takich przypadkach należy ogrzać spaliny po reaktorze do temperatury około 338 K, aby uniknąć kondensacji na filtrze tkaninowym.

Badania zależności pomiędzy wielkością cząsteczek sorbentu a skutecznością usuwania SO_2 wypełniają istotną lukę w piśmiennictwie. Dotychczas w spaliniach rzeczywistych badano jedynie sorbenty handlowe. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest znaczne zmniejszenie ilości sorbentów i odpadów. Stosowanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o cząsteczkach mniejszych od 20 μm umożliwi usunięcie ze spalin 591,2 kg SO_2 przez 1156 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (drobnego) zamiast 1850 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ handlowego. Zmniejszenie zużycia sorbentu o 37,5% ma istotny wpływ na koszty eksploatacyjne (transport, magazyny, energia, odpady). Koszty inwestycyjne instalacji dla kotła WR-25 wyniosą 1 820 000 zł, a koszty eksploatacyjne 484 000 zł/a lub 0,97 zł/kg SO_2 .

Dążenie do zoptymalizowania procesu było celem powyższych badań. Ostatecznym wynikiem programu badawczego jest pełne opracowanie technologii w stopniu zapewniającym możliwość komercjalizacji. Pracę zrealizowano w ramach projektu badawczego KBN [6].

LITERATURA

- [1] Bechtel Corporation: *Evaluation of Dry Alkalis for Removing Sulfur Dioxide from Boiler Flue Gases*, EPRI FP207, October, 1976.
- [2] Davis W.T., T.C. Keener: *Chemical Kinetic Studies on Dry Sorbents*, Final Report, DOE DERP18-80F10284, September, 1981.
- [3] Demski R.J., J.T. Yeh, J.I. Joubert: *Control of Sulfur Dioxide, Chlorine and Trace Element Emissions from Coal-Fired Boilers by Fabric Filtration*, [in:] *Proceedings of the EPA Third Symposium on Transfer and Utilization of Particulate Control Technology*, Orlando, Florida, March 9–12, 1981.
- [4] Furlong D.A. et al.: *SO_2 Removal Using Dry Sodium Compounds*, [in:] *Proceedings of the AIChE 89th National Meeting*, Portland, Oregon, August, 1980.
- [5] Genco J.M. et al.: *The Use of Nahcolite Ore and Bag Filters for Sulfur Dioxide Emission Control*, JAPCA, Vol. 25, No. 12, December, 1975.
- [6] Gostomczyk M.A., J. Hanusiak-Minkiewicz, W. Ziaja: *Opracowanie technologii łącznego usuwania dwutlenku siarki i pyłu ze spalin kotłów energetycznych na filtrach tkaninowych*, Raport końcowy z projektu badawczego KBN Nr 8T10B05415 z serii Sprawozdania Nr 02/2000, I-20 Politechnika Wrocławska.
- [7] Gostomczyk M.A., W. Ziaja: *Czy warto walczyć ze spalarniami odpadów?*, *Ogrzewnictwo i Klimatyzacja*, 3 (2000).
- [8] Green G.P.: *Technical and Economic Evaluation of Dry Sorbent Injection for SO_2 Control Using Sodium Compounds*, The 77th APCA Annual Meeting, San Francisco, June, 1984.
- [9] Liu H., R. Chaffee: *Evaluation of Fabric Filter as Chemical Contactor for Control of Sulfur Dioxide from Flue Gas*, Dept. Of Health, Education and Welfare, Contract PH 22-68-51, December 31, 1979.
- [10] Lutz S.J. et al.: *Evaluation of Dry Sorbents and Fabric Filtration for FGD*, EPA 600/7-79-005, January, 1979.
- [11] Muzio L.J. et al.: *Demonstration of SO_2 Removal on a Coal-Fired Boiler by Injection of Dry Sodium Compounds*, The 7th EPA/EPRI Symposium on Flue Gas Desulfurization, Hollywood, Florida, May 17–20, 1982.

- [12] Muzio L.J., J.K. Arand: *Bench-Scale Study of the Dry Removal of SO₂ with Nahcolite and Trona*, Final Report, EPRI Project RP982-8, June, 1980.
- [13] Ness H.M., S.J. Selle: *Control of Western Power Plant Sulfur Dioxide Emissions: Development of the Ash-Alkali FGD Process and Dry Adsorption Techniques at the Grand Forks Energy Technology Center*, [in:] *Proceedings of the DOE Symposium on Environmental Control Activities*, Washington D.C., November, 1978.
- [14] Staudinger G., H. Schrofelbauer: *Laboratory Tests on Furnace Limestone Injection*, Joint Symposium on dry SO₂ and simultaneous SO₂/NO_x control technologies, Raleigh, NC, USA, June 2–6, 1986.
- [15] Stouffer M.R. et al: *Advanced coolside desulfurization process*, Environmental Progress, Vol. 12, No 2, 133–139 (1993).
- [16] Svoboda K. et al: *Low-Temperature Flue Gas Desulfurization by Alumina-CaO Regenerable Sorbents*, Fuel, Vol. 73, No 7 (1994).
- [17] Weinstein B.: *Reaction of Acid Gases with Solid Alkali Flowing in a Duct: SO₂ Reaction with Lime*, ACS Meeting, New Orleans, August–September, 1987.
- [18] Yeh J.T., R.J. Demski, J.I. Joubert: *Control of SO₂ Emissions by Dry Sorbent Injection*, [in:] *Proceedings of the 181st ACS Meeting*, Atlanta, GA, March 29–April 3, 1981.
- [19] Yoon H.: *Pilot Process Variable Study of Coolside Desulfurization*, Environmental Progress, Vol. 7, No 2, 104–111 (1988).

Wpłynęło: 31 maja 2000, zaakceptowano do druku: 4 grudnia 2000.