

Tatiana Trybuś

Fluidalne spalanie paliw jako metoda ograniczania emisji dwutlenku siarki i tlenków azotu

Wielkość emisji zanieczyszczeń podczas spalania paliw zależy głównie od zawartości siarki w tych paliwach. Ponad 90% siarki zawartej w paliwach stałych emitowanej jest jako SO_2 , około 5-10% przechodzi do popiołu, zaś do 2% może być emitowane w postaci SO_3 . Ogólnie przyjmuje się, że podczas spalania węgla zawierającego 1% wagi siarki, stężenie dwutlenku siarki w spalinach wynosi około 2 g/Nm^3 , przy zawartości tlenu 6%. Stąd też najbardziej efektywną metodą ograniczania emisji SO_2 jest ingerencja w sam proces spalania, co jest możliwe w przypadku spalania fluidalnego. Metoda ta jest atrakcyjna pod względem technologicznym i ekonomicznym, gdyż nie wymaga budowy odrębnych instalacji do odsiarczania i odazotowania gazów spalinowych. Wbrew pozorom nie jest to jednak proces łatwy do prowadzenia, a jedną z podstawowych trudności jest odpowiedni dobór sorbentu i jego granulacji.

Technologia spalania fluidalnego została zapoczątkowana w przemyśle wydobywcia i przeróbki ropy naftowej w latach 30. Jest to stosunkowo nowa technologia, o angielskiej nazwie *Fluidized Bed Combustion* (FBC). Charakteryzuje się ona stosunkowo niską temperaturą procesu (ok. $850+950^\circ\text{C}$), co minimalizuje syntezę tlenków azotu z powietrza. Spalanie fluidalne jest także bardzo atrakcyjną techniką produkcji energii z węgla. Możliwe jest wykorzystanie różnych paliw, przy szerokim zakresie wielkości cząstek (aż do 20 mm), w tym paliw niskojakościowych, niskokalorycznych i zanieczyszczonych.

Zasady procesu

Spalanie paliw w złożu fluidalnym jest jedną z metod ograniczania emisji SO_2 i NO_x . Rozdrobnione paliwo i sorbent podawane są do strefy spalania kotła, gdzie wraz z materiałem inertym (np. piaskiem) tworzą złożo. Przy spalaniu fluidalnym wykorzystywany jest ciągły strumień wdmuchiwanego powietrza lub tlenu w celu zapewnienia odpowiedniej turbulencji, przez co osiąga się stan zawieszenia cząstek w strumieniu gazu. Złożo zachowuje się wtedy podobnie jak ciecz i może być opisane jako fluidyzujące. Ciągłe mieszanie cząstek złoża pozwala na całkowite spalanie paliwa i zapewnia utrzymanie jednakowej temperatury w całej strefie spalania. Ciepło spalania jest częściowo odprowadzane przez parę powstającą w rurach kotła przechodzących przez złożo. Materiał złoża nie tylko umożliwia przepływ ciepła do rurek kotła, ale także wiąże dwutlenek siarki.

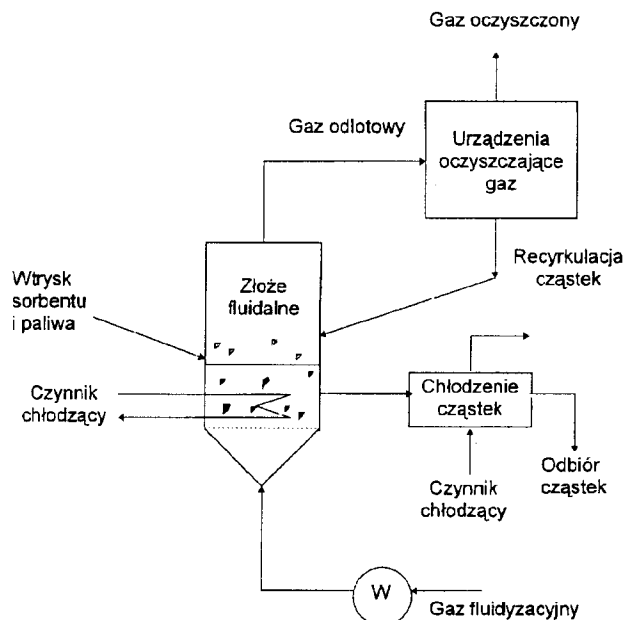
W metodzie tej, do wiązania siarki emitowanej podczas spalania, wykorzystywane są dwa podstawowe sorbenty, tj. wapieniak (CaCO_3) oraz dolomit ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$). Pierwszy etap polega na

kalcynacji sorbentu, na skutek czego powstają CaO , MgO i CO_2 , przy czym uwolniony dwutlenek węgla zwiększa porowatość sorbentu, przez co wzrasta jego powierzchnia właściwa. Wadą tej metody jest niepełne przereagowanie sorbentu. Wytworzone CaO i MgO nie ulegają całkowitemu wykorzystaniu, co jest spowodowane tym, że objętość mola CaSO_4 i MgSO_4 jest większa niż w przypadku CaO i MgO , tak więc pory cząstek tlenków wapnia i magnezu pokrywane są warstwą siarczanów, co uniemożliwia pełne wykorzystanie sorbentu. Skuteczność działania sorbentu określona jest nie tylko kinetyką procesu, ale także jego właściwościami fizyczno-chemicznymi.

Typy kotłów

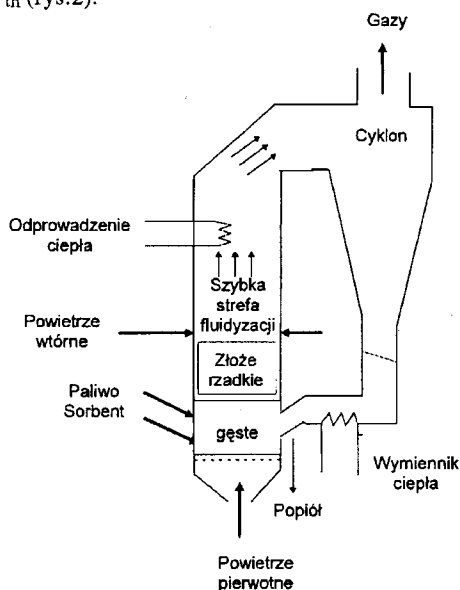
Kotły fluidalne dzielą się na dwie główne kategorie: kotły atmosferyczne – AFBC (*atmospheric fluidized bed combustor*) oraz kotły ciśnieniowe – PFBC (*pressurized fluidized bed combustor*). Obie kategorie występują najczęściej w dwóch wersjach, tj. ze złożem pęcherzowym lub cyrkulującym. Rzadziej spotyka się kotły fluidalne drugiej i trzeciej generacji z wymuszoną wewnętrzną cyrkulacją. Kotły z pęcherzowym złożem fluidyzującym (BFB) najczęściej budowane są dla mocy do $50 \text{ MW}_{\text{th}}$ (rys. 1).

Prędkość powietrza fluidyzującego jest stosunkowo niska, utrzymywana poniżej prędkości porywania w granicach $1+2 \text{ m/s}$, i zależy od gęstości materiałów fluidyzowanych oraz od ich składu



Rys. 1. Schemat kotła z pęcherzowym złożem fluidalnym

ziarnowego. Pęcherze tworzą się w złożu z cząstek popiołu, paliwa i sorbentu. Cechą charakterystyczną złoża pęcherzowego jest to, że ma ono ściśle określoną powierzchnię. Kotły z cyrkulującym złożem fluidalnym (CFB) konstruowane są dla mocy powyżej 50 MW_{th} (rys.2).



Rys. 2. Schemat kotła z cyrkulującym złożem fluidalnym

Złoże pracujące w tym systemie nie ma ściśle określonej powierzchni. Rozdrobnione paliwo i sorbent wtryskiwane są do komory spalania, gdzie stałym materiałem złoża jest np. piasek. Złoże pracuje w zakresie fluidyzacji burzliwej i szybkiej. Charakteryzuje się występowaniem większych prędkości powietrza fluidyzującego, 5-9 m/s, co jest skutkiem powstania turbulentnej warstwy cząstek, wypełniającej całą pierwotną komorę spalania. Przy wyższych prędkościach cząstki są wydmuchiwane z paleniska, a następnie wychwytywane i poddawane recykulacji. Gęstość w warstwie turbulentnej zmienia się wraz z wysokością

Tabela 1. Wpływ parametrów operacyjnych na zmianę wielkości emisji SO₂ i NO₂ [1]

Parametr, zakres	Standard	MW/m ²	C _{strefa} m	mg CO m ³	mg SO ₂ m ³	mg NO ₂ m ³
Ciśnienie 1 → 4,5 bar	1,1	↗	↘	↘	↘	↘
Temper., °C 750 → 950	850	→	↘	↘	↘	↘
Nadmiar powietrza 0,5 → 12 %O ₂	5	↘	↘	↘	↘	↘
Prędkość fluidyzacji 0,3 → 1,5 m/s	1	↗	↗	↗	↗	↗
Wysokość złoża 0,2 → 1,2 m	0,8	→	↘	↘	↘	↘
Ca/S 0 → 3 mol/mol	2	→	→	→	↘	↘
Wielkość cząstki węgla 0 → 2 mm	0,1 - 1	→	↘	↘	↘	↘
Wielkość cząstki sorbentu 0 → 2 mm	0 - 0,1	→	→	→	↘	↘

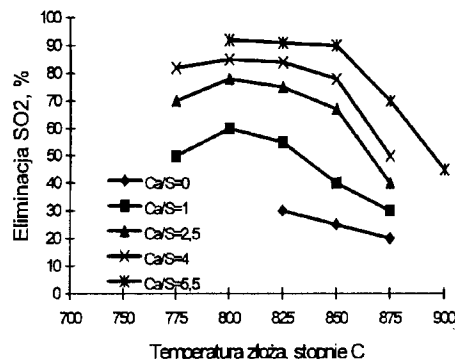
złoża, przy czym największe zagęszczenie występuje na jego dnie, a najdrobniejsze cząstki znajdują się w górnej części złoża. Cząstki paliwa i sorbentu pozostają w złożu przez czas zapewniający zarówno efektywne spalanie, jak i maksymalne wiązanie siarki. Najczęściej zakłada się, że ilość recykulowanego materiału na jednostkę doprowadzanego paliwa wynosi około (50+100):1. W kotłach PFBC uzyskuje się większą moc z jednostki powierzchni paleniska do około 15 MW/m², przy ciśnieniu 1,5 MPa, niż w kotłach AFBC (7+10 MW/m²).

Parametry eksploatacyjne

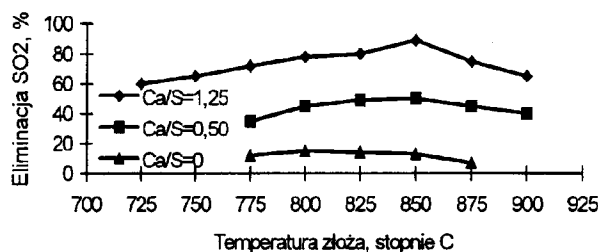
Podczas spalania paliw w złożu fluidalnym możliwe jest kontrolowanie w szerokim zakresie emisji siarki ze złoża poprzez zmianę parametrów operacyjnych procesu, a w szczególności ilości dostarczanego sorbentu. Wiele zachodzących reakcji chemicznych zależy od właściwości fizyczno-chemicznych sorbentu, takich jak wielkość cząstki, porowatość, tekstura, wytrzymałość mechaniczna, czystość i powierzchnia właściwa. W tabeli 1 przedstawiono wpływ głównych parametrów operacyjnych na wielkość emisji SO₂ i NO₂. Strzałki w poszczególnych kolumnach obrazują kierunek i charakter zmian.

Temperatura

Wpływ tego czynnika na wiązanie dwutlenku siarki jest znaczny, szczególnie w przypadku kotłów ze stacjonarnym złożem fluidalnym, natomiast dużo mniejszy w przypadku kotłów ze złożem cyrkulującym. Najbardziej efektywną temperaturą złoża jest 850 °C. Kotły ze stacjonarnym złożem fluidalnym wykazują maksymalną zdolność obniżania emisji SO₂ przy temperaturze 800 °C, przy czym wraz ze wzrostem temperatury zdolność ta gwałtownie maleje. Dla kotłów CFB wzrost temperatury powoduje umiarkowany spadek skuteczności wiązania SO₂ (rys.3,4).



Rys. 3. Eliminacja SO₂ w funkcji temperatury dla stacjonarnego złoża fluidalnego [2]

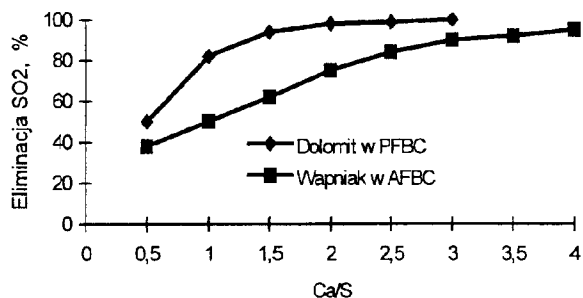


Rys. 4. Eliminacja SO₂ w funkcji temperatury dla cyrkulującego złoża fluidalnego [2]

Krzywe efektywności odsiarczania spalin różnią się w zależności od stosowanego sorbentu. Maksimum skuteczności otrzymuje się w zakresie temperatur 800+850 °C.

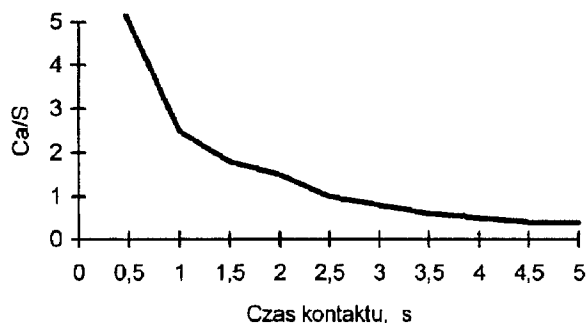
Stosunek Ca/S

Parametrem decydującym o sprawności odsiarczania oraz ekonomicznie procesu jest nadmiar sorbentu, wyrażony jako stosunek molowy Ca/S. Zależność efektywności wiązania SO₂ od wartości Ca/S przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Zależność eliminacji SO₂ od stosunku molowego Ca/S [3] (PFBC – h_z=3 m, v_g=1 m/s, AFBC – h_z=1+2 m, v_g=2+5 m/s)

Dla kotłów CFB przeciętny stosunek Ca/S wynosi 1,5, a dla kotłów BFB 2,5+3,5. Ilość wprowadzanego sorbentu można zmniejszyć wydłużając czas kontaktu (rys.6).



Rys. 6. Zapotrzebowanie na sorbent w zależności od czasu kontaktu [3]

Wysokość złoża

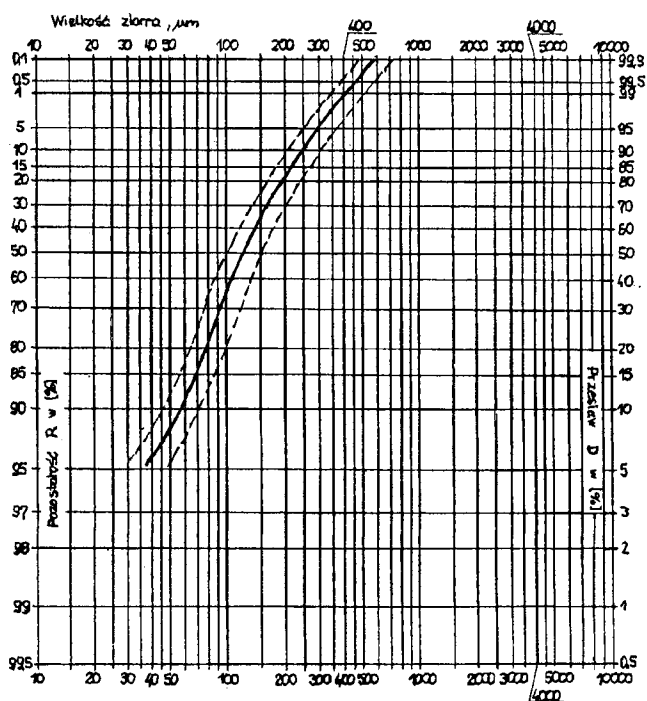
Jest to ważny parametr w przypadku kotłów BFB. Skuteczność usuwania SO₂ można podnieść zwiększając warstwę złoża lub

zmniejszając prędkość fluidyzacji. W kotłach CFB wiązanie SO₂ zachodzi głównie powyżej poziomu wtrysku powietrza wtórnego, dlatego wysokość złoża nie wpływa bezpośrednio na proces.

Uziarnienie sorbentu

W metodzie spalania fluidalnego bardzo ważnym czynnikiem jest granulacja poszczególnych składników tworzących złożo, która powinna być zbliżona. Na rysunku 7 przedstawiono optymalne uziarnienie sorbentu dla kotłów CFB. Zbyt duża granulacja złoża powoduje pogorszenie cyrkulacji wewnętrznej i wymiany ciepłej.

Z kolei zbyt drobna granulacja charakteryzuje się dużym unosem drobnych frakcji, co powoduje wzrost temperatury w górnej strefie paleniska i zwiększenie ilości części palnych w popiele lotnym. Odpowiednia granulacja zapewnia utrzymanie pożądanej gęstości złoża wzdłuż paleniska, co wpływa na dobrą pracę kotła, a tym samym na przebieg procesu odsiarczania.



Rys. 7. Wymagane uziarnienie sorbentu stosowanego w kotłach fluidalnych ze złożem cyrkulującym [4] (zalecane właściwości sorbentu: amorficzny, reaktywny, udział CaCO₃ ≥90 %, zawartość wody ≤ 0,1 %)

Tabela 2. Skład chemiczny odpadów z kotłów fluidalnych [5]

Nr	wartość składnika, procenty wagowe											
	Strata prażenia	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO całk.	CaO wolny	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	C	FeO
1	0,8+18	17+50	5+15	15+25	6+29	0,5+9,0	1+3	0,1+19	0,5+1,0	0,5+3,0	1+13	0+11
2	0,99	12,95	6,41	5,25	43,31	–	1,43	22,89	0,22	0,62	3,60	–
3	–	27,98	16,71	8,56	30,71	–	1,72	10,59	0,53	0,66	0,60	–
4	–	47,16	2,98	22,88	11,84	–	0,92	5,56	0,16	1,0	5,78	–
5	–	30,71	7,95	16,03	14,04	5,60	3,32	–	1,20	2,07	–	–

1 – Popiół z kotłów fluidalnych, Niemcy; 2 – TVA Combination Residue, USA; 3 – Popiół lotny Chatham, USA; 4 – Colorado Ute Combination Residue, USA; 5 – Popiół za spalania paliwa w EC „Żerań”, Polska.

Produkty odsiarczania i odpylania

Podczas spalania paliw stałych w kotłach fluidalnych występują dwa rodzaje odpadów stałych, tj. popioły ze złoża oraz popioły z odpylania strumienia gazów odlotowych. W popiele ze złoża nie występują spieki, przetopiona krzemionka (szkło) i mułki. Jego podstawowymi składnikami są natomiast gips, tlenek wapnia, illit (do 50 %) oraz składniki bezpostaciowe (20+30 %). Na odpady z technologii spalania fluidalnego składa się w 30+60% żużel ze złoża o uziarnieniu 0,3+5,6 mm oraz w 40+70 % popiół z urządzeń odpylających o szerokim zakresie uziarnienia 1+300 μm . Eksploatacja kotła fluidalnego powinna być prowadzona tak, aby w popiołach otrzymać jak najwięcej anhydrytu (CaSO_4) oraz jak najmniej lotnego koksiku. W tabeli 2 przedstawiono skład chemiczny produktów w odpadowych. Jak widać z tego zestawienia, odpady charakteryzują się znacznym zróżnicowaniem składu chemicznego. W tabeli 3 przedstawiono skład chemiczny substratów i produktów procesu spalania fluidalnego. Odpady z kotłów fluidalnych nie są jeszcze dobrze rozpoznane, dlatego też konieczne jest prowadzenie dalszych badań.

Tabela 3. Skład chemiczny substratów i produktów w technologii spalania fluidalnego [6]

Składnik	Substraty i produkty w FBC procenty wagowe			
	Popiół z paliwa	CaO w sorbencie	Popiół lotny	Popiół ze złoża
SiO_2	48,35	1,4	42,30	30,04
Al_2O_3	18,80	0,11	16,66	8,82
TiO_2	1,4	0,02	1,3	0,49
Fe_2O_3	6,7	0,21	5,86	2,67
CaO	9,2	48,0	17,8	28,13
MgO	1,56	6,20	2,92	2,92
K_2O	0,77	0,03	0,67	0,51
Na_2O	0,30	0,03	0,23	0,13
SO_3	10,55	0,07	9,32	23,37
P_2O_5	0,08	0,03	0,07	0,05
SrO	0,06	0,02	0,07	0,02
BaO	0,27	0,01	0,27	0,09
MnO	0,08	0,03	0,1	0,1
Inne	5,88	0,85	0,73	0,01
CO_2	-	42,99	1,53	2,08
C	-	-	0,17	0,57
Ca/S mol/mol	-	-	2,7	1,7

Koszty procesu

Warunkiem stosowania każdej technologii jest określenie parametrów prowadzenia procesu i związanych z tym kosztów.

Tabela 4. Koszty inwestycyjne oraz koszty produkcji energii elektrycznej [7]

Technologia	Koszty inwestycyjne zł/kW	Koszty produkcji energii elektrycznej zł/kWh
Wellman-Lord	7.270	0,303
Magnezowa	7.036	0,224
Pótsucha	4.380	0,233
FBC	2.960	0,140
LIFAC	2.912	0,088
Skruber z wodą morską	1.864	0,105

USD = 2,33 zł (II dekada 1995 r.)

Próbą spełnienia tego wymogu jest tabela 4, w której porównano koszty inwestycyjne oraz koszty produkcji energii elektrycznej dla kilku technologii.

Koszt fluidalnego spalania paliw stałych utrzymuje się na średnim poziomie. Przeciętny koszt inwestycyjny technologii FBC wynosi 2.960 zł/kW (1.270 USD/kW), natomiast średni roczny koszt produkcji energii elektrycznej wynosi 0,14 zł/kWh (0,06 USD/kWh). Dla porównania, wg danych Elektrociepłowni Wrocław (lipiec 1995), gdzie wprowadzono technologię WAWO, roczny koszt produkcji energii elektrycznej wynosi 0,065 zł/kWh (0,028 USD/kWh).

LITERATURA

1. H. MUNZER, B. BONN, H.-D. SCHILLING: Reduction of SO_2 emission by addition of limestone in FBC. German Chemical Engineering, 1985, Vol. 8.
2. A. LYNDFELT, B. LECKNER: Sulphur capture in fluidized bed combustors. Temperature dependence and lime conversion. Journal Inst. Energy, 1989, Vol. 51.
3. L. PRZYBYLSKI: Odsiarczanie spalin w paleniskach fluidalnych. Mat. II konf. „Sorbenty do odsiarczania spalin”, OPOLWAP SA, Tarnów Opolski 1995.
4. K. JANECZEK: Wpływ sorbentu na pracę kotła. Mat. II konf. „Sorbenty do odsiarczania spalin”, OPOLWAP SA, Tarnów Opolski 1995.
5. W. BRYLICKI: Charakterystyka fizyko-chemiczna odpadów powstających w procesie odsiarczania w kotłach fluidalnych. Mat. II konf. „Sorbenty do odsiarczania spalin”, OPOLWAP SA, Tarnów Opolski 1995.
6. K. RILEY, D. THIMSEN: TNP-one. Performance results from the world's largest fluidized bed power plant. FACT, Vol. 16, FBC and AFBC projects and technology, ASME, 1993, pp. 67-74.
7. J. M. WHEELDON, S.G. DRENKER, G.S. BOORAS, R.R. MCKINSEY: An assessment of pressurized fluidized-bed combustion power plants. FACT, Vol. 16, FBC and AFBC projects and technology, ASME, 1993, pp. 1-12.

Fluidized-Bed Combustion (FBC) as a Method of Abating Sulphur Dioxide and Nitrogen Oxides Emissions

FBC has recently emerged as an attractive option for the treatment of flue gases from power generation. This paper provides general principles of the FBC process, as well as the operating conditions (temperature, Ca/S molar ratio, bed depth, sorbent size) influencing SO_2 and NO_x removal. The efficiency of SO_2 removal was related to those parameters. Their optimum values were found to be as follows: bed temperature, 850 °C; Ca/S molar

ratio for CFB and BFB, 1.5 and 2.5 to 3.5, respectively; sorbent grain size, 40 to 200 μm (which accounted for 80 % of the overall sorbent amount). The substrates and products of the FBC were characterized, particular consideration being given to the potentiality for the recycling of FBC wastes. FBC performance was determined, along with investment costs (1,270 USD/kW) and power costs (0.06 USD/kWh).