

Irena Trzepierczyńska, Krystyna Lech-Brzyk

Zastosowanie alkalicznych ścieków przemysłowych do odsiarczania spalin

W emisji dwutlenku siarki do atmosfery znaczący udział mają zakłady energetyki przemysłowej oraz lokalne ciepłownie. Bardzo istotnym problemem w tego typu obiektach jest dobór odpowiedniej metody odsiarczania spalin. Jednocześnie, ze względu na brak miejsca oraz koszty inwestycyjne i eksploatacyjne, tzw. metody wapienno-wapniakowe, powszechnie stosowane do odsiarczania spalin energetycznych, nie znajdują tu zastosowania. Zakłady przemysłowe zainteresowane odsiarczaniem spalin kotłowych bardzo często są producentem ścieków alkalicznych, które stanowią dla nich również bardzo ważny problem. Niektóre ścieki przemysłowe (np. z przemysłu sodowego) mogą być z powodzeniem stosowane do odsiarczania spalin metodami mokrymi. Opracowanie skojarzonej metody równoczesnego odsiarczania spalin i utylizacji ciekłych odpadów poprodukcyjnych pozwoliłoby wielu zakładom przemysłowym na rozwiązanie problemu ich szkodliwego oddziaływania na środowisko.

Powszechnie stosowane metody odsiarczania spalin polegają na trwałym związaniu usuniętego z gazów dwutlenku siarki za pomocą związków wapnia. Większość metod stosowanych przemysłowo to metody mokre, często modyfikowane tak pod względem składu absorbentu, jak i układu instalacji, w celu najlepszego i najtańszego oczyszczenia spalin. Stąd też, ze względów ekonomicznych i środowiskowych, zwrócono uwagę na możliwość stosowania absorbentów odpadowych do wiązania SO_2 .

Przydatność odpadów paleniskowych do odsiarczania spalin kotłowych była przedmiotem różnych opracowań [1,2]. Przebadano również właściwości absorpcyjne oraz skuteczność odsiarczania spalin z zastosowaniem do absorpcji SO_2 odpadów przemysłowych z produkcji sody, procesu martenowskiego oraz odpadowego wapna pokarbidowego [3]. Spośród metod możliwych do zastosowania w małych obiektach energetyki przemysłowej i komunalnej na uwagę zasługuje metoda dwualkaliczna, a zwłaszcza jej liczne modyfikacje. Zaletą tej metody jest możliwość stosowania absorbentów odpadowych, np. wód powrotnych ze stawów osadowych oraz transportu hydraulicznego odpadów elektrowniowych [4]. Przebadano także i określono możliwość zastosowania do absorpcji SO_2 alkalizowanych roztworów chloru i azotanu wapnia [5].

Na podstawie przeprowadzonych badań [6,7] autorzy ocenili przydatność odpadowego wapna pokarbidowego w procesie absorpcji i regeneracji roztworów po absorpcji SO_2 , jako bardziej korzystnego reagentu niż wapno hydratyzowane. Sposób oczyszczania spalin metodą mokrą z wykorzystaniem błota defekosaturacyjnego opisano w pracy [8], w której wykazano, że najlepsze właściwości wiążące SO_2 mają odpady zawierające strącony

CaCO_3 . Jest to prawdopodobnie przyczyna aktywnego działania mieszanin różnych odpadów zawierających węglan wapnia [9]. Potrzeba minimalizowania ilości odpadów nieużytecznych odprowadzanych do środowiska narzuca konieczność tworzenia koncepcji likwidowania zanieczyszczeń atmosfery z wykorzystaniem, tam gdzie to możliwe, odpadów przemysłowych. Często może to być związane z przemyślaną ingerencją w procesy technologiczno-produkcyjne. Dzięki kompleksowemu rozwiązaniu problemu, niejednokrotnie udaje się oczyścić gazy odlotowe i jednocześnie wykorzystać trudne do zagospodarowania odpady, a przy tym uzyskać wymierne korzyści ekonomiczne.

Celem niniejszej pracy było określenie parametrów eksploatacyjnych instalacji do odsiarczania spalin z zastosowaniem odpadów poprodukcyjnych jako absorbentu dwutlenku siarki w Cukrowni „Klecina” we Wrocławiu.

Charakterystyka odpadów

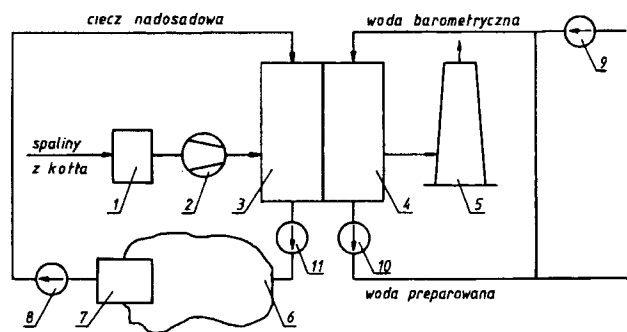
W zastosowanym w Cukrowni „Klecina” procesie odsiarczania spalin [10] wykorzystano korzystną, specyficzną sytuację wynikającą z technologii produkcji cukru. W cukrowniach bowiem, w czasie kampanii, operuje się znacznymi ilościami wody technologicznej oraz wapna. Wapno w postaci mleka wapiennego stosuje się do oczyszczania soku surowego w tzw. procesie defekacji. W procesie saturacji następuje wytrącanie nadmiaru wapnia użytego do oczyszczania soku. Po saturacji oddziela się wytrącony osad od soku i zageszcza, w wyniku czego otrzymuje się gęstwą błotną zawierającą 50+55 % suchej masy, stanowiącą odpad poprodukcyjny zwany błotem defekosaturacyjnym. Orientacyjny skład błota jest następujący: 66+80 CaCO_3 , 14+20 % substancji organicznych, 1+2 % P_2O_5 , 0,3+0,5 % azotu ogólnego, 0,3+1,0 % tlenków żelaza i glinu, 0,4+1,5 % SO_3 oraz śladowe ilości metali ciężkich [11]. Błoto maceruje się, dzięki czemu staje się ono półpłynne i w tej postaci przesyłane jest do osadników. Po 2+3 tygodniach półpłynne błoto ponownie twardnieje.

Jednocześnie prowadzi się zakwaszanie wody technologicznej do dyfuzji (wysładzającej krajanekę) do $\text{pH}=5,5+6,0$. Zakwaszanie wody (siarczynowanie) prowadzi się za pomocą gazowego SO_2 , gazu siarkowego ze spalania siarki lub stężonego kwasu siarkowego.

Technologia odsiarczania spalin

W technologii zastosowanej w Cukrowni „Klecina” we Wrocławiu ciecz nadosadową z osadników błota defekosaturacyjnego stosuje się do absorpcji dwutlenku siarki w części tzw. nadosadowej skrubera. W części tzw. barometrycznej skrubera odpylone oraz wstępnie odsiarczone spaliny zakwaszają alkaliczną wodę

barometryczną, która jako tzw. woda preparowana kierowana jest do dyfuzji w procesie produkcji cukru. Ideowy schemat technologiczny procesu przedstawiono na rysunku 1. Spaliny z kotła są wstępnie odpylane w baterii cyklonów (1), a następnie tłoczone wentylatorem (2) do skruberów (3) i (4). Stamtąd spaliny kierowane są do kominia (5).



Rys. 1. Schemat technologiczny procesu odsiarczania spalin (1 – bateria cyklonów, 2 – wentylator, 3 – skruber (część nadosadowa), 4 – skruber (część barometryczna), 5 – komin, 6 – osadnik błota defekosaturacyjnego, 7 – komora ssawna pomp, 8+11 – pompy)

Skruber jest urządzeniem wielofunkcyjnym. Zachodzi w nim wstępne schłodzenie i oczyszczenie spalin, a następnie ich odkroplenie i wtórne podgrzanie. Spaliny oczyszczane są w wyniku zraszania cieczami alkalicznymi krążącymi w dwóch obiegach. Obieg pierwszy, zasilający część nadosadową skrubera (3), jest obiegiem zamkniętym: dysze skrubera w jego części nadosadowej, pompa (11), osadnik błota (6), komora ssawna pomp (7), pompa (8), dysze skrubera. Obieg drugi, zasilający część barometryczną skrubera (4), jest obiegiem otwartym: woda barometryczna z produkcji podawana jest pompą (9) do dysz skrubera (4), a następnie po zakwaszeniu, jako tzw. woda preparowana, pompą (10) podawana jest do ekstraktora. Regeneracja roztworu po absorpcji z części nadosadowej skrubera (3) następuje w osadniku błota defekosaturacyjnego (6) poprzez jego kontakt z błotem zawierającym jony wapnia.

Badania eksploatacyjne

Badania eksploatacyjne instalacji pracującej w Cukrowni „Klecin” we Wrocławiu prowadzone były podczas kampanii cukrowniczych w latach 1993 i 1994. Celem badań eksploatacyjnych było określenie i porównanie teoretycznej i rzeczywistej pojemności absorpcyjnej względem SO_2 cieczy nadosadowej znajd błota defekosaturacyjnego, stosowanej do absorpcji SO_2 w części nadosadowej skrubera. Poniżej przedstawiono wyniki badań części nadosadowej skrubera, a więc pracującej z wykorzystaniem odpadu poprodukcyjnego.

Pojemność absorpcyjną (p_s) wyznaczono jako ilość SO_2 zaabsorbowaną przez jednostkę objętości roztworu i wyrażono w kg/m^3 . Teoretyczną pojemność absorpcyjną (p_s^t) wyznaczono jako stechiometryczną ilość SO_2 wynikającą z zasadowości roztworu, natomiast rzeczywistą pojemność absorpcyjną (p_s^r) określono na podstawie analitycznie oznaczonej ilości SO_2 pochłoniętego przez roztwór, jako sumę jonów siarczynowych i siarczanowych. Zasadowość roztworów oznaczano potencjometrycznie. W badanych próbkach roztworów określano również ilość osadu. Średnie wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

Podczas kampanii w 1993 r. (poz. 1+10) instalacja zasilana była cieczą nadosadową o $\text{pH}=7,2+7,7$ i zawartości osadu około $1,0+2,7 \text{ kg/m}^3$. Rzeczywiste ilości SO_2 zaabsorbowane w cieczy nadosadowej (p_s^r) wynosiły około $0,4+1,2 \text{ kg/m}^3$, natomiast teoretyczna pojemność absorpcyjna (p_s^t) wynosiła około $3,9+11,7 \text{ kg/m}^3$. Pojemność absorpcyjna stosowanych cieczy nadosadowych została więc wykorzystana w niewielkim stopniu, tj. około $10,2+18,1 \%$. W czasie kampanii w 1994 r. (poz. 11+18) instalacja zasilana była cieczą nadosadową o $\text{pH}=7,6+12,8$ i zawartości osadu około $0,0+27,8 \text{ kg/m}^3$.

Rzeczywiste ilości SO_2 w cieczy nadosadowej wynosiły $0,17+0,44 \text{ kg/m}^3$, natomiast teoretyczna pojemność absorpcyjna przyjmowała wartości $1,22+61,95 \text{ kg/m}^3$. Pojemność absorpcyjna stosowanych cieczy została więc wykorzystana w znikomym stopniu, tj. $0,3+22 \%$. We wszystkich przypadkach roztwory poabsorpcyjne miały wysoką zasadowość, a ich teoretyczna pojemność absorpcyjna wynosiła $0,54+51,07 \text{ kgSO}_2/\text{m}^3$. Niewielkie

Tabela 1. Wyniki pomiarów eksploatacyjnych odsiarczania spalin w Cukrowni „Klecin”

Lp.	Numer próby	pH	Masa osadu	Zasadowość	p_s^t	p_s^r	p_s^r/p_s^t
			kg/m^3	$\text{kgHCO}_3^-/\text{m}^3$			
1	11	7,3	2,68	3,75	3,93	–	–
2	12	5,7	0,93	–	–	0,45	11,54
3	11a	7,2	2,59	4,04	4,24	–	–
3	12a	5,7	2,28	–	–	0,68	16,04
5	11b	7,1	1,01	11,2	11,75	–	–
6	12b	5,7	1,65	–	–	1,20	10,18
7	11d	7,7	1,42	5,77	6,05	–	–
8	12d	5,3	2,59	–	–	1,09	18,07
9	11e	7,2	1,57	5,36	5,62	–	–
10	12e	5,6	1,59	–	–	0,81	14,47
11	111a	12,7	27,68	59,05	61,95	–	–
12	112a	12,5	44,54	46,68	51,07	0,17	0,28
13	111b	11,5	–	1,16	1,22	–	–
14	112b	6,1	–	0,52	0,54	0,27	21,96
15	111c	7,6	8,90	5,55	5,82	–	–
16	112c	6,3	18,12	3,78	3,97	0,23	3,95
17	111d	12,8	20,51	50,07	52,53	–	–
18	112d	6,4	6,50	5,08	5,33	0,44	0,85

11x, 111x – ciecz nadosadowa przed skruberem; 12x, 112x – ciecz nadosadowa za skruberem

wykorzystanie zdolności absorpcyjnej cieczy nadosadowej wynikało z niesprawności układu zraszania (praca dysz przy parametrach poniżej nominalnych), który nie zapewniał właściwego kontaktu fazy ciekłej i gazowej. Pozwalało to równocześnie na wielokrotną recyrkulację cieczy nadosadowej w obiegu osadnik-skruber.

Wnioski

♦ Właściwości cieczy nadosadowych stosowanych do absorpcji SO_2 są zróżnicowane, na co mają wpływ uwarunkowania zewnętrzne, takie jak: przypadkowy napływ cieczy przepracowanej z osadnika niepracującego przez nieszczelności komory ssawnej pompy zasysającej ciecz nadosadową, miejsce podawania błota rzadkiego i roztworu po absorpcji do osadnika błota defekosaturacyjnego, podawanie dodatkowych mediów do osadnika błota defekosaturacyjnego (w kampanii w roku 1994 do osadnika wprowadzano wodę wapienną).

♦ Stopień wykorzystania zdolności absorpcyjnych stosowanych cieczy nadosadowych, określany jako stosunek rzeczywistej do teoretycznej pojemności absorpcyjnej wynosił przeciętnie kilkanaście procent, czego powodem była niesprawność układu zraszania skrubera.

LITERATURA

1. M. ŁĄCZNY: Technologia odsiarczania spalin gęstą zawiesiną popiołów lotnych. Mat. sem. nt. odsiarczania spalin, Gdańsk 1989.
2. M. GŁOMBA: Popiół i żużel – bezużyteczne odpady czy źródło sorbentu tlenków siarki i azotu. Mat. symp. POL-EMIS '94, wyd. PZITS nr 673, ss. 49-60, Szklarska Poręba 1994.
3. A. DURYCH i in.: Aktualne problemy odsiarczania gazów spalinowych. Ochrona Powietrza, 1983, nr 1, ss. 8-12.
4. M.A. GOSTOMCZYK i in.: Badania nad skutecznością odsiarczania i odpylania spalin z EC przy zraszaniu wodami odpadowymi. Raporty Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., 1989, nr 54.
5. I. TRZEPIERCZYŃSKA: Odsiarczanie spalin – procesy regeneracji absorbentu i utleniania odpadów. Prace Nauk. Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr., 1992, nr 68, seria Monografie nr 35, ss. 34-54.
6. I. TRZEPIERCZYŃSKA, A. SZAYNOK: Badania nad wykorzystaniem odpadowego wapna pokarbidowego do zagospodarowania roztworów posorpcyjnych. Ochrona Powietrza, 1981 nr 4, ss. 90-92.
7. Zgłoszenie patentowe nr P-293449, 1992.
8. Zgłoszenie patentowe nr P-294430, 1992.
9. Zgłoszenie patentowe nr P-153254, 1986.
10. Zgłoszenie patentowe nr P-306236, 1994.
11. Poradnik inżyniera. Cukrownictwo. WNT, Warszawa 1988.

On the Use of Alkaline Effluents for the Needs of Flue Gas Desulphurisation (FGD)

A FGD concept involving absorption in the effluents from a sugar factory is proposed. This is a joint approach which provides FGD via alkaline effluents from, e.g., food processing, dye and varnish manufacture, etc. In

this method the flue gas stream is desulphurized by waste absorbents, thus providing simultaneous partial treatment of industrial wastewaters.