

Agnieszka Rzepecka-Skrzat

Suche metody odsiarczania spalin

Jednym z głównych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego jest dwutlenek siarki, którego globalna emisja w 2/3 pochodzi ze źródeł naturalnych, zaś pozostała 1/3 jest wynikiem działalności człowieka. Znaczne ilości SO₂ wprowadzają do atmosfery m.in. przemysły paliwowo-energetyczny, metalurgiczny, elektromaszynowy i mineralny. Podstawowym źródłem SO₂ jest spalanie paliw. W Polsce 95% potrzeb energetycznych pokrywają paliwa stałe (tj. węgiel kamienny i brunatny), natomiast inne paliwa (ciekłe i gazowe) stanowią tylko kilkuprocentowy dodatek [2]. Niekonwencjonalne źródła energii, jak np. wiatr, woda czy promieniowanie słoneczne pozostają w Polsce prawie całkowicie nie wykorzystane.

Emisja SO₂ zależy od procentowej zawartości siarki w paliwie (w krajowych paliwach stałych jej zawartość waha się zwykle od 0,5% do 0,7%, wyjątkowo w niektórych gatunkach węgla wynosi od 3% do 3,5%), typu instalacji do spalania (rodzaj zastosowanych kotłów i palników) oraz przebiegu procesu spalania [1,3].

Ogólna ocena strat spowodowanych ogromną emisją SO₂ jest trudna do oszacowania, gdyż na całkowity bilans składają się schorzenia ludzi i zwierząt, korozja metali i konstrukcji budowlanych, niszczenie roślinności, zmniejszenie wydajności zakwaszonych pól uprawnych i lasów, niszczenie odzieży itp. [4]. Stąd też niezbędne stało się możliwie szybkie ograniczenie ilości dwutlenku siarki emitowanego do atmosfery, np. przez zmianę stosowanego paliwa, modernizację lub zmianę technologii, odsiarczanie paliw przed spalaniem, zastosowanie odpowiedniej technologii odsiarczania gazów spalinywych oraz przez zmianę sposobu spalania paliw.

Ponieważ wybór paliwa stosowanego w Polsce uwarunkowany jest bazą surowcową, zaś zmiana technologii dotyczyłaby głównie energetyki, dlatego też rozwiązanie problemu emisji SO₂ musi wiązać się z procesem odsiarczania paliw, odsiarczania spalin bądź też ze zmianą sposobu spalania paliw [5].

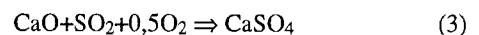
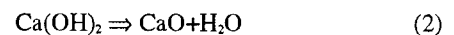
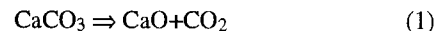
Suche odsiarczanie spalin

W Polsce największe szanse na powszechne zastosowanie mają suche metody odsiarczania spalin. W porównaniu z metodami mokrymi są one tańsze i możliwe do wprowadzenia w istniejących już obiektach. Suche metody odsiarczania spalin polegają na zmieszaniu paliwa z suchym sorbentem przed wprowadzeniem go do paleniska, iniekcji suchego sorbentu bezpośrednio do paleniska lub do gazów odlotowych z procesu spalania lub też sorpcji SO₂ na sorbencie stałym, np. węgla aktywnym oraz w złożu fluidalnym [5].

Jako sorbenty stosuje się najczęściej wapienie i dolomity, a także wodorotlenek wapnia. Najważniejszą wspólną cechą suchych metod odsiarczania spalin jest uzyskanie po procesie odsiarczania suchego produktu końcowego oraz brak ścieków.

Podczas procesu spalania węgla zawarta w nim siarka jest utleniana, przy czym do najbardziej stabilnych produktów utleniania należą SO₂ i SO₃. Szybkość utleniania siarki do SO₃ jest mniejsza niż do SO₂ (zwiększa się w wyższych temperaturach), a więc równowaga w tym procesie przesunięta jest w kierunku tworzenia się SO₂. W związku z powyższym gazy spalinowe oczyszcza się głównie z SO₂. Część siarki (5+15%) reaguje z zawartymi w węglu związkami alkalicznymi i przechodzi do popiołu [1]. W celu zwiększenia stopnia odsiarczenia można mieszać suchy sorbent z paliwem przed wprowadzeniem go do procesu spalania. W pracy [6] materiał palny (węgiel brunatny) zmieszano z rozdrobnionym sorbentem, będącym mieszaniną wapnia i ziemi bielącej. W temperaturach spalania wynoszących od około 600 do 1.000 °C istotna część powstającego SO₂ była wiązana przez uwolnione i częściowo unoszące się cząstki sorbentu. Podczas badań zastosowano trzy różne składy mieszaniny sorbentu uzyskując trzy różne stopnie odsiarczenia. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Zmniejszenie emisji SO₂ zostało osiągnięte poprzez częściową substytucję surowca paliwowego oraz wiązanie SO₂ przez sorbent.

Kolejna sucha metoda odsiarczania spalin polega na wprowadzaniu sorbentu bezpośrednio do paleniska na odpowiedni poziom spalania. Po zmieszaniu ze spalinami w wysokiej temperaturze sorbenty wapniowe przechodzą do postaci tlenkowej zgodnie z reakcjami:



W klasycznych kotłach optymalna temperatura wiązania SO₂, przy zastosowaniu jako sorbentu związków wapnia, mieści się w przedziale od 780 do 1.200 °C, zaś przy zastosowaniu związków magnezu – w przedziale od 380 do 860 °C [7]. Klasycznym przykładem wprowadzania sorbentu do strefy spalania są metody LIMB i LIFAC, w których jako sorbenty wykorzystano CaCO₃ oraz CaO [5,8]. W metodach tych stopień odsiarczenia spalin wahał się w przedziale 20+40% dla metody LIMB i 60+90% dla metody LIFAC. Pewną modernizacją w metodzie LIFAC jest prowadzone w oddzielnym reaktorze aktywizowanie nieprzereagowanego sorbentu wodą. Proces ten sprzyja reakcji cząstek CaO, MgO, K₂O, Na₂O i innych (zawartych w pyłe niesionym przez spalinę) z SO₂. O skuteczności metod LIMB i LIFAC decyduje spełnienie kilku istotnych dla prowadzenia procesu odsiarczania warun-

Tabela 1. Skład sorbentu i stopień odsiarczenia gazów spalinowych w procesie spalania mieszaniny sorbent-węgiel brunatny (zużycie węgla brunatnego 2,25 t/h, zawartość siarki w węglu 1,9%) [6]

Składnik sorbentu, %	Ilość sorbentu t/h	Udział sorbentu w całości mieszaniny wprowadzanej do paleniska %	Stopień zmniejszenia emisji SO ₂ %
Ca(OH) ₂ – 21,0 Ziemia bieląca – 47,9 Papier filtracyjny – 0,9 Składniki z regeneracji starego oleju silnikowego – 30,2	0,250	13,8	43,7
Ca(OH) ₂ – 34,4 Ziemia bieląca – 41,3 Papier filtracyjny – 1,3 Składniki z regeneracji starego oleju turbinowego – 23,0	0,109	4,75	21,5
Ca(OH) ₂ – 4,3 Ziemia bieląca – 57,1 Papier filtracyjny – 0,6 Składniki z rafinacji rafinatu starego oleju – 38,0	0,530	29,3	57,0

ków, tj. utrzymanie odpowiedniej temperatury reakcji, odpowiedni rodzaj i granulacja sorbentu, czas kontaktu reagentów oraz stopień ich zmieszania. Badania nad metodą wprowadzania sorbentu na odpowiedni stopień spalania opisano w pracach [9,10]. W pracy [9] zastosowano jako sorbent pyły odpadowe z odpylania gazów odlotowych z procesu wypalania cementu, wapienia i dolomitu. Metoda ta umożliwiłaby korzystne ekologicznie i finansowo rozwiązanie problemu zagospodarowania tego odpadu.

Przykładem niekonwencjonalnych metod ograniczenia emisji SO₂ jest praca [10], gdzie jako materiał sorpcyjny wykorzystano skorupki jajek. Wilgotne skorupki jajek mieszane były z suchym popiołem w stosunku od 1:4 do 4:1. Do tego celu może zostać wykorzystany popiół z procesu odsiarczenia gazów odlotowych, charakteryzujący się dużym udziałem wolnego wapna. Wilgoć ze skorupki jajek jest usuwana przez reakcję z wolnym wapnem. Po zmieszaniu sorbentu z surowcem paliwowym w stosunku od 1:10 do 1:30 mieszanina zostaje wprowadzona do kotła, gdzie następuje wiązanie SO₂ z gazów odlotowych. Zastosowanie tej metody jest możliwe tylko w specyficznych warunkach, np. w zakładach piekarniczych, produkcji makaronów itp.

Do efektywnych metod odsiarczenia gazów odlotowych zaliczyć należy prowadzenie procesu odsiarczenia w palenisku fluidalnym. Złoże fluidalne zapewnia dobry kontakt spalin i sorbentu stałego, jak również odpowiednie warunki utleniające [7]. Podczas procesu spalania w złożu fluidalnym około 5÷15% siarki reaguje z naturalnymi zasadowymi związkami obecnymi w węglu i przechodzi do popiołu [1]. Zwiększenie stopnia odsiarczenia spalin uzyskuje się przez prowadzenie spalania z dodatkiem wapienia lub dolomitu. Podczas procesu spalania w palenisku fluidalnym wapień lub dolomit ulegają kalcynacji, przez co następuje utrata ich masy i wzrost porowatości. Powstający na powierzchni cząstki sorbentu CaSO₄ dezaktywuje ją ograniczając penetrację SO₂. Cząstki dezaktywowane można zreaktywować w niskich temperaturach wykorzystując do tego celu parę wodną. Stosując jako sorbent dolomit przy spalaniu prowadzonym pod wysokim ciśnieniem i przy stosunku reagentów od 1,5:1 do 2:1 uzyskuje się skuteczność odsiarczenia powyżej 90%. Dla wapienia wynosi ona w tych warunkach poniżej 70%, co związane jest z mniejszą zdolnością do kalcynacji pod wysokim ciśnieniem. Wadą procesu odsiarczenia w paleniskach fluidalnych jest zwiększenie ilości odpadów stałych oraz możliwość przeni-

kania niektórych z nich do wód gruntowych podczas ich składowania [1]. Zastosowanie metody odsiarczenia spalin w palenisku fluidalnym omówiono m.in. w pracy [11]. Gromadzący się przy suchym zgazowaniu węgla hydrat wapnia składający się w 4÷5% wagowych z wody i w 95÷96% wagowych z substancji suchej (zawierającej związku wapnia) mieszano z 5% wagowymi popiołu lotnego z węgla brunatnego. Następnie mieszaninę nawilżano wodą, granulowano i suszono w temperaturze około 100 °C. Taki granulát wprowadzono do paleniska fluidalnego. Stwierdzono 50% stopień przereagowania sorbentu z zawartym w gazach spalinowych SO₂.

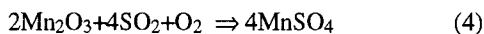
W pracy [12] jako sorbent w palenisku fluidalnym wykorzystano pył odpadowy gromadzący się podczas procesu wypalania cementu bogatego w alkalia, chlorki i siarczany. W procesie tym uzyskano skuteczność odsiarczenia spalin powyżej 90%. Zaletą zastosowania takiego sorbentu jest m.in. zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych palenisk fluidalnych oraz rozwiązanie problemu składowania odpadu – pyłu cementowego, jak również brak konieczności zakupu innego sorbentu. Wadą są natomiast zakłócenia eksploatacyjne, tj. masowe utwardzanie złoża, tworzenie się narośli w reaktorze (kotle) z warstwą fluidalną, co wiąże się z bardzo wysokim udziałem lotnych związków zasadowych zawartych w pyłe cementowym. Zjawisko to można wyeliminować poprzez ścisłą kontrolę procentowych udziałów w pyłe cementowym kamienia wapiennego lub dolomitu.

Inną metodą odsiarczenia gazów odlotowych jest wprowadzanie sorbentu bezpośrednio do gazów spalinowych. Klasyfikacyjnym przykładem jest metoda CDAS firmy Fläkt przeznaczona dla kotłowni o wydajności cieplnej od 3 do 50 MW_t [5,13]. Jako sorbent wykorzystano w niej Ca(OH)₂. Spaliny za kotłem trafiają do reaktora, gdzie ulegają odpyleniu i schłodzeniu w jego górnej części. Następnie przechodzą do części reakcyjnej reaktora, gdzie wdmuchiwany jest sorbent – świeże wapno gaszone. Końcowy produkt odsiarczenia recykluje w układzie w sposób ciągły, co zmniejsza zapotrzebowanie na świeży sorbent. W metodzie tej uzyskuje się skuteczność odsiarczenia około 90%. Zależy ona jednak od rodzaju stosowanego sproszkowanego wapna gaszonego i temperatury na filtrze tkaninowym, na którym odpylane są odsiarczone spaliny.

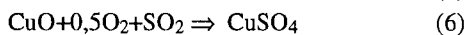
Metoda CDAS jest jednak droższa niż opracowana również przez firmę Fläkt metoda alkaliczna sucha. Stosuje się ją dla kotłowni o wydajności cieplnej 1÷10 MW_t. W metodzie tej

jako sorbent zastosowano NaHCO_3 , który za pomocą gorących spalin lub powietrza wdmuchiwany jest do kanału gazu surowego. Na końcu procesu gazy odlotowe odpylane są na filtrze tkaninowym. Metoda alkaliczna sucha pozwala na uzyskanie skuteczności odsiarczania spalin około 90%. Zaletą tej metody są jej niskie koszty inwestycyjne i dozoru, wadą natomiast jest rozpuszczalność produktu końcowego, co wiąże się z koniecznością odpowiedniego zabezpieczenia miejsca jego składowania. Metodę wprowadzania sorbentu do spalin badano również w pracy [14], gdzie jako sorbent zastosowano m.in. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Przed wprowadzeniem do gazów odlotowych $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zostaje schłodzony do temperatury poniżej temperatury punktu rosy. Wprowadzony następnie do gorących gazów spalinowych powoduje kondensację pary wodnej na powierzchni swych cząstek. Uzyskane w ten sposób wilgotne cząstki sorbentu sprzyjają procesowi chemicznej sorpcji SO_2 . Istotną zaletą tej metody jest możliwość recykulacji sorbentu, który przed wprowadzeniem do procesu zostaje ponownie schłodzony. Co jakiś czas usuwa się z układu część starego sorbentu wprowadzając na jego miejsce świeży.

Kolejną odmianą suchej metody odsiarczania spalin jest adsorpcja SO_2 na sorbentach stałych, tj. tlenkach metali, węgla aktywnym i innych, przy czym obecnie podstawowy sorbent stanowi węgiel aktywny. Charakteryzuje się on dużą porowatością i silnie rozwiniętą powierzchnią, która wykazuje bardzo dobre właściwości adsorpcyjne. Istotną zaletą jest możliwość jego regeneracji i powtórnego wykorzystania w procesie odsiarczania spalin. Spośród tlenków jako sorbenty stosowane są tlenki manganu, żelaza, miedzi, kobaltu, cynku i inne. Badaniem nad przydatnością w procesie odsiarczania poddano osadzony na nośniku glinowym MnO_x . W obecności tlenu w ilości 1+2% zachodziła następująca reakcja:



Podczas regeneracji strumieniem gazu $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ otrzymano SO_2 , H_2S oraz MnO i MnS . Dobrym sorbentem okazał się również CuO osadzony na nośniku glinowym. Podczas sorpcji w obecności tlenu zachodziły następujące reakcje:



Regenerację Cu i SO_2 przeprowadza się przy użyciu H_2 , CO lub lekkich węglowodorów, np. CH_4 . Produkt końcowy procesu to uzyskany w procesie Clausa ciekły SO_2 lub siarka elementarna. Metoda ta daje możliwość uzyskania skuteczności odsiarczania spalin około 95% oraz handlowych produktów siarki [1]. Oprócz tlenków metali i węgla aktywnego badaniami poddano również inne rodzaje sorbentów. I tak w pracy [15] jako sorbent użyto wysuszony granulatu gazobetonu, który jest silnie porowaty i ma rozwiniętą powierzchnię (ok. $20+150 \text{ m}^2/\text{g}$). Wyniki uzyskane przy przepuszczaniu przez złożę granulowanego sorbentu (o objętości 10 m^3 i uziarnieniu 1,5+5,0 mm) gazów odlotowych o temperaturze około $70 \text{ }^\circ\text{C}$, zawierających około $200 \text{ mgHF}/\text{m}^3$ i $500 \text{ mg}(\text{SO}_3/\text{SO}_2)/\text{m}^3$, przedstawiono w tabeli 2.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono usunięcie SO_2 , SO_3 oraz HF prawie w 100%. Metoda ta wydaje się być bardzo obiecująca, jednak autorzy pracy [15] nie podali w niej kilku istotnych informacji, np. jaka ilość spalin została przepuszczona przez złożę sorbentu, jaka była prędkość ich

przepływu oraz jaka objętość złoża przypadła na 1 kg SO_2 , SO_3 i HF .

Do suchych metod odsiarczania spalin zalicza się również proces prowadzony na złożu fluidalnym składającym się z ziaren sorbentu. Metoda ta znalazła zastosowanie w źródłach emisji o wielkości około $100+200 \text{ tys. m}^3/\text{h}$. I tak np. w metodzie FOOG odsiarczanie połączone jest z odpylaniem gorących spalin i granulowaniem wydzielonego pyłu produktami odsiarczania. Odsiarczanie następuje w wyniku natrysku na złożę lub do złoża wodnego roztworu zasadowego, tj. NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ itp. W metodzie tej uzyskuje się skuteczność odsiarczania spalin powyżej 90%, odpylania do 80%, zaś zużycie sorbentu w stosunku do ilości stechiometrycznej wynosi od 1,1 do 1,2. Odsiarczanie spalin w złożu fluidalnym może być też prowadzone na cząstkach stałych porowatych, impregnowanych lub bezpośrednio na ziarnach stałego CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub CaO . We wszystkich fluidalnych metodach odsiarczania spalin prowadzonych w klasycznych złożach pęcherzykowych lub cyrkulacyjnych możliwe jest odnawianie powierzchni sorbentu [1]. Dość nietypowe rozwiązanie omówniono w pracy [16], gdzie odsiarczanie gazów odlotowych odbywało się równocześnie z procesem suszenia surowca paliwowego w warstwie fluidalnej. W procesie tym kamień wapienny wprowadzany jest do komory spalania przy pomocy powietrza lub pary. Ma tu miejsce niewielkie związanie siarki. Gazy odlotowe opuszczając układ spalania niosą ze sobą oprócz zanieczyszczeń także nieprzereagowany sorbent i popiół lotny. Główny etap procesu odsiarczania zachodzi w suszarce razem z procesem suszenia surowca, tj. węgla brunatnego. Jako medium fluidalne zastosowane zostały gazy odlotowe. Niesione przez nie pył wapienny i popiół lotny wchodzi w kontakt z wilgotnym surowcem paliwowym. Przy udziale wody zawartej w paliwie zachodzi hydratyacja CaO do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, który reaguje z SO_2 zawartym w gazach odlotowych. Po opuszczeniu warstwy fluidalnej ze strumienia gazów odlotowych separowane są w cyklonie większe cząstki stałe, które następnie zawraca się do warstwy fluidalnej. Gazy odlotowe kondycjonowane są wodą lub parą wodną i odpylane na filtrze tkaninowym. Kondycjonowanie sprzyja aktywizacji $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tak że część SO_2 jest dodatkowo oddzielana na filtrze tkaninowym. Pył z tej separacji jest zawracany do warstwy fluidalnej, a CaSO_4 zostaje usunięty z układu wraz z popiołem. Istotną zaletą tego procesu jest zmniejszenie kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych, podwyższenie sprawności odsiarczania spalin, wykorzystanie zawierającego wapień popiołu z surowca paliwowego i brak konieczności oczyszczania gazów przed wprowadzeniem do urządzenia suszącego.

Odsiarczanie spalin w ZEC Wrocław SA metodą WAWO

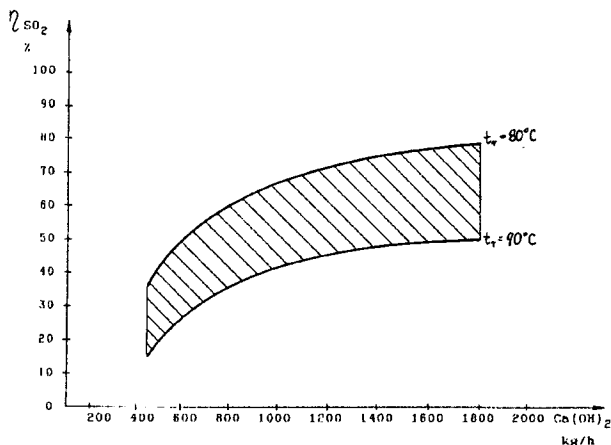
Na początku lat 90. w Zespole Elektrociepłowni Wrocław SA uruchomiono instalację odsiarczania gazów spalinowych opartą na technologii WAWO [5,17]. Spaliny z kotła WP-120 w ilości około $300 \text{ tys. Nm}^3/\text{h}$ rozdzielane są na dwie niezależne nitki technologiczne i kierowane dwoma strumieniami (lewym i prawym) przez dwa obrotowe podgrzewacze powietrza, dwa reaktory, dwa elektrofiltry i dwa wentylatory do emitora. W procesie tym do strefy spalania w kotle, gdzie panują temperatury około $900+1.100 \text{ }^\circ\text{C}$ wprowadzany jest rozdrobniony sorbent. Jako sorbent stosowane mogą być róż-

Tabela 2. Wyniki badań nad wykorzystaniem złoża z granulowanego gazobetonu (objętość złoża 10 m³) [15]

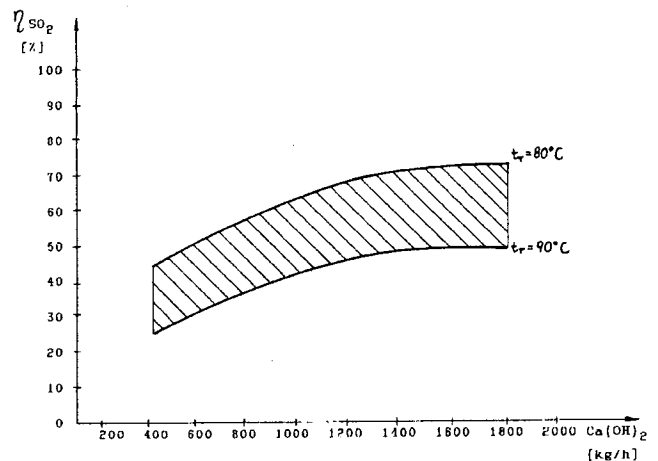
Rodzaj zanieczyszczenia	I seria		II seria		III seria	
	Gazy odlotowe	Gazy oczyszczone	Gazy odlotowe	Gazy oczyszczone	Gazy odlotowe	Gazy oczyszczone
Dwutlenek siarki mgSO ₂ /m ³	520,0	<1	392,0	<1	433,0	<1
	322,0	<1	460,0	<1	379,0	<1
	406,0	<1	276,0	<1	478,0	<1
Trójtlenek siarki mgSO ₃ /m ³	35,3	<3	38,6	<3	45,8	<3
	40,8	<3	39,4	<3	38,6	<3
	41,8	<3	40,1	<3	43,4	<3
Związki fluoru mgHF/m ³	79,8	0,72	223,0	0,12	173,0	0,12
	39,6	0,24	123,0	0,12	185,0	0,12
	64,1	0,24	162,0	0,12	247,0	0,24

ne związki wapnia, tj. CaO, CaCO₃, Ca(OH)₂, CaCO₃+MgCO₃. Na tym stopniu procesu ograniczenie ilości SO₂ zawartego w spalinach jest nieznaczne. Chcąc zwiększyć wydajność procesu konieczne stało się wprowadzenie nadmiaru sorbentu, tak aby spełniony był warunek Ca:S=3:1. Gazy odlotowe opuszczające kocioł o temperaturze około 400+450 °C, niosące ze sobą oprócz produktów reakcji i popiołu lotnego także znaczne ilości nieprzereagowanego sorbentu, trafiają do obrotowych podgrzewaczy powietrza. Spaliny z podgrzewaczy o temperaturze około 140+170 °C kierowane są do reaktorów, gdzie za pomocą systemu dysz wtryskiwany jest aerozol cieczenio-powietrzny. W technologii WAWO jako ciecz zastosowano roztwory rozpuszczalnych soli wapnia lub sodu. W wyniku dozowania aerozolu cieczenio-powietrznego następuje znaczne usunięcie zawartego w spalinach SO₂ i obniżenie temperatury spalin do około 90 °C. Gazy odlotowe niosące pył i produkty reakcji odsiarczania spalin zostają odpylone w elektrofiltrze i skierowane do emitora.

Przy wprowadzaniu technologii WAWO dla kotła WP-120 prowadzono prace badawcze w celu określenia sprawności usuwania SO₃ ze spalin. Stwierdzono, że podczas pracy instalacji zawartość SO₃, wynosząca początkowo w nieodsiarczonych gazach odlotowych 0,03+0,40 gSO₃/m³, spadała do zera. Pomiar wilgotności spalin umożliwił określenie dopuszczalnej dolnej granicy ich schłodzenia w reaktorach. Wzrost wilgotności spalin wyraźnie sprzyjał procesowi sorpcji, stwarzał jednak groźbę powstawania kwaśnych kropli i sprzyjał wzrostowi właściwości cementujących produktów reakcji. Wpływ ilości dozowanego sorbentu i temperatury w reaktorze na całkowitą skuteczność odsiarczania spalin przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

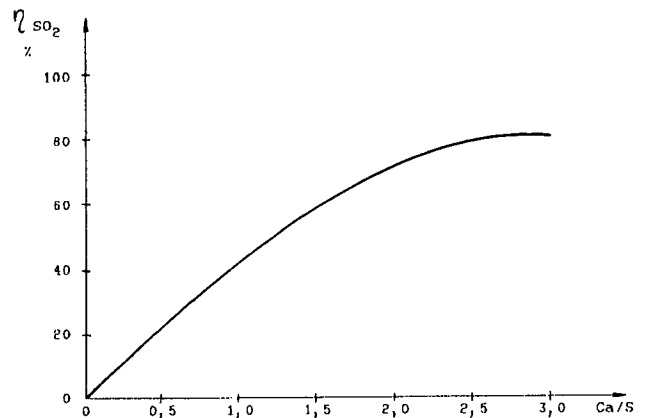


Rys. 1. Zależność całkowitej skuteczności odsiarczania spalin od ilości dozowanego sorbentu i temperatury w reaktorze dla lewej nitki technologicznej



Rys. 2. Zależność całkowitej skuteczności odsiarczania spalin od ilości dozowanego sorbentu i temperatury w reaktorze dla prawej nitki technologicznej

Stwierdzono wyraźny wzrost skuteczności odsiarczania wraz z obniżeniem temperatury spalin w reaktorach i wraz ze wzrostem ilości dozowanego sorbentu. Zależność całkowitej skuteczności odsiarczania spalin metodą WAWO od stosunku Ca:S przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Zależność skuteczności odsiarczania spalin w metodzie WAWO od stosunku Ca/S

Na podstawie badań eksploatacyjnych prowadzonych w Zespole Elektrociepłowni-Wrocław SA stwierdzono, że jedynym niekorzystnym zjawiskiem występującym podczas pracy instalacji odsiarczania jest proces zarastania reaktorów. Niebezpieczeństwo to można jednak wyeliminować przez prawidłowe prowadzenie procesu spalania paliwa w kotle oraz kontrolę m.in. takich parametrów, jak ciśnienie cieczy przed dyszą, ciśnienie sprężonego powietrza przed dyszą, temperatura spalin na wlocie i wylocie z reaktorów, temperatura spalin przed i za elektrofiltrem oraz przepływ sprężonego

powietrza. Istotnymi zaletami technologii WAWO są wysoka skuteczność odsiarczania spalin wynosząca około 80%, suchy produkt reakcji odsiarczania, brak ścieków, łatwość automatyzacji procesu, małe zapotrzebowanie terenu pod instalację, skuteczne odsiarczanie spalin ze spalania węgla zarówno o dużej jak i małej zawartości siarki, zmniejszona korozyjność poprzez wyeliminowanie ze spalin SO_3 . Wadami są natomiast konieczność stosowania znacznego nadmiaru sorbentu, mała przydatność produktu poreakcyjnego, konieczność utrzymania odpowiednich parametrów procesu m.in. zawartości H_2O w aerozolu cieczowo-powietrznym i wielkości kropeł wtryskiwanej cieczy oraz ilości dozowanego sorbentu w zależności od zawartości SO_2 w spalinach [5].

Podsumowanie

Suche metody odsiarczania spalin mają największe szanse na powszechne zastosowanie w Polsce, ponieważ są one znacznie tańsze niż metody mokre. Charakteryzują się też mniejszym zużyciem energii i wody, mniejszą korozyjnością instalacji, możliwością stosowania różnych sorbentów (tanich i dostępnych na polskim rynku), brakiem konieczności podgrzewania oczyszczonych gazów, mniejszym zapotrzebowaniem terenu pod instalację oraz łatwiejszym transportowaniem i składowaniem odpadów. Jest to więc szansa dla tysięcy małych lokalnych kotłowni spalających zwykle węgiel o złej jakości i nie posiadających żadnych urządzeń oczyszczających, które stanęły obecnie przed koniecznością ograniczenia ilości emitowanych do atmosfery zanieczyszczeń – w tym głównie SO_2 . Przy stosowaniu metod suchych i półsuchych nie można zapominać, że w wyniku reakcji SO_2 z suchym sorbentem powstają cząstki aerozolu zawierającego również niebezpieczne dla środowiska cząstki pyłów, jak CaSO_4 , CaSO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, MgSO_4 , MgSO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ itp. Stosując zatem metody suche lub półsuche należy znacznie ograniczyć emisję pyłów. Zalecane jest ograniczenie stężenia pyłów w gazach odlotowych do poziomu $5+50 \text{ mg/m}^3$. Takie ograniczenie emisji pyłów można uzyskać przez zastosowanie bardzo skutecznych odpylaczy, np. filtrów tkaninowych.

Decydujące znaczenie przy wyborze technologii ograniczenia emisji SO_2 powinien mieć rachunek ekonomiczny, uwzględniający zarówno warunki lokalne, jak i całość wydatków związanych z inwestycją i eksploatacją kotłowni.

LITERATURA

1. J. WARYCH: Oczyszczanie przemysłowych gazów odlotowych. WNT, Warszawa 1994.
2. J.D. RUTKOWSKI: Źródła zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego. Wyd. PWr., Wrocław 1989.
3. P. ORŁOWSKI, W. DOBRZAŃSKI: Kotły parowe w energetyce przemysłowej. WNT, Warszawa 1991.
4. I. JUDA, S. CHRÓŚCIEL: Ochrona Powietrza Atmosferycznego. WNT, Warszawa 1974.
5. A. RZEPECKA: Projekt technologiczny instalacji półsuchej odsiarczania spalin dla kotła OP-230 na podstawie badań eksploatacyjnych w ZEC-Wrocław. Praca dyplomowa, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1992 (praca nie publikowana).
6. H. FIEDLER et.al.: Verfahren zur Verminderung der Schwefeldioxid-Emission von Dampferzeugen. Patentschrift DD 260231, 1988.
7. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów odlotowych z zanieczyszczeń gazowych: Urządzenia i technologie. Wydawnictwo PWr., Wrocław 1991.
8. B. KACZOR: LIFAC – sucha metoda odsiarczania gazów odlotowych. Ochrona Powietrza, 1988, nr 5, ss. 126–127.
9. R. KROHN, R. REICH: Verfahren zur Entschwefelung von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen. Patentschrift DD 260229, 1988.
10. F. HEINTKE et.al.: Verfahren zur Verwertung von Eierschalen als Adsorptionsmittel zur Rauchgasentschwefelung. Patentschrift DD 265559, 1989.
11. G. BANDEL et.al.: Entschwefelungsmittel und Verfahren zu seiner Herstellung. Patentschrift DE 3908019, 1990.
12. J. KIESER et.al.: Verfahren zur Verwertung von alkalihaltigen Bypassstaub aus Zementbrennanlagen. Patentschrift DD 260230, 1988.
13. M. BABIK, K. NOWAK: Dwie metody odsiarczania spalin dla kotłowni. Ochrona Powietrza, 1988, nr 2, ss. 50–53.
14. A. MARGRAF: Verfahren zum Abreinigen von Rauchgasen. Patentschrift DE 3628108, 1987.
15. D. HUMS: Verfahren und Vorrichtung zur Reinigung von Abgasen. Offenlegungsschrift DE 3611769, 1987.
16. G. LIEBISCH, P. INGOLF: Verfahren zur Rauchgasentschwefelung. Patentschrift DD 274568, 1989.
17. M.A. GOSTOMCZYK, J. LEMAŃSKI, J. MAJCHRZYCKI: Koszty ograniczenia emisji SO_2 . Mat. konf. „Ograniczenie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych”. PZITS, Poznań 1995, ss. 9–20.

Dry Methods of Flue Gas Desulphurization

Sulphur dioxide is classified as a primary air pollutant. Of the various dry desulphurization methods, LIFAC, LIMB and CDDAS have already found wide acceptance. Apart from them, new concepts of dry processes have been developed. They are not only unconventional, but also very promising in that they make use of the troublesome wastes accumulating at the source of origin. In dry methods of desulphurization use is made of such sorbents as CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lime, eggshells, waste cement powder, gas concrete granulate, etc. Special consideration

should be given to the WAWO method which has been successfully applied to the desulphurization of flue gases from the thermal and electric station of Wrocław. In the WAWO method, a dry sorbent is placed in the boiler furnace, the flue gas stream (carrying the reaction products, fly ash and unconverted sorbent) is conditioned with water or alkaline solutions, and particulates are removed by electrostatic precipitation before entering the atmosphere.