

STUDIUM PRZEMIAN ZWIĄZKÓW SIARKI W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM W REJONIE ELEKTROWNI DUŻYCH MOCY

Przedmiotem opracowania jest analiza przemian fizykochemicznych związków siarki oraz zjawiska wymywania tych związków przez wodę zraszalników chłodni elektrowniowych.

Problem przemian związków siarki w atmosferze można rozpatrywać w następujących zagadnieniach:

- utlenianie SO_2 w powietrzu w rejonie elektrowni
- usuwanie związków siarki z powietrza przez opady atmosferyczne
- wypłukiwanie związków siarki z powietrza w rejonie elektrowni przez wodę zraszalników chłodni oraz wpływ tych związków na ilościowy bilans wody krążącej w układzie chłodzenia.

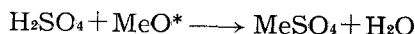
Zagadnienie przemian chemicznych dwutlenku siarki, a więc oszacowanie ilościowe tych procesów jest bardzo złożone. Prace badawcze prowadzone w tym kierunku są wyrywkowe i w niektórych przypadkach robią wrażenie sprzecznych ze sobą.

Utlennienie SO_2 w powietrzu może przebiegać wg dwu mechanizmów [3, 4]:

a) Katalityczne utlenienie pod wpływem związków metali ciężkich (Fe, Mn, Cu, Ni).

Proces utleniania może zachodzić w roztworze, a więc zarówno w kroplach wody znajdującej się w powietrzu (chmury, mgła) jak też na cząstkach aerosoli stałych przy wilgotności powietrza wyższej od 50% (najwyższa efektywność procesu przy wilgotności 100%). Tworzący się w wyniku reakcji produkt pośredni w postaci H_2SO_4 może w pewnych warunkach przechodzić w sole tego kwasu siarczany.

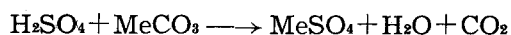
Schemat reakcji:



* — Tlenek metalu

Neutralizacja H_2SO_4 może być powodowana zarówno tlenkami metali jak i gazowym amoniakiem, występującym w powietrzu. Całkowite przejście SO_2 w aerosol kwasu siarkowego jest warunkowane obecnością substancji zasadowych w powietrzu. W powietrzu niemal zawsze występuje amoniak czy to pochodzenia naturalnego, czy powstający w wyniku procesów pro-

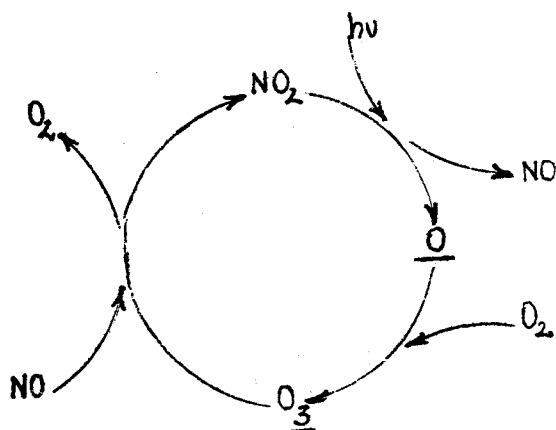
dukcyjnych. Tlenki metali mogą występować w atmosferze w wyniku procesów produkcyjnych, a w szczególności przy spalaniu paliwa jako cząstki popiołu lotnego. Ponadto powstający SO_2 w gazach odlotowych elektrowni może być neutralizowany nie tylko tlenkami metali ale i niektórymi solami, głównie węglanami:



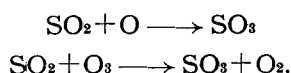
b) Poza katalitycznym utlenieniem może zachodzić proces utleniania dwutlenku siarki pod wpływem promieniowania słonecznego w pasmie bliskiego ultrafioletu, a więc w wyniku reakcji fotochemicznej ($2900\text{\AA} < < 4000\text{\AA}$).

W warunkach naturalnych w atmosferze szybkość utleniania fotochemicznego generalnie będzie uzależniona od okresu klimatycznego, a więc od intensywności promieniowania słonecznego. Najintensywniej proces ten będzie przebiegać w okresie letnim, najmniej intensywnie w okresie zimy.

Badania prowadzone nad intensywnością utleniania fotochemicznego SO_2 [3] wskazywały, że reakcja ta w czystym powietrzu jest mało wydajna, natomiast w obecności tlenków azotu czy węglowodorów wydajność wzrasta wielokrotnie. Przykładowo Cox i współpracownicy [3] zauważyli, że czynnikami intensyfikującymi utlenienie SO_2 w obecności NO_2 jest ozon i tlen atomowy, powstające podczas rozkładu fotochemicznego tlenku azotu. Proces ten można przedstawić schematycznie:

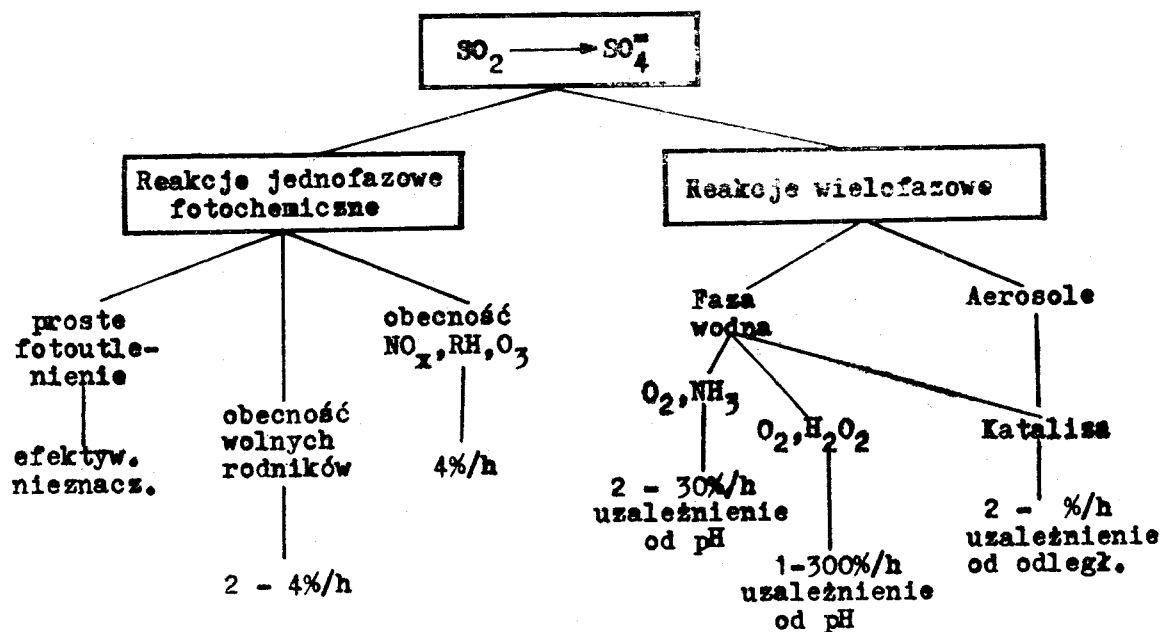


Powstający tlen i ozon reagują z dwutlenkiem siarki:



Powstający w wyniku reakcji higroskopijny SO_3 tworzy z parą wodną kwas siarkowy.

Smith i Urone [4] zauważyli, że szybkość utleniania SO_2 , w istotny sposób zależy od wartości stosunku SO_2/NO_2 , a więc wzrost wartości tego stosunku wiąże się ze wzrostem tworzenia się aerosoli kwasu siarkowego. Rezultaty laboratoryjnych badań dotyczących efektywności utleniania dwutlenku siarki można przedstawić schematycznie [5]:



Aerosole atmosferyczne, powstające głównie z utlenienia dwutlenku siarki stanowią główną część jąder kondensacji pary wodnej. Istnienie jąder kondensacji powoduje, że kondensacja przebiega przy małym przesyleniu pary wodnej, natomiast przy występowaniu większych ilości kwasu siarkowego, kondensacja może zachodzić nawet przy niedosycie wilgotności.

Aerosole siarczanowe stanowią dominujący składnik w opadach. W opadach występujących w okęgach przemysłowych, stężenie siarczanów wzrasta proporcjonalnie do stężenia dwutlenku siarki w powietrzu [6]. Poza procesem kondensacji pary wodnej, związki siarki są absorbowane przez powstające krople wody, zwiększając stężenie tych związków w opadach.

W sytuacji gdy z powstałej chmury nie ma opadu atmosferycznego a ulega ona wyparowaniu, wówczas następuje modyfikacja cząstek aerosoli. W wyniku wielokrotnych procesów kondensacji i parowania powstają odpowiednio duże cząstki, które mogą być usuwane z atmosfery drogą sedimentacji lub w opadach atmosferycznych.

Ocena efektywności usuwania zanieczyszczeń z atmosfery przez opady jest bardzo trudna dla obszarów o dużej emisji (np. elektrownie). Wiadomo, że efektywność usuwania zanieczyszczeń wzrasta wraz ze zmniejszeniem stężenia aerosoli i gazów [6]. Jeżeli przykładowo przyjąć, że na obszarze w promieniu 30 km od zespołu elektrowni, z opadami zostanie wymyte 10% emitowanej siarki, to w ciągu roku przy

600 mm rocznym opadzie atmosferycznym, średnie stężenie siarczanów będzie wynosiło 42 mg/l, (wzrost pH gleby) [6].

Problem wpływu chłodni kominowych na środowisko stał się przedmiotem badań stosunkowo niedawno. Przyczyną tego faktu jest, że głównym rezultatem istnienia chłodni kominowych jest emisja znacznych ilości pary wodnej, mogących ujemnie oddziaływać na naturalne zjawiska atmosferyczne.

Innym niemniej ważkim zagadnieniem jest wypłukiwanie związków siarki z powietrza w rejonie elektrowni przez wodę zraszalników chłodni i wpływ tych związków na ilościowy bilans wody w układzie chłodzenia.

Przedstawiona poniżej analiza stanowi fragment badań, prowadzonych w okresie — styczeń 1978 — kwiecień 1979, nad określeniem możliwości wymywania przez wodę zraszalników chłodni zanieczyszczeń emitowanych przez elektrownie dużych mocy (Turów, Łagisza, Miechowice).

Zawartość siarki w surowcu energetycznym, wykorzystywanym w elektrowniach objętych badaniami, waha się w granicach 0,7% w węglu brunatnym (el. Turów), do 1,5% w węglu kamiennym (el. Łagisza, Miechowice). Z uwagi na moc poszczególnych elektrowni (1600 MW, 840 MW, 220 MW) ilości spalane go paliwa są znaczne, a w związku z tym emisja SO_2 stanowi istotny problem z punktu widzenia ochrony środowiska. Pobierano próby powietrza i wody na

terenie wymienionych elektrowni: punkty poboru wody i powietrza usytuowano przy wejściu wody do chłodni oraz na wyjściu wody z chłodni. Uśrednione wartości stężeń SO_2 i NO_x

oraz metali [8] na podstawie pobranych prób powietrza z uwzględnieniem przyjętych terminów poboru prób przedstawiono kolejno w tabelach 1—3 [7].

Tabela 1

**SREDNIE WARTOŚCI STĘŻENIA SO_2 i NO_x W POWIETRZU
MIERZONE W PUNKTACH NA WEJŚCIU I WYJŚCIU WODY
Z CHŁODNI ELEKTROWNI TURÓW**

Termin poboru prób	Punkt pomiarowy przy wyjściu wody z chłodni		Punkt pomiarowy przy wejściu wody do chłodni	
godzina	SO_2 mg/m ³	NO_x mg/m ³	SO_2 mg/m ³	NO_x mg/m ³
10—13	0,101	0,255	0,122	0,284
13—16	0,069	0,175	0,084	0,180
16—22	0,048	0,128	0,063	0,153
22—10	0,034	0,088	0,043	0,102

Tabela 2

**SREDNIE WARTOŚCI STĘŻENIA SO_2 i NO_x W POWIETRZU
MIERZONE W PUNKTACH NA WEJŚCIU I WYJŚCIU WODY
Z CHŁODNI W ELEKTROWNI MIECHOWICE**

Termin poboru prób	Punkt pomiarowy przy wyjściu wody z chłodni		Punkt pomiarowy przy wejściu wody do chłodni	
godzina	SO_2 mg/m ³	NO_x mg/m ³	SO_2 mg/m ³	NO_x mg/m ³
10—13	0,145	0,336	0,180	0,364
13—16	0,114	0,242	0,139	0,276
16—22	0,085	0,163	0,102	0,194
22—10	0,060	0,133	0,075	0,159

Tabela 3

**SREDNIE WARTOŚCI STĘŻENIA SO_2 i NO_x W POWIETRZU
MIERZONE W PUNKTACH NA WEJŚCIU I WYJŚCIU WODY
Z CHŁODNI ELEKTROWNI ŁAGISZA**

Termin poboru prób	Punkt pomiarowy przy wyjściu wody z chłodni		Punkt pomiarowy przy wejściu wody do chłodni	
godzina	SO_2 mg/m ³	NO_x mg/m ³	SO_2 mg/m ³	mg/m ³
10—13	0,169	0,256	0,206	0,303
13—16	0,104	0,195	0,146	0,229
16—22	0,102	0,138	0,124	0,167
22—10	0,093	0,114	0,112	0,132

We wszystkich trzech elektrowniach obserwowano obniżenie stężenia zanieczyszczeń gazowych w punktach poboru prób powietrza przy wyjściu wody z chłodni. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że średnio 20% zanieczyszczeń (nie tylko gazowych) ulega wymyciu przez wodę zraszalników. Oznacza to, że z 1 m³ powietrza, wchodzącego do chłodni ulega wymyciu średnio $1,5 \times 10^{-2}$ mg SO_2 , $5,0 \times 10^{-2}$ mg NO_x .

Dla uzyskania pełnego bilansu zanieczyszczeń, wypłukiwanych przez wodę w zraszalnikach chłodni wykonano analizę prób wody. Oznaczano odczyn, twardość, zawiesiny, metale, sole

(chlorki, azotyny, azotany, siarczany), aniony i kationy. Stwierdzono wzrost stężenia siarczanów i azotanów w wodzie na wyjściu z chłodni. Stężenia wahały się przykładowo dla elektrowni Turów w granicach: 225 mg S/dm³ — 249 mg S/dm³ i 7,36 mg N/dm³ — 9,7 mg N/dm³, w punkcie poboru prób przy wejściu wody do chłodni oraz 248 mg S/dm³ — 271 mg S/dm³ i 7,7 mg N/dm³ — 10,1 mg N/dm³, w punkcie poboru prób przy wyjściu wody z chłodni.

Absorpcji zanieczyszczeń, a więc obserwowanemu obniżeniu ich średniego stężenia w powietrzu, przy równoczesnym wzroście koncentracji w wodzie, towarzyszyło obniżenie odczynu

oraz twardości ogólnej i węglanowej wody. Obniżenie pH wody i twardości wpłynęło na rozpuszczalność metali ciężkich w wodzie. Ponadto stwierdzono, że dla elektrowni górnośląskich stężenie siarczanów było dwukrotnie wyższe od wartości norm chemicznych dla wód w obiegu chłodniczym.

Obecność metali w gazach odlotowych elektrowni wskazuje na powstawanie sprzyjających warunków dla kontaktowego utleniania SO_2 . Również obecność tlenków azotu w spalinach powoduje zwiększenie intensywności utleniania fotochemicznego SO_2 szczególnie w lecie. (Niższe wartości stężenia SO_2 w dniach o znacznym nasłonecznieniu oraz wzrost stężenia NO_x)³. Występowanie zwiększonej wilgotności w rejonie elektrowni (chłodnie kominowe, zbiorniki wodne) powoduje, że znaczna ilość siarki utlenionej będzie występować w postaci kwasu siarkowego, znacznie groźniejszego dla otoczenia. Tworzący się aerosol H_2SO_4 i siarczanów w miarę oddalania się od elektrowni ulega koagulacji, tworząc cząstki większe, natomiast w pobliżu elektrowni znajdują się cząstki mniejsze. Ma to istotne znaczenie przy usuwaniu zanieczyszczeń przez opady. Proces kondensacji pary wodnej najefektywniej usuwa aerosol H_2SO_4 z powietrza.

Wzajemne oddziaływanie smugi pary wodnej z chłodni kominowych, ze spalinami o znacznej zawartości związków siarki, może w określonych sytuacjach prowadzić do przyspieszonego usuwania SO_2 z powietrza lecz równocześnie powstaje możliwość pojawienia się mocno skażonych opadów atmosferycznych. Występowanie znacznych wahań wilgotności w rejonie elektrowni może stanowić źródło powstawania warstw hamujących proces konwekcji a tym samym pogorszenie warunków naturalnej wentylacji otoczenia elektrowni.

Przeprowadzona analiza zachowania się emitowanych związków siarki w atmosferze, w są-

siedztwie źródeł o dużej emisji zanieczyszczeń (elektrownie dużych mocy), jak również wykonana seria pomiarów prób powietrza i wody pozwala na sprecyzowanie następujących wniosków:

— woda chłodni elektrownianych wypłukuje z powietrza zanieczyszczenia emitowane przez elektrownie, średnia wartość wymywanych zanieczyszczeń wynosiła ok. 20‰

— wypłukiwane zanieczyszczenia powodują zmianę bilansu ilościowego wody w układzie chłodniczym

— istotnym zagadnieniem dla przemian związków siarki w atmosferze jest zawartość określonych pierwiastków w stosowanym surowcu paliwowym.

LITERATURA:

1. J. PINES: Mechanizm reakcji tlenków siarki i amoniaku na podstawie danych literaturowych. Energo pomiar 1972.
2. R. HRYNIEWICZ: Z badań nad związkami siarki w atmosferze Praca PIHM nr 100.
3. R.A. COX, R.G. DERWENT: Laboratory measurement of free radicals reactions involving SO_2 . Cost 61 a Technical Symposium, Ispra (1976).
4. J.P. SMITH, P. URONE: Static studies of sulphur dioxide reactions. Effects of NO_2 , C_2H_6 and H_2O . Environ. Sci. Technol. 8, 742-746.
5. E.E. LEWIN: Ris National Laboratory. Report No. 364, March 1978.
6. Studium ochrony środowiska w rejonie elektrowni i kopalni Szczerców. Prace IMGW, Oddział Prognoz, 1973.
7. J. PACYNA, G. KMIEĆ, A. KUKULIŃSKI: Raport I-15 nr 336, 1978.
8. J. PACYNA, Wymywanie metali z powietrza przez wodę w elektrowni dużej mocy. Seminarium: Regionalne problemy ochrony powietrza atmosferycznego na obszarze dolnośląskim PZiTS Wrocław, 23-25.10.79.