

Józef Kuropka, Ryszard Kubisa

Odsiarczanie spalin według suchej technologii FHW

Suche technologie odsiarczania spalin, wdrażane w Polsce, powinny być dostosowane do istniejących na rynku paliw węglowych o zawartości siarki od 0,8% do 1,6%, powinny zapewnić odsiarczenie spalin na poziomie minimum 90% (niezależnie od obciążenia kotłów oraz warunków procesu spalania) oraz dostosowanie maksymalnej emisji zanieczyszczeń powietrza do wielkości emisji na terenie krajów Unii Europejskiej. Proponowane technologie powinny być sprawdzone, technicznie dojrzałe i stosowane na podobnych obiektach, zapewniając wysoki stopień wykorzystania łatwo dostępnego sorbentu oraz możliwość gospodarczego zagospodarowania produktów odsiarczania. Ponadto technologię oczyszczania spalin powinna cechować duża dyspozycyjność, większa od dyspozycyjności kotłów, zaś wykonanie instalacji powinno być zrealizowane pod klucz.

Analiza tych wstępnych uwag wskazuje na oczywisty wniosek, że dobór właściwej technologii zależy od wielu czynników, których sumą jest metoda umożliwiająca spełnienie wymogów dopuszczalnej emisji dwutlenku siarki i innych zanieczyszczeń, przy najniższych kosztach inwestycyjnych i eksploatacyjnych [1].

Suche technologie odsiarczania spalin

W proponowanych obecnie na polskim rynku suchych wapniowych technologiach oczyszczania spalin [2] stosuje się:

- iniekcję sorbentu do komory spalania,
- iniekcję sorbentu do spalin i ich nawilżenie przed odpylaczem,
- iniekcję nawilżonego sorbentu do reaktora,
- bezpośredni kontakt sorbentu ze spalinami w reaktorze.

Każda z proponowanych suchych metod wapniowych może mieć wiele odmian, jednakże oczyszczanie spalin tymi metodami można prowadzić w stosunkowo prosty sposób, przy drobnych modernizacjach, zwiększających skuteczność usuwania dwutlenku siarki. Stosowanie sorbentów wapniowych umożliwia wykorzystanie tanich i powszechnie dostępnych złóż węgla wapnia.

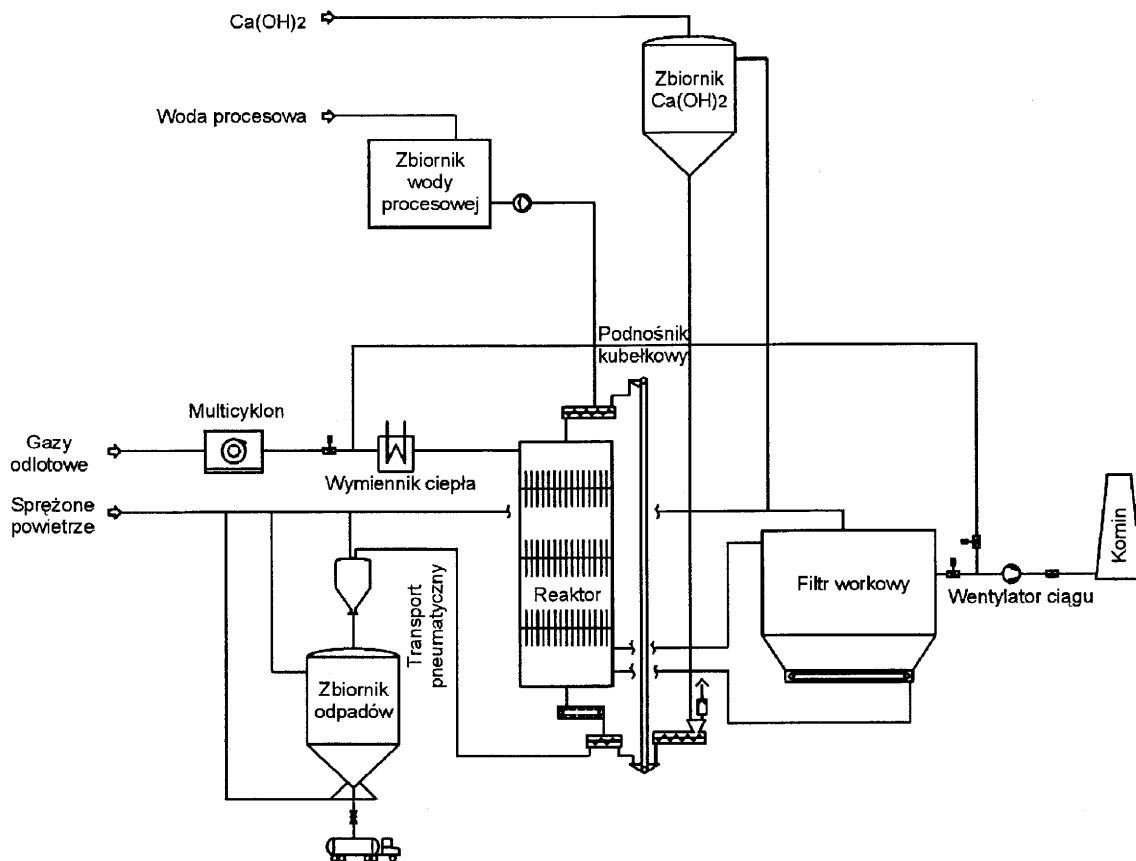
Najprostsza technika oczyszczania spalin, polegająca na iniekcji do strefy spalania kotła o temperaturze 1000–1200 °C sorbentu wapniowego (najczęściej CaCO_3 lub $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$), pozwala na ograniczenie emisji dwutlenku siarki o 20–60%, przy niskich nakładach inwestycyjnych, co należy uważać za główną zaletę. Wadami tej metody są znaczny nadmiar sorbentu (2–4-krotny w stosunku do stechiometrii oraz zwiększona ilość odpadów zawierających mieszaninę pyłu, CaSO_4 i CaO . Odpady te mają właściwości cementujące i są na tyle alkaliczne, że

wyklucza się możliwość wymywania zawartych w pyłe metali ciężkich.

Iniekcja sorbentu (najczęściej $\text{Ca}(\text{OH})_2$) do spalin pozwala na ograniczenie emisji dwutlenku siarki nawet o 80% i jest operacją prostą, która polega na wymieszaniu spalin z suchym sorbentem oraz na obniżeniu ich temperatury i zwiększeniu wilgotności. Wyróżnia się dwa sposoby, z których pierwszy, polegający na iniekcji suchego sorbentu do spalin zapyłonych przed istniejącym sprawnym odpylaczem, jest bardzo tani. Drugi, polegający na iniekcji suchego sorbentu do odpylonych spalin jest znacznie droższy inwestycyjnie, gdyż wymaga drugiego odpylacza (filtr tkaninowy), ale zapewnia wyższą skuteczność odsiarczania spalin i mniejsze zużycie sorbentu. Wariant kombinowany polega natomiast na zastosowaniu drugiego stopnia, w którym prowadzi się aktywację niesionego przez spaliny sorbentu (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) za pomocą wody lub roztworów sorpcyjnych. Stosując wodę zwiększa się wilgotność spalin, zmniejsza rezystywność pyłu i ogranicza emisję dwutlenku siarki, w wyniku zwiększenia reaktywności sorbentu. Korzystne efekty tego procesu są zauważane przy znacznym obniżeniu temperatury spalin. Powoduje to jednak powstawanie narostów i nawisów, podobnie jak w technologiach mokrych i półsuchych, co znacznie utrudnia eksploatację w tym z definicji prostym i łatwym eksploatacyjnie procesie. Stosowanie odpowiednich wodnych roztworów pozwala na prowadzenie procesu w temperaturach wyższych od 100 °C, co eliminuje możliwość powstawania narostów i nawisów, ale zwiększa koszty eksploatacyjne.

Technika oczyszczania spalin przez bezpośredni kontakt z sorbentem w reaktorze realizowana jest w ten sposób, że sorbent (najczęściej CaCO_3) przesuwany jest z jego górnej części ku dołowi, skąd jest zabierany i transportowany do górnej części. Natomiast spaliny o temperaturze około 180 °C, po podziale na dwie równe części, przemieszczają się ku środkowej części reaktora, obniżając swoją temperaturę do punktu rosy. W efekcie następuje nawilżenie sorbentu, utworzenie siarczynu wapnia, który ulega dalej utlenieniu do siarczanu wapnia w wyniku kontaktu z tlenem obecnym w spalinach. Z centralnej części reaktora spaliny przepływają jeszcze raz przez złożę sorbentu. Opuszczając reaktor oczyszczone spaliny mają temperaturę 70–75 °C, natomiast gorący sorbent, przesuwany ku dolnej części reaktora, chłodzony jest przez przepływające powietrze (nagrzewa się do temperatury 100 °C), które jest wykorzystywane w procesie spalania. Energia cieplna dostarczona w tym procesie do powietrza jest energią cieplną odzyskiwaną ze spalin i stanowi 3–5% energii cieplnej powstającej przy spalaniu mialu węglowego [3].

Analiza proponowanych obecnie suchych technologii oczyszczania spalin na rynku polskim pokazuje, że technologia FHW ma obecnie i w przyszłości bardzo duże szanse wdrożenia w Polsce [4].



Rys. 1. Schemat instalacji do odsiarczania spalin według technologii FHW

Charakterystyka technologii FHW

Proces odsiarczania spalin według technologii FHW (rys. 1) wykorzystuje suchy sorbent w postaci pyłu CaO lub Ca(OH)_2 . Odsiarczanie przebiega z wysoką sprawnością, przekraczającą 90%, w zakresie temperatur gazów spalinowych umożliwiającym odprowadzenie ich do komina bez podgrzewania. Uzyskiwany produkt odsiarczania spalin składa się głównie z neutralnego dla środowiska gipsu (ok. 60%). Zawartość siarczynu wapnia nie przekracza 3%, co stanowi istotną zaletę tej metody, w porównaniu ze znanymi suchymi technologiami odsiarczania spalin. Całkowite zapotrzebowanie na energię elektryczną wynosi poniżej $1,3 \text{ kWh}$ na 1000 m^3 spalin w warunkach normalnych. Zużycie świeżego wapna przewidywane jest na poziomie $\text{Ca/S}=1,5$. Proponowana technologia daje możliwości rozbudowy, także np. w wypadku zwiększenia mocy elektrociepłowni.

Zasada procesu

Cechą charakterystyczną tej technologii, w odróżnieniu od innych suchych technologii odsiarczania spalin, jest odpowiednie – kontrolowane – nawilżenie sorbentu (a nie spalin), który przy zawartości wilgoci $8+12\%$ mas. utrzymuje właściwości suchego pyłu. Woda doprowadzana do cząstek sorbentu uaktywnia proces wiązania SO_2 , a jednocześnie następuje także jej odparowanie do gazu z powierzchni ciała stałego, co utrzymuje temperaturę powierzchni cząstek na poziomie adiabaticznej temperatury nasycenia gazu. Utworzony siarczyn wapnia ulega utlenieniu do siarczanu wapnia w wyniku kontaktu z tlenem obecnym w spalinach, w ciągu długiego czasu przebywania cząstek ciała stałego, które cyrkulują w reaktorze przez około 100 godzin. Obniżenie temperatury spalin, na skutek odparowania wody z powierzchni sorbentu, prowadzi

jednocześnie do kondensacji lotnych związków metali ciężkich i ich oddzielenia. Poprawia się przy tym także usuwanie SO_2 , HCl i HF . Brak kondycjonowania gazu spalinowego wodą ma także dodatkowe zalety. Nie występuje tutaj, towarzyszące na ogół temu procesowi, zarastanie aparatury związane z cementowaniem pyłów na ścianach instalacji.

Konieczne schłodzenie gazów spalinowych do temperatury około 130°C przed wejściem do reaktora dokonywane jest przy wykorzystaniu specjalnie w tym celu skonstruowanego rekuperacyjnego, rurowego wymiennika ciepła z pionowymi wiązkami rur. Jest to wymiennik typu spaliny–woda. Cechą charakterystyczną tej konstrukcji jest utrzymywanie stałej prędkości spalin względem powierzchni wymiany ciepła, niezależnie od obciążenia instalacji. Ciepło pochodzące z ochładzania spalin wykorzystywane jest do podgrzewania wody cieplowniczej. Zastosowanie tego rozwiązania pozwala na oszczędności znacznej ilości paliwa. Spaliny kierowane są następnie do głowicy reaktora o przekroju kwadratowym, gdzie intensywnie mieszane poprzez układ mieszadeł łańcuchowych przemieszczają się w dół we współprądzie z sorbentem. Odsiarczone lecz zapyłone spaliny kierowane są następnie do filtru workowego. Stosuje się filtr szeregowy z podziałem sekcijnym i w pełni zautomatyzowanym systemem oczyszczania powierzchni worków filtracyjnych poprzez impulsy sprężonego powietrza. Odpylone i odsiarczone spaliny kierowane są do komina przez wentylatory ciągu.

Ważną zaletą instalacji jest możliwość dostosowywania parametrów jej pracy do obciążenia fazą gazową, stężenia SO_2 w gazie oraz temperatury gazu na wlocie do reaktora, poprzez odpowiednie dostosowanie strumienia cyrkulującego sorbentu, ilości dodawanego świeżego wapna hydratyzowanego oraz ilości wody dodawanej do sorbentu. Parametry

te można ustalać niezależnie od siebie, co umożliwia osiągnięcie bardzo dużej elastyczności instalacji, tj. pracy z wysoką sprawnością, przy znacznie różniących się obciążeniach i warunkach (np. spalanie paliwa o zmiennym składzie itp.). Warunki prowadzenia procesu odsiarczania spalin sprawiają, iż w technologii tej nie występuje korozja materiałowa.

Dane techniczne instalacji

Główne elementy instalacji stanowią (rys.1):

- rurowy wymiennik ciepła spaliny–woda,
- reaktor mechaniczny (z zawirowywaczami łańcuchowymi) o wymiarach 3,8×3,8×14,2 m wraz z układem odprowadzenia produktu, recyrkulacji i doprowadzenia świeżego sorbentu,
- zbiornik wody procesowej wraz z układem jej dozowania,
- filtr tkaninowy z układem samooczyszczania,
- zbiornik sorbentu (ciśnieniowy),
- zbiornik produktu (bezciśnieniowy), z układem aeracji oraz układem odprowadzania produktu odsiarczania,
- kanały spalin wraz z armaturą,
- konstrukcja nośna dostarczanych urządzeń technologicznych.

Instalacja tego typu już od kilku lat pracuje z powodzeniem w elektrociepłowni Keiserslauter w Niemczech. Sterowanie, regulacja i nadzór nad procesem prowadzi się przy pomocy systemu SPS–Simatic S5. Zastosowany system umożliwia realizację między innymi następujących zadań:

- wizualizację zastosowanej technologii z bieżącymi parametrami procesu,
- bieżącą korektę procesu poprzez zmianę parametrów pracy (np. ilość dozowanej wody, ilość sorbentu itp.),
- magazynowanie parametrów ruchowych procesu przez dłuższy czas,
- wydruk odpowiednich protokołów,
- graficzną interpretację pracy instalacji w wymaganym przedziale czasu, w postaci odpowiednich krzywych, np. stężenie SO_2 czy HCl w gazie oczyszczonym itp.

Podstawowe dane suchej technologii odsiarczania FHW przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka technologii FHW

Parametr	Cecha, wartość
Technologia odsiarczania	sucha
Sorbent	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub CaO
Stopień wykorzystania sorbentu	67%
Rodzaj reaktora	mechaniczny, rotacyjny, gęstostrumieniowy
Wymiary reaktora (wstępne)	3,8×3,8×14,2 m
Stosunek molowy Ca/S	1:5
Sprawność odsiarczania spalin	90% (wg norm UE)
Spadek ciśnienia w instalacji (wymennik ciepła, reaktor, filtr workowy)	20÷25 kPa
Elastyczność (stos. obciążeń min./maks.)	1:5
Natężenie odbioru produktu (1,2% siarki w paliwie)	367 kg/h
Produkt poreakcyjny	ok. 60% CaSO_4 , 20÷30% CaCO_3 , 1÷3% CaSO_3 , 2,5% CaCl_2
Sprawność odpylacza	>99%
Zainstalowana moc elektryczna	74 kW (nom. 54kW)
Powierzchnia zabudowy	210 m ²

Uziarnienie sorbentu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), oferowanego na rynku krajowym przez Zakłady Cementowo-Wapiennicze „Górażdże”, jest następujące:

- pozostałość na sicie o boku oczka kwadratowego 0,3 mm: 0%,
 - pozostałość na sicie o boku oczka kwadratowego 0,2 mm: 0,27%,
 - pozostałość na sicie o boku oczka kwadratowego 0,09 mm: 2,6%.
- Skład chemiczny tego sorbentu jest następujący:
- zawartość CaO : 72,4%,
 - zawartość $\text{Ca}(\text{OH})_2$: >91%
 - zawartość MgO : 0,4%,
 - zawartość Fe_2O_3 : 0,3%,
 - zawartość Al_2O_3 : 0,3%,
 - zawartość części nierozpuszczalnych + SiO_2 : 0,9%,
 - strata prażenia: 24,7%,
 - wilgotność: 1,0%,
 - powierzchnia właściwa (BET): 15÷18 m²/g.

Ze względu na deficyt syntetycznego gipsu oraz jego korzystną cenę, nie przewiduje się problemów ze zbytem produktów odpadowych z instalacji odsiarczania spalin, pracującej zgodnie z technologią FHW. Zaproponowana technologia suchego odsiarczania spalin prowadzi do powstawania suchych odpadów, które składają się w zdecydowanej większości z siarczanu wapnia (powyżej 60%), niewielkiej ilości siarczynu wapnia (13%), oraz węglanu wapnia i popiołu lotnego. Z uwagi na skład odpadów możliwe są następujące metody ich zagospodarowania:

- składowanie (na składowiskach otwartych lub w nieczynnych wyrobiskach kopalnianych),
- jako dodatek w przemyśle cementowym oraz do produkcji mas bitumicznych lub kruszyw,
- w budownictwie do produkcji zapraw wapienno-gipsowych,
- przy budowie dróg (np. przy realizacji programu budowy autostrad),
- materiał pomocniczy przy zestalaniu odpadów.

Wybór metody utylizacji odpadów powinien być poprzedzony analizą ekonomiczną. Przykładowe koszty eksploatacyjne instalacji odsiarczania spalin wg technologii FHW, dla wariantu 1,2% siarki w węglu, przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Koszty eksploatacyjne odsiarczania spalin z dwóch kotłów typu WS-10 o mocy 11,6 MW każdy (strumień spalin 46 tys. m³/h w warunkach normalnych)

Parametr	Zużycie	Cena zł	Koszt zł/h
Zużycie sorbentu	0,16 t/h	176 zł/t ¹	28,16
Produkt odpadowy	0,367 t/h	7 zł/t ²	2,57
Energia elektryczna	53,57 kWh	0,19 zł/kWh ³	10,17
Sprężone powietrze	125 m ³ /h	0,021 zł/m ³	2,63
Zużycie wody	1,3 m ³ /h	2,3 zł/m ³	2,99
Wymiana filtrów	50 worków/a ⁴	170 zł/work	1,7 ⁵
Odzysk ciepła	1,555 Gcal/h	23,26 zł/Gcal	36,17
Ogólny koszt po odliczeniu wartości odzysku ciepła	12,05 zł/h		
Roczny koszt eksploatacji (3960 godz. z pełnym obciążeniem)	ok. 47720 zł/a		

¹z transportem, przy uzyskaniu upustu 10% (w zależności od formy zapłaty i wielkości zakupu),
²koszty transportu do zakładów cementowych na trasie 70 km (przy założeniu opłat za transport 50%/50%),
³bez podatku VAT,
⁴wartość graniczna,
⁵zużycie roczne 8500 zł.

Podsumowanie

Sucha technologia odsiarczania spalin FHW jest technicznie dojrzałą i sprawdzoną na podobnych obiektach w Niemczech instalacją, budowaną pod klucz, w której skuteczność odsiarczania spalin jest niezależna od obciążenia kotłów i warunków realizacji procesu spalania. Brak kondycjonowania spalin wodą sprawia, że nie występuje zarastanie aparatury związane z cementowaniem pyłów na ścianach instalacji. Ciepło pochodzące z ochładzania spalin wykorzystywane jest do podgrzewania wody ciepłowniczej, co dodatkowo pozwala na oszczędności znacznej ilości paliwa.

Wieloletnie obserwacje pracy instalacji odsiarczania spalin metodą FHW w Keiserslauter w Niemczech świadczą o jej prawidłowym działaniu i wskazują, że technologia ta może być z powodzeniem stosowana w Polsce do oczyszczania

spalin z kotłowni i elektrociepłowni. Cechuje ją prostota układu technologiczno-konstrukcyjnego oraz niskie koszty eksploatacyjne, pomimo stosowania 10-krotnie droższego wodorotlenku wapnia, w porównaniu z węglanem wapnia.

LITERATURA

1. J. KUROPKA: Oczyszczanie gazów z zanieczyszczeń gazowych. Urządzenia i technologie. Wyd. Polit. Wrocław, Wrocław 1991.
2. R. KUBISA, J. KUROPKA: Suche technologie odsiarczania spalin. Mat. V Konferencji Energetycznej „Ekonomiczne i ekologiczne wytwarzanie energii”, PZITS, Rydzyna 1999, ss. 99–108.
3. Materiały firmy Senea Miliöteknik, Helsingberg.
4. Materiały firmy Babcock Steinmüller, Gummesbach.

Flue Gas Desulphurization (FGD) by the FHW Method

The paper includes a detailed account of available FGD methods. In this account, special consideration is given to a new, competitive, technique offered under the brand name of FHW technology. This is a dry process which involves injection of

wetted sorbent (not wetted flue gas) into the reactor. Experiments have shown that in Poland the FHW technology can be of utility when applied for the purification of flue gases from boiler rooms or heat and power stations.