

WYKORZYSTYWANIE WIĄZKI ELEKTRONÓW Z AKCELERATORA DO OCZYSZCZANIA SPALIN ZE SPALANIA ZASIARCZONYCH PALIW KOPALNYCH

^{1,2} Andrzej G. CHMIELEWSKI, ³ Janusz LICKI

¹ Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

² Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
ul. Waryńskiego 1, 00-615 Warszawa

³ Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock-Świerk

STRESZCZENIE

W procesie spalania wysokozasiarczonych paliw powstają spaliny z wysokimi stężeniami SO_2 . W pracy przebadano przydatność technologii z użyciem wiązki elektronów z akceleratora do odsiarczania i odazotowania spalin powstałych ze spalania ciężkiego oleju opałowego oraz wysokozasiarczonego węgla. W optymalnych warunkach realizacji procesu uzyskano usunięcia SO_2 powyżej 95% i usunięcia NO_x powyżej 75%. Dla uzyskania wysokich efektywności usunięć należy kontrolować wilgotność i temperaturę spalin przez zastosowanie komory nawilżania, a następnie wprowadzić do spalin niższą od stechiometrycznej ilość amoniaku i całość napromieniować wiązkami elektronów z co najmniej dwóch akceleratorów ustawionych szeregowo. Stwierdzono synergetyczny wpływ wysokiego stężenia SO_2 na usunięcie NO_x .

1. Wstęp

Większość energii i ciepła (88%) jest wytwarzana w wyniku spalania paliw kopalnych takich jak węgiel, olej i gaz naturalny [1]. W procesie spalania siarka zawarta w paliwie jest przekształcana głównie w ditlenek siarki i w niewielkiej ilości (1 do 3%) w tritlenek siarki. W tym procesie termicznym jednocześnie wytwarzane są tlenki azotu (NO_x) głównie NO i NO_2 . Spaliny powstałe ze spalania wysokozasiarczonych paliw zawierają w swym składzie wysokie stężenia SO_2 i NO_x znacznie przekraczające dopuszczalne poziomy emisji obu tych zanieczyszczeń. Konieczne jest odsiarczanie i odazotowanie spalin. Technologia polegająca na dozowaniu odpowiedniej ilości amoniaku do spalin i napromieniowanej otrzymanej mieszaniny gazowej wiązką elektronów z akceleratora zapewnia jednoczesne usuwanie obu tych zanieczyszczeń. W przypadku spalin powstałych ze spalania niskozasiarczonego węgla technologia ta została już wdrożona w skali przemysłowej w Elektrowni Pomorzany w Szczecinie. W pracy przedstawiono wyniki badań rozwojowych tej technologii przeprowadzonych na przemysłowej instalacji pilotowej w odniesieniu do spalin z wysoką zawartością SO_2 i NO_x .

2. Wysokozasiarczone paliwa

Paliwa z zawartością siarki poniżej 1% mas. określane są jako niskozasiarczone, zaś te o zawartości siarki powyżej 1,5% mas. jako wysokozasiarczone. W energetyce, gospodarce komunalnej i w przemyśle wykorzystywane są wysokozasiarczone paliwa bądź przetwarzane są wysokozasiarczone surowce. W Górnośląskim Zagłębiu Węglowym w kopalniach Janina, Siersza, Jan Kanty i Jaworzno eksploatuje się złoża z zawartością siarki do 3,5% mas. W Lubelskim Zagłębiu Węglowym zawartość siarki w wydobywanym węglu waha się w

przedziale 0,8-3,7% mas. Duże zasoby wysokozasiarczonego węgla kamiennego występują w wielu krajach świata np. w Hiszpanii, Anglii, Afryce Południowej, na Ukrainie i we wschodnich stanach USA. W Bułgarii w rejonie Maritsa East występują rozległe pokłady węgla brunatnego z zawartością siarki powyżej 2,5%. W zakładach energetycznych wielu krajów spalane są ciężkie oleje opałowe z zawartością siarki do 3,5%. Dotyczy to takich krajów jak Meksyk, Brazylia i Arabia Saudyjska. Globalna średnia zawartość siarki w ciężkich olejach opałowych wykorzystywanych w żegludzie morskiej wynosi 2,6% mas. [2]. W procesie spalania wysokozasiarczonych paliw emitowane są spaliny z wysokimi stężeniami SO_2 i NO_x , znacznie przekraczającymi dopuszczalne poziomy emisji obu tych zanieczyszczeń.

Technologia oczyszczania gazów odlotowych przy użyciu wiązki elektronów z akceleratora zapewnia jednoczesne usuwanie SO_2 i NO_x ze spalin. Do spalin dozuje się amoniak i całość napromieniowuje się wiązką elektronów w komorze procesowej. Dla spalin pochodzących ze spalania niskozasiarczonego węgla technologia ta została wdrożona w skali przemysłowej w Elektrowni Pomorzany należącej do ZE Dolna Odra. W instalacji o przepływie nominalnym $270\,000\text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$ spalin uzyskuje się ponad 90% usunięcie SO_2 i ponad 70% usunięcie NO_x , zaś wytworzony produkt końcowy w postaci mieszaniny siarczanu i azotanu amonu nadaje się do wykorzystania jako nawóz sztuczny, bądź do produkcji nawozów NPK lub NPKS. Celem pracy było określenie przydatności tej technologii do odsiarczania i odazotowania spalin z wysokimi stężeniami SO_2 .

3. Układy eksperymentalne

Badania przeprowadzono na dwóch instalacjach do napromieniowania spalin wiązką elektronów. Do ciągłych pomiarów stężeń SO_2 i NO/NO_x w spalinach na wlocie i wylocie z tych instalacji użyto dwa zestawy analizatorów spalin z amerykańskiej firmy Thermo Environmental Instruments (TEI).

3.1. Instalacje do napromieniowania spalin wiązką elektronów

W instalacji pilotowej zbudowanej w Elektrociepłowni Kawęczyn w Warszawie napromieniowywano spaliny emitowane z kotła WP-120, opalanego pyłem niskozasiarczonego węgla. Na wlocie do instalacji do spalin dozowano dodatkowo SO_2 z butli w takiej ilości, aby uzyskać stężenia SO_2 do 3200 ppm. Badania przeprowadzono przy wydatku $10\,000\text{ m}^3_{\text{n}}/\text{h}$ spalin. Spaliny nawilżano i schładzano w komorze nawilżania, po czym dozowano do nich podstechiometryczną ilość amoniaku i całość napromieniowano w komorze procesowej (KP) wiązką elektronów z dwóch akceleratorów ELV-3A ustawionych szeregowo.

Drugą instalacją badawczą była laboratoryjna instalacja zbudowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej (IChTJ) w Warszawie. Instalacja została przystosowana do spalania ciężkiego oleju opałowego – mazutu C-3 z 3% mas. zawartością siarki. Spaliny powstałe ze spalania mazutu napromieniowano w komorze procesowej wiązką elektronów z akceleratora ILU-6M.

3.2. Systemy analityczne

Ciągłe pomiary stężeń SO_2 i NO/NO_x w spalinach na wlocie i wylocie z instalacji badawczych zapewniały dwa zestawy ekstrakcyjnych analizatorów spalin. W skład każdego zestawu wchodziły: analizator SO_2 Model 40 działający na zasadzie impulsowej fluorescencji

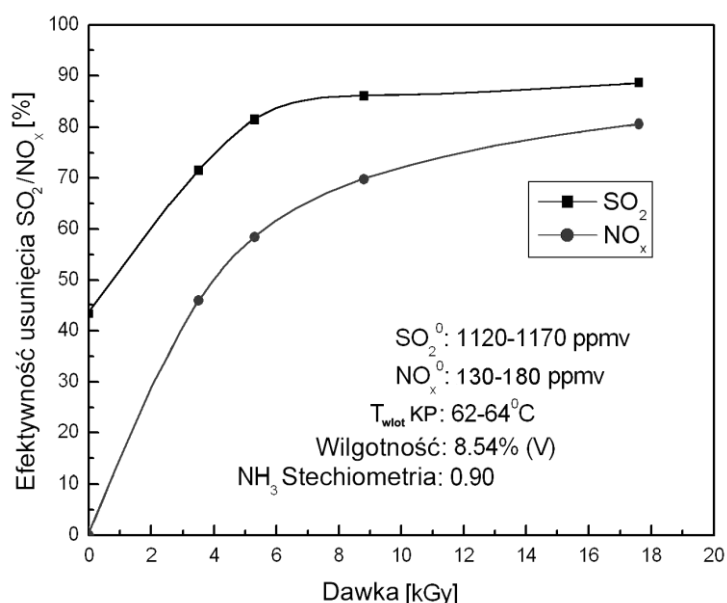
w obszarze UV, chemiluminescencyjny analizator NO/NO_x Model 10A/R oraz zestaw Model 900 do kondycjonowania próbki spalin na gorąco i jej rozcieńczania w ustalonym stosunku. Do pomiaru stężenia nieprzereagowanego amoniaku w spalinach na wylocie z instalacji użyto chemiluminescencyjny analizator Model 17C z dwoma konwerterami z firmy TEI. Skład spalin określano również przy użyciu przenośnego analizatora spalin typ Lancom Series II z firmy Land Combustion (Anglia).

4. Wyniki badań

W procesie spalania wysokozasiarczonych węgla emitowane są spaliny z wysokimi stężeniami SO₂ znacznie przekraczające 1000 ppm. Na instalacji pilotowej w EC Kawęczyn spaliny takie uzyskiwano przez dozowanie odpowiedniej ilości gazowego SO₂ z butli do strumienia spalin otrzymywanych ze spalania w kotle WP-120 niskozasiarczonego pyłu węglowego. Badania przeprowadzono w zakresie stężeń SO₂ 1000-3200 ppm. Natomiast stężenia NO_x w spalinach pozostały niezmienione. Na instalacji laboratoryjnej badania przeprowadzono na naturalnych spalinach ze spalania mazutu C-3. Proces usuwania SO₂ i NO_x ze spalin przy użyciu wiązki elektronów jest procesem wieloparametrycznym. Szereg parametrów wpływa na efektywność usunięcia obu tych zanieczyszczeń.

4.1. Wpływ dawki na efektywność usunięcia SO₂ i NO_x

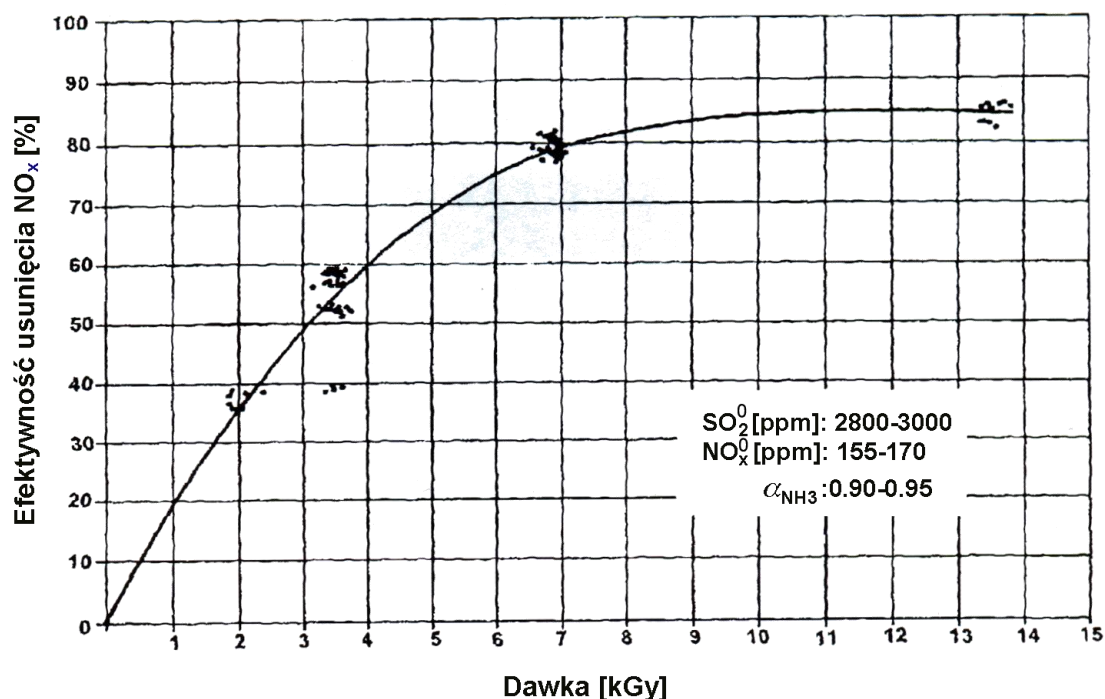
Zależność efektywności usunięcia SO₂ i NO_x od dawki przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wpływ dawki na efektywność usunięcia SO₂ i NO_x ze spalin powstałych ze spalania mazutu C-3

Dawka (ilość energii wiązki elektronów przekazanej do jednostki masy spalin) jest podstawowym parametrem w przypadku usunięcia NO_x. Poczynając od zerowego usunięcia NO_x przy zerowej dawce, poprzez liniowy wzrost usunięcia przy niskich dawkach a kończąc na stanie nasycenia przy wysokich dawkach. Usunięcie NO_x następuje tylko na drodze radiacyjnej. Usunięcie SO₂ wynika z oddziaływania dwóch mechanizmów radiacyjnego i termicznego (reakcji SO₂ z NH₃ w wilgotnych gazach). Przy zerowej dawce usunięcie SO₂

wynika z procesu termicznego. W zakresie niskich dawek widoczny wzrost usunięcia SO_2 z dawką a zatem usunięcie SO_2 jest związane z procesem radiacyjnym. Rys. 2 przedstawia zależność usunięcia NO_x od dawki, zarejestrowaną na instalacji pilotowej w EC Kawęczyn.



Rys. 2. Wpływ dawki na efektywność usunięcia NO_x przy dwustopniowym napromieniowaniu spalin z wysokimi stężeniami SO_2

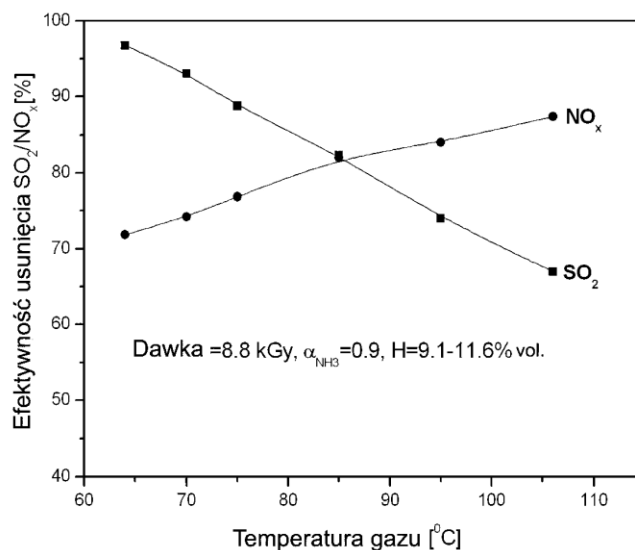
Na tym rysunku potwierdzono silną zależność usunięcia NO_x od dawki. W tym przypadku uzyskiwano wyższe usunięcia NO_x od prezentowanych na rys.1. Związane jest to z tym, że na instalacji w EC Kawęczyn stosowano dwustopniowe napromieniowanie spalin, które, jak to eksperymentalnie wykazano w pracach [3, 4] w odniesieniu do niskozasiarczonych spalin, korzystnie wpływa na usunięcie NO_x i nie ma wpływu na usunięcie SO_2 .

4.2. Wpływ stechiometrii amoniaku

Ilość amoniaku dozowanego do spalin w istotny sposób wpływa na usunięcie SO_2 . Ze wzrostem współczynnika stechiometrii NH_3 wzrasta usunięcie SO_2 . W przypadku NO_x ten wpływ jest nieznaczny. Amoniak jest niezbędny do tworzenia siarczanu i azotanu amonu. W gazach odlotowych z instalacji występuje jednak nieprzereagowany amoniak (tzw. amonia slip). Z uwagi na jego niekorzystny wpływ na środowisko należy ograniczać stężenie nieprzereagowanego amoniaku. Z badań przeprowadzonych na instalacji w EC Kawęczyn wynika, że aby uzyskać wysokie usunięcie SO_2 i minimalne stężenie nieprzereagowanego amoniaku wielkość współczynnika stechiometrii dozowanego amoniaku nie powinna przekraczać wartości 0,95.

4.3. Wpływ temperatury napromieniowywanych spalin

Na rys. 3 przedstawiono wpływ temperatury spalin na wlocie do komory procesowej na uzyskiwane usunięcia SO_2 i NO_x .



Rys. 3. Wpływ temperatury napromieniowywanych spalin na efektywność usuwania SO_2 i NO_x

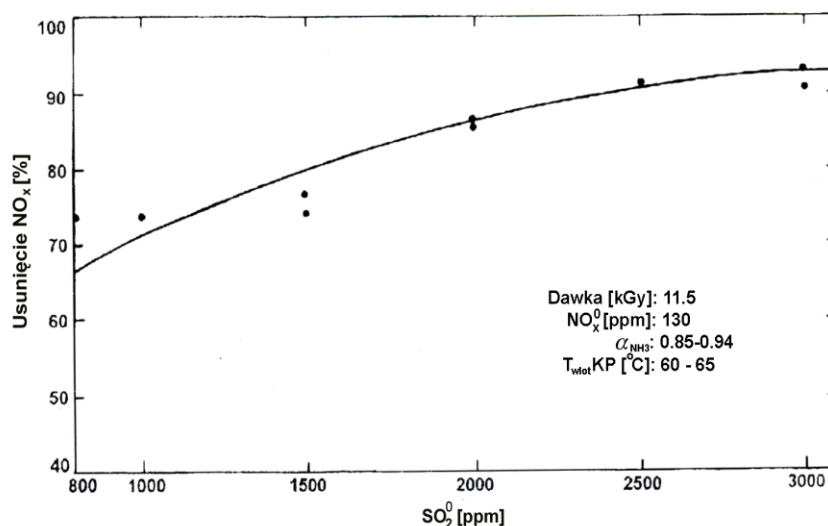
Efektywność usuwania SO_2 wzrasta z obniżeniem temperatury napromieniowywanych spalin, wzrasta w miarę zbliżania się do temperatury punktu rosy spalin. Odmienna zależność występuje w przypadku usunięcia NO_x . Ze wzrostem temperatury spalin wzrasta efektywność usunięcia NO_x . W przypadku usuwania wysokich stężeń SO_2 należy wybierać niską temperaturę spalin w przedziale 60-70°C.

4.4. Wpływ wilgotności spalin

Maksymalne usunięcia SO_2 uzyskuje się przy wilgotności napromieniowywanych spalin powyżej 11% obj. Zwykle wilgotność spalin opuszczających kocioł zawiera się w przedziale 5-6% obj. a zatem dla uzyskania optymalnego usunięcia należy spaliny nawilżyć, co dokonuje się w kolumnie nawilżania. Wpływ wilgotności na usunięcie NO_x jest niezauważalny, podobnie jak to było w przypadku spalin otrzymanych ze spalania niskozasiarczonego węgla.

4.5. Wpływ wysokich stężeń SO_2 na usunięcie NO_x

W przypadku napromieniowania spalin z wysokimi stężeniami SO_2 w przedziale 1500-3200 ppm zaobserwowano wzrost usunięcia NO_x ze wzrostem stężenia SO_2 przy stałej dawce. Na rys. 4 przedstawiono zależność uzyskaną przy dawce 11,5 kGy i stężeniu wlotowym NO_x 130 ppm. Wilgotność napromieniowywanych spalin zawierała się w przedziale 9-10,6% obj. Obecność wysokich stężeń SO_2 ułatwia usuwanie NO_x . Fakt ten sprawia, że technologia radiacyjna staje się szczególnie atrakcyjna dla odsiarczania i odazotowania spalin powstałych ze spalania wysokozasiarczonych paliw.



Rys. 4. Wpływ wysokiego stężenia wlotowego SO₂ na efektywność usunięcia NO_x

5. Podsumowanie

Paliwa z zawartością siarki powyżej 1,5% obj. (paliwa wysokozasiarczone) znajdują rozległe zastosowanie w energetyce, gospodarce komunalnej i przemyśle. W procesie ich spalania powstają spaliny z wysokimi stężeniami SO₂ i NO_x. W pracy wykazano przydatność technologii z użyciem wiązki elektronów do oczyszczania takich spalin. Z przeprowadzonych badań wynika, że w optymalnych warunkach realizacji procesu uzyskano usunięcia SO₂ powyżej 95% i usunięcia NO_x powyżej 75%. Dla uzyskania wysokiej sprawności usunięć należy kontrolować wilgotność i temperaturę spalin przez zastosowanie komory nawilżania a następnie wprowadzić do układu podstechiometryczną ilość amoniaku i całość napromieniować w komorze procesowej wiązką elektronów z co najmniej dwóch akceleratorów ustawionych szeregowo (wielostopniowe napromieniowanie spalin). W przeprowadzonych eksperymentach stwierdzono synergetyczny wpływ wysokich stężeń SO₂ na usunięcie NO_x. Wytworzony w procesie produkt końcowy w postaci białego proszku spełnia wymogi stawiane przed nawozami sztucznymi. Zawartość w nim metali ciężkich okazała się 5-50 razy niższa od dopuszczalnych stężeń w nawozach sztucznych.

Literatura

1. Baukal Ch. E.: Industrial combustion pollution and control. Marcel Dekker, Inc, New York-Basel 2004.
2. Saxe H., Larson T.: Air pollution from ship in three Danish ports. Atmospheric environment, 2004, 38, 4057-4067.
3. Chmielewski A.G., Licki J., Tyimiński B., Iller E., Zimek Z.: Pilot plant for eb flue gas treatment—start up and two—stage irradiation tests. Rad. Phys. Chem., 1993, 42, 663-668.
4. Hashimoto S., Namba H., Tokunaga O.: Factors affecting removal of NO_x and SO₂, Electron beam flue gas treatment-Research cooperation among IAERI, IAEA and INCT, IAERI-Research 96-053, October 1996, 7-16.