

ODSIARCZANIE SPALIN KOTŁOWYCH W CYRKULACYJNYM ZŁOŻU FLUIDALNYM – DOŚWIADCZENIA ZAGRANICZNE I KRAJOWE

¹Michał GŁOMBA, ²Jerzy MAZUREK

¹Zakład Naukowo-Dydaktyczny Ochrony Atmosfery
Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Fabryka Kotłów RAFAKO S.A., ul. Łąkowa 33, 47-400 Racibórz

michal.glomba@pwr.wroc.pl

STRESZCZENIE

Omówiono proces odsiarczania spalin kotłowych w reaktorze z cyrkulacyjną warstwą fluidalną sorbentu. Podano równania opisujące zależność skuteczności odsiarczania od stosunku molowego Ca/S , różnicy temperatur pomiędzy temperaturą końcową spalin w reaktorze i temperaturą ich adiabatycznego nasycenia, stężenia chlorków w spalinach kierowanych do reaktora, powierzchni właściwej sorbentu i krotności cyrkulacji sorbentu w reaktorze.

1. Wstęp

Metody półsuchego odsiarczania spalin kotłowych różnią się rodzajem konstrukcji i sposobem działania reaktora procesowego. Może to być suszarka rozpyłowa lub reaktor fluidalny ze złożem cyrkulacyjnym.

W suszarkach rozpyłowych rozpylanie sorbentu odbywa się przy użyciu rozpylaczy pneumatycznych lub obrotowych (rotacyjnych). Pierwsze z nich występują w reaktorach procesowych, dla których stosunek wysokości czynnej do średnicy wynosi około 0,8 a drugie w reaktorach, dla których stosunek ten wynosi około 2,0 [1]. Czas przepływu spalin przez reaktor, niezależnie od jego konstrukcji i sposobu rozpylania sorbentu, wynosi 10-12 s [2] (aktualnie projektuje się reaktory na czas przetrzymania spalin nawet rzędu 12-15 s). Rozpylacze pneumatyczne zaleca się stosować do odsiarczania w reaktorze strumieni objętości spalin mniejszych od 250 tys. m³/h [3]. W reaktorach o większej przepustowości spalin bardziej ekonomiczne jest rozpylanie sorbentu rozpylaczami rotacyjnymi. Są one mniej podatne na blokowanie cząstkami stałymi niż rozpylacze pneumatyczne i nie wymagają warunków pracy pod zwiększonym ciśnieniem.

W reaktorze fluidalnym ze złożem cyrkulacyjnym odsiarczanie polega na wprowadzeniu do niego od dołu sorbentu (do strumienia spalin zanieczyszczonych), którym najczęściej jest Ca(OH)₂ jako zawiesina, a niekiedy jako suche cząstki stałe, które następnie należy nawilżyć wodą, rozpyloną nad tworzącą się fluidalną warstwą sorbentu. Sorbent jest porywany strumieniem przepływających spalin i unoszony w reaktorze do góry. Jednocześnie reaguje on z zawartymi w spalinach SO₂ i SO₃ oraz innymi zanieczyszczeniami kwaśnymi (HCl, HF). Podczas procesu odsiarczania spalin zachodzi w reaktorze odparowanie wody, a produkty odsiarczania oraz nieprzereagowany nadmiar sorbentu ulegają suszeniu. Suchy produkt oczyszczania spalin wraz ze spalinami kierowany jest do separatora cyklonowego i w znacznej części w tym cyklonie jest wydzielany, a następnie zawracany do reaktora fluidalnego. Końcowe odpylanie odsiarczanych spalin następuje w elektrofiltrze lub filtrze tkaninowym. Spotyka się w praktyce nieco inne rozwiązanie systemu recyrkulacji produktów

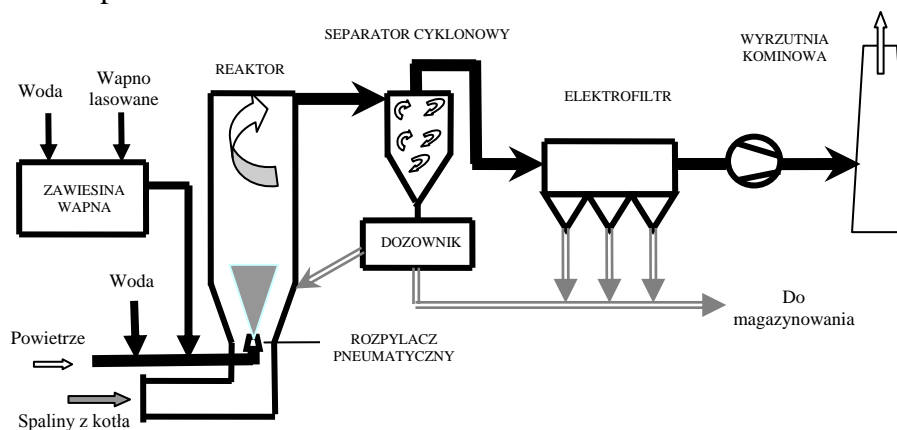
odsiarczania spalin do reaktora. Nie występuje w nim cyklon, a do reaktora częściowo zawraca się produkty końcowego odpylania spalin w elektrofiltrze lub filtrze tkaninowym.

2. Rozwój technologii odsiarczania spalin w cyrkulacyjnym złożu fluidalnym

W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku duńska firma FLS Miljø opracowała innowacyjną półsuchą metodę odsiarczania spalin GSA (Gas Suspension Absorption), którą w 1985 r. testowano w skali pilotowej w Kopenhadze na spalinach pobieranych za kotłem energetycznym [4]. Pierwsze komercyjne zastosowanie metody GSA miało miejsce w miejscowości Roskilde (Dania) w 1988 r. Była to instalacja do oczyszczania spalin powstających w procesie spalania odpadów komunalnych z SO_2 i HCl . W USA metoda ta przeszła testy komercyjne w 1992 r. w elektrowni zlokalizowanej w pobliżu miejscowości Paducah (Kentucky). W połowie lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku metoda GSA przeszła próby komercjalizacji w spiekalni rudy żelaza w Szwecji, w której odsiarczano strumień objętości spalin równoważny strumieniowi spalin powstających w kotle energetycznym o mocy 135 MW_e [4].

Instalacja odsiarczania spalin kotłowych według metody GSA (Gas Suspension Absorption) [4] składa się z (rys. 1):

- reaktora rozpyłowego, do którego przy użyciu dwuczynnikowego rozpylacza wtryskuje się wodną zawiesinę wapna,
- cyklonu, przewidzianego do separacji ze strumienia spalin popiołu lotnego i produktów oczyszczania spalin w reaktorze, które w dużej części zawraca się do reaktora,
- systemu przygotowania z kamienia wapiennego lub bezpośrednio z wapna palonego kierowanej do reaktora zawiesiny wodorotlenku wapnia,
- odpylacza, w którym zachodzi usuwanie popiołu lotnego i produktów odsiarczania ze strumienia spalin.



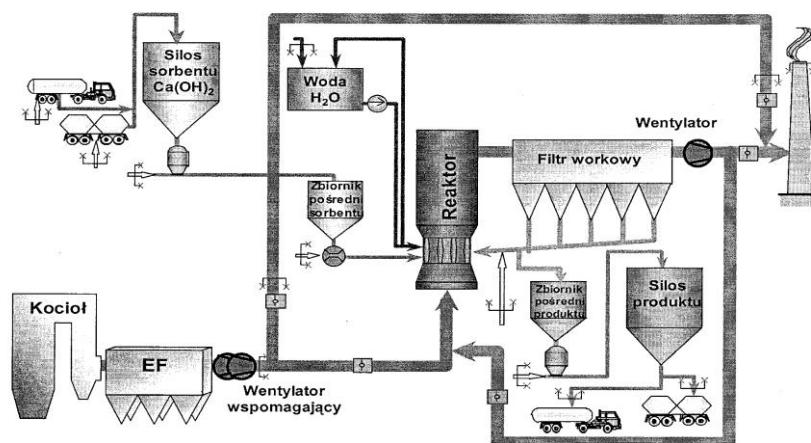
Rys 1. Schemat technologii odsiarczania spalin w reaktorze rozpyłowym z cyrkulacyjną warstwą fluidalną produktów poreakcyjnych

Świeżą zawiesinę $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do reaktora dostarcza się przez umiejscowiony w osi reaktora pojedynczy, zasilany sprężonym powietrzem, dwuczynnikowy rozpylacz. Zawarte w spalinach ciepło powoduje odparowanie z zawiesiny wapna wody, która nawilża spaliny, i jednocześnie zachodzi w reaktorze reakcja absorpcji pomiędzy wapnem a zawartym w spalinach SO_2 . Krople rozpylonej zawiesiny zderzają się z suchymi cząstkami i pozostają na ich powierzchni. Dzięki temu zawiesina jest zatrzymywana w strumieniu spalin, nie dolatuje

do ścianki reaktora i nie odkłada się na niej w postaci stałej. Zawieszenie cząstek w reaktorze jest powodowane strumieniem spalin i zależy od prędkości ich przepływu przez reaktor. W wyniku zachodzącej turbulencji, zapewniającej bliski kontakt substratów, SO_2 absorbuje się w warstwie zawiesiny wapna tworzącej się na powierzchni cząstek stałych. Oczyszczone spaliny i zawieszony w strumieniu spalin produkt reakcji w postaci cząstek stałych (sole wapnia) oraz lotnego popiołu i nieprzereagowanego wapna przemieszczają się w reaktorze do góry, a następnie do cyklonu, w którym jako cząstki suche są w większości ze spalin usuwane.

Około 99% wydzielonych w cyklonie cząstek stałych zawraca się do reaktora. W ten sposób większość nieprzereagowanego wapna ponownie doprowadza się do fluidalnego złoża sorbentu i popiołów lotnych, zraszanego rozpyloną świeżą zawiesiną wapna. Wpływa to na zminimalizowanie zużycia wapna w procesie odsiarczania spalin. Czas przebywania spalin w reaktorze i w cyklonie jest krótki i wynosi 3 do 5 s. Pozostały 1% cząstek wprowadzonych z reaktora do cyklonu opuszcza cyklon wraz ze spalinami kierowanymi do końcowego odpylenia w odpylaczu, którym jest elektrofiltr lub filtr tkaninowy. W reaktorze kwaśne składniki spalin (SO_2 , SO_3 , HCl , HF) reagują z rozpylonym sorbentem oraz wodą. Zachodzą reakcje, w wyniku których powstają produkty odsiarczania spalin w postaci siarczynu i siarczynu wapnia oraz chlorku, fluorku i węglanu wapnia.

W Polsce technologię odsiarczania spalin w cyrkulacyjnym złożu fluidalnym wdrożyła w 2004 r. w Elektrociepłowni nr 4, zaliczanej do Zespołu Elektrociepłowni Łódzkich, Fabryka Kotłów RAFAKO S.A. (rys. 2) [5, 6].



Rys. 2. Schemat instalacji odsiarczania spalin według metody półsuchej w reaktorze z cyrkulacyjną warstwą fluidalną opracowanej przez Fabrykę Kotłów RAFAKO S.A.

Przedstawiona na rys. 2 instalacja służy do odsiarczania spalin kotłowych z kotła OP-430 (moc bloku 100 MW_e). Przepływ nominalny spalin wilgotnych w tej instalacji wynosi 550 tys. m_n^3/h . Stężenie SO_2 na wlocie do reaktora wynosi 3100 mg/m_n^3 spalin suchych, skuteczność odsiarczania jest większa od 87,2%, temperatura spalin w kominie ponad 365 K (92°C), zużycie sorbentu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 3 Mg/h , zużycie wody 20,5 m^3/h , strumień masy produktu podprocesowego 4,9 Mg/h , zużycie sprężonego powietrza 1864 m_n^3/h , a dyspozycyjność instalacji wynosi 97%.

3. Skuteczność odsiarczania spalin w cyrkulacyjnym złożu fluidalnym

Na podstawie wyników zamieszczonych w pracy [4] opracowano równanie przedstawiające zależność skuteczności odsiarczania spalin w reaktorze fluidalnym z warstwą

cyркуlująca sorbentu w postaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ od zawartości chlorków w spalinach na wlocie do reaktora, różnicy temperatur pomiędzy temperaturą spalin na wylocie z reaktora a temperaturą ich adiabatycznego nasycenia (ΔT) oraz stosunku molowego (Ca/S). Otrzymano równanie w postaci:

$$\eta_{\text{SO}_2} = 111,4[\text{Cl}]^{0,0146} \Delta T^{-0,181} (\text{Ca}/S)^{0,789} \quad (1)$$

gdzie: ΔT – różnica temperatur pomiędzy temperaturą końcową spalin w reaktorze i temperaturą ich adiabatycznego nasycenia, K,

Ca/S – stosunek molowy reagentów odniesiony do strumienia SO_2 na wlocie do reaktora, mol/mol,

$[\text{Cl}]$ – stężenie chlorków w spalinach kierowanych do reaktora, %.

Wpływ istotnych parametrów na skuteczność odsiarczania spalin sorbentem w postaci $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dla instalacji i technologii opracowanej przez RAFAKO S.A., Mokrosz [7] opisał równaniami obowiązującymi w dwóch zakresach końcowej temperatury spalin. Dla końcowej temperatury spalin $T \leq 373$ K opracowane równanie ma postać:

$$\eta_{\text{SO}_2} = 1 - \exp \left[-1,5 \cdot \Delta T^{-0,5} \cdot a^{0,4} \cdot x_{\text{HCl}}^{0,04} \cdot \left(\frac{\text{Ca}}{S} \cdot n \right)^{0,34} \right] \quad (2)$$

gdzie: a – powierzchnia właściwa sorbentu, m^2/g ,

x_{HCl} – stężenie HCl w spalinach na wlocie do reaktora, ppm,

Ca/S – stosunek molowy reagentów odniesiony do strumienia SO_2 na wlocie do reaktora, mol/mol,

n – krotność cyrkulacji cząstek stałych w układzie reaktor-cyklon,

ΔT – różnica temperatur pomiędzy temperaturą końcową spalin w reaktorze i temperaturą ich adiabatycznego nasycenia, K.

Literatura

1. Maurin P.G. i in.: Two-Fluid Nozzles vs. Rotary Atomization for Dry-Scrubbing Systems, Chemical Engineering Progress, April 1983, 51-59.
2. Donnelly J.R. i in.: Spray Dryer FGD Experience: Joy-Niro Installations, Proc. Ninth Symp. On Flue Gas Desulfurization, U.S. Environmental Protection Agency/Electric Power Research Institute, Cincinnati, Ohio. June 4-7, 1985.
3. Kroll P.J., Williamson P.: Application of Dry Flue Gas Scrubbing to Hazardous Waste Incineration, Seventy-Ninth Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, paper No. 86-10.4, Minneapolis, Minn., June 1986.
4. Hsu F.E., Burnett T.A. i in.: SO_2 Removal Using Gas Suspension Absorption Technology, Clean Coal Technology, Topical Report No. 4, Air Pol. Inc. Tennessee Valley Authority U.S. Department of Energy, April 1995.
5. Cielecki J., Mazurek J.: Przegląd technologii odsiarczania spalin, Mat. konferencyjne „Technologie odsiarczania spalin”, Słok k/Belchatowa, 10-11 marca 2005.
6. Jaworek Z.: Nowoczesna metoda odsiarczania spalin kotłowych w cyrkulacyjnym złożu fluidalnym na przykładzie zrealizowanego obiektu w EC-4 Łódź, Mat. konferencyjne „Technologie odsiarczania spalin”, Słok k/Belchatowa, 10-11 marca 2005.
7. Mokrosz W.: Walidacja modelu odsiarczania spalin w reaktorze pneumatycznym. W „Ochrona powietrza w teorii i praktyce” pod redakcją J. Konieczńskiego, Wyd. IPIŚ PAN w Zabrzu, Zabrze 2006, 179-188.