

# MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PRODUKTU POREAKCYJNEGO Z PÓLSUCHEJ METODY ODSIARCZANIA SPALIN (PPR), JAKO CZĘŚCIOWEGO ZAMIENNIKA SORBENTU W INSTALACJI MOKREGO ODSIARCZANIA SPALIN

*mgr inż. Zbigniew Chrzanowski*  
*dr inż. Daria Zielińska*  
*mgr inż. Agnieszka Roźniakowska*  
EKO-ZEC Sp. z o.o., Poznań

Zmniejszona emisja w ostatnich latach jest skutkiem dostosowania zakładów energetycznych, do zaostrzających się unijnych regulacji emisyjnych. Postępujący proces wdrażania metod odsiarczania spalin przyczynił się do rozwoju krajowego zapotrzebowania na sorbenty wapienne. Sytuacja ta spowodowała powstanie nowego problemu jakim jest zagospodarowanie dużej ilości odpadów wapniowo-siarkowych.

Kolejnym motorem napędowym do zmian w gospodarce, mających na celu poprawę jakości środowiska, jest realizacja założeń idei gospodarki o obiegu zamkniętym, w myśl której redukowane jest zużycie surowców naturalnych, a odpady stają się pełnowartościowym surowcem w innych procesach technologicznych.

W związku z koniecznością odsiarczania spalin mamy nowe wyzwania dotyczące nie tylko wyższych poziomów ograniczania stężenia SO<sub>2</sub> ze spalin kotłowych, ale także jakości powstałego produktu odsiarczania spalin, możliwości jego gospodarczego wykorzystania jak również minimalizacji kosztów, a przede wszystkim ograniczenia ilości zużywanych sorbentów.

Z analizy kosztów oraz realizacji wynika, że dla bloków > 200 MWe najlepiej jest stosować mokrą metodę wapienną, gdzie jako sorbent stosuje się mączkę kamienia wapiennego, a produktem jest CaSO<sub>4</sub> x H<sub>2</sub>O, który zmienia się na gips syntetyczny (CaSO<sub>4</sub> x ½H<sub>2</sub>O). Kotły o mocy < 200 MWe wymagają innego podejścia. Najczęściej stosuje się metodę półsuchą, polegającą na iniekcji zawiesiny Ca(OH)<sub>2</sub> do specjalnego reaktora, w którym następuje usuwanie SO<sub>2</sub> (Wardak 2015).

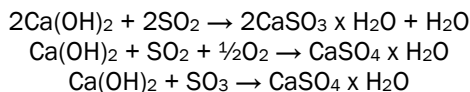
Rocznie produkowane jest w Polsce ok 1 miliona Mg produktów pochodzący z półsuchych metod odsiarczania spalin. Odpady dzięki dużej zawartości wapnia, mogą zostać wykorzystane w mokrej metodzie, odsiarczania spalin zmniejszając

ilości wykorzystywanych sorbentów i chroniąc tym samym naturalne zasoby złóż wapieni.

Procesy oczyszczania gazów w metodzie półsuchej zachodzą w reaktorze, który podzielony jest na trzy strefy:

- strefa kondycjonowania spalin – następuje rozpylenie wody i całkowite jej odparowanie, czego efektem jest schłodzenie spalin i ich nawilżenie,
- strefa odsiarczania spalin – zasilana sorbentem recykulowanym z odpylacza,
- strefa odsiarczania spalin – świeży sorbent podawany jest przeciwną drogą.

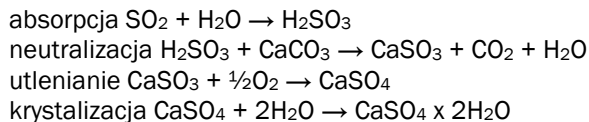
Zachodzące reakcje procesowe w metodzie półsuchej można opisać w następujący sposób:



Początkowo proces wiązania  $\text{SO}_2$  przebiega wg mechanizmów podobnych jak w metodzie suchej, tzn. zmielony sorbent dozowany jest do strefy temperatur optymalnych dla prażenia i wiązania z  $\text{SO}_2$  w komorze paleniskowej. Następnie proces odsiarczania spalin realizowany jest w zraszaczach spalin (skruberze) umieszczonych pomiędzy wylotem spalin z kotła a wlotem do odpylacza. Spaliny w zraszaczach zawierające ziarna pyłu  $\text{CaO}$  na powierzchniach, z których utworzył się  $\text{CaSO}_4$  lub  $\text{CaSO}_3$  zraszane są wodą w ilości zapewniającej jej całkowite odparowanie. Temperatura spalin przed elektrofiltrem zostaje obniżona do wartości bezpiecznych dla powstania kondensacji  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (powyżej punktu rosy). Dzięki zwilżeniu spalin i zawartych w nich pyłach, ziarna  $\text{CaO}$  pękają tworząc nowe powierzchnie dla umożliwienia wiązania  $\text{CaO}$  z  $\text{SO}_2$ . Proces ten w efekcie wpływa na podwyższenie skuteczności odsiarczania spalin. Osiągana skuteczność odsiarczania spalin wynosi ok. 70%.

Związki takie jak  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{CaCO}_4$  usuwane są w filtrach tkaninowych i teoretycznie mogą być tylko bezpiecznie składowane, jednak alternatywnym rozwiązaniem jest gospodarcze wykorzystanie jako składnik sorbentu do mokrej metody odsiarczania spalin.

Odsiarczanie spalin metodą mokrą wapienną jest najbardziej powszechną spośród dotychczas znanych wysoko efektywnych metod usuwania  $\text{SO}_2$  ze spalin. Skuteczność odsiarczania tą metodą kształtuje się w granicach 90 - 95%. Reakcje procesowe można opisać następującymi wzorami:



Metoda ta polega na przemywaniu spalin wodną zawiesiną wapna lub kamienia wapiennego w wieży absorpcyjnej, tworząc w efekcie siarczyn wapnia  $\text{CaSO}_3$ . Dodatkowe natlenienie  $\text{CaSO}_3$  powoduje jego konwersję do  $\text{CaSO}_4$ , który

po wytrąceniu z roztworu zostaje poddany obróbce (przemywanie oraz odwodnienie) tworząc w efekcie gips syntetyczny ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ). Mączka kamienia wapiennego lub wapna palonego jest wstępnie przygotowana w formie zawiesiny wodnej w odpowiedniej instalacji. Za pomocą pomp jest następnie przetłaczana do absorbera. Specjalny układ pomp cyrkulacyjnych, rurociągów i systemu dysz zapewnia intensywne przemywanie spalin wewnątrz kolumny absorpcyjnej. Siarczan wapnia (gips syntetyczny) zostaje oddzielony, odwodniony i przetransportowany do magazynu.

Skuteczność procesu zależy w dużym stopniu od intensywności przemywania spalin cieczą (tzw. parametr L/G – ilość cieczy myjącej przypadającej na 1 m<sup>3</sup> spalin). W procesie odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną, ze spalin są usuwane dodatkowo takie związki jak HCl, HF oraz popiół. Związki chloru i fluoru uchodzą w skład ścieków powstałych w procesie odwodnienia gipsu. W przeciwieństwie do metody półsuchej, przy oczyszczaniu spalin wapnem lub kamieniem wapiennym, następuje prawie całkowite przereagowanie sorbentu ze związkami siarki.

Możliwość wykorzystania produktu z półsuchej metody odsiarczania spalin pojawia się na etapie przygotowania zawiesiny sorpcyjnej (z mączką wapienną). Podawany jest materiał w formie sypkiej układem pneumatycznym lub mechanicznym. Istotna jest stałość parametrów jakościowych produktu poreakcyjnego (PPR). Przykładem zastosowania PPR-u jako częściowego zamiennika mączki kamienia wapiennego jest instalacja rozładunku, magazynowania i dozowania PPR-u w PGE Elektrownia Opole (dane projektowe wg SIWZ PGE Opole). Na potrzeby instalacji odsiarczania spalin zaprojektowano układ przygotowania i dozowania zawiesiny mączki kamienia wapiennego – jeden układ dla dwóch absorberów – układ opróżniania absorbera, układ rozładunku, magazynowania i dozowania PPR-u. Eksploatowane są trzy zbiorniki mączki kamienia wapiennego o pojemności 2 300 m<sup>3</sup> oraz zbiornik magazynowy PPR-u o pojemności 600 m<sup>3</sup>. Wydajność instalacji wynosi 20 tys. Mg PPR/rok. Zakłada się, że stężenie (wyrażone w kg/m<sup>3</sup>) PPR-u w zawieszynie wapiennej, produkowanej w zbiornikach do przegotowania tej zawiesiny, było stałe niezależnie od stanu pracy instalacji odsiarczania spalin.

Biorąc pod uwagę parametry jakościowe PPR, pochodzących z grupy Veolia, istnieje możliwość zmniejszenia zużycia mączki wapiennej naturalnego pochodzenia poprzez dodanie PPR-u w ilości maksymalnej do 20%. Powyższe zastosowanie zostało potwierdzone przez PGE Opole, gdzie podstawowym surowcem w metodzie mokrej wapiennej jest mączka wapienna pochodząca z Tarnowa Opolskiego (producent ZW Lhoist S.A. – patrz tab. nr 1). Podstawowe wymagania jakościowe dla PPR-u stosowanego jako częściowy zamiennik mączki kamienia wapiennego określono poniżej (dane wg SIWZ PGE Opole):

- zawartość wagowa  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  – 23,5%
- zawartość wagowa  $\text{CaSO}_3 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  – 44,0%
- zawartość wagowa  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 22,1%
- zawartość wagowa Cl<sup>-</sup> – 2,8%
- zawartość wagowa  $\text{SiO}_2$  – 1,8%
- zawartość wolnej wody (wilgoci) – 3,2%

Obecnie w Polsce do produkcji sorbentów wapiennych stosowanych do obniżenia emisji  $\text{SO}_2$  wykorzystuje się wysokiej jakości wapienie. Główni dostawcy tego rodzaju sorbentów węglanowych to siedem firm produkcyjnych: Lhoist Polska Sp. z o.o., KW Czatkowice Sp. z o.o., ZPW Trzuskawica S.A., Nordkalk Sp. z o.o., Labtar Sp. z o.o., EGM Sp. z o.o. oraz WKG Sp. z o.o.

Jednym z podstawowych parametrów decydujących o efektach odsiarczania spalin jest czystość chemiczna wapieni. Oznacza to zwykle zawartość  $\text{CaCO}_3$  minimum 94%, zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poniżej 0,4%,  $\text{MgO}$  <1%, przy zmiennej zawartości  $\text{SiO}_2$  (Szmigielska i Głomba 2012).

**Tab. 1** Podstawowe parametry jakościowe ważniejszych sorbentów wapiennych stosowanych w Polsce do odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną (Galos, Szlugaj i Burkowicz 2016)

Producent/nazwa	Źródło sorbentu	Skład chemiczny [% mas.]					Granulacja
		$\text{CaCO}_3$	$\text{SiO}_2$ NR	$\text{MgCO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
ZPW Trzuskawica S.A. sorbent węglanowy do odsiarczania spalin	wapień dewoński Trzuskawica	>98,0	<1,0	<2,0	<0,06	<0,25	min. 90% <0,09 mm min. 85% <0,075 mm
ZPW Trzuskawica S.A. zakład Bielawy mączka wapienna	wapień jurajski Barcin-Piechcin-Pakość	>93,0	<3,0	<1,5	<0,4	b.d.	min. 80% <0,075 mm 100% <0,18 mm (możliwość dostosowania do potrzeb odbiorcy)
KW Czatkowice Sp. z o.o. mączka wapienna	wapień karboński Czatkowice	96,0	1,5	1,5	0,15	0,09	85-95% <0,063 mm
ZW Lhoist S.A. sorbent wapienny do odsiarczania spalin	wapień triasowy Tarnów Opolski	97,5	1,1	0,9	0,3	0,1	98,7% <0,2 mm 89,4% <0,09 mm
Labtar Sp. z o.o. sorbent drobnoziarnisty	wapień triasowy Tarnów Opolski	>94,0	<2,5	<2,0	<0,7	<0,7	min. 90% <0,09 mm
Nordkalk Sp. z o.o. sorbent Electra 90 (WO)	wapień jurajski Wolica	97,0	1,25	0,7	0,12	0,12	92,3% <0,063 mm 98,9% <0,09 mm

EGM Sp. z o.o. mączka wapienna	wapień jurajski Wierzbica	>97,3	<0,5	<1,2	<0,15	<0,4	od 0-0,09 mm do 0,8-1,4 mm
WKG Sp. z o.o. mączka wapienna	wapień jurajski Raciszyn	>96,0	<1,5	<0,8	<0,5	<0,5	b.d.

Roczne zapotrzebowanie na sorbenty wapieniowe w instalacjach odsiarczania metodą mokrą wapienną dla 11 największych elektrowni w Polsce na koniec 2014 roku było na poziomie ok. 1 800 tys. Mg/rok. Szacuje się wzrost w perspektywie do 2020 roku do poziomu ok. 2 650 tys. Mg/rok (Galos, Szlugaj i Burkowicz 2016). Dodatkowo zużycie sorbentów w funkcjonujących polskich elektrociepłowniach szacuje się na ok. 400 tys. Mg. Biorąc pod uwagę ewentualne możliwości ograniczenia zużycia mączki wapiennej naturalnego pochodzenia o 20%, będzie to istotny kierunek zagospodarowania PPR pochodzącego z półsuchej metody odsiarczania spalin, w myśl gospodarki o obiegu zamkniętym.

Metody półsuche charakteryzują się mniejszymi nakładami inwestycyjnymi oraz mniejszą skutecznością odsiarczania spalin, w przeciwieństwie do metody mokrej, gdzie są duże nakłady inwestycyjne jednak gwarantują skuteczność odsiarczania spalin (90-99%) i uzyskanie produktu w pełni przydatnego gospodarczo, jakim jest gips syntetyczny.

Gips syntetyczny ma szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarczych co umożliwia ograniczenie wykorzystania surowców naturalnych, a tym samym zmniejsza powierzchnię terenów zdegradowanych związanych z ich wydobywaniem. Działania te idealnie wpisują się w zamierzenia idei *circular economy*. Pozwoli to uzyskać maksymalną wartość i maksymalne wykorzystanie wszystkich surowców, produktów i odpadów, co będzie sprzyjać oszczędnościom energii i zmniejszeniu emisji gazów cieplarnianych.

## LITERATURA:

- [1] Szmigielska E., Głomba M. 2012. Analiza fizyko-chemiczna wapieni stosowanych w technologiach odsiarczania spalin energetycznych. *Materiały 11 Konferencji Pol-Emis 2012, Ochrona powietrza atmosferycznego*. Sienna-Czarna Góra;
- [2] Galos K., Szlugaj J., Burkowicz A. 2016. Źródła sorbentów wapiennych do odsiarczania spalin w Polsce w kontekście potrzeb Krajowej Energetyki. *Polityka Energetyczna Tom 19, Zeszyt 2, s. 149-170*;
- [3] Wardak P., Proces inwestycyjny oraz metody redukcji NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> na przykładzie wybranych polskich obiektów energetycznych. *Materiały konferencji: Nowoczesna Energetyka Europy Środkowo-Wschodniej, 2015*.