

## PARAMETRY PROCESU OGRANICZANIA EMISJI SO<sub>2</sub> PRZEZ INIEKCJĘ SORBENTU DO STREFY SPALANIA

MIECZYŚLAW A. GOSTOMCZYK, AGNIESZKA RZEPECKA-SKRZAT

Politechnika Wroclawska, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Keywords: limestone, efficiency, economy, field test.

### PARAMETERS OF THE LIMITATION OF THE SO<sub>2</sub> EMISSION BY SORBENT INJECTION INTO THE COMBUSTION ZONE

This article presents the results of laboratory studies of the CaCO<sub>3</sub> sorbent calcination process, industrial studies of the desulphurization effectiveness and degree of CaCO<sub>3</sub> re-reaction in the process of dry sorbent injection into the sphere of a pulverized-fuel boiler. Calcination studies were carried out within the range of 800–1200°C for a 10 s. process. The sorbents used in those studies were supplied by two different producers. The material was of a non-fractional form of a grain diameter below 25 μm. The highest degrees of calcination 94–99% were achieved at the temperature of 1200°C and for sorbents of a grain diameter below 25 μm. The best sorbent in industrial studies was the CaCO<sub>3</sub> sorbent. For a Ca/S = (1–2,5):1 relation an average of desulphurization effectiveness within 15–35% and a mean re-reaction degree of about 14% was obtained. Comparative industrial studies of two CaCO<sub>3</sub> sorbents, where one was characterized by a higher share of fractions with a grain diameter below 30 μm, have shown that the sorbent with a higher fraction of small diameter grains produces higher desulphurization effectiveness by about 5–10% and higher re-reaction degrees by about 7%.

#### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych procesu kalcynacji sorbentu CaCO<sub>3</sub> oraz badań przemysłowych skuteczności odsiarczania i stopnia przereagowania sorbentów CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> i CaO w procesie iniekcji suchego sorbentu do strefy spalania kotła pyłowego. Badania kalcynacji przeprowadzono w zakresie temperatur 800–1200°C dla czasu trwania procesu 10 s. Stosowano sorbent od dwóch różnych producentów w postaci nierozfrakcjonowanej i o średnicach ziaren poniżej 25 μm. Najwyższe stopnie kalcynacji 94–99% uzyskano dla temperatury 1200°C i dla sorbentów o średnicach ziaren poniżej 25 μm. W badaniach przemysłowych najlepszym sorbentem okazał się być sorbent CaCO<sub>3</sub>, przy użyciu którego dla stosunku Ca/S = (1–2,5):1 osiągnęto średnie skuteczności odsiarczania rzędu 15–35% i średni stopień przereagowania około 14%. Porównawcze badania przemysłowe dwóch sorbentów CaCO<sub>3</sub>, z których jeden charakteryzował się większym udziałem frakcji o średnicach ziaren poniżej 30 μm wykazały, że sorbent o większym udziale ziaren o małych średnicach daje wyższe skuteczności odsiarczania o około 5–10% i wyższe stopnie przereagowania o około 7%.

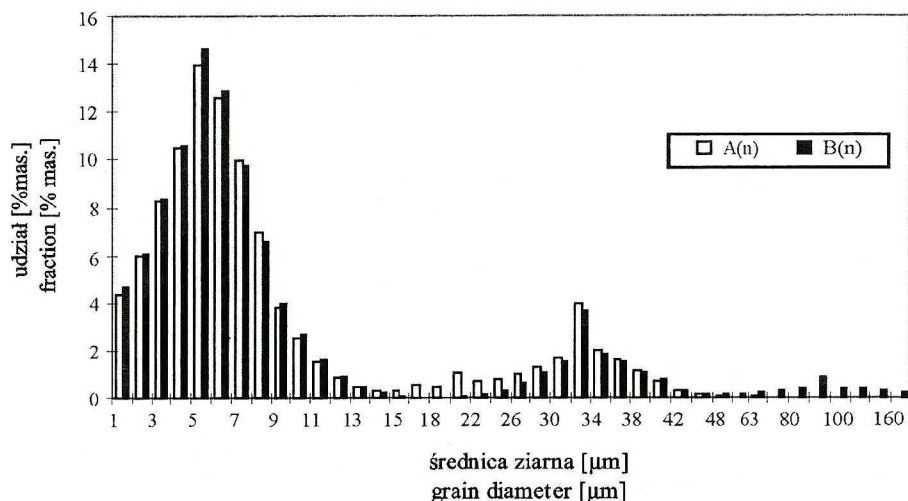
## WSTĘP

W chwili obecnej jednym z głównych problemów ochrony środowiska jest zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego dwutlenkiem siarki. Istnieje więc konieczność ograniczania emisji  $\text{SO}_2$ , jednak wybór metody powinien być ściśle związany z analizą kosztów tego procesu. Głównym źródłem emisji  $\text{SO}_2$  w Europie są elektrownie, elektrociepłownie i kotłownie spalające węgiel kamienny i brunatny. Emisja  $\text{SO}_2$  z Europy osiągnęła w latach 1980–1985 swoje maksimum, czyli około 5800000 Mg/rok [5]. Budowa dużej ilości instalacji do odsiarczania spalin spowodowała w 1999 r. ograniczenie emisji  $\text{SO}_2$  z Europy do poziomu około 20540000 Mg/rok [3]. Dalsze ograniczenie emisji  $\text{SO}_2$  do około 3850000 Mg/rok z 15 krajów Unii Europejskiej w 2010 r. umożliwią wprowadzone w dniu 27.11.2001 r. dwie dyrektywy Unii Europejskiej dotyczące ograniczenia emisji  $\text{SO}_2$  z dużych zakładów energetycznych (o mocy większej lub równej 50 MWth) oraz narodowe pułapy emisji dla zanieczyszczeń powietrza [2, 6]. W tej sytuacji może zająć konieczność dalszego ograniczenia emisji  $\text{SO}_2$  z Polski. Jednym z najtańszych sposobów ograniczania emisji  $\text{SO}_2$  jest iniekcja suchych sorbentów do strefy spalania kotła. W metodzie tej jako sorbenty stosuje się zwykle wapienie, dolomity, tlenek wapnia oraz wodorotlenek wapnia, jednak z wielu względów najpowszechniej używany jest węglan wapnia. Technologię iniekcji do strefy spalania suchych sorbentów stosuje się w Elektrowniach: Rybnik, Turów oraz Kogeneracja Wrocław. Była ona również stosowana w Elektrowni Opole. Badania tego procesu prowadzone są na Zachodzie już od wielu lat, jednak wykonywano je zwykle w skali laboratoryjnej bądź pilotowej, rzadko w skali przemysłowej. Uzyskiwane wyniki badań różniły się często między sobą, jeśli chodzi m.in. o: najkorzystniejszy rodzaj i granulację stosowanego sorbentu, stosunek Ca/S, optymalną temperaturę czy czas prowadzenia procesu. Wobec licznych kontrowersji wydaje się, że najlepszym rozwiązaniem byłoby przeprowadzanie indywidualnych badań dla każdego sorbentu dostatecznie często stosowanego w danym kraju. W Polsce sorbent  $\text{CaCO}_3$  oferują m.in. Opolwap, Górażdże, Wojcieszów, Czatkowice, Lhoist Bukowa, czy Lafarge Cement Polska.

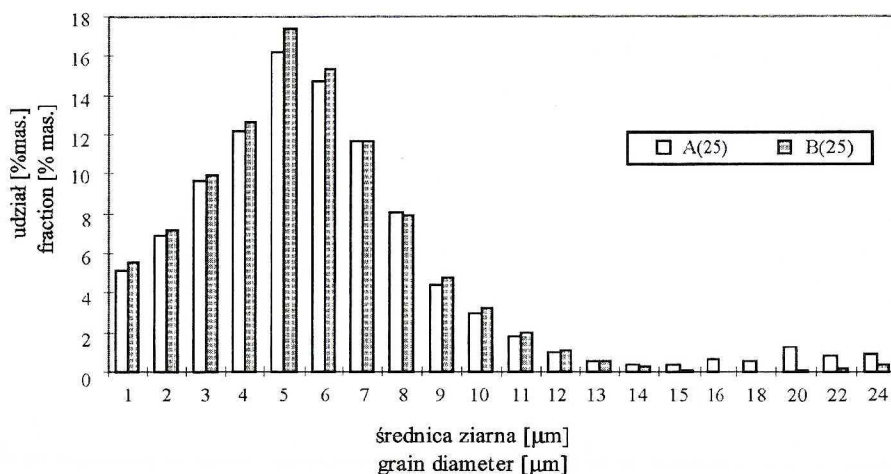
Metoda sucha (WAWO) wprowadzona w Kogeneracji Wrocław opracowana została w Instytucie Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej. Jednymi z zagadnień mających istotny wpływ na parametry techniczno-ekonomiczne opracowanej technologii były procesy zachodzące przy iniekcji sorbentu do strefy spalania kotła. W celu oceny skuteczności procesu przeprowadzono badania laboratoryjne stopnia kalcynacji stosowanego sorbentu i badania przemysłowe oceniające skuteczność procesu w zależności od: parametrów pracy kotła oraz rodzaju, składu ziarnowego i ilości wprowadzanego sorbentu.

## BADANIA LABORATORYJNE – METODYKA BADAŃ

Badaniom termicznego rozkładu poddano sorbenty  $\text{CaCO}_3$  pochodzące od dwóch producentów (oznaczono je symbolami „A” i „B”) w postaci nierozfrakcjonowanej (symbol „n”) i o średnicach ziaren poniżej 25  $\mu\text{m}$  (symbol „25”). Składy ziarnowe badanych sorbentów przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Badano stopień kalcynacji sorbentu w zależności od temperatury oraz składu ziarnowego, jak również skład ziarnowy produktu pokalcynacyjnego. Badania procesu przeprowadzono w termoreaktorze. Na wstępie wyprażono w temperaturze 1000°C ceramiczne łożki i tygle, do ustalenia się



Rys. 1. Skład ziarnowy sorbentów A i B w postaci nierozfrakcjonowanej  
Grain composition of A and B sorbents in a non-fractionated form



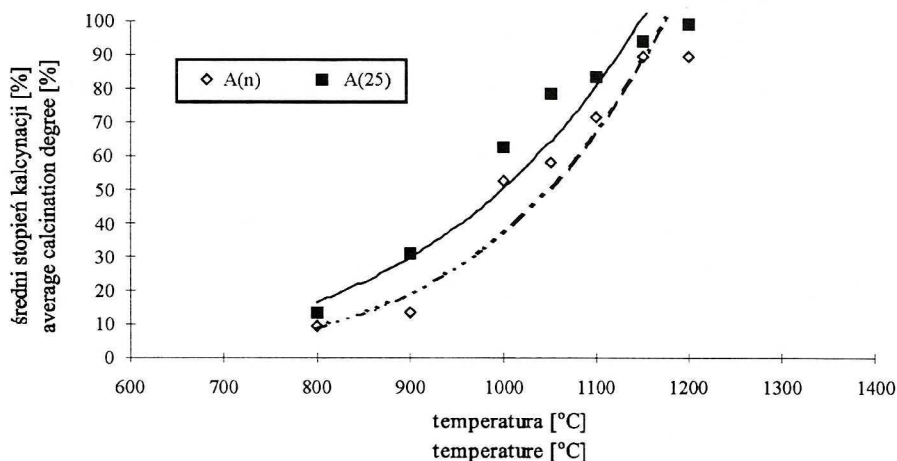
Rys. 2. Skład ziarnowy sorbentów A i B o średnicach ziaren poniżej 25  $\mu\text{m}$   
Grain composition of A and B sorbents with a grain diameter below 25  $\mu\text{m}$

ich stałej wagi. Następnie wysuszono badane sorbenty w suszarce w temperaturze 110°C, do uzyskania ich stałej wagi (suszarka wyposażona była w układ odsysania wilgotnego powietrza). Po wysuszeniu sorbent przechowywano w eksykatorze. Do badań odważano próbkę danego sorbentu w ilości 15–25 mg do tygla ceramicznego. Próbkę wstępnie podgrzewano do temperatury 600°C, a następnie przesypano do podgrzanej już do temperatury procesu kalcynacji łódki ceramicznej. Łódkę wprowadzano do termoreaktora, w którym panowała zadana temperatura procesu kalcynacji. Temperaturę zmieniano w zakresie 800–1200°C. Próbki przebywały w termoreaktorze w atmosferze powietrza przez czas 10 s. Po procesie kalcynacji każda próbka była schładzana w eksykatorze, a następnie ważona na wadze elektronicznej HR 60. Na podstawie ubytku wagi próbki określano stopień kalcynacji sorbentu. Dla każdej tempe-

ratury procesu wykonano kilka badań. Badania weryfikowano stosując kryterium odzucania danych Chauveneta. Obliczono średni stopień kalcynacji.

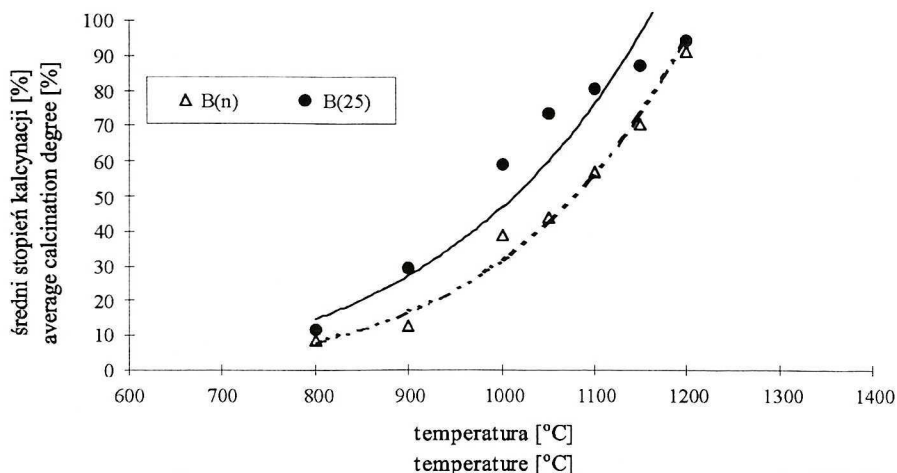
### WYNIKI BADAŃ LABORATORYJNYCH

Dla czasu procesu kalcynacji wynoszącego 10 s w zakresie temperatur 800–1200°C na podstawie uzyskanych wyników badań sporządzono dwa wykresy obrazujące różnice w otrzymanych średnich stopniach kalcynacji dla sorbentów nierozfrakcjonowanych i dla sorbentów o średnicach ziaren poniżej 25  $\mu\text{m}$  (Rys. 3 i 4).



Rys. 3. Średni stopień kalcynacji sorbentów A(n) i A(25) dla zakresu temperatur 800–1200°C i czasu trwania procesu 10 s

Average calcination degree of A(n) and A(25) sorbents within the range of 800–1200°C and the duration of a 10 s process

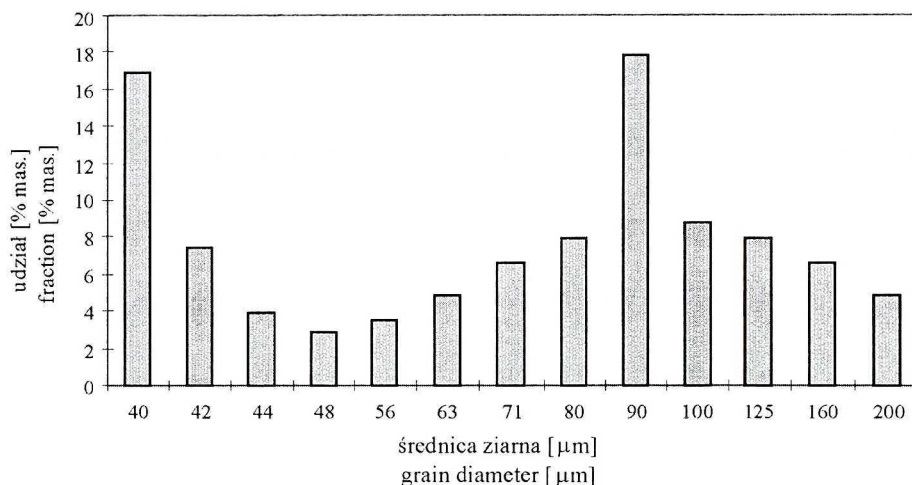


Rys. 4. Średni stopień kalcynacji sorbentów B(n) i B(25) dla zakresu temperatur 800–1200°C i czasu trwania procesu 10 s

Average calcination degree of B(n) and B(25) sorbents within the range of 800–1200°C and the duration of a 10 s process

Górne krzywe przedstawiają otrzymane średnie stopnie kalcynacji dla sorbentów o średnicach ziaren poniżej 25  $\mu\text{m}$ , zaś dolne dla sorbentów w postaci nierozfrakcjonowanej. Różnice w uzyskanych średnich stopniach kalcynacji dochodzą nawet do 50%, zaś wartości otrzymane dla sorbentu B są nieco niższe niż dla sorbentu A. Najwyższe wartości średniego stopnia kalcynacji 90–99% uzyskano w temperaturze 1200°C.

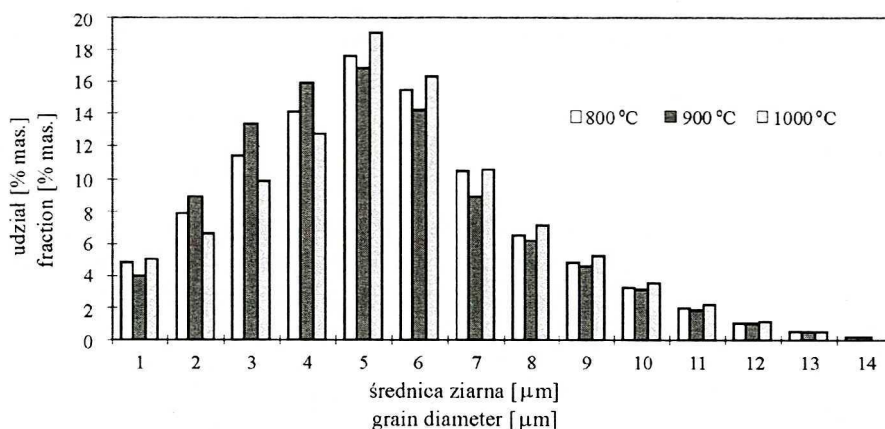
W celu zbadania składu ziarnowego produktu pokalcynacyjnego procesowi kalcynacji poddano sorbent B o średnicach ziaren większych i równych 40  $\mu\text{m}$  i powierzchni geometrycznej około 80 m<sup>2</sup>/kg. Skład ziarnowy rozpatrywanego sorbentu przedstawiono na rysunku 5. Kalcynację przeprowadzono w temperaturze 800°C, 900°C i 1000°C. W wyniku tego procesu otrzymano CaO składające się z bardzo małych ziaren o średnicach mniejszych i równych 14  $\mu\text{m}$ , z dominacją ziaren ultra drobnych o średnicach 3–7  $\mu\text{m}$  (Rys. 6). Uzyskana w ten sposób nowa powierzchnia geometryczna była około 17 razy większa niż powierzchnia sorbentu wyjściowego.



Rys. 5. Skład ziarnowy sorbentu CaCO<sub>3</sub> o średnicach ziaren powyżej 40  $\mu\text{m}$   
Grain composition of the CaCO<sub>3</sub> sorbent with a grain diameter above 40  $\mu\text{m}$

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ LABORATORYJNYCH

Sorbenty A i B (CaCO<sub>3</sub>) charakteryzowały się zbliżonym składem ziarnowym i powierzchnią geometryczną. Sorbenty nierozfrakcjonowane dawały nawet dwukrotnie niższe średnie stopnie kalcynacji niż sorbenty o średnicach ziaren poniżej 25  $\mu\text{m}$ . Zarówno dla postaci nierozfrakcjonowanej sorbentów, jak i dla frakcji o średnicach ziaren poniżej 25  $\mu\text{m}$  sorbent B uzyskiwał nieznacznie mniejsze średnie stopnie kalcynacji niż sorbent A. W temperaturze 1200°C uzyskano najwyższe średnie stopnia kalcynacji 90–99% ale zaobserwowano również początek procesu zeszkliwiania się powierzchni cząstek sorbentów (co blokuje późniejszy proces odsiarczania). Można więc przyjąć, że temperatura 1150°C stanowi najkorzystniejszą temperaturę procesu kalcynacji dla rozpatrywanych sorbentów (podobną najkorzystniejszą wartość temperatury uzyskali: Newton [4] 1180°C i Adanez [1] 1150°C). W tej temperaturze uzyskano średni stopień



Rys. 6. Skład ziarnowy CaO otrzymanego z CaCO<sub>3</sub> po kalcynacji w temperaturze 800°C, 900°C i 1000°C  
CaO grain composition obtained from CaCO<sub>3</sub> after calcination in temperatures 800°C, 900°C and 1000°C

kalcynacji dla sorbentów nierozfrakcjonowanych rzędu 70–90%, a dla sorbentów o średnicach ziaren poniżej 25 μm rzędu 85–95%. Proces kalcynacji sorbentu CaCO<sub>3</sub> o średnicach ziaren większych i równych 40 μm i powierzchni geometrycznej około 80 m<sup>2</sup>/kg powoduje powstanie cząstek CaO o średnicach ziaren mniejszych i równych 14 μm (z dominacją cząstek o średnicach 3–7 μm) co zwiększa powierzchnię geometryczną do wartości około 1400 m<sup>2</sup>/kg.

## BADANIA PRZEMYSŁOWE – METODYKA BADAŃ

Badania przemysłowe przeprowadzono na instalacji suchego odsiarczania spalin (WAWO) kotła pyłowego o mocy 140 MW<sub>t</sub> w Kogeneracji Wrocław (parametry techniczne kotła przedstawiono w tabeli 1). W okresie badań kocioł opalany był węglem kamiennym MII (miał energetyczny o uziarnieniu 0–20 mm) o następujących parametrach:

- kaloryczność węgla 19000–23000 kJ/kg
- zawartość siarki całkowita 0,75–1,12%
- zawartość popiołu 15–25%
- zawartość wilgoci 8–11%

Metoda suchego odsiarczania spalin WAWO polega na wprowadzeniu związków wapna ponad strefę spalania kotła i aktywację niesionego przez spalinę sorbentu cieczą zrasającą. W procesie sorbent wapniowy z zasobnika podawany jest podajnikiem ślimakowym i pneumatycznym do zbiornika retencyjnego. Ze zbiornika retencyjnego sorbent wapniowy podawany jest przez cztery dozowniki celkowe i wdmuchiwany przez cztery aparaty wydmuchowe w osłonie gorącego powietrza do kotła na wysokości około 21 m ponad strefą spalania. Dozowniki sorbentu wapniowego sterowane są automatycznie w zależności od stężenia SO<sub>2</sub> w gazach spalinowych za elektrofiltrem (wymagane stężenie SO<sub>2</sub> na końcu instalacji wynosi 850 mg/Nm<sup>3</sup>). Sterowanie może się odbywać automatycznie lub ręczne. Do automatycznego prowadzenia kotła i instalacji odsiarczania spalin zastosowano kilka układów automatycznej regulacji, które sprzężone zostały z komputerowym systemem sterowania MASTER. System ten umożliwia m.in. automatyczne prowadzenie procesu spalania w kotle i schładzania spalin w reak-

Tabela 1. Parametry techniczne kotła pyłowego instalacji odsiarczania WAWO w Kogeneracji Wrocław  
 Technical parameters of the pulverized-fuel boiler in the desulphurization installation WAWO

Rodzaj parametru Parameter	Wartość parametru Value of parameter
Moc znamionowa Power rating	142 MW <sub>t</sub>
Zużycie paliwa Specific fuel consumption	38 Mg/h
Współczynnik λ λ Coefficient	1,3
Ilość spalin za kotłem Quantity of flue gas over the pulverised-fuel boiler	~ 330000 Nm <sup>3</sup> /h
Temperatura za kotłem Temperature over the pulverised-fuel boiler	125–200°C
Sprawność kotła Efficiency of the pulverised-fuel boiler	~ 84%
Podciśnienie w komorze Negative pressure in the combustion chamber	~ 120 Pa
Ilość powietrza do dysz OFFA Quantity of air into the OFF nozzles	≥ 1500 Nm <sup>3</sup> /h

torach oraz regulację dozowania paliwa i sorbentu do kotła w zależności od zapotrzebowania mocy i wymaganego stężenia SO<sub>2</sub> na końcu instalacji. Za kotłem spaliny o określonej temperaturze, zawierające nieskalcynowany sorbent, produkty kalcynacji i produkty reakcji z SO<sub>2</sub> oraz pył trafiają do obrotowego podgrzewacza powietrza, z którego o obniżonej już temperaturze rzędu 125–200°C trafiają do reaktora. Do reaktora wtryskiwany jest aerozol cieczo-powietrzny rozpylany systemem dysz GAJ-5. Cieczą w początkowym okresie była ciecz z mokrego transportu żużla lub woda przemysłowa, potem zaczęto stosować roztwory alkaliczne (np. NaOH, Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>). W reaktorze następuje stopniowe nawilżanie i schładzanie gazów spalinowych, aktywacja nieprzereagowanego sorbentu oraz wiązanie SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub> z alkalicznymi związkami zawartymi w cieczy zraszającej (w związku z niebezpieczeństwem występowania siarkowego punktu rosy przy obniżaniu temperatury spalin w czasie badań eksploatacyjnych zbadano zawartość SO<sub>3</sub> w spalinach okazało się, że przy dozowaniu CaCO<sub>3</sub> do strefy spalania następuje prawie całkowite usuwanie SO<sub>3</sub>). W reaktorze następuje również nawilżenie cząstek pyłu i jego aglomeracja oraz odparowanie wody. Wypadający w strefie zraszania pył, jak również produkt reakcji i nieprzereagowany sorbent gromadzony jest w leju zsywowym pod reaktorem i transportowany hydraulicznie (przy pomocy wody z odzulfania) do bagrowników. Pyły i produkty reakcji wyłapywane w elektrofiltrze kierowane są na składowisko popiołu. Odpylone i odsiarczone spaliny z elektrofiltra odprowadzane są poprzez emitör do atmosfery.

Podczas badań kontrola procesu odsiarczania spalin (kontrola stężenia zanieczyszczeń gazowych i pyłowych) odbywała się za pomocą automatycznego analizatora spalin Westinghouse-Controlmatic (współpracującego z systemem przetwarzania danych DURAG oraz systemem sterowania MASTER).

Ponieważ na podstawie badań laboratoryjnych termicznego rozkładu CaCO<sub>3</sub> stwierdzono, że najwyższe stopnie kalcynacji daje sorbent od producenta „A” do badań przemysłowych zastosowano sorbenty wapniowe pochodzące od tego producenta. I tak w pierwszym etapie badań przemysłowych zastosowano trzy rodzaje sorbentów wap-

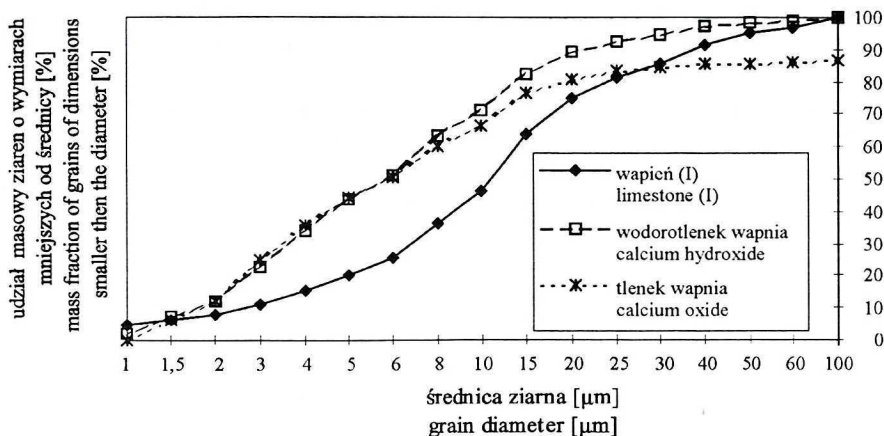
niowych:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaO}$ . W drugim etapie przeprowadzono badania przy zastosowaniu tylko sorbentu  $\text{CaCO}_3$  o zmienionym składzie frakcyjnym.

Oceniano skuteczność procesu suchego odsiarczania spalin w funkcji takich parametrów jak: parametry pracy kotła, rodzaj stosowanego sorbentu, skład frakcyjny sorbentu, ilość wdmuchiwanego sorbentu oraz stopień przereagowania sorbentu.

W celu ujednoczenia otrzymanych wyników stężeń  $\text{SO}_2$  odnoszono je do 6% zawartości tlenu w spalinach. Podczas prac badawczych uzyskane wyniki otrzymywano z raportów dobowych kotła (godzinowe uśrednienia wartości mierzonych) oraz z systemu DURAG (pomiarów parametrów dokonywane były co dwie minuty). Badania przeprowadzono w warunkach normalnej pracy kotłów, bez pracującego systemu zraszania gazów odlotowych w reaktorze. W związku z wykonywaniem pomiarów w warunkach różnego zapotrzebowania mocy (co wiązało się ze zmianami obciążenia kotłów) do analizy wybrano wyniki otrzymane przy ustabilizowanej pracy kotłów.

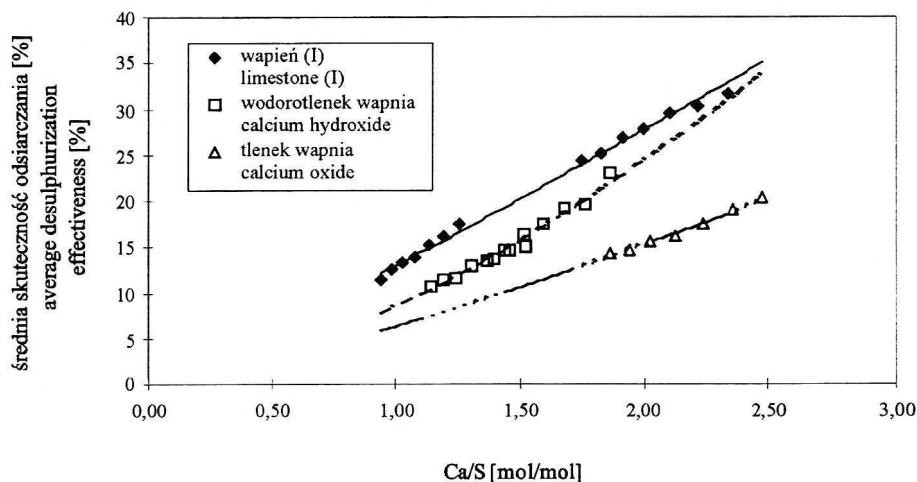
### ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ PRZEMYSŁOWYCH – ETAP 1

Podczas badań stosowano trzy rodzaje sorbentów wapniowych:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaCO}_3$ , których składy ziarnowe przedstawiono na rysunku 7. Uzyskane wyniki badań średniej skuteczności procesu odsiarczania i średniego stopnia przereagowania sorbentu w zależności od stosunku  $\text{Ca/S}$  przedstawiono na rysunkach 8 i 9. Sorbent  $\text{CaCO}_3$  dawał najwyższe wartości średniej skuteczności odsiarczania i średniego stopnia przereagowania do  $\text{CaSO}_4$ , przy czym w miarę wzrostu stosunku  $\text{Ca/S}$  różnice pomiędzy wartościami skuteczności i przereagowania uzyskanymi przy zastosowaniu sorbentu  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Ca(OH)}_2$  malały, co może wiązać się z gorszymi dla sorbentu  $\text{Ca(OH)}_2$  warunkami temperaturowymi w miejscu wdmuchu (zbyt wysoka temperatura) i spiekaniem znacznej ilości bardzo drobnych cząstek sorbentu. Natomiast przy wzrastającym stosunku  $\text{Ca/S}$  wzrastał udział cząstek średnich i dużych, coraz więcej cząstek unikało spiekania powierzchni i mogło reagować z  $\text{SO}_2$ . Sorbent  $\text{CaO}$  nie ulegał procesowi kalcynacji, a więc w reakcji z  $\text{SO}_2$  brały udział cząstki o średnicy początkowej kilkadziesiąt razy większej niż średnicy cząstek uzyskanych po procesie kalcynacji sorbentów  $\text{Ca(OH)}_2$



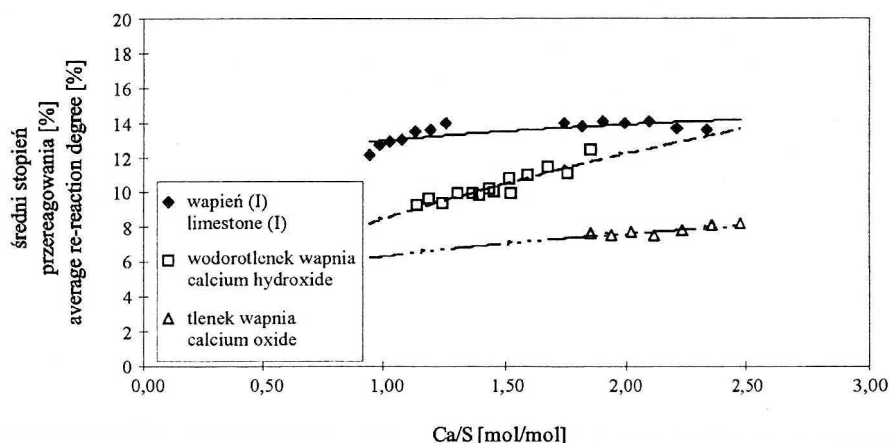
Rys. 7. Skład ziarnowy sorbentów  $\text{CaCO}_3$  (I),  $\text{Ca(OH)}_2$  i  $\text{CaO}$  – badania przemysłowe etap 1  
Grain composition of  $\text{CaCO}_3$  (I),  $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{CaO}$  sorbents – industrial studies stage 1





Rys. 8. Wyniki badań średniej skuteczności odsiarczania sorbentów CaCO<sub>3</sub> (I), Ca(OH)<sub>2</sub> i CaO w funkcji Ca/S

Results of studies of the average effectiveness of CaCO<sub>3</sub> (I), Ca(OH)<sub>2</sub> and CaO sorbents desulphurization in the Ca/S function



Rys. 9. Wyniki badań średniego stopnia przereagowania sorbentów CaCO<sub>3</sub> (I), Ca(OH)<sub>2</sub> i CaO w funkcji Ca/S  
Results of studies of the average degree of CaCO<sub>3</sub> (I), Ca(OH)<sub>2</sub> and CaO sorbents re-reaction in the Ca/S function

i CaCO<sub>3</sub>. Stąd w przypadku sorbentu CaO uzyskano znacznie niższe skuteczności odsiarczania i stopnia przereagowania do CaSO<sub>4</sub>.

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ PRZEMYSŁOWYCH – ETAP I

Przy podobnym stosunku Ca/S sorbent CaCO<sub>3</sub> dawał wyższą średnią skuteczność odsiarczania i wyższy średni stopień przereagowania niż sorbenty Ca(OH)<sub>2</sub> i CaO (Tab. 2). Sorbent CaCO<sub>3</sub> jest tańszy (również w przeliczeniu na 1 Mg usuniętego SO<sub>2</sub>) niż sorbenty Ca(OH)<sub>2</sub> i CaO (Tab. 2). Średni stopień przereagowania sorbentów kształ-

Tabela 2. Średnie skuteczności odsiarczania i średnie stopnie przereagowania przy zastosowaniu sorbentów CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> i CaCO<sub>3</sub> (I) przy podobnym stosunku Ca/S oraz analiza kosztów – badania przemysłowe  
Average effectiveness of desulphurization and average re-reaction degress at the use of CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> (I) sorbents at a similar Ca/S relation and an analysis of costs – industrial studies

Rodzaj sorbentu Type of sorbent	Ca/S	Średnia skuteczność odsiarczania Average effectiveness of desulphurization	Średni stopień przereagowania Average re-reaction degree	Cena* sorbentu Price* of sorbent	Cena sorbentu w przeliczeniu na CaO Price of sorbent calculated as CaO	Koszt Usunięcia 1 Mg SO <sub>2</sub> ** (Ca/S=1:1) Cost of removal of 1 Mg SO <sub>2</sub> **
	[mol/mol]	[%]	[%]	[zł/Mg]	[zł/Mg]	[zł/Mg SO <sub>2</sub> ]
CaO	1,86:1	14,2	7,6	195	195	1204
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,86:1	23,1	12,4	200	264	1004
CaCO <sub>3</sub> (I)	1,82:1	25,1	13,8	65	116	406

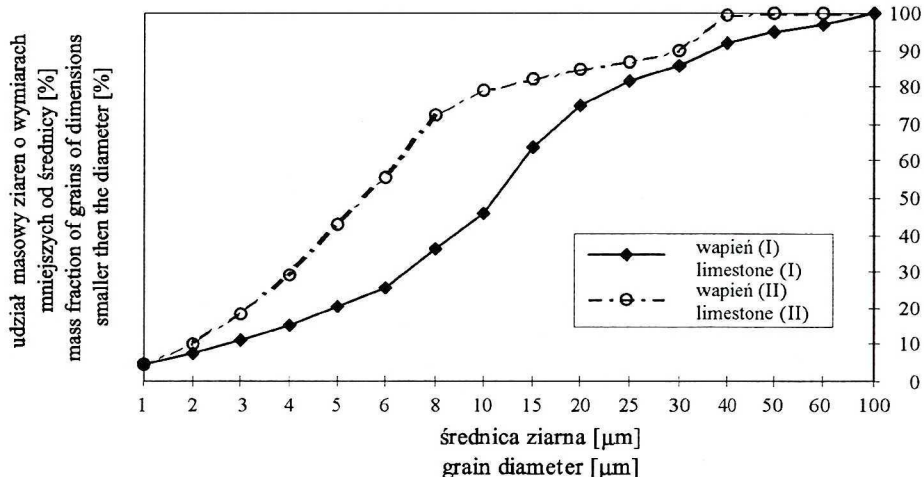
\* – ceny z 2001 r.  
prices 2001 year

\*\* – uwzględniono tylko koszt sorbentu  
only cost of sorbent was taken into account

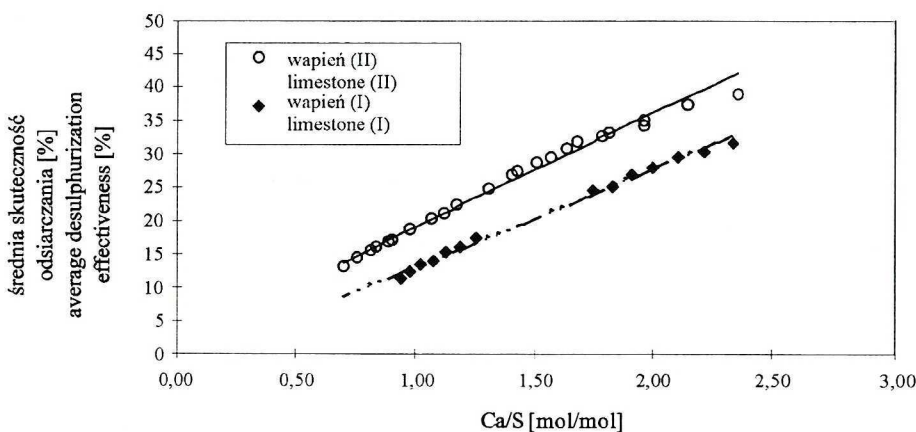
tował się w przedziałach: dla CaO 7,6–8,2%; dla Ca(OH)<sub>2</sub> 9,3–12,4%; dla CaCO<sub>3</sub> 12,7–14,1%. Za użyciem sorbentu CaO wydaje się przemawiać brak konieczności jego rozkładu w procesie kalcynacji (brak strat energii na proces kalcynacji), jednakże sorbenty Ca(OH)<sub>2</sub> i CaCO<sub>3</sub> podlegające odpowiednio procesowi odwodnienia i kalcynacji dają wyższe skuteczności odsiarczania (w wyniku procesu ich odwodnienia i kalcynacji powstają mniejsze cząstki CaO, o większej powierzchni właściwej, bardziej porowate i bardziej reaktywne). Zastosowanie CaO i CaCO<sub>3</sub> umożliwia zmniejszenie o około 50% objętości sorbentu wprowadzanego do układu odsiarczania w porównaniu z Ca(OH)<sub>2</sub> (gęstość nasypowa wynosi odpowiednio dla: CaCO<sub>3</sub> – około 1100 kg/m<sup>3</sup>, CaO – około 1100 kg/m<sup>3</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub> – około 500 kg/m<sup>3</sup>), pociąga to za sobą zmniejszenie o około 50% powierzchni magazynowej i transportowej sorbentów, a więc również obniża związane z tym koszty.

## ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ PRZEMYSŁOWYCH – ETAP 2

Podczas badań zastosowano dwa rodzaje sorbentów CaCO<sub>3</sub>: sorbent o składzie ziarnowym jak w 1 etapie badań przemysłowych (oznaczenie symbolem „CaCO<sub>3</sub> (I)”) oraz sorbent o zmienionym składzie ziarnowym (oznaczenie symbolem „CaCO<sub>3</sub> (II)”). Składy ziarnowe badanych sorbentów przedstawiono na rysunku 10. Uzyskane wyniki badań średnich skuteczności procesu odsiarczania i średniego stopnia przereagowania danego sorbentu w zależności od stosunku Ca/S przedstawiono na rysunkach 11 i 12. Sorbent CaCO<sub>3</sub> (II) dawał wyższe wartości średniej skuteczności odsiarczania (nawet o około 10%) i średniego stopnia przereagowania do CaSO<sub>4</sub> (o około 7%). Świadczy to o tym, że po procesie kalcynacji w przypadku sorbentu CaCO<sub>3</sub> (II) uzyskano prawdopodobnie drobniejsze średnice cząstek CaO niż dla CaCO<sub>3</sub> (I). Jak wynika z analizy literaturowej im cząstka CaO jest mniejsza tym charakteryzuje się większą reaktywnością w procesie wiązania SO<sub>2</sub>. Tą tezę potwierdziły niniejsze badania przemysłowe.



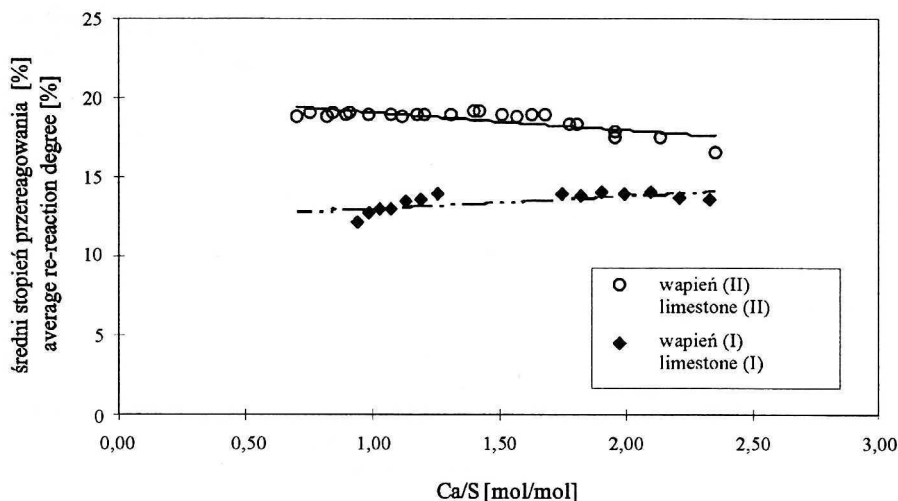
Rys. 10. Skład ziarnowy sorbentów CaCO<sub>3</sub> (I) i CaCO<sub>3</sub> (II) – badania przemysłowe etap 1 i 2  
Grain composition of CaCO<sub>3</sub> (I) and CaCO<sub>3</sub> (II) sorbents – industrial studies stage 1 and 2



Rys. 11. Wyniki badań średniej skuteczności odsiarczania sorbentów CaCO<sub>3</sub>(I) CaCO<sub>3</sub>(II) w funkcji Ca/S  
Results of studies of the average effectiveness of CaCO<sub>3</sub> (I) and CaCO<sub>3</sub> (II) sorbents desulphurization in the Ca/S function

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ PRZEMYSŁOWYCH – ETAP 2

Dla takich samych lub zbliżonych stosunków Ca/S sorbent CaCO<sub>3</sub> (II) charakteryzował się większą średnią skutecznością odsiarczania od CaCO<sub>3</sub> (I) (Tab. 3). Średni stopień przereagowania sorbentów kształtował się w przedziałach: dla CaCO<sub>3</sub> (I) 12,7–14,1%; dla CaCO<sub>3</sub> (II) 16,6–19,2%. Sorbent CaCO<sub>3</sub> (II) jest tańszy niż CaCO<sub>3</sub> (I) w przeliczeniu na 1 Mg usuniętego SO<sub>2</sub> (Tab. 4). Na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych stwierdzono, że mniejsze cząsteczki sorbentu ulegają wyższemu stopniowi kalcynacji w tym samym czasie niż cząsteczki większe, co przemawia na korzyść sorbentu CaCO<sub>3</sub> (II). Średnice cząstek CaO uzyskanego po kalcynacji CaCO<sub>3</sub> (II) były prawdopodobnie mniejsze niż w przypadku sorbentu CaCO<sub>3</sub> (I), co powodo-



Rys. 12. Wyniki badań średniego stopnia przereagowania sorbentów  $\text{CaCO}_3$  (I) i  $\text{CaCO}_3$  (II) w funkcji Ca/S  
Results of studies of the average degree of  $\text{CaCO}_3$  (I) and  $\text{CaCO}_3$  (II) sorbents re-reaction in the Ca/S function

Tabela 3. Średnie skuteczności odsiarczania przy zastosowaniu sorbentów  $\text{CaCO}_3$  (I) i  $\text{CaCO}_3$  (II) przy podobnym stosunku Ca/S – badania przemysłowe  
Average effectiveness of desulphurization with the use of  $\text{CaCO}_3$  (I) and  $\text{CaCO}_3$  (II) sorbents at similar Ca/S relation – industrial studies

Ca/S [mol/mol]	CaCO <sub>3</sub> (I)	CaCO <sub>3</sub> (II)
	Średnia skuteczność odsiarczania Average effectiveness of desulphurization [%]	Średnia skuteczność odsiarczania Average effectiveness of desulphurization [%]
0,98:1	12,5	18,6
1,07/1,08:1	14,0	20,2
1,12/1,13:1	15,2	21,1
1,18/1,19:1	16,1	22,3
1,81/1,82:1	25,1	33,2
2,33/2,35:1	31,6	39,0

- $\text{CaCO}_3$  (I) – sorbent stosowany w badaniach przemysłowych etap 1, średnia arytmetyczna średnica cząstek sorbentu około 20  $\mu\text{m}$   
 $\text{CaCO}_3$  (I) – sorbent used in industrial studies stage 1, arithmetic average diameters of sorbent about 20  $\mu\text{m}$
- $\text{CaCO}_3$  (II) – sorbent stosowany w badaniach przemysłowych etap 2, średnia arytmetyczna średnica cząstek sorbentu około 10  $\mu\text{m}$   
 $\text{CaCO}_3$  (II) – sorbent used in industrial studies stage 2, arithmetic average diameters of sorbent about 10  $\mu\text{m}$

wało uzyskiwanie przy zastosowaniu  $\text{CaCO}_3$  (II) wyższych skuteczności w procesie wiązania  $\text{SO}_2$  oraz wyższego stopnia przereagowania sorbentu do  $\text{CaSO}_4$ .

Tabela 4. Średnie skuteczności odsiarczania i średnie stopnie przereagowania przy zastosowaniu sorbentów CaCO<sub>3</sub> (I) i CaCO<sub>3</sub> (II) przy podobnym stosunku Ca/S oraz analiza kosztów – badania przemysłowe  
Average effectiveness of desulphurization and average re-reaction degrees at the use of CaCO<sub>3</sub> (I) and CaCO<sub>3</sub> (II) sorbents at a similar Ca/S relation and an analysis of costs – industrial studies

Rodzaj sorbentu Type of sorbent	Ca/S	Średnia skuteczność odsiarczania Average effectiveness of desulphurization	Średni stopień przereagowania Average re-reaction degree	Cena* sorbentu Price* of sorbent	Cena sorbentu w przeliczeniu na CaO Price of sorbent calculated as CaO [zł/Mg]	Koszt usunięcia 1 Mg SO <sub>2</sub> ** (Ca/S=1:1) Cost of removal of 1 Mg SO <sub>2</sub> ** [zł/Mg SO <sub>2</sub> ]
	[mol/mol]	[%]	[%]	[zł/Mg]		
CaCO <sub>3</sub> (I)	0,98:1	12,5	12,7	65	116	816
CaCO <sub>3</sub> (II)	0,98:1	18,6	19,0	72	128	608

\* – ceny z 2001 r.  
prices 2001 year

\*\* – uwzględniono tylko koszt sorbentu  
only cost of sorbent was taken into account

## WNIOSKI

Najlepszym sorbentem dla procesu suchego odsiarczania przez iniekcję do strefy spalania kotła pyłowego na węgiel kamienny wydaje się być mączka kamienia wapiennego, której głównym składnikiem jest CaCO<sub>3</sub>. W procesie iniekcji CaCO<sub>3</sub> należy uwzględnić parametry pracy kotła, powinno się tak projektować układ iniekcji, aby umożliwiał on wprowadzenie sorbentu zawsze do strefy kotła o tej samej temperaturze np. 1150°C (położenie strefy zmienia się wraz z obciążeniem kotła). Ze względu na nieznaczny wzrost wartości skuteczności odsiarczania przy Ca/S > 2,5:1 oraz opłacalność ekonomiczną procesu nie należy przekraczać wartości stosunku Ca/S = 2/2,5:1. Stosowany sorbent CaCO<sub>3</sub> powinien charakteryzować się jak największym udziałem frakcji małych tj. o średnicach ziaren poniżej 25 μm. W procesie iniekcji sorbentu CaCO<sub>3</sub> należy dążyć do uzyskania maksymalnie długiego czasu przebywania sorbentu w najkorzystniejszej strefie temperaturowej.

## LITERATURA

- [1] Adanez J., F. Garcia-Labiano, V. Fierro: *Modelling for the high- temperature sulphation of calcium-based sorbents with cylindrical and plate-like pore geometries*, Chem. Eng. Sci., **55**, 3665–3683, (2000).
- [2] Agren Ch.: *At Last Getting Somewhere*, Acid News, **3**, 1–5, (2001).
- [3] Elvingson P.: *European Emissions for the Most Part Steadily Down*, Acid News, **3**, 20–21, (2001).
- [4] Newton G. H., S.L. Chen, J.C. Kramlich: *Role of Porosity Loss in Limiting SO<sub>2</sub> Capture by Calcium Based Sorbents*, AIChE Journal, **6**, 988–994, (1989).
- [5] Tickle A.: *Critical Loads for Nitrogen and their Use in National and International NGO Campaigning*, Seminar on Air Pollution, Goeteborg Sweden 10–12 April 1992, 18–23.
- [6] Council Directive of 24 November 1988 of the limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants (88/609/EEC) z uzupełnieniami.