



Robert ZARZYCKI*, Rafał KOBYŁECKI*, Marcin KRATOFIL**, Mariola ŚCISŁOWSKA**,
Damian PAWŁOWSKI**, Zbigniew BIS***

Analiza procesu odsiarczania spalin powstałych podczas oxy-spalania w warunkach przedpaleniska cyklonowego

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono wyniki badań siarczanowania sorbentów wapniowych w atmosferze syntetycznych spalin (suchych oraz zawierających parę wodną). Badania przeprowadzone zostały w warunkach laboratoryjnych dla spalin syntetycznych o stężeniu SO_2 wynoszącym 2000, 3000 i 4000 ppm, zawartości O_2 w spalinach 5% oraz zawartości CO_2 : 30 i 50%. Wybrane testy przeprowadzono także dodając do spalin parę wodną w ilości do 30%. Badania wykonano w temperaturze 750 i 850°C dla sorbentu o granulacji $<50 \mu\text{m}$. Podczas badań wykazano, że obecność pary wodnej w spalinach korzystnie zmienia warunki prowadzenia procesu, wpływając pozytywnie na ilość dwutlenku siarki zaabsorbowanego przez próbki sorbentu.

SŁOWA KLUCZOWE: odsiarczanie spalin, przedpalenisko cyklonowe

Wprowadzenie

Spalanie węgla w atmosferach o podwyższonym stężeniu tlenu, ponad 21% zakłada stosowanie jako utleniacza mieszaniny gazu, wymaga także zastosowania odpowiedniego strumienia recyrkulowanych spalin w celu kontroli temperatury w palenisku oraz uzyskania wysokiego

* Dr inż., ** Mgr inż., *** Prof. dr hab. inż. – Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Katedra Inżynierii Energii, Częstochowa; e-mail: zarzycki@is.pcz.czest.pl, rafalk@is.pcz.czest.pl, mkratofil@is.pcz.czest.pl, m.scislowska@is.pcz.czest.pl, d.pawlowski@is.pcz.czest.pl, zbis@is.pcz.czest.pl

stężenia CO₂ w gazach odlotowych. Recyrkulacja spalin w procesie spalania pozwala na obniżenie temperatury procesu, a jednocześnie na uzyskanie spalin o wyższej koncentracji SO₂ w porównaniu do klasycznego spalania powietrznego.

Dotychczasowe badania (Olas 2006; Bis i in. 2013) wykazały, że przebieg procesu siarczanowania kamieni wapiennych w warunkach podwyższonego stężenia CO₂ i SO₂ przebiega inaczej niż podczas konwencjonalnego spalania. Głównym powodem takiego zachowania jest ograniczenie lub wręcz zahamowanie kalcynacji węglanu wapnia, powodujące w rezultacie zachodzenie bezpośredniej reakcji pomiędzy kamieniem wapiennym a gazowym dwutlenkiem siarki. W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że kinetyka procesu jednoczesnej kalcynacji i siarczanowania wynika z superpozycji dwóch procesów. Czynnikiem wpływającym na proces kalcynacji są m.in.: szybkość reakcji kalcynacji i związana z nią koncentracja CO₂ wewnątrz oraz na zewnątrz ziarna, wielkość ziaren kamienia wapiennego i ich aglomeratów oraz związanej z nimi wymiany ciepła i masy oraz szybkość procesu nagrzewania ziaren.

Szybkość dyfuzji SO₂ przez warstwę powstałego produktu jest jednym z podstawowych czynników determinujących proces siarczanowania, a kinetyka reakcji ma decydujące znaczenie jedynie w początkowej fazie procesu – szybkość dyfuzji SO₂ przez warstwę CaSO₄ jest szczególnie istotna podczas analizy procesu siarczanowania realizowanego w wysokich stężeniach SO₂.

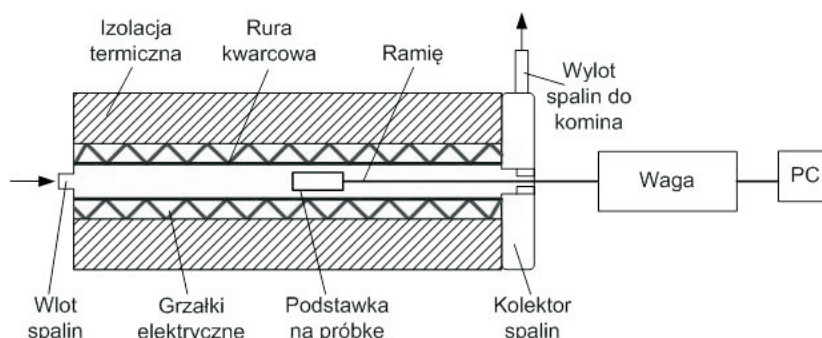
Dotychczas przeprowadzone badania odsiarczania spalin były praktycznie ograniczone jedynie do analizy procesu dla spalin suchych. Jest to uproszczenie, gdyż w rzeczywistości podawanie pary wodnej do komory spalania przede wszystkim w celu kontroli temperatury, aby nie dopuścić do zniszczenia stanowiska (Olas i in. 2008). Obecność pary wodnej w spalinach zmienia jednak warunki prowadzenia procesu ze względu na różnice w wymianie ciepła oraz interakcje pomiędzy molekułami pary wodnej i ziarnami sorbentu, skutkujące np. zmianami struktury powierzchni ziaren, porowatości otwartej itp.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań, które przeprowadzono w różnych temperaturach i dla różnych składów spalin syntetycznych o składzie zbliżonym do przewidywanego dla gazów odlotowych opuszczających instalację oxy-spalania przedpaleniska cyklonowego (Zarzycki 2013a, 2013b, 2013c).

1. Stanowisko badawcze i metodyka badań

Badania procesu jednoczesnej kalcynacji oraz siarczanowania przeprowadzono na stanowisku badawczym przedstawionym na rysunku 1. Stanowisko z poziomym przepływem gazów znajduje się na wyposażeniu Katedry Inżynierii Energii Politechniki Częstochowskiej, a taka organizacja przepływu w stanowisku umożliwiła niezakłóconą obserwację oraz rejestrację zmian masy próbek sorbentów.

Zasadniczą część stanowiska stanowił piec, który wykonany był z rury kwarcowej, otoczony grzałką elektryczną i izolacją. Do wnętrza pieca doprowadzano syntetyczne spaliny, których skład ustalano przed każdym pomiarem i utrzymywano w trakcie badań na zadanym poziomie, wykorzystując do tego celu automatyczne kontrolery przepływu gazów (N₂, O₂, CO₂ oraz SO₂).



Rys. 1. Schemat stanowiska laboratoryjnego z poziomym przepływem gazów

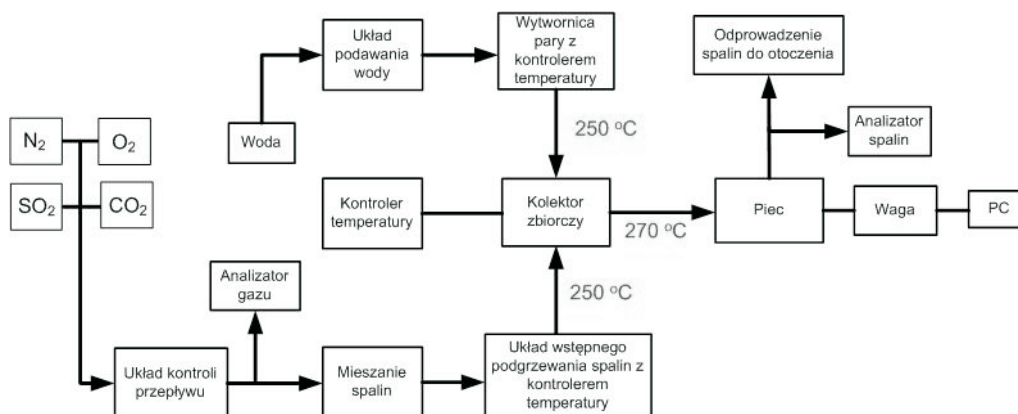
Fig. 1. Schematics of laboratory experimental setup with horizontal gas flow

Piec zapewniał możliwość pracy w zakresie temperatur $<1050^{\circ}\text{C}$ z dokładnością regulacji temperatury $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Próbkę sorbentu umieszczano na podstawce ramienia wagi. Waga była wyposażona w układ tensometryczny, pozwalający na ciągłą rejestrację zmian masy próbki wprowadzanej do wnętrza reaktora poprzez przemieszczenie pieca na układzie jezdnym. We wnętrzu pieca w bezpośrednim sąsiedztwie próbki zlokalizowano termoparę pozwalającą na kontrolę temperatury. Spaliny opuszczające piec kierowane były do otoczenia przewodem spalinowym. Pomiaru składu spalin dokonywano, wykorzystując do tego celu analizatory MRU ECO 3000 oraz MRU Delta. Wskazania wagi archiwizowano wykorzystując przetwornik analogowo-cyfrowy z komputerem.

Badania siarczanowania sorbentów prowadzono dla spalin suchych oraz mokrych, zawierających 15 vol% i 30 vol% przegrzanej pary wodnej. Opracowany układ przygotowania oraz dozowania przegrzanej pary wodnej do spalin syntetycznych, który został przygotowany na potrzeby eksperymentu został przedstawiony na rysunku 2. Składa się on z zestawu butli gazowych i układu dozowania gazów w celu uzyskania spalin syntetycznych o wymaganym składzie. Para wodna jak i spaliny syntetyczne były przed zmieszaniem nagrzewane do temperatury około 250°C , a następnie wprowadzane do poziomego pieca. Skład spalin mierzony był na wylocie z pieca.

Badania prowadzono dla syntetycznych spalin o 30 i 50% udziałach CO_2 , zawartości SO_2 równej 2000, 3000 i 4000 ppm, tlenu – 5% oraz przegrzanej pary wodnej w ilości 0–30%. Resztę spalin stanowił w każdym przypadku azot. Badania były prowadzone w 750 i 850°C , a strumień gorących spalin syntetycznych wynosił $0,00075 \text{ m}^3/\text{s}$. Przyjęcie takiego zakresu temperatur wynika z użycia sorbentów wapiennych oraz miejsca jego wprowadzania w przedpalenisku cyklonowym.

Próbka sorbentu o składzie podanym w tabeli 1, o masie początkowej w granicach 0,2–0,4g, umieszczana była na porowatej wełnie mineralnej, znajdującej się na suporcie stanowiącym ramie wagi tensometrycznej. Przyjęcie takiej masy wynikało z rozmiaru podstawki, na której umieszczana była próbka, oraz uzyskania grubości warstwy sorbentu zapewniającej całkowite jej przereagowanie w trakcie realizacji pomiaru. Próbkę umieszczano w taki sposób, aby zapewnić równomierną dyspersję ziaren kamienia wapiennego. Przygotowaną próbkę wprowadzano do rozgrzanego pieca, rejestrując zmiany masy w trakcie procesu. Po upływie okreś-



Rys. 2. Schemat układu siarczanowania sorbentów syntetycznymi spalinami zawierającymi parę wodną

Fig. 2. Schematics of sorbent sulfation system with dry or wet flue gases

TABELA 1. Zawartości głównych pierwiastków w badanym sorbencie (wartości w [wt%] przeliczone na odpowiednie tlenki)

TABLE 1. Sorbent composition (values in wt%, recalculated to corresponding oxides)

Tlenki	Udział [%]	Tlenki	Udział [%]	Tlenki	Udział [%]
CaO	55,01	Fe ₂ O ₃	0,11	SO ₃	<0,01
SiO ₂	1,3	Na ₂ O	0,08	MgO	<0,01
Al ₂ O ₃	0,5	P ₂ O ₅	0,05	Li ₂ O	<0,01

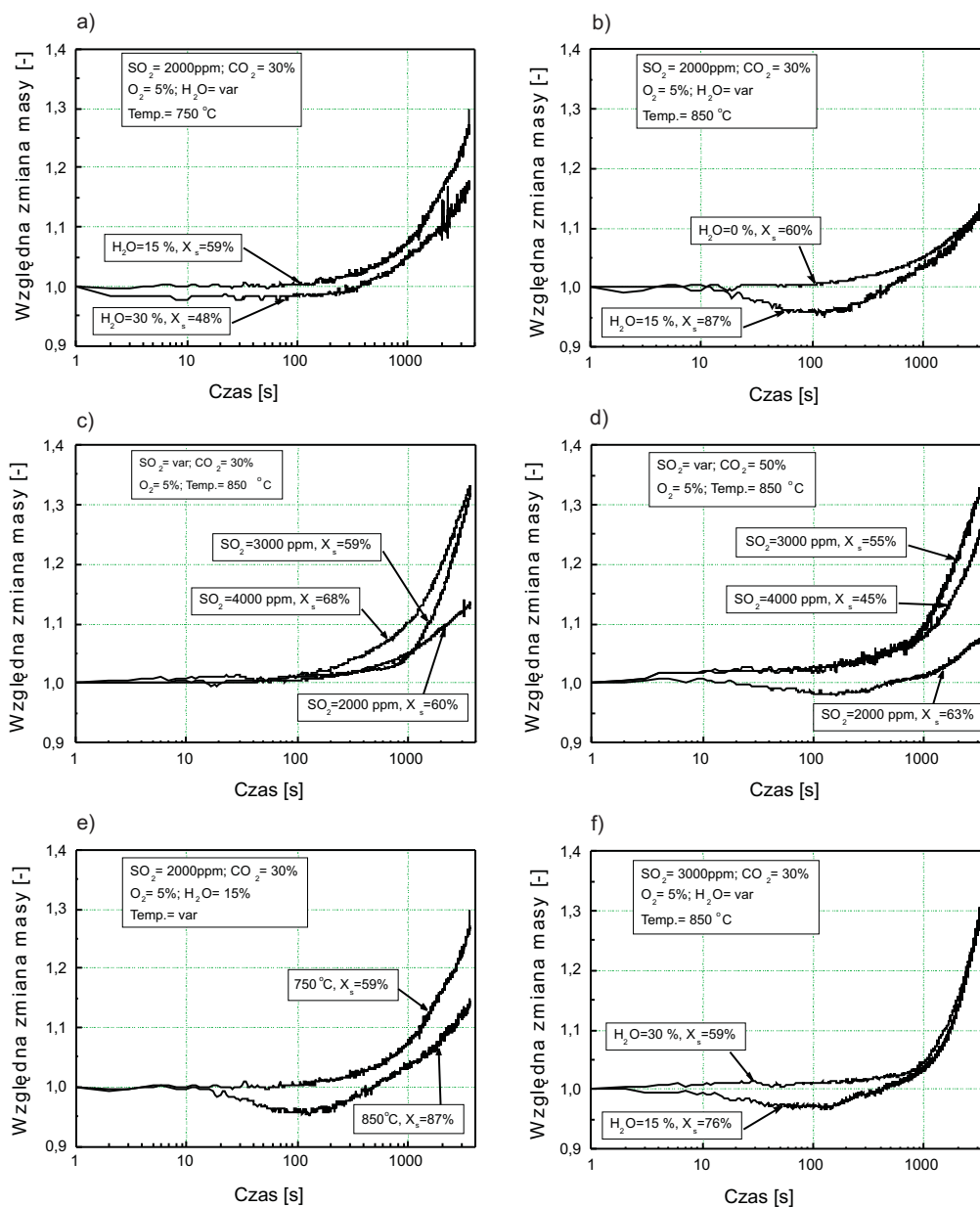
lonego czasu (1 godz.) próbkę wyjmowano z pieca i niezwłocznie umieszczano w ekzykatorze w celu ostygnięcia. Następnie dokonywano ponownego ważenia oraz dalszych analiz próbek).

2. Wyniki badań i ich analiza

W ramach przeprowadzonych badań dokonano analizy wpływu takich czynników jak: temperatura, skład gazów oraz zawartość pary wodnej w spalinach na stopień siarczanowania próbek sorbentu. Zestawienie wybranych wyników badań przedstawiono na rysunku 3 oraz w tabeli 2.

Z przeprowadzonej analizy rezultatów badań dla wybranej temperatury (rys. 3a) widać, że wzrost zawartości pary wodnej w spalinach z 15 do 30 vol% zmniejsza nieznacznie stopień siarczanowania.

Porównanie wpływu zawartości pary wodnej w spalinach dla wybranego stężenia SO₂ wynoszącego 2000 ppm przedstawiono na rysunku 3b. Analiza wyników wykazała, że dodatek H₂O do spalin w ilości 15 vol% powoduje wystąpienie intensywnej kalcynacji w początkowym



Rys. 3. Przebiegi czasowe zmian względnej masy próbek sorbentu

Fig. 3. Time trends of sorbent relative mass changes

okresie ($H_2O = 0\%$ i $H_2O = 15\%$) oraz przyczynia się do wzrostu stopnia siarczanowania, który dochodzi do 90% (rys. 3b).

Analiza wyników ze przedstawionych na rysunku 3c wskazuje na praktyczne niewystępowanie kalcynacji ziaren sorbentu. Natychmiast po wprowadzeniu próbki do stanowiska wido-

TABELA 2. Stopnie siarczanowania (X_s) wybranych próbek sorbentu w różnych warunkachTABLE 2. Sulfation degrees (X_s) of some selected sorbent samples under various conditions

L.p.	Temperatura [°C]	Zawartość wybranych składników spalin				X_s [%]
		SO ₂ [ppm]	O ₂ [%]	CO ₂ [%]	H ₂ O [%]	
1.	750	2 000	5	30	30	48
2.	750	2 000	5	30	15	59
3.	750	3 000	5	30	15	50
4.	850	2 000	5	30	0	60
5.	850	3 000	5	30	0	59
6.	850	4 000	5	30	0	68
7.	850	2 000	5	50	0	63
8.	850	3 000	5	50	0	55
9.	850	4 000	5	50	0	45
10.	850	2 000	5	30	15	87
11.	850	3 000	5	30	15	76

czny jest wzrost masy spowodowany siarczanowaniem. Wykazano, że wzrost stężenia SO₂ w spalinach powoduje zwiększenie stopnia siarczanowania, który dochodzi do 70% w przypadku realizacji procesu dla 30% CO₂ w spalinach w temperaturze 850°C.

Przebiegi zmian względnych mas próbek dla przypadku realizacji siarczanowania w spalinach zawierających 50% CO₂ w temperaturze 850°C oraz obliczone końcowe stopnie siarczanowania zestawiono na rysunku 3d. Wyniki jednoznacznie potwierdzają wnioski płynące z analizy danych na rysunku 3c, lecz ze względu na wyższe stężenie CO₂ osiągnięty maksymalny stopień siarczanowania jest o kilka procent niższy.

Na rysunku 3e przedstawiono przebiegi zmian względnej masy próbek w czasie oraz odpowiednie stopnie siarczanowania w zależności od temperatury procesu. Przebiegi wskazują na występowanie kalcynacji jedynie w wyższych temperaturach w otoczeniu ziaren (850°C), natomiast siarczanowanie w 750°C nie wskazuje na występowanie kalcynacji, czego potwierdzeniem jest przebieg pokazany na rysunku 3e. Uzyskane w temperaturach 750 i 850°C stopnie siarczanowania są wysokie i wynoszą odpowiednio 59 i 87%.

Wpływ obecności pary wodnej w spalinach na proces siarczanowania dla zawartości SO₂ w spalinach wynoszącej 3000 ppm pokazano na rysunku 3f. Potwierdzają one wnioski przedstawione wcześniej (rys. 3b) świadczące o pozytywnym wpływie pary wodnej na proces jednoczesnej kalcynacji i siarczanowania kamieni wapiennych (patrz także zestawienie wyników w tabeli 2).

Podsumowanie

Zestawione w niniejszym artykule wyniki badań oraz ich analiza pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

W badaniach realizowanych w wybranych temperaturach 750 i 850°C dla syntetycznych spalin skomponowanych z różnych udziałów CO₂ (30% i 50%), SO₂ (2000, 3000, 4000 ppm), tlenu (5%), przegrzanej pary wodnej (0–30%) oraz azotu (uzupełnienie do 100%) wykorzystano sorbent wapienowy o wysokiej czystości, przekraczającej 98% oraz o zawartości Li₂O poniżej 0,1%.

Proces siarczanowania sorbentu w warunkach podwyższonego stężenia CO₂ i SO₂ przebiegał inaczej niż podczas konwencjonalnego spalania – głównym powodem było ograniczenie kalcynacji węgla wapnia oraz stwierdzone w badaniach występowanie bezpośredniej reakcji pomiędzy kamieniem wapiennym a gazowym dwutlenkiem siarki.

Analiza wyników wykazała, że w przypadku realizacji siarczanowania bez obecności pary wodnej w spalinach praktycznie nie zachodzi proces kalcynacji, a siarczanowanie rozpoczyna się natychmiast po wprowadzeniu próbki kamienia wapiennego do stanowiska. Badania wykazały również, że wzrost temperatury od 750 do 850°C oraz stężenia SO₂ (2000–4000 ppm) przyczynia się do poprawy stopnia siarczanowania kamienia wapiennego, który może dochodzić do 90%.

Wykazano również, że obecność pary wodnej w spalinach zmienia warunki prowadzenia procesu. Dla stężenia SO₂ wynoszącego 2000 ppm dodatek H₂O do spalin w ilości 15 vol% spowodował wystąpienie w początkowym okresie intensywnej kalcynacji oraz przyczynił się do wzrostu stopnia siarczanowania – niemniej jednak zbyt wysoka zawartość H₂O nie jest pożądana. Ustalono, że wzrost zawartości pary wodnej w spalinach z 15 vol% do 30 vol% pogarsza stopień siarczanowania.

Praca naukowa dofinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych pt. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” Zadanie Badawcze nr 2 „Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem CO₂”, umowa nr SP/E/2/66420/10.

This scientific work was supported by the National Centre for Research and Development, within the confines of Research and Development Strategic Program “Advanced Technologies for Energy Generation” project no. 2 “Oxy-combustion technology for PC and FBC boilers with CO₂ capture”. Agreement no. SP/E/2/66420/10. The support is gratefully acknowledged.

Literatura

- [1] OLAS, M. 2006. *Reaktywność sorbentów wapienowych poddanych mechanicznej aktywacji*. Rozprawa doktorska, Politechnika Częstochowska.
- [2] BIS, Z. i in. 2013. Sprawozdanie merytoryczne z realizacji zadania badawczego nr 2 „Opracowanie technologii spalania tlenowego dla kotłów pyłowych i fluidalnych zintegrowanych z wychwytem

- CO₂” w ramach Strategicznego Programu Badań Naukowych i Prac Rozwojowych „Zaawansowane Technologie Pozyskiwania Energii” (umowa nr SP/E/2/66420/10 z dnia 14.05.2010).
- [3] ZARZYCKI i in. 2013a – ZARZYCKI, R., KRATOFIL, M., PAWŁOWSKI, D., ŚCISŁOWSKA, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2013a. Układ podawania paliwa do przedpaleniska cyklonowego. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3, s. 313–324.
- [4] ZARZYCKI i in. 2013b – ZARZYCKI, R., KRATOFIL, M., PAWŁOWSKI, D., ŚCISŁOWSKA, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2013b. Analiza spalania pyłu węglowego w przedpalenisku cyklonowym. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3, s. 325–337.
- [5] ZARZYCKI i in. 2013c – ZARZYCKI, R., KRATOFIL, M., PAWŁOWSKI, D., ŚCISŁOWSKA, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2013c. Analiza wyników obliczeń numerycznych przepływu pyłu węglowego oraz gazu w palenisku cyklonowym. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 16, z. 3, 2013, s. 301–312.
- [6] OLAS i in. 2008 – OLAS, M., KOBYLECKI, R. i BIS, Z. 2008. Simultaneous and Sulfation of Limestone-Based Sorbents in CFBC – Effect of Mechanical Activation. Proc. Of the 9th International Conference on Circulating Fluidized Beds CFB-9 in conjunction with 4th Int. VGB Workshop. Hamburg, Germany 13–16 May 2008, ISBN 978-3-930400-57-7.

Robert ZARZYCKI, Rafał KOBYLECKI, Marcin KRATOFIL, Mariola ŚCISŁOWSKA,
Damian PAWŁOWSKI, Zbigniew BIS

Analysis of flue gas desulfurization during oxycombustion in a cyclone furnace

Abstract

This article presents the results of a study of calcium sorbent sulfation in synthetic flue gas atmospheres, both dry as well as steam-containing. The tests were carried out under laboratory conditions for synthetic flue gases containing 2,000 ppm, 3,000 ppm, and 4,000 ppm of SO₂, 5% oxygen, and 30% or 50% of CO₂. Some selected tests were also performed with the addition of up to 30% vol. of steam to the flue gas. The studies were carried out at 750°C and 850°C for a sorbent particle size of <50 microns and purity (CaO content) of over 98%.

The processes of sorbent sulfation at higher concentrations of CO₂ and SO₂ were different from ‘classical’ sulfur capture in air since sorbent calcinations were limited and direct reaction between limestone and gaseous sulfur dioxide occurred. The study results also indicated that the presence of water steam in the flue gas positively affects the process conditions, thus contributing to the amount of sulfur dioxide absorbed by sorbent samples. However, too high a content of H₂O in the gas (over 15% vol.) was not desirable since it decreased the overall coal sulfation process.

KEY WORDS: desulfurization, cyclone furnace