



Anna PAJDAK*, Barbara WALAWSKA**

Zastosowanie modyfikowanych sorbentów sodowych w oczyszczaniu spalin z SO₂ i HCl z elektrowni i elektrociepłowni w świetle polityki energetycznej Unii Europejskiej

STRESZCZENIE: W artykule przedstawiono efekty zastosowania modyfikowanego związku sodowego w postaci wodorowęglanu sodu w jednoczesnym oczyszczaniu gazów spalinowych z tlenku siarki (IV) (SO₂) i chlorowodoru (HCl) w małych obiektach energetycznego spalania, tj. elektrowniach i elektrociepłowniach, wykorzystujących jako paliwo węgiel kamienny. Etap wstępny obejmował badania sposobu rozdrobnienia i obróbki termicznej na teksturę ziaren. Rozdrabnianie sorbentu polegało na mieleniu w młynie przeciwstrumieniowym przy trzech różnych prędkościach obrotowych separatora pneumatycznego (2000 obr/min, 3000 obr/min, 5000 obr/min). W następnym etapie sorbenty wygrzewano w temperaturze 250°C. Zastosowany sposób preparatyki spowodował wzrost pojemności sorpcyjnej, powierzchni właściwej i rozkładu porów w związkach sodowych, które wyznaczono metodą niskociśnieniowej adsorpcji gazowej (N₂, 77K) i porozymetrii rtęciowej (Hg). Największe rozwinięcie powierzchni czynnej, z 0,09 m²/g do 6,9 m²/g (BET) uzyskano dla najdrobniejszych ziaren wynoszących średnio 6,7 μm (d_{3,2}).

Zdolności tak zmodyfikowanych związków sodowych w jednoczesnym usuwaniu SO₂ i HCl określono na ciągłej instalacji z cyrkulacyjną warstwą fluidalną CWF 0,1MW. Stosując suchą technologię oczyszczania spalin, wprowadzano je do instalacji w kilku stosunkach molowych 2 Na/S w strumień gazu o temperaturze 300°C. Efekty usuwania tlenku siarki (IV) z gazów wylotowych ściśle zależały od stopnia rozdrobnienia oraz ilości podawanego reagenta. Oczyszczanie przebiega-

* Dr inż. – Instytut Mechaniki Górotworu Polskiej Akademii Nauk, Kraków; e-mail: pajdak@img-pan.krakow.pl

** Dr inż. – Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN”, Gliwice; e-mail: barbara.walawska@ichn.gliwice.pl

ło ze średnią sprawnością od 17 do 89%, obniżając stężenie tego zanieczyszczenia z wyjściowego poziomu około 2800 mg SO₂/m³_n do 600 mg SO₂/m³_n przy wykorzystaniu najdrobniejszego ziarna w stosunku molowym 2 Na/S=2,1. Średnia efektywność usuwania chlorowodoru była wysoka, mieszcząc się w zakresie 91–96%. Uzyskano obniżenie stężenia z 97 mg HCl/m³_n (przed procesem oczyszczania) do 4 mg HCl/m³_n. Sprawność oczyszczania z tlenku siarki (IV) porównano z dopuszczalnymi poziomami emisji regulowanymi przez obowiązujące Dyrektywy LCP, IED oraz projektem Dyrektywy MCP. Uzyskany poziom chlorowodoru zestawiono z będącym w fazie przygotowań Draftem 1 LCP BREF.

SŁOWA KLUCZOWE: wodorowęglan sodu, sorpcja, oczyszczanie gazów spalinowych

Wprowadzenie

Jednym z kluczowych elementów polityki ochrony powietrza atmosferycznego Unii Europejskiej jest określenie norm emisyjnych zanieczyszczeń generowanych z obiektów energetycznego spalania (Boba i in. 2014; Kamiński i Stós 2014). Reżim emisyjny SO₂ w energetyce przemysłowej regulowany jest przez dyrektywy, tzw. LCP (Dyrektywa 2001/80/WE...) oraz IED (Dyrektywa 2010/75/UE...). Uwzględniając małe obiekty energetycznego spalania, emisja SO₂ ze spalania węgla kamiennego jako paliwa regulowana jest przez prawo krajowe, zgodne z prawem UE (Rozporządzenie Ministra Środowiska...). W nowych i istniejących obiektach o nominalnej mocy poniżej 5 MW zakłada ono dopuszczalne stężenie SO₂ do 1500 mg/m³_n oraz do 1300 mg/m³_n w obiektach o mocy 5–50 MW. Obecnie przygotowany projekt dyrektywy UE dotyczący standardów emisyjnych dla średnich źródeł spalania, tzw. MCP (Ministerstwo Środowiska... 2014) drastycznie zaostrza te wymagania do poziomu 400 mg SO₂/m³_n dla nowych i istniejących obiektów energetycznych o mocy 1–50 MW. Zgodnie z projektem tej dyrektywy, obiekty o mocy powyżej 5 MW zobligowane będą dostosować poziomy emisji spalin do 1 stycznia 2025 roku, natomiast o mocy do 5 MW do 1 stycznia 2030 roku.

W obiektach energetycznego spalania nie stosuje się oczyszczania gazów spalinowych z chlorowodoru. Ma to związek z jego niskim stężeniem w gazach wylotowych oraz brakiem odpowiednich przepisów regulujących tę kwestię. Współczesne dążenia do minimalizacji zanieczyszczeń przedostających się do powietrza atmosferycznego wymagają od konstruktorów urządzeń energetycznych opracowania nowych rozwiązań technologicznych, dotyczących skuteczności usuwania zanieczyszczeń różnego typu. Wychodząc naprzeciw tym wymaganiom w niniejszej pracy skoncentrowano się na opracowaniu metodyki usuwania związków HCl. Zasadność podjęcia takiej decyzji potwierdzają przygotowania dokumentów Draft 1 LCP BREF, poruszających kwestię m.in. poziomu HCl i HF emitowanych w procesach spalania, którego konkluzje zostaną opublikowane w I połowie 2016 roku. Wskazuje on na dopuszczalną emisję chlorowodoru dla źródeł o mocy cieplnej poniżej 100 MW_t na poziomie 1–6 mg/m³_n dla nowych obiektów

i 2–10 mg/m³_n dla obiektów istniejących oraz dla obiektów powyżej 100 MW_t odpowiednio 1–3 mg/m³_n i 1–5 mg/m³_n (Prace nad dokumentem... 2015). Reżim emisyjny dotyczący HCl obowiązuje obecnie w instalacjach termicznego przekształcania odpadów stałych, gdzie odnotowuje się stężenia ponad 1000 mg HCl/m³, podczas gdy dopuszczalna wielkość emisji do powietrza, uwzględniając średnie wartości dzienne, wynosi 10 mg HCl/m³ (Dyrektywa 2000/76/EC...).

Wodorowęglan sodu (NaHCO₃) jest powszechnie stosowanym związkiem w procesach oczyszczania gazów powstałych ze spalania odpadów komunalnych, medycznych, osadów ściekowych, biomasy oraz z alternatywnych paliw w przemyśle cementowym (Zintegrowane Zapobieganie... 2006; Markiewicz i in. 2013; US 4410500 A 1983; US 8206670 B2 2012; US 9174165 B1 2015). Coraz częściej wykorzystywany jest również w sektorze energetycznym, w małych kotłach wykorzystujących paliwa stałe, w tym węgiel kamienny (Pająk 2013). Stosowany jest zwłaszcza w metodzie suchego usuwania zanieczyszczeń typu kwasowego, takich jak SO₂ i HCl z gazów spalinowych.

O efektywności wykorzystania wodorowęglanu sodu jako sorbentu decyduje szereg czynników. Obok reaktywności, kluczowymi parametrami są wielkość i porowatość jego ziaren. Aby uzyskać ziarna o mniejszych rozmiarach poddaje się je rozdrabnianiu w procesie mielenia. Rozdrobnione cząstki, dzięki zwiększonej powierzchni czynnej i lepszemu kontaktowi z zanieczyszczeniem reagują szybciej i efektywniej niż większe (Pająk i in. 2015). Zwiększenie porowatości materiału uzyskuje się dzięki modyfikacji termicznej, polegającej na wygrzewaniu. W podwyższonej temperaturze następuje rozkład NaHCO₃ do Na₂CO₃, który w warunkach przemysłowych zachodzi po wprowadzeniu sorbentu w strumień gorących gazów spalinowych za komorą paleniskową. Tak otrzymany węgiel sodu charakteryzuje się dużą reaktywnością względem kwaśnych zanieczyszczeń obecnych w spalinach.

Prowadzone badania własne miały na celu określenie wpływu sposobu rozdrabniania wodorowęglanu sodu na proces oczyszczania gazów spalinowych z tlenku siarki (IV) i chlorowodoru. Ze względu na brak możliwości śledzenia zmian powierzchni właściwej zachodzących w strumieniu gorących spalin wpływ działania modyfikacji termicznej określono w warunkach laboratoryjnych, natomiast badania procesu sorpcji prowadzone były na ciągłej instalacji modelowej.

1. Materiały

Badania przeprowadzono, wykorzystując wysokiej czystości syntetyczny wodorowęglan sodu, potocznie zwany sodą oczyszczoną, oznaczony symbolem SO. Otrzymywany jest z sody kalcynowanej pozyskiwanej w procesie Solvaya (Jain 1982), charakteryzuje się ponad 99,8% zawartością NaHCO₃ oraz 0,2% Na₂CO₃.

Do badań w skali modelowej w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej wykorzystano węgiel z kopalni węgla kamiennego „Janina”. Zgodnie z klasyfikacją (Polska norma PN-82/G-97002) na-

leży on do grupy węgla płomiennego, a jego charakterystykę (wartość opałową Q_i^r , zawartość wilgoci W_t^r , części lotnych V^a , popiołu A^r , skład elementarny) prezentuje tabela 1.

TABELA 1. Charakterystyka techniczna i elementarna paliwa

TABLE 1. Technical and elemental characteristics of the fuel for testing

Parametr	Q_i^r	Analiza techniczna			Analiza elementarna					
		W_t^r	V^a	A^r	C	H	O	S	N	Cl
Jednostka	kJ/kg	%	%	%	%	%	%	%	%	%
Węgiel kamienny	22 282,75	15,7	32,6	11,9	56,8	3,8	9,6	1,3	0,9	0,084

2. Metody analityczne i aparatura

Wodorowęglan sodu poddano modyfikacji mechanicznej oraz termicznej. Modyfikacja mechaniczna polegała na mieleniu w młynie przeciwstrumieniowym 100 AFG (Hosokawa-Alpine). Materiał wprowadzano w strumień sprężonego powietrza, gdzie dochodziło do uderzeń ziaren o ścianki młyna i o pozostałe ziarna. Następnie materiał przechodził do separatora pneumatycznego. W wyniku zastosowania kilku prędkości obrotowych separatora uzyskano produkty o różnym zakresie uziarnienia. Otrzymane próbki oznaczono symbolami SOP2000, SOP3000, SOP5000, odpowiadającymi zastosowanym prędkościom separatora (2000 obr/min, 3000 obr/min, 5000 obr/min). Obróbka termiczna polegała na wygrzewaniu zmielonego NaHCO_3 w temperaturze 250°C przez okres 30 minut.

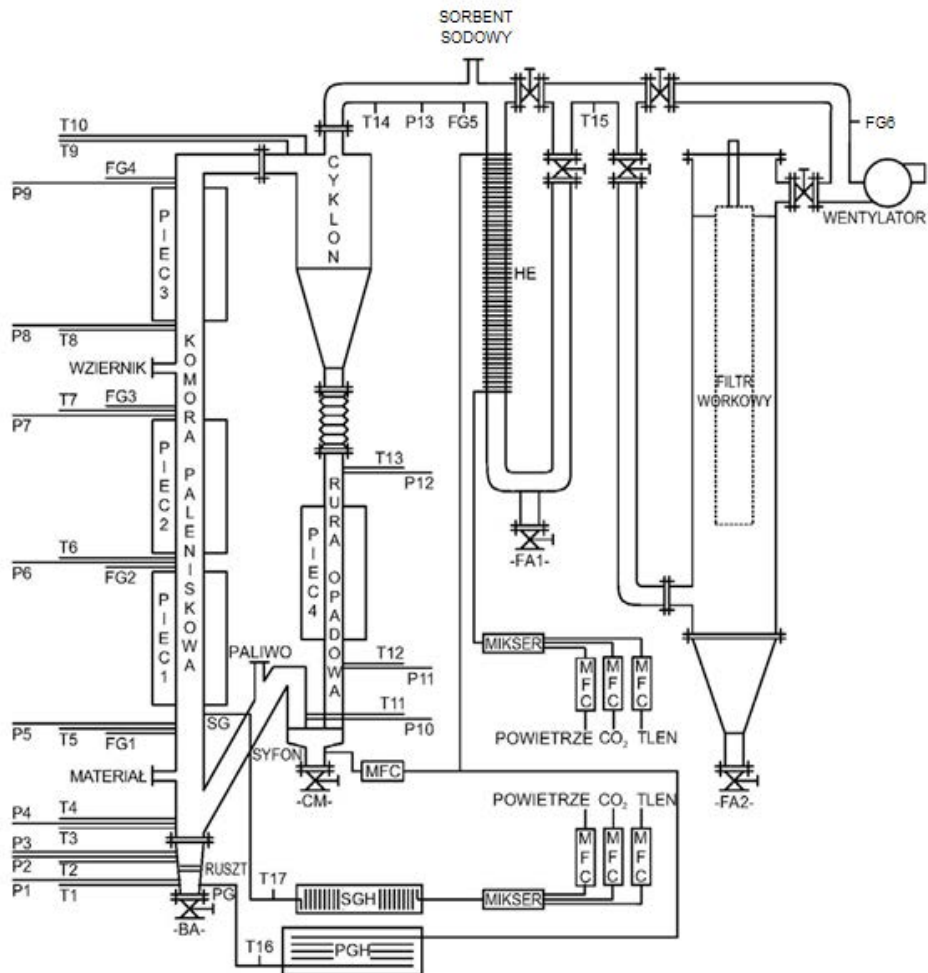
Rozdrobniony materiał poddano badaniom granulometrycznym oraz mikroskopowym. Rozkład ziarnowy określono laserowym analizatorem wielkości cząstek typu LS 13320 (Beckmann-Coulter). Analizę mikroskopową przeprowadzono mikroskopem skaningowym XL-30 ESEM (Philips) z przystawką analityczną EDS (EDAX). Badania wykonano w trybie wysokopróżniowym, napyłając próbki złotem i rejestrując przy powiększeniu 5000x.

Pojemność sorpcyjną i wielkość powierzchni właściwej określono metodą niskociśnieniowej adsorpcji azotu N_2 analizatorem ASAP 2020 (Micromeritics) w temperaturze -196°C, w przedziale ciśnień względnych p/p_0 od około 10^{-6} do 0,995.

W celu określenia rozkładu wielkości porów wykonano badania porozymetryczne analizatorem rtęciowym Auto Pore IV 9500 (Micromeritics), badając materiał w zakresie ciśnień 0–414 MPa, wykorzystując Hg jako adsorbat.

Ustalenie sprawności wodorowęglanu sodu w jednoczesnym usuwaniu SO_2 oraz HCl z gazów odlotowych oparto na wynikach badań prowadzonych na pilotażowej instalacji do spalania paliw stałych w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej (CWF) o mocy 0,1 MW_t. Podstawowym elementem instalacji była komora paleniskowa i znajdujący się za nią cyklon, gdzie następowała

separacja ziaren materiału warstwy fluidalnej, którą stanowił obły piasek kwarcowy. Schemat instalacji przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat instalacji do spalania paliw w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej (Czakiert i in. 2010; Komorowski i Nalewajka 2010)

gdzie: BA – popiół denny, CM – materiał cyrkulacyjny warstwy, FA – popiół lotny, FG – punkty pomiaru gazów spalinowych, HE – wymiennik ciepła, MFC – przepływomierz, P – punkty pomiaru ciśnienia, PG – wlot powietrza pierwotnego do komory spalania, PGH – doprowadzenie i podgrzanie gazu pierwotnego, SGH – podgrzewacz gazu wtórnego, T – punkty pomiaru temperatury

Fig. 1. Drawing of the test rig (Czakiert et al. 2010; Komorowski & Nalewajka 2010)

where: BA – bottom ash, CM – circulating material, FA – fly ash, FG – flue gas sampling, HE – heat exchanger, MFC – mass flow controller, P – absolute pressure measurement, PGH – primary air heater, SGH – secondary air heater, T – temperature measurement

Do instalacji pracującej w sposób ciągły doprowadzono powietrze i paliwo (4,5 kg/h). Sorbenty sodowe wprowadzano do drugiego ciągu kotła przed filtrem workowym w strumień spa-

lin o temperaturze około 300°C, gdzie mieszały się z gazami spalinowymi. Na wylocie przed wentylatorem mierzono stężenie zanieczyszczeń gazowych oraz O₂ i wilgoci. Posłużono się do tego analizatorem typu GASMET DX-4000. Zebrane przez analizator widmo próbki poddano analizie w programie CALCMET, wykorzystującym metodę pomiarową FT-IR (*Fourier Transform Infrared*).

Po każdorazowym zastosowaniu sorbentu uzyskiwano spadki stężeń zanieczyszczeń, które posłużyły do obliczenia sprawności usuwania tych komponentów z gazów odlotowych. W celu umożliwienia analizy porównawczej stężeń SO₂ i HCl, wprowadzono uproszczenia dotyczące warunków przebiegu procesu. Założono stały przepływ gazów spalinowych mierzony w warunkach standardowych, stały skład chemiczny gazów, tj. stałe stężenie zanieczyszczeń (C₀) oraz stałe ciśnienie (atmosferyczne) i temperaturę gazów spalinowych. Z uwagi na niskie stężenie chlorowodoru przyjęto również, że przepływ gazów wylotowych oraz zawartość pozostałych składników poza usuwanymi zanieczyszczeniami nie ulega zmianie w procesie oczyszczania. Stężenie SO₂ i HCl mierzono w sposób ciągły, w tym samym strumieniu spalin, które przeliczano na stężenie masowe (mg/m³_n) i na 6% zawartość tlenu O₂.

Na podstawie zmian stężenia zanieczyszczeń w gazach odlotowych, określono średnią sprawność usuwania SO₂ i HCl, zgodnie ze wzorem:

$$\varphi_s(t) = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \cdot 100\%$$

gdzie:

- $\varphi_s(t)$ – średnia sprawność oczyszczania spalin [%],
- C_0 – średnie stężenie zanieczyszczenia w spalinach przed procesem oczyszczania (tło) [mg/m³_n],
- C_s – średnie stężenie zanieczyszczenia uzyskane w trakcie trwania procesu [mg/m³_n].

3. Część doświadczalna

Wykorzystany w badaniach niemodyfikowany handlowy wodorowęglan sodu jest makroporowym produktem o średnim uziarnieniu równym 126 μm (d_{3,2}). Jak wynika z badań (Walawska i in 2012) rozwinięcie powierzchni właściwej tego reagenta możliwe do uzyskania po mieleniu, w zależności od zastosowanego młyna i parametrów jego pracy, może być zróżnicowane. Wyjściowy NaHCO₃ poddano modyfikacji mechanicznej, polegającej na mieleniu w młynie przeciwstrumieniowym, a wraz ze zwiększeniem obrotów separatora pneumatycznego uzyskiwano sorbenty o coraz mniejszym uziarnieniu. Powierzchnię właściwą określono zgodnie z modelem wielowarstwowego zapelniania porów BET oraz modelem obszaru powierzchni i rozkład wielkości mezoporów BJH. Jak wykazały analizy, ziarna produktu wyjściowego po mieleniu

przeciwstrumieniowym zasorbowały kilkukrotnie większą ilość gazu niż przed rozdrobnieniem (z 0,12 cm³/g STP do 0,65 cm³/g STP), co zaprezentowano w tabeli 2.

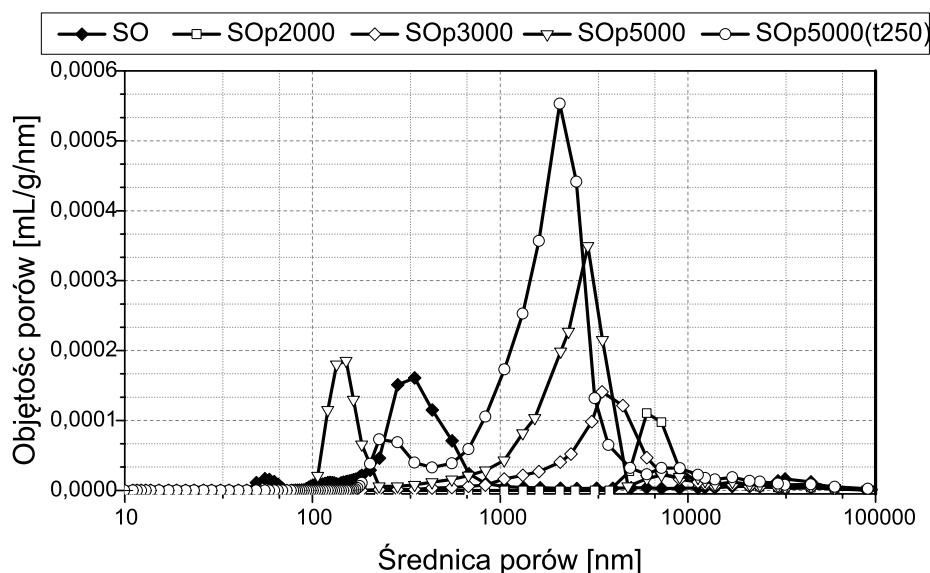
TABELA 2. Teksturalna charakterystyka wodorowęglanu sodu przed i po mieleniu

TABLE 2. Textural characteristic of sodium bicarbonate before and after milling

Parametr	Średnica d _{3,2}	Objętość zasorbowanego gazu N ₂	Powierzchnia właściwa BET	Powierzchnia właściwa BJH
Jednostka	μm	cm ³ /gSTP	m ² /g	m ² /g
SO	126	0,12	0,09	0,09
SOp2000	15,1	0,46	0,42	0,41
SOp3000	9,5	0,61	0,52	0,49
SOp5000	6,7	0,65	0,55	0,54

Jak wynika z badań (Walawska i in. 2012) największe rozwinięcie tekstury porowatej ziaren powoduje aktywacja termiczna w temperaturze 250°C, zapewniając całkowity rozkład wodorowęglanu do węglanu sodu. Ponieważ obserwacja tego procesu w warunkach przemysłowych nie jest możliwa, stąd przeprowadzono go w warunkach laboratoryjnych, wygrzewając próbki mielonego wodorowęglanu sodu (SOp2000, SOp3000, SOp5000) przez 30 minut w 250°C.

Na skutek wygrzewania tekstura ziaren dodatkowo rozwinęła się, tworząc system porowaty o zwiększonej objętości (rys. 2) i powodując tym samym zwiększenie pojemności sorpcyjnej do blisko 12 cm³/g STP (tab. 3).



Rys. 2. Rozkład rozmiaru porów modyfikowanego wodorowęglanu sodu

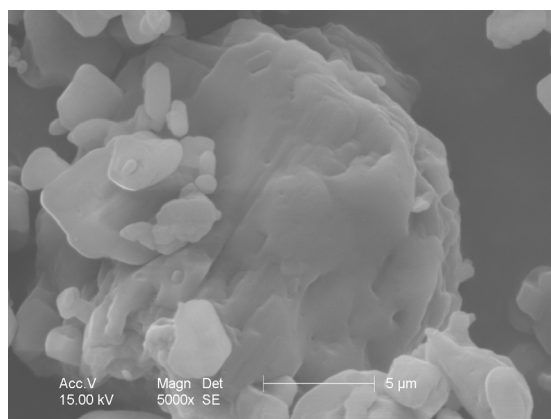
Fig. 2. Pore size distribution of modified sodium bicarbonate

TABELA 3. Teksturalna charakterystyka wodorowęglanu sodu po mieleniu i aktywacji termicznej w 250°C

TABLE 3. Textural characteristic of sodium bicarbonate after milling and thermal activation in 250°C

Parametr	Objętość zasorbowanego gazu N ₂	Powierzchnia właściwa BET	Powierzchnia właściwa BJH
Jednostka	cm ³ /g STP	m ² /g	m ² /g
SOp2000(t250)	7,39	4,82	4,33
SOp3000(t250)	10,40	6,53	6,20
SOp5000(t250)	11,76	6,86	6,60

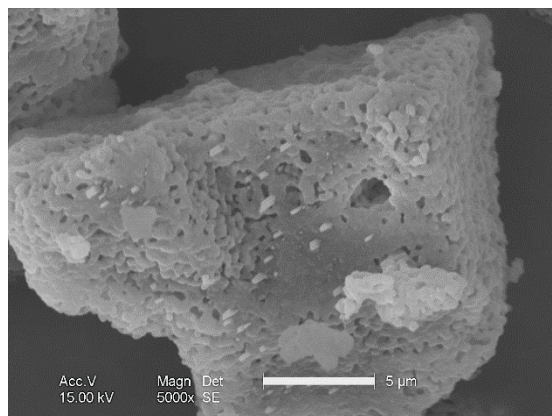
Aby dokładniej poznać proces przemiany NaHCO₃ w Na₂CO₃ przeprowadzono obserwacje morfologii ziaren sorbentu SOP5000 przed oraz po aktywacji termicznej w 250°C metodą mikroskopii skaningowej. Na rysunku 3 przedstawiono zarejestrowane obrazy SEM dla badanej próbki SOP5000. Jak wynika z przeprowadzonych obserwacji, powierzchnia ziaren próbki SOP5000 jest lita. W efekcie mielenia wytworzyły się na niej liczne wgłębienia i szczeliny oraz drobne, przylegające cząstki połączone w aglomeraty. Po modyfikacji termicznej w 100°C (rys. 4) na niektórych powierzchniach ziaren otworzyły się widoczne pory. Efektem tego zjawiska jest częściowy rozkład wodorowęglanu do węglanu sodu, który prowadził do zróżnicowania tekstury ziaren. Z kolei aktywacja w temperaturze 250°C (rys. 5) prowadziła do otwarcia coraz większej ilości porów o mniejszych rozmiarach. W tej temperaturze nastąpił całkowity rozkład NaHCO₃ do Na₂CO₃, w wyniku którego doszło do rozwinięcia powierzchni reagenta w odniesieniu do wyjściowego NaHCO₃.



Rys. 3. Obraz SEM związku sodowego SOP5000, powiększenie 5000x

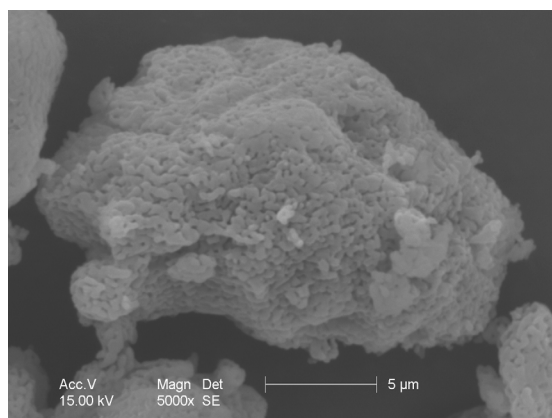
Fig. 3. SEM microphotograph of the sodium compound SOP5000, magnification 5000x

Wyjściowy (SO) i modyfikowany mechanicznie wodorowęglan sodu (SOp5000) poddano następnie badaniom zdolności jednoczesnej sorpcji SO₂ i HCl z gazów odlotowych na pilotażowej instalacji do spalania paliw stałych w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej. Z uwagi na krótki



Rys. 4. Obraz SEM związku sodowego SOP5000 aktywowanego w 100°C, powiększenie 5000x

Fig. 4. The SEM microphotograph of the sodium compound SOP5000 after thermal activation in 100°C, magnification 5000x



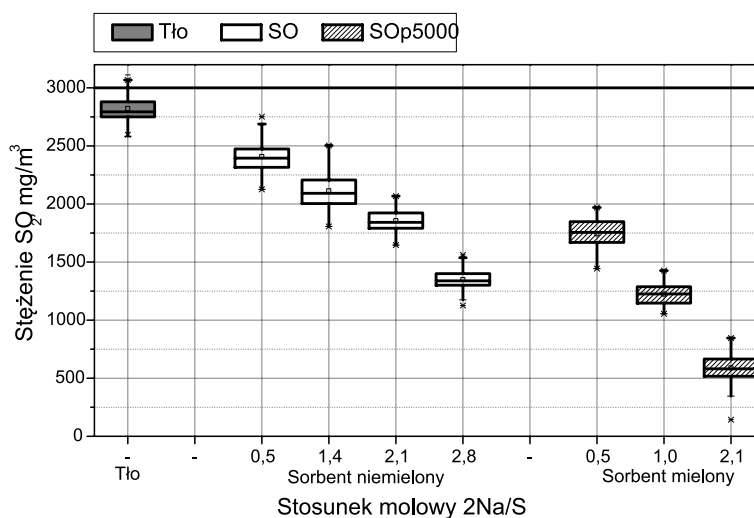
Rys. 5. Obraz SEM próbki związku sodowego SOP5000 aktywowanego w 250°C, powiększenie 5000x

Fig. 5. The SEM microphotograph of the sodium compound SOP5000 after thermal activation in 250°C, magnification 5000x

czas nagrzewania ziaren i kontaktu reagenta z zanieczyszczeniami w strumieniu gorącego gazu oraz kierując się wynikami badań teksturalnych, wprowadzano go do strefy gazów spalinowych o temperaturze bliskiej 300°C.

W efekcie spalania paliwa, na wylocie z instalacji odnotowano średnią emisję tlenku siarki (IV) 2829 mg SO₂/m³_n oraz chlorowodoru 97 mg HCl/m³_n. Wyjściowy wodorowęglan sodu wprowadzano do przewodu spalinowego w czterech stosunkach molowych 2 Na/S równych 0,5; 1,4; 2,1 i 2,8, a modyfikowany w trzech: 0,5; 1,0; 2,1. Z uwagi na znaczny nadmiar sorbentu w odniesieniu do stężenia HCl w oczyszczanych gazach wylotowych, nie uwzględniano zmiany stosunków molowych Na/Cl. Czas trwania pojedynczego testu wyniósł 12 minut.

Przedstawiony na rysunku 6 rozkład stężenia tlenku siarki (IV) wskazuje, że zastosowanie niemielonego (wyjściowego) sorbentu (SO) w instalacji oczyszczania prowadziło do spadku stężenia SO_2 w gazach wylotowych do średniego poziomu 2400–1300 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3_{\text{n}}$, natomiast po modyfikacji (SOp5000) do poziomu 1700–600 $\text{mg SO}_2/\text{m}^3_{\text{n}}$. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że czynnikami wpływającymi na stopień redukcji zanieczyszczeń SO_2 jest wzrost powierzchni właściwej oraz wzrost stosunku molowego 2 Na/S.



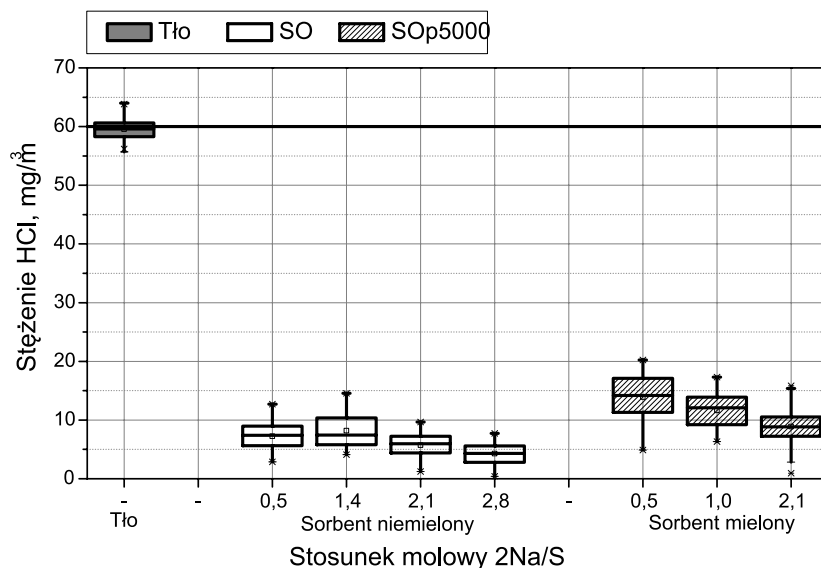
Rys. 6. Rozkład stężeń SO_2 po zastosowaniu wyjściowego wodorowęglanu sodu (SO) i po modyfikacji mechanicznej (SOp5000)

Fig. 6. Distribution of SO_2 concentration after using unmilled sodium bicarbonate (SO) and after mechanical modification (SOp5000)

Jednocześnie z procesem sorpcji SO_2 zachodziło usuwanie chlorowodoru. Uzyskano spadek stężenia tego zanieczyszczenia do poziomu 14–8 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$ w przypadku modyfikowanego wodorowęglanu sodu (SOp5000), a dla sorbentu niemielonego (SO) do poziomu 8–4 $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{n}}$, co widoczne jest na rysunku 7. Podobnie, jak w przypadku usuwania SO_2 , każdorazowe zwiększanie ilości reagenta spowodowało spadek stężenia HCl, choć nie stwierdzono zasadniczego wpływu stopnia rozdrobnienia sorbentu na przebieg procesu sorpcji.

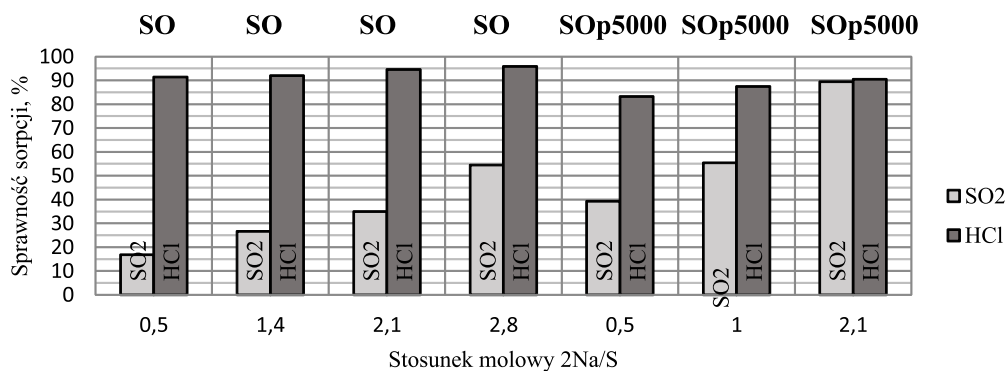
Na podstawie zmian stężenia SO_2 i HCl w kanale gazów spalinowych, oszacowano średnią sprawność sorpcji tych zanieczyszczeń. Wyniki przedstawiono na rysunku 8.

Zaobserwowano wzrost sprawności oczyszczania z tlenku siarki (IV), który zależny był od wielkości powierzchni właściwej reagenta oraz zastosowanego stosunku molowego. Wykorzystując niemielony wodorowęglan sodu (SO) i zwiększając jego zawartość w spalinach, uzyskano średnią skuteczność sorpcji od 17% (przy 2 Na/S = 0,5), do 54% (przy 2 Na/S = 2,8). Po zmiełeniu (SOp5000) średnia skuteczność przy stosunku molowym równym 0,5 była bliska 39%, a dalsze zwiększanie ilości reagenta dodatkowo polepszyło efektywność oczyszczania do 89% dla 2 Na/S = 2,1.



Rys. 7. Rozkład stężeń HCl po zastosowaniu wyjściowego wodorowęglanu sodu (SO) i po modyfikacji mechanicznej (SOp5000)

Fig. 7. Distribution of HCl concentration after using unmilled sodium bicarbonate (SO) and after mechanical modification (SOp5000)



Rys. 8. Średnia sprawność sorpcji SO₂ i HCl po zastosowaniu związków sodowych w różnych stosunkach molowych

Fig. 8. The medium sorption efficiency of SO₂ and HCl after the application of sodium compounds in various molar ratios

Podczas usuwania HCl wzrostowi stosunku molowego towarzyszył wzrost sprawności procesu, choć nie miał on odzwierciedlenia w wielkości powierzchni właściwej. Związane to było ze znacznym nadmiarem sorbentu w odniesieniu do tego zanieczyszczenia. Najwyższą sprawność na poziomie 91–96% uzyskano dla niemielenego wodorowęglanu sodu (SO), natomiast maksymalnie 91%, wykorzystując produkt modyfikowany (SOp5000) przy 2 Na/S = 2,1.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych analiz laboratoryjnych stwierdzono, że zastosowanie modyfikacji mechanicznej oraz termicznej prowadzi do wzrostu pojemności sorpcyjnej oraz rozwinęcia powierzchni wodorowęglanu sodu. Przeprowadzone wyniki badań doświadczalnych wykonane na instalacji pilotażowej wskazują na stosunkowo niską efektywność usuwania tlenku siarki (IV) przez produkty niemielone (17–54%) oraz jej wzrost (39–89%) po mieleniu. Fakty te wskazują, że jednym z czynników decydujących o efektywności sorpcji jest wzrost stopnia rozdrobnienia. W świetle obowiązujących dyrektyw unijnych oraz rozporządzeń dotyczących obiektów energetycznego spalania, tak przygotowane sorbenty zastosowane w odpowiednim stosunku molowym są w stanie zapewnić wymagany poziom emisji SO_2 . Mając jednak na uwadze przygotowywaną dyrektywę MCP, uzyskany spadek stężeń jest niewystarczający, choć parametry technologiczne usuwania tych zanieczyszczeń mogą zostać dopracowane.

Zachodzący równocześnie proces usuwania chlorowodoru w zasiarczonym gazie odlotowym przebiegał z dużą efektywnością, osiągając wysoką średnią skuteczność, szczególnie w niemielonym sorbencie (91–96%). W związku z brakiem unijnych uregulowań prawnych dotyczących limitów emisji HCl w obiektach energetycznego spalania nie ma obecnie możliwości odniesienia się do uzyskanych wyników. Dokonując porównania spadku poziomu HCl do wymagań zawartych w powstającym Drafcie 1 LCP BREF, obydwa sorbenty w odpowiednim stężeniu byłyby w stanie zapewnić wymagane usunięcie tego zanieczyszczenia, ze szczególnym wskazaniem na sorbent SO, który mógłby być z powodzeniem stosowany już w stężeniu molowym $2 \text{ Na/S} = 0,5$.

Literatura

- BOBA i in. 2014 – BOBA, J., JURKA, T. i PASSIA, H. 2014. Emisja podstawowych zanieczyszczeń pyłowo-gazowych w krajowej energetyce w latach 2005–2011 – wstępna analiz wyników badań ankietowych. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 2, s. 93–112.
- KAMIŃSKI, J. i STÓŚ, K. 2014. Uwarunkowania środowiskowe funkcjonowania przedsiębiorstwa energetycznego w Polsce na przykładzie elektrociepłowni. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 17, z. 2, s. 113–122.
- Dyrektywa 2001/80/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2001 r. w sprawie ograniczenia emisji niektórych zanieczyszczeń do powietrza z dużych obiektów energetycznego spalania. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 15/t. 6 PL.
- Dyrektywa 2010/75/UE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L334/17 PL.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 listopada 2014 roku w sprawie standardów emisyjnych dla niektórych rodzajów instalacji, źródeł spalania paliw oraz urządzeń spalania lub współspalania odpadów. Dziennik Ustaw 2014, poz. 1546.

- Ministerstwo Środowiska, Departament Ochrony Powietrza, Dyrektywa w sprawie ograniczenia niektórych zanieczyszczeń do powietrza ze średnich źródeł energetycznego spalania, Warszawa [Online] Dostępne w: <http://www.mos.gov.pl> [Dostęp: 27.11.2014].
- Prace nad dokumentem BREF dla dużych obiektów energetycznego spalania (LCP) [Online] Dostępne w: <http://ippc.mos.gov.pl/ippc/> [Dostęp: 04.11.2015].
- Dyrektywa 2000/76/EC Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 4 grudnia 2000 roku w sprawie spalania odpadów. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 332/91, 353–374, 10.12.2000.
- Zintegrowane Zapobieganie i Ograniczanie Zanieczyszczeń (IPPC). Dokument Referencyjny dla najlepszych dostępnych technik dla spalania odpadów (BAT), sierpień 2006.
- MARKIEWICZ i in. 2013 – MARKIEWICZ, D., SZYMANEK, A., SZYMANEK, P., OCHODEK, T. i WALAWSKA, B. 2013. Zastosowanie dodatków do węgla kamiennego w celu zmniejszenia zawartości SO₂ i NO_x w spalinach z instalacji pilotowej z cyrkulacyjną warstwą fluidalną. Część I. Dodatek surowego wodorowęglanu sodu, *Przemysł Chemiczny* t. 92, z. 5, s. 660–663.
- US 4410500 A, Sodium-limestone double alkali flue gas desulfurization method, 1983.
- US 8206670 B2, Process for producing sodium bicarbonate for flue gas desulphurization, 2012.
- US 9174165 B1, Acidic gas removal using dry sorbent injection, 2015.
- PAJĄK, T. 2013. *Zagospodarowanie osadów ściekowych metodami termicznymi*. Monografia, Wydawnictwo Uniwersytetu Technologiczno-Humanistycznego, Radom.
- PAJDAK i in. 2015 – PAJDAK, A., ZARĘBSKA, K., WALAWSKA, B. i SZYMANEK, A. 2015. Oczyszczanie gazów ze spalania paliw stałych z SO₂ sorbentami sodowymi. *Przemysł Chemiczny* t. 94, z. 3, s. 382–386.
- JAIN, R.C. 1982. Manufacture of soda ash by modified Solvay process. *Chemical Engineering World* t. 9, z. 4, s. 65–69.
- Polska norma nr PN-82/G-97002. Węgiel kamienny. Typy, 1982.
- CZAKIERT i in. 2010 – CZAKIERT, T., SZTEKLER, K., KARSKI, S., MARKIEWICZ, D. i NOWAK, W. 2010. Oxy-fuel circulating fluidized bed combustion in a small pilot-scale test rig. *Fuel Processing Technology* t. 91, s. 1617–1623.
- KOMOROWSKI, M. i NALEWAJKA, M. 2010. Charakterystyka poziomej emisji zanieczyszczeń gazowych podczas spalania biomasy w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej. *Konferencja „Debata o Przyszłości Energetyki”* maj 2010, Wysowa Zdrój.
- WALAWSKA i in. 2012 – WALAWSKA, B., SZYMANEK, A., PAJDAK, A., NOWAK, M. i HALA, B. 2012. Właściwości sorpcyjne wodorowęglanu sodu. *Chemik* z. 11, s. 1169–1176.
- WALAWSKA i in. 2014 – WALAWSKA, B., SZYMANEK, A., PAJDAK, A. i NOWAK, M. 2014. Flue gas desulfurization by mechanically and thermally activated sodium bicarbonate. *Polish Journal of Chemical Technology* t. 16, z. 3, s. 56–62.

Anna PAJDAK, Barbara WALAWSKA

The use of modified sodium sorbents to remove SO₂ and HCl from power plants and CHP plants in light of the energy policy of the European Union

Abstract

This article presents the effects of the use of a modified sodium compound in the form of sodium bicarbonate in the simultaneous purification of the exhaust fumes from sulphur (IV) oxide (SO₂) and chloride (HCl) in power plants and CHP plants fueled by coal. The initial stage included the examination of the effect of mechanical and thermal modification on the grain texture. The material was activated in a fluidized bed opposed jet mill at three different speeds of the separator (2000 r/min, 3000 r/min, 5000 r/min) and heated at 250°C. Mechanical and thermal modification resulted in the increase of the sorption capacity, the surface area and the pore distribution in the sodium compounds, which was determined by the use of the low-pressure gas adsorption (N₂, 77K) and mercury porosimetry (Hg). The biggest development of the active area, from 0,09 m²/g to 6,9 m²/g (BET), was achieved in the most finely ground grains.

The ability of sodium compounds modified in such a manner to simultaneously remove SO₂ and HCl was determined on a fluidized bed test rig CWF 0,1MW. Using the dry technology of fume purification they were fed into the rig in three different molar ratios 2 Na/S into a jet of gas at 300°C. The effects of removing the sulphur (IV) oxide from the fumes were closely related to the grain size and the amount of the reagent. The average purification efficiency was from 17% to 89% decreasing the pollutant concentration from about 2800 mg SO₂/m³_n to 600 mg SO₂/m³_n with the use of the smallest grain in the molar ratio 2 Na/S = 2,1. The average efficiency in removing hydrogen chloride was high and ranged from 91% to 96%. The obtained decrease in the concentration was from 97 mg HCl/ m³_n (before the purification process) to 4 mg HCl/m³_n. The efficiency in purification from sulphur (IV) oxide was compared with the accepted emission levels regulated by the IED and LCP Directives currently in force, as well as the MCP draft Directive. The obtained level of hydrogen chloride was compared with the 1 LCP BREF Draft, which is currently in the preparation phase.

KEYWORDS: sodium bicarbonate, sorption, exhaust fumes