

# Jednoczesne odsiarczanie i odazotowanie spalin bikarbonatem sodu

Barbara WALAWSKA - Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” Instytutu Nawozów Sztucznych, Gliwice; Arkadiusz SZYMANEK, Przemysław SZYMANEK, Daniel MARKIEWICZ - Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska

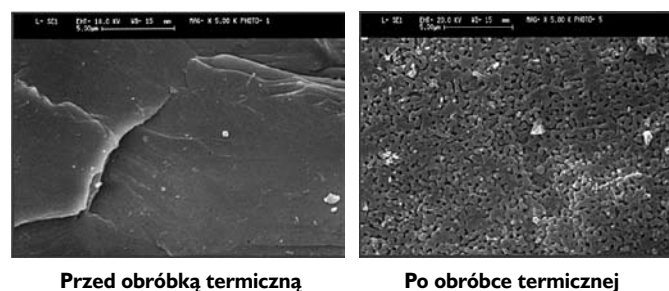
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 11, 1177-1180

## Wstęp

Wykonane w drugiej połowie XX w. badania nad zastosowaniem sorbentów sodowych służących do odsiarczania spalin z gazów odlotowych, jednoznacznie potwierdzały bardzo dobre ich właściwości sorpcyjne w redukcji  $\text{SO}_2$ . Jednak ze względu na ograniczoną dostępność tego typu sorbentów, oraz wysokie koszty produkcji, nie zostały one wdrożone do procesów odsiarczania spalin na szeroką skalę. Obecnie sytuacja ta ulega zmianie ze względu na konieczność stosowania sorbentów o coraz wyższej reaktywności i skuteczności usuwania zarówno dwutlenku siarki jak i tlenków azotu, w porównaniu do dotychczas powszechnie stosowanych sorbentów wapiennych. Zgodnie z nowymi wytycznymi emisyjnymi, wymagane poziomy stężenia dwutlenku siarki  $\text{SO}_2$ , tlenków azotu  $\text{NO}_x$  oraz pyłu będą wynosiły odpowiednio 200, 200 oraz 30  $\text{mg/m}^3$ . Takie poziomy emisji będzie bardzo trudno uzyskać w instalacjach, w których stosuje się suche metody odsiarczania spalin. Zatem celowe jest zastosowanie innych, bardziej reaktywnych sorbentów, które pozwolą osiągnąć zakładane wymagania bez konieczności zmiany technologii. Sorbenty sodowe mogą spełniać taką właśnie rolę. Przedstawione dalej wyniki badań nad zastosowaniem sorbentu sodowego w procesie równoczesnego odsiarczania i odazotowania gazowych produktów spalania paliwa stałego prowadzone były w ramach projektu rozwojowego NR05 0009 10/2010 „Modyfikowany wodorowęglan sodu w procesach suchego oczyszczania gazów odlotowych z różnego rodzaju instalacji przemysłowych”.

## Wodorowęglan sodu

Badania nad zastosowaniem sorbentów sodowych w procesach oczyszczania spalin [1] wykazały, że bikarbonat sodu ( $\text{NaHCO}_3$ ), w wyniku rozkładu pod wpływem temperatury, drastycznie zmienia swoją mikrostrukturę cząstek tworząc dużą powierzchnię właściwą, która jest bardzo reaktywna z kwaśnymi gazami. Powstała porowata struktura ma dużą powierzchnię właściwą znajdującą się w mikrostrukturach węglanu sodu, co jest wynikiem zmniejszenia objętości molowej rozłożonego bikarbonatu sodu. Pomiary powierzchni właściwej wykazały jej wzrost od  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  przed rozkładem, do 7-10  $\text{m}^2/\text{g}$  po rozkładzie bikarbonatu sodu [2], co obrazuje Rysunek 1. Wzrost powierzchni właściwej sorbentu, przyczynia się do zwiększenia możliwości sorpcyjnej sorbentu, który absorbuje większe ilości  $\text{SO}_2$  z gazów odlotowych [3].

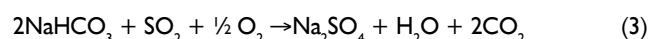


Rys. 1. Porównanie powierzchni właściwej bikarbonatu sodu przed i po obróbce termicznej w oparciu o SEM [3]

Przebieg mechanizmu reakcji bikarbonatu sodu z dwutlenkiem siarki był analizowany przez wielu autorów [4÷7], którzy wykazali, że zarówno węglan jak i wodorowęglan sodu jest reaktywny alkaicznie w stosunku do gazów o charakterze kwasotwórczym, takich jak  $\text{SO}_2$ . Wykazali również, że bikarbonat sodu jest związkiem bardziej reaktywnym od węglanu sodu, a na jego reaktywność wpływa proces aktywacji prowadzony w podwyższonej temperaturze (ok.  $140^\circ\text{C}$ ). Termiczna aktywacja bikarbonatu sodu odbywa się poprzez utworzenie nowego produktu reakcji (węglan sodu) o rozwiniętej powierzchni, który następnie wchodzi w reakcję z  $\text{SO}_2$ . Przebieg reakcji oraz schemat reakcji jest następujący:

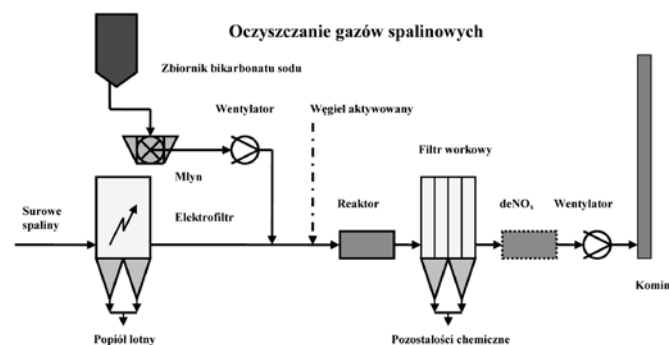


Ogólna postać równania, to:



Jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod zastosowania bikarbonatu sodu w oczyszczaniu gazów spalinowych w Europie jest proces NEUTREC [8], opatentowany przez firmę Solvay. Proces ten polega na oczyszczaniu gazów spalinowych oraz neutralizacji i regeneracji produktów odsiarczania. Oczyszczanie gazów polega na zastosowaniu sorbentów w postaci bikarbonatu sodu oraz węgla aktywnego, które redukują zarówno  $\text{SO}_2$ , jak i metale ciężkie, dioksyny i furany do odpowiedniego poziomu, spełniającego normy emisyjne. Proces oczyszczania prowadzony jest metodą suchą, w której nie powstają szkodliwe ścieki. Zastosowanie sorbentu sodowego umożliwia wykorzystanie zużytego sorbentu, który, po oczyszczeniu, zwracany jest do procesu produkcji węglanu sodu metodą Solvay'a.

Schemat instalacji redukcji zanieczyszczeń gazowych NEUTREC przedstawiono na Rysunku 2.



Rys. 2. Schemat procesu NEUTREC [8]

Instalacja NETREC składa się ze zbiornika bikarbonatu, młyna oraz wentylatora doprowadzającego zmielony sorbent do kanału spalin. Za punktem doprowadzenia sorbentu sodowego do kanału spalin do-

zowany jest węgiel aktywny. Przed wprowadzeniem sorbentu, ze spalin usuwane są stałe zanieczyszczenia (zatrzymywane są na elektrofiltrze). Do pozbawionych pyłów spalin wprowadzany jest bikarbonat z instalacji przygotowania sorbentu. Cząstki bikarbonatu sodu, pod wpływem temperatury spalin, ulegają rozkładowi do węglanu sodu, który reaguje z kwaśnymi zanieczyszczeniami, częściowo już w kanale spalin. Jednak reakcja zachodzi głównie na filtrze workowym w temp. ok. 140°C. Po przejściu przez filtr, z odsiarczonych spalin, na instalacji selektywnej katalitycznej redukcji SCR usuwane są tlenki azotu. Oczyszczone spaliny trafiają do komina, natomiast produkt odsiarczania, zebrany na filtrze workowym, poddawany jest obróbce polegającej na oczyszczeniu i oddzieleniu części nierozpuszczalnych.

W badaniach prowadzonych w ramach projektu, do oczyszczania spalin zastosowano między innymi bikarbonat surowy, występujący w procesie produkcji węglanu sodu metodą Solvay'a, zakładając, że przy jego zastosowaniu uzyska się, oprócz obniżenia emisji dwutlenku siarki, również efekt obniżenia poziomu tlenków azotu, co wynika z obecności związków amonowych w tym sorbencie. W badaniach stosowano bikarbonat surowy z instalacji produkcji węglanu sodu Ciech SA o charakterystyce podanej w Tabelcy I.

Tablica I

Charakterystyka bikarbonatu surowego

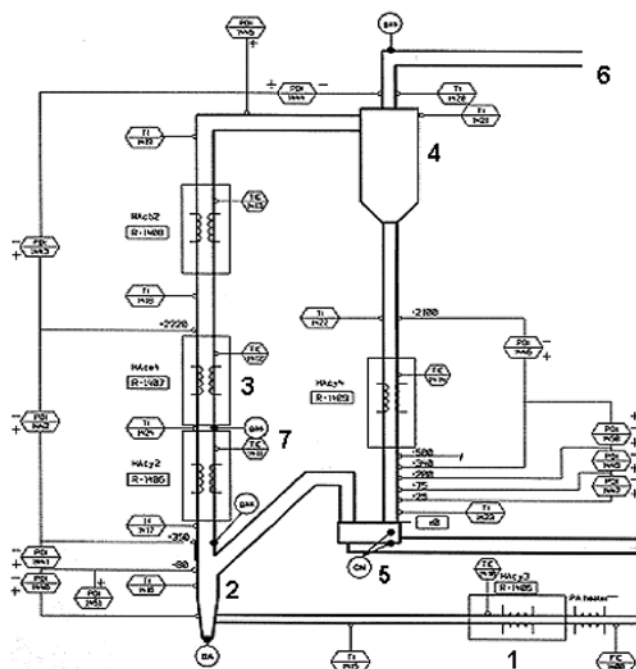
Zawartość, %	NaHCO <sub>3</sub> surowy
NaHCO <sub>3</sub> w przeliczeniu na suchą masę	97,68
Azotu amonowego, w przeliczeniu na NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	0,46
	2,75
Wilgoci (50°C)	14,35
Średnia wielkość ziarna	122 μm

### Stanowisko badawcze

Badania nad zastosowaniem sorbentu sodowego w procesie oczyszczania spalin prowadzone były na instalacji pilotażowej o mocy 0,1 MW. Instalacja do spalania paliw w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej składa się z komory paleniskowej o wysokości 6,25 m i wewnętrznej średnicy 0,1 m, połączonej z gorącym cyklonem o wewnętrznej średnicy 0,25 m. Ziarna materiału warstwy fluidalnej odseparowane w cyklonie zawracane są do komory paleniskowej w układzie nawrotu, składającym się z rury opadowej o wewnętrznej średnicy 0,075 m i niemechanicznego syfonu. Ponadto, instalacja wyposażona jest w cztery elektrycznie ogrzewane piece: trzy zainstalowane na komorze paleniskowej i jeden na rurze opadowej. Piece wykorzystywane są do nagrzania stanowiska do (lub powyżej) temperatury zapłonu stosowanego paliwa. Powietrze pierwotne wprowadzane jest do dolnej części komory paleniskowej, przechodzi przez podwójny ruszt ceramiczny, gdzie jest wstępnie podgrzane do temp. ok. 300°C. Powietrze wtórne doprowadzane jest na wysokości ok. 1,2 m nad poziomem rusztu.

Paliwo podawane jest w sposób ciągły w miejscu zsypywania się materiału recykulowanego do komory spalania, powyżej rusztu ceramicznego. Wraz z paliwem może być wprowadzany również sorbent. Na ciągu spalinowym zainstalowano filtr tkaninowy, jako drugi stopień odpylenia gazu. W razie potrzeby, filtr ten może być ominięty przez *bypass*. Spaliny opuszczające filtr tkaninowy (lub przepływające przez *bypass*) wyprowadzane są za pomocą wentylatora wyciągowego przez komin do atmosfery. Instalacja wyposażona jest także w zaawansowany system sterowania oraz akwizycji parametrów ruchomych (głównie temperatury i ciśnienia), jak również w szereg portów do poboru próbek materiałów sypekich: popiołu dennego (BA), popiołu lotnego (FA) i materiału warstwy (CM).

Na wylocie spalin do komina zainstalowano sondę do poboru gazów spalinowych, które były w sposób ciągły zasysane i analizowane za pomocą analizatora gazów firmy Mairhak model Mulror 610, modular system S 710.



Rys. 3. Schemat instalacji pilotażowej do wpalania paliw w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej o mocy 0,1 MWt

1 - doprowadzenie i podgrzanie powietrza pierwotnego, 2 - wlot powietrza pierwotnego do komory spalania, 3 - podgrzewacze elektryczne, 4 - cyklon, 5 - układ nawrotu z syfonem, 6 - odprowadzenie spalin i pomiar stężenia gazów spalinowych, 7 - przykładowe punkty pomiaru ciśnienia i temperatury



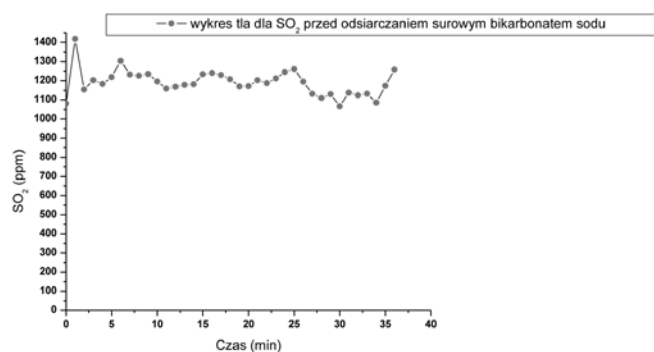
Rys. 4. Widok stanowiska badawczego do spalania paliw w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej

## Metodyka badań

Przeprowadzone badania miały na celu określenie efektywności jednoczesnego procesu odsiarczania i odazotowania spalin, przy zastosowaniu surowego bikarbonatu sodu, w warunkach fluidalnego spalania. Wykonanie badań polegało na pomiarze stężenia gazów powstałych w wyniku spalania stałego paliwa w postaci węgla kamiennego, doprowadzanego przez podajnik do komory spalania paliwa w cyrkulacyjnej warstwie fluidalnej. Temperatura panująca wewnątrz komory spalania wahała się pomiędzy 850-860°C. W badaniach stosowano węgiel kamienny o całkowitej zawartości siarki równej 1,2% S. Wprowadzana, wraz z węglem kamiennym, ilość sorbentu sodowego zależała od przyjętego stosunku molowego Na/S. Badania prowadzono przy stosunku Na/S równym 0; 1; 2 oraz 3, który był zmieniany w czasie ciągłej pracy instalacji. Czas trwania poszczególnych etapów wynosił, przy Na/S=0 t=40 min, Na/S=1 t=60 min, Na/S=2 kolejne 60 min oraz przy Na/S=3 t=80 min.

W pierwszej kolejności prowadzono pomiar „tła”, tj. stężenia gazów spalinowych w wyniku spalania „czystego” węgla, bez wprowadzania sorbentu (Na/S=0), co stanowiło punkt odniesienia dla przeprowadzenia pomiarów jednoczesnego odsiarczania i odazotowania spalin przy użyciu bikarbonatu sodowego. Po upływie 40 min. do kotła wprowadzano, wraz z węglem, porcję sorbentu, w ilości odpowiadającej przyjętemu stosunkowi molowemu Na/S. Uzyskane wyniki badań pokazano na kolejnych wykresach (Rys. 5 ÷ 7).

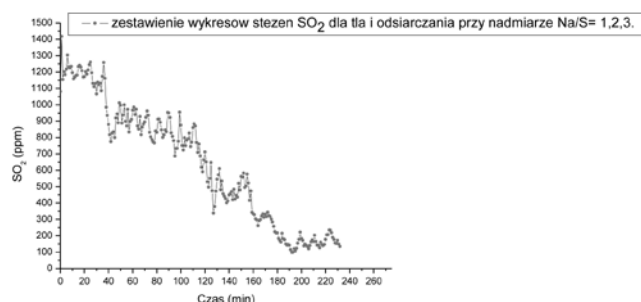
Na Rysunku 5 pokazano stężenie dwutlenku siarki w spalinach w funkcji czasu podczas pomiaru tła. Stężenie to wahało się od 1100 do 1400 mg/m<sup>3</sup>.



Rys. 5. Wykres stężenia SO<sub>2</sub> w spalinach przed procesem odsiarczania surowym bikarbonatem sodu

Wprowadzenie sorbentu w postaci surowego bikarbonatu wpłynęło na znaczne obniżenie stężenia dwutlenku siarki w spalinach. Z przedstawionego dalej zestawienia wynika, że stężenie dwutlenku siarki w istotny sposób zależało od stosunku molowego Na/S, wpływającego na ilość wprowadzanego sorbentu. Przy stosunku molowym Na/S=1 uzyskano obniżenie stężenia dwutlenku siarki z 1400 mg/m<sup>3</sup> do 800 mg/m<sup>3</sup>, przy Na/S=2 do 500 mg/m<sup>3</sup>, natomiast przy Na/S=3 do poziomu poniżej 200 mg/m<sup>3</sup>.

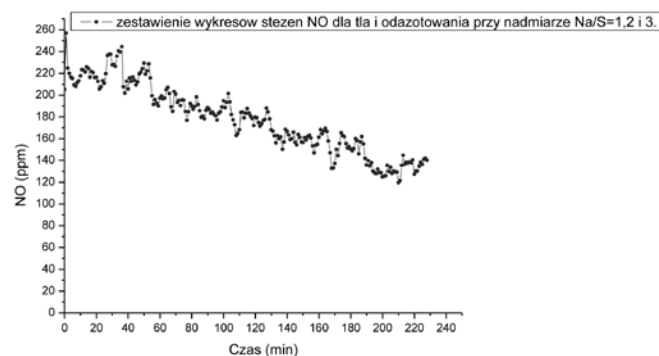
Na Rysunku 6 pokazano zbiorcze zestawienie stężenia dwutlenku siarki dla bikarbonatu surowego przy Na/S= 1, 2 oraz 3.



Rys. 6. Zestawienie wykresów stężenia SO<sub>2</sub> w spalinach do czasu dla tła i odsiarczania surowym bikarbonatem sodu przy nadmiarze Na/S= 1; 2 i 3

Zastosowanie bikarbonatu surowego, zawierającego związki amonowe, wpłynęło również na obniżenie stężenia NO<sub>x</sub> w spalinach. Efekt ten nie występuje w przypadku stosowania czystego wodorowęglanu sodu jako sorbentu. W wyniku wprowadzenia sorbentu w postaci surowego bikarbonatu sodu uzyskano obniżenie tlenków azotu z 250 mg/m<sup>3</sup> do poziomu 200 mg/m<sup>3</sup> przy Na/S=1; przy Na/S=2 do poziomu ok. 160 mg/m<sup>3</sup>, natomiast przy Na/S=3 do poziomu ok. 130 mg/m<sup>3</sup>.

Na Rysunku 7 zaprezentowano wynik odazotowania spalin z użyciem surowego bikarbonatu sodu.



Rys. 7. Zestawienie wykresów stężenia NO w spalinach do czasu dla tła i odazotowania surowym bikarbonatem sodu przy nadmiarze Na/S= 1, 2 i 3

## Podsumowanie

Wodorowęglan sodu w procesach oczyszczania gazowych produktów spalania stosowany jest głównie do usuwania zanieczyszczeń typu SO<sub>2</sub>, HCl, HF. Użycie surowego bikarbonatu sodu, zawierającego związki amonowe, potwierdziło możliwość zastosowania go do procesu jednoczesnego odsiarczania i odazotowania spalin. Stosowany surowy bikarbonat sodu charakteryzował się bardzo wysoką skutecznością w redukcji SO<sub>2</sub> i NO. Jego efektywność zwiększała się wraz ze wzrostem nadmiaru Na/S. Bardzo interesujący jest również fakt, że proces przebiegał w temperaturach fluidalnego spalania 850-900°C.

## Literatura

- Howatson J., Smith J.W., Outka D.A., Dewald H.D.: *Nahcolite Properties Affecting Stack Gas Pollutant Absorption*. Proceedings of the 5th National Conference on Energy and the Environment, American Institute of Chemical Engineers, Dayton, OH, 1977.
- Keener T., Khang S-J, Kinan R.N., Bishop P.: *Investigation of the Chemical Pathway for Gaseous Nitrogen Dioxide Formation during Flue Gas Desulfurization with Dry Sodium Bicarbonate Injection*. Division of Research and Advanced Studies Of the University of Cincinnati, 28 July, 2001.
- Kong Y., Hoz J.M., Atwell M., Wood M.: *Dry Sorbent Injection of Sodium Bicarbonate for SO<sub>2</sub> Mitigation*. Solvay Chemicals, Inc., Power-Gen International 2008, December 2-4, Orlando, 2008, pobrano dn. 01.03.2010r. z: <http://www.solvair.us/static/wma/pdf/1/5/9/5/4/DSI-SodiumBicarbPowerGen2008.pdf>.
- Mocek K. and Wald J.: *A New Czechoslovak Process to Activate Soda Ash for Dry Scrubbing of Flue Gases*. Proceedings of the fifth Annual International Pittsburgh Coal Conference, No.100, Pittsburgh, Pennsylvania, Sept., 1988.
- Howatson J., Smith J.W., Outka D.A., Dewald H.D.: *Nahcolite Properties Affecting Stack Gas Pollutant Absorption*. Proceedings of the 5th National Conference on Energy and the Environment, American Institute of Chemical Engineers, Dayton, OH, 1977.
- Schneider W., Moortgat G.K., Tyndall, G.S. and Burrows J.P.: *Absorption Cross Sections of NO<sub>2</sub> and Visible Region (200-700) at 298K*. J. Photochem. Photobiol., 1987, **40**, 195-217.
- Carson J.R.: *Removal of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide from a flue Gas Stream by Two Sodium Alkalis of various sizes*. Master's thesis, The University of Tennessee, 1980.
- <http://www.neutrec.com.>, 01.03.2010 r.

Dr inż. Barbara WALAWSKA jest zatrudniona na stanowisku adiunkta w Oddziale Chemii Nieorganicznej „IChN” Instytutu Nawozów Sztucznych. Specjalność – chemia nieorganiczna. Kierownik projektu rozwojowego nr NR05-0009-10/2010 pt. „Modyfikowany wodorowęglan sodu w procesach suchego oczyszczania gazów odlotowych z różnego rodzaju instalacji przemysłowych”.

Dr inż. Przemysław SZYMANEK uzyskał stopień doktora nauk technicznych w 2008 r. Jest pracownikiem Politechniki Częstochowskiej od 2004 r., gdzie pracował na stanowisku asystenta, a od 2009 r. jest adiunktem. Obszarem jego zainteresowań są technologie przetwarzania odpadów przemysłowych oraz innowacyjne techniki suszenia paliw energetycznych, a także technologie aktywacji materiałów sypkich.

Prof. ndzw. dr hab. inż. Arkadiusz SZYMANEK jest pracownikiem Politechniki Częstochowskiej od 1995 r. Stopień doktora nauk technicznych uzyskał w 2000 r., a doktora habilitowanego w 2009 r. Jego obszarem zainteresowań są czyste technologie spalania, oczyszczanie gazów spalinowych oraz technologie aktywacji materiałów sypkich.

Mgr inż. Daniel MARKIEWICZ jest pracownikiem Politechniki Częstochowskiej od 2007 roku. Zatrudniony jest na stanowisku asystenta naukowego. Bierze udział w realizacji projektów badawczych w ramach VII programu ramowego Unii Europejskiej, a jego zainteresowania naukowe związane są z technologiami odsiarczania i odazotowania spalin podczas spalania paliw w atmosferach wzbogaconych w tlen.

## V Międzynarodowa Warszawska Wystawa Innowacji IWIS 2011 Warszawa, 3 – 5 listopada 2011 r.

Stowarzyszenie Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów zaprasza do uczestnictwa w V Międzynarodowej Warszawskiej Wystawie Innowacji – IWIS 2011. Wystawa odbędzie się w dniach 3 – 5 listopada 2011 r. w Centrum Kongresowo-Wystawienniczym hotelu „Gromada” w Warszawie, ul. 17 Stycznia 32. Tegoroczna wystawa IWIS odbywać się będzie pod patronatem Światowej Organizacji Własności Intelektualnej WIPO oraz Międzynarodowej Federacji Stowarzyszeń Wynalazców IFIA. Stowarzyszenie wystąpiło o patronaty do Ministra Gospodarki, Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Prezesa Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej, Prezesa Polskiej Agencji Rozwoju Przedsiębiorczości, Prezesa Naczelnej Organizacji Technicznej, Przewodniczącego Rady Głównej Instytutów Badawczych. Tegoroczna Wystawa IWIS odbywać się będzie w okresie przewodnictwa Polski w Unii Europejskiej. Z tego też względu posiada szczególne znaczenie dla promocji naszych innowacyjnych osiągnięć naukowo-technicznych.

Rok 2011 jest Międzynarodowym Rokiem Chemii oraz Rokiem Marii Skłodowskiej-Curie. W celu uświetnienia ich obchodów, Stowarzyszenie Polskich Wynalazców i Racjonalizatorów, wspólnie z Międzynarodową Federacją Stowarzyszeń Wynalazców IFIA, która jest patronem całości imprez V edycji IWIS, zorganizuje podczas Wystawy Pierwszy Światowy Konkurs Wynalazków Chemicznych. Innowacyjne rozwiązania uczestniczące w wystawie IWIS będą oceniane przez Międzynarodowe Jury i nagrodzone medalami: złotym z wyróżnieniem, złotym, srebrnym lub brązowym oraz prestiżowymi nagrodami specjalnymi, między innymi, złotym medalem WIPO – Światowej Organizacji Własności Intelektualnej, medalem IFIA – Międzynarodowej Federacji Stowarzyszeń Wynalazców. Wybitnym wynalazcom będą wręczane odznaki IOMI (International Order of Merite Invention). Ponadto rozwiązania zgłoszone do Pierwszego Światowego Konkursu Wynalazków Chemicznych zostaną uhonorowane dyplomami i medalami Marii Skłodowskiej Curie, a nagrodą główną będzie 10 000 PLN. Działania Stowarzyszenia nie kończą się z chwilą zakończenia wystawy. Tak jak dotychczas, będziemy prowadzić dalszą aktywną promocję wynalazków poprzez organizowanie pokazów – giełd handlowych i publikacji. Będziemy poprzez swoich przedstawicieli wspierać starania podmiotów w pozyskiwaniu środków pomocowych na wdrożenia wynalazków nagrodzonych medalami i nagrodami specjalnymi.

([http://www.polskiwynalazki.pl/imprezy/iwis2011/Oferta\\_IWIS\\_2011.pdf](http://www.polskiwynalazki.pl/imprezy/iwis2011/Oferta_IWIS_2011.pdf))