

Xavier Pettiau, Lhoist Coordination Centre, Limelette, Belgium; Marcin Leszczyński, Lhoist Polska, Kraków, Poland; Martin Sindram, Rheinkalk GmbH, Wülfrath, Germany

# Sorbenty

## do oczyszczania gazów spalinowych w energetyce

— część I

Na przestrzeni lat w energetyce stosowano różne technologie oczyszczania gazów spalinowych. Najczęściej używane są metody mokre wykorzystujące reagenty bazujące na związkach wapnia. Wśród nich najchętniej wybierany jest kamień wapienny ze względu na niskie koszty i wysoką skuteczność w usuwaniu  $\text{SO}_2$ . Skuteczność usuwania  $\text{SO}_2$  zależy od konstrukcji instalacji oraz od reaktywności sorbentu bazującego na  $\text{Ca}^{++}$ .

Obecnie, ze względu na rozwój wymagań związanych z ochroną środowiska naturalnego wynikających z regulacji prawnych Unii Europejskiej, a także ze względu na optymalizację procesu spalania paliw, usuwaniu podlega szerszy zakres substancji zanieczyszczających, takich jak: fluorki (HF), tlenek siarki ( $\text{SO}_3$ ), chlorowódz (HCl), dioksydy czy metale ciężkie.

W tej sytuacji niektóre technologie wywodzące się z innych sektorów, takich jak pozyskiwanie energii z odpadów (waste to energy) lub spalanie odpadów przemysłowych, mogą być zastosowane w energetyce spełniając bardziej rygorystyczne wymagania. Oferta techniczna jest dość szeroka. Od filtrów ze złożem stałym, po suchą sorpcję z filtrem tkaninowym oraz cały szereg technologii łączonych – hybrydowych.

W artykule przedstawiono technologie, sorbenty i ich skuteczność w oparciu o zgromadzone doświadczenia i rzeczywiste dane.

## ■ Technologie

Tradycyjnie technologie oczyszczania gazów spalinowych (FGT) dzieli się na trzy ogólne kategorie: mokre, półsuche (półmokre lub Spray Dry) oraz suche.

Każda z technologii posiada swoje zalety i wady, dlatego nie można mówić o dobrym lub złym systemie. Należy raczej dążyć do osiągnięcia jak najkorzystniejszego kompromisu w zależności od miejscowych uwarunkowań.

### □ Krótki opis technologii

Mokre technologie oczyszczania gazów spalinowych są głównie stosowane do odsiarczania gazów spalinowych w elektrowniach. Gazy spalinowe są schładzane poniżej temperatury punktu rosy w celu skroplenia i rozpuszczania danego gazu kwaśnego w roztwór. Następnie roztwór ten jest poddawany zabiegom mającym na celu utrzymanie jego pH i oddzielenie substancji zanieczyszczającej poprzez wytrącenie nierozpuszczalnych soli, z reguły siarczanu wapnia (gipsu).

W technologiach półsuchych zawiesina mleka wapiennego jest wprowadzana do strumienia gazów spalinowych. Dzięki temu gazy spalinowe są schładzane poprzez odparowywanie wody do temperatury 130-180°C. Produkty reakcji są oddzielane jako suchy proszek za pomocą filtra znajdującego się w dalszej części ciągu.

W przypadku technologii suchych, do strumienia gazów spalinowych wprowadzany jest sorbent w postaci proszku (technologia filtra tkaninowego) lub gazy przepuszczane są przez stałe złożo sorbentu (technologia filtrów ze złożem stałym – PBF) w temperaturach od 120 do 240°C. Technologie suche stały się standardem w nowoczesnym oczyszczaniu gazów spalinowych w procesach przemysłowych,

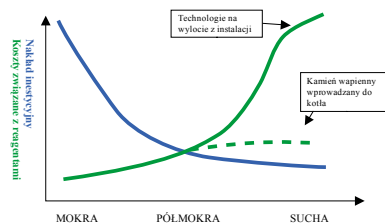
gdyż posiadają one wyraźne zalety. Oprócz zgodności z obowiązującymi limitami i wysokiej elastyczności stosowania, prowadzą one również do obniżenia kosztów inwestycji i eksploatacji, niskich nakładów na personel. Oparte są również na prostych zasadach i charakteryzują się konstrukcją oszczędzającą przestrzeń. Produkt końcowy jest suchy.

## ■ Analiza porównawcza technologii - założenia ogólne

Aby dokonać wyboru technologii, należy wziąć pod uwagę wiele różnych parametrów. W opracowaniu ograniczono się do kilku najważniejszych.

### □ Koszt inwestycji

Ogólnie uznaje się, że metody mokre są zdecydowanie najdroższą inwestycją, w przeciwieństwie do technologii suchych, które wymagają jedynie prostego urządzenia wprowadzającego sorbent i taniego reaktora połączonego z układem filtracyjnym. Metoda półmokra wymaga użycia specjalnego rozpylacza, który jest bardzo skomplikowanym i drogim urządzeniem. Reaktor również musi posiadać idealną konstrukcję, aby proces był jak najbardziej skuteczny bez większych problemów technicznych.



Rys. 1. Przebieg nakładu inwestycyjnego i kosztów związanych z reagentami (sorbent + składowanie odpadów)

### □ Koszt eksploatacji – obsługa techniczna i zużycie energii przez daną technologię

Mokre płuczki wieżowe generują najwyższe koszty eksploatacji, jeśli

wziąć pod uwagę zużycie energii i konserwację pomp cyrkulacyjnych, wentylatorów ciągu wymuszonego, oczyszczalni ścieków, itp.

Biorąc pod uwagę powyższe kryteria, można powiedzieć, że metoda sucha jest zdecydowanie najbardziej opłacalna. Zużycie energii jest minimalne, w porównaniu z rozpylaczem obrotowym lub mokrą płuczką wieżową.

### □ Koszt związany z reagentami

Największą zaletą systemu mokrego jest na pewno możliwość użycia stosunkowo taniego reagenta (kamienia wapiennego). Warto dodać, że stosując metodę mokrą można uzyskać zbywalny produkt uboczny, czyli gips.

System półmokry jest droższy pod względem reagenta i odpadów. Wymaga on wykorzystania wapna hydratyzowanego otrzymywanego poprzez hydratyzację wapna palonego, które jest droższe od kamienia wapiennego, a także ze względu na czynnik nadmiaru w granicach od 20 do 50% (wyrażony jako współczynnik stechiometryczny). Ponadto, wytworzone odpady są trudniejsze do zagospodarowania, co jest również uzależnione od ich jakości i lokalnych warunków.

Procesy suche mogą być tanie (adsorbent wprowadzany jako kamień wapienny do kotła lub wykorzystujące reaktor ze złożem stałym) lub stosunkowo drogie (wapno hydratyzowane wykorzystywane do suchej sorpcji). Charakterystyka procesów sugeruje duży czynnik nadmiaru (reakcja gaz-ciało stałe), a w konsekwencji dużą ilość odpadów kłopotliwych w zagospodarowaniu.

## ■ Normy emisyjne i standardy w przyszłości

Należy dokonać wyraźnego podziału odnośnie standardów emisyjnych na: obecnie obowiązujące normy prawne oraz przyszłe wymagania bazujące na dokumentach referencyjnych BREF (dokumenty referencyjne dotyczące

najlepszych dostępnych technik) i lokalne wymagania. Przewidywane kierunki, w których będą rozwijały się normy, wymagają zwrócenia uwagi na dwa aspekty:

- aspekt jakościowy oczyszczania gazów spalinowych – ograniczenie dotyczących kolejnych substancji zanieczyszczających: HCl, HF, mikro zanieczyszczenia takie jak: dioksyny, furany i metale ciężkie (Hg, Cd, itp.),
- aspekt ilościowy – ograniczenie poziomu emisji każdej z substancji zanieczyszczających.

Równoległe do zwiększających się wymagań przewiduje się zwiększenie zróżnicowania jakości paliwa, ze względu na konieczność zabezpieczania źródeł oraz waloryzowania szerokiej gamy paliw (paliwo pochodzące z odpadów, węgiel o wysokiej zawartości siarki, biomasa, itd.). W rezultacie wachlarz substancji zanieczyszczających ulegnie zwiększeniu, a ich ilości będą się bardziej wahać.

W konsekwencji system oczyszczania gazów spalinowych, który był idealnie dopasowany do warunków lokalnych 10 lat temu, może okazać się niewystarczający w niedalekiej przyszłości. Istnieją różne sposoby na przezwyciężenie tego problemu. Można całkowicie zastąpić starą technologię nową wraz ze wszystkimi możliwymi opcjami. Rozwiązanie to stwarza jednak problem przydzielania środków oraz daje minimalne korzyści środowiskowe, a więc nie zawsze okazuje się odpowiedni. Alternatywnym rozwiązaniem jest zainstalowanie dodatkowych urządzeń kompatybilnych z już istniejącymi oraz ograniczenie kosztu inwestycji poprzez użycie absorbentu o dostosowanej jakości.

### ■ Analiza porównawcza poszczególnych technologii

Tradycyjna analiza porównawcza technologii odsiarczania gazów spa-

linowych z lat 90., oparta na czterech kryteriach: koszt inwestycji, koszt konserwacji i eksploatacji, koszt związany z adsorbentem (produkt i produkty uboczne) oraz oczekiwania co do skuteczności usuwania kwaśnych gazów spalinowych, może zostać przedstawiona za pomocą wykresu radarowego (rys. 2). Na wykresie przedmiot zainteresowania jest oznaczony wartością od 0 do 4, czyli od bardzo złej oceny do bardzo dobrej. Jasno z niego wynika, że metoda mokra była preferowaną technologią jeśli chodzi o skuteczność usuwania, koszt eksploatacji i koszt sorbentu. I rzeczywiście, przy dużych ilościach SO<sub>2</sub> względy te były głównym przedmiotem zainteresowania, a także konieczne w przypadku dużej instalacji.

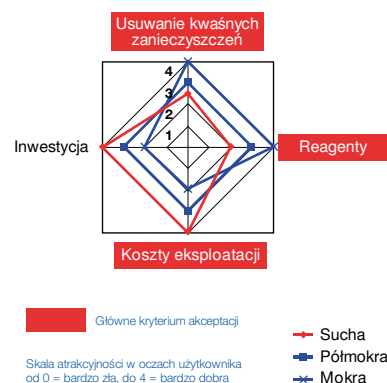
Na rysunku 3 uwzględniono wpływ dwóch innych wymagań, aby sprostać rozwojowi paliw i norm:

- usuwanie szerokiego wachlarza kwaśnych substancji zanieczyszczających; potencjalna dodatkowa inwestycja: elastyczność procesu,
- usuwanie mikro-zanieczyszczeń (HCl, HF i rtęci lub dioksyn).

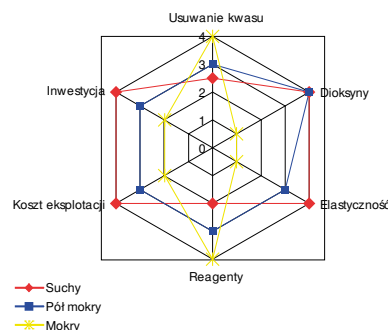
W tym względzie metoda mokra zdaje się być mniej atrakcyjna, a procesy suche zyskują pewne zalety.

Najlepszym kompromisem powinien być suchy proces spełniający poniższe kryteria:

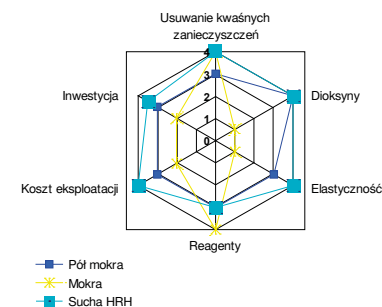
- wydajność usuwania kwaśnych zanieczyszczeń, jak w przypadku metody mokrej,
- zdolność usuwania dioksyn,
- elastyczność, jak w przypadku metody suchej,
- elastyczność i łatwość przystosowania do wielu substancji zanieczyszczających, jak w przypadku metody suchej,
- niski koszt ogólny reagenta (łącznie z produktem ubocznym), jak w przypadku mokrej metody bazującej na kamieniu wapiennym,
- niskie koszty eksploatacji i konserwacji, jak w przypadku metody suchej.



Rys. 2. Analiza porównawcza technologii oczyszczania gazów spalinowych oparta na 4 kryteriach



Rys. 3. Analiza porównawcza technologii oczyszczania gazów spalinowych oparta na 6 kryteriach



Rys. 4. Analiza porównawcza technologii oczyszczania gazów spalinowych oparta na 6 kryteriach, uwzględniająca metodę suchą wykorzystującą wysokoreaktywne wapno hydratyzowane HRH

Z powyższego jasno wynika, że proces suchy bazujący na wysokoreaktywnym wodorotlenku wapnia, byłby najlepszym kompromisem pod warunkiem uzyskania wyższej skuteczności, a w rezultacie zmniejszenia ilości produkowanych odpadów.

□